

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11 21	44 3888	10	A1
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			26-12-75		

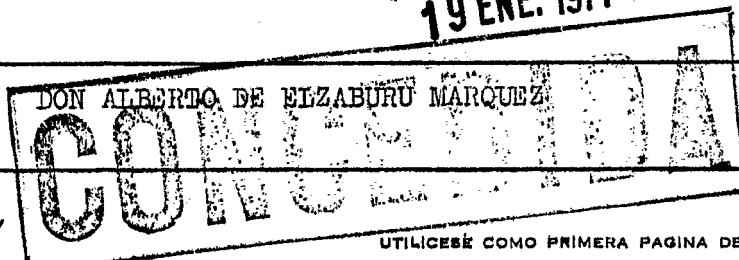
P.- 62.000

PATENTE DE INVENCION

F 3140-K449
(Teijin) HO

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
149.027/74	27-12-74	Japón.
59.200/75	20-5-75	Japón.
59.201/75	20-5-75	Japón.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COYF	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COPOLIAMI DA AROMATICA DE ALTO PESO MOLECULAR"		
71 SOLICITANTE (S)		
TEIJIN LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
11, 1-chome, Minamihonmachi, Higashi-ku, Osaka, Japón.		
72 INVENTOR (ES)		
Shuji Ozawa, Yasuo Nakagawa, Kichiro Matsuda, Toshio Nishihara y Hideki Yunoki.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

19 ENE. 1977



UNE A-4 MOD. 3106 LFG/

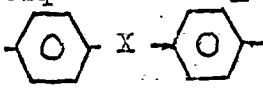
UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR
QUALITY

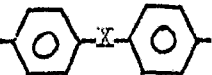
un punto de fusión elevado y un punto de transición
vítrea alto, así como estabilidad térmica y, resis-
ten-
cia química, y otras propiedades físicas y químicas
superiores. Las fibras preparadas partiendo de estas
5 poliamidas aromáticas y que poseen estabilidad térmi-
ca superior, son útiles como fibras resistentes al ca-
lor, y las fibras preparadas a partir de ellas que tie-
nen propiedades mecánicas superiores, tales como alto
módulo de Young inicial o alta resistencia a la trac-
10 ción, son útiles como materiales de refuerzo para cau-
chos, tales como hilos de neumáticos y materiales com-
puestos tales como materiales de refuerzo de plásticos.

Se conoce en particular, que las homo- o co-
poliamidas aromáticas en las que se extienden cadenas
15 de unión desde cada uno de los anillos aromáticos en
dirección coaxial o paralela, tales como poli(p-fenilen-
tereftalamida), proporcionan fibras que poseen un alto
módulo de Young. No obstante, las poliamidas que poseen
tal rigidez o simetría elevada, tienen generalmente el
20 defecto de una mala solubilidad en disolventes, lo que
las hace difíciles de fabricar, aun cuando poseen en
efecto, características mecánicas superiores. Por ejem-
plo, la poli(p-fenilentereftalamida) es soluble sólo
en un número limitado de disolventes, por ejemplo, áci-
25 dos fuertes tales como ácido sulfúrico concentrado y

disolventes constituidos por una mezcla de hexametil-
-fosforamida y N-metilpirrolidona o tetrametilurea, a
la que se ha añadido una sal inorgánica tal como el
cloruro de litio. Cuando estas poliamidas son configu-
5 radas a escala comercial, el uso de ácidos fuertes in-
plica varios problemas tales como la corrosión del equi-
po, el peligro asociado con la manipulación del ácido
y la dificultad de tratar el líquido residual. Además,
se requieren condiciones de operación complicadas para
10 disolver estos polímeros en disolventes, y no es fácil
formar soluciones de estos polímeros en disolventes.

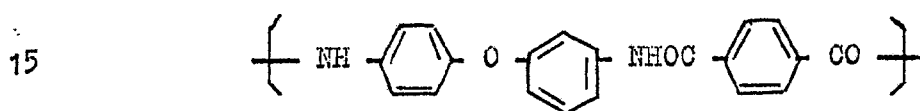
Es sabido que con objeto de mejorar la solu-
bilidad de poliamidas que poseen rigidez y simetría al-
tas, tales como las homo- o copoliamidas aromáticas que
15 tienen cadenas de unión que se extienden desde cada uno
de los anillos aromáticos en dirección coaxial o para-
lela, se introduce en las poliamidas un esqueleto de me-
ta-fenileno, o un esqueleto de fórmula  en la que X es, por ejemplo, -O-, -S-, ó -CH₂-. La solu-
20 bilidad de la copoliamida mejora en cierto grado median-
te la introducción del esqueleto de meta-fenileno. Sin
embargo, las fibras preparadas a partir de tales copo-
liamidas tienden a experimentar una mayor reducción en
sus características dinámicas, en especial su módulo de
25

Young inicial, a medida que la proporción del esqueleto de meta-fenileno se hace mayor. La introducción del

esqueleto  conduce también a alguna mejora

5 ra de la solubilidad de la copoliámidá resultante, pero las fibras preparadas a partir de la copoliámidá que resulta tienden asimismo a experimentar una acusada reducción en sus características dinámicas, en especial su módulo de Young inicial.

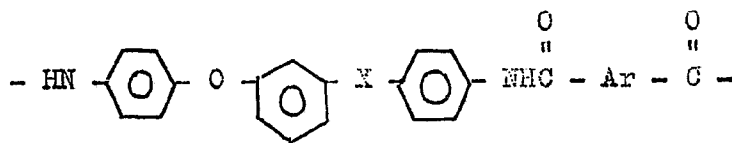
10 Vysokomol. soed. B14 (1972) describe en las páginas 653 a 657 que la poli(3,4'-difeniloxi-tereftalámidá) compuesta de una unidad repetidora de fórmula



20 es bastante más susceptible al deterioro por calor que otras poliámidas totalmente aromáticas. Sin embargo, esta comunicación falla en dar descripción alguna acerca de fibras de este polímero.

La Patente de Estados Unidos 3.801.545 describe una copoliámidá aromática compuesta de una unidad repetitiva de fórmula

25



5 en la que X es $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-$ ó $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ y filamentos de alto módulo preparados a partir de esta copoliámida. Con objeto de obtener una poliámida que tiene tal esqueleto, debe ser usado un monómero de fórmula

10



15

en la que X es $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-$ ó $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$. La producción de tal monómero no es económicamente ventajosa debido a que lleva consigo procedimientos complicados de producción y purificación. Además, la resistencia a la tracción de los filamentos descritos en esta Patente de los Estados Unidos es de 9,2 g/dtex, es decir, unos 10 g/denier, a lo sumo.

20

25

Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar nuevas copoliámidas aromáticas que tienen una solubilidad tan superior que proporcionan soluciones de polímeros que tienen buena capacidad de flujo y buena estabilidad y pueden dar lugar a artí-

culos configurados tales como fibras o películas, que tienen superior estabilidad térmica, así como también superiores propiedades ignífugas y de resistencia mecánica tales como módulo de Young o resistencia a la tracción; y un procedimiento para preparar estas copoliámidas.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un artículo configurado, por ejemplo, fibras compuestas sustancialmente por una de tales nuevas copoliámidas aromáticas y que poseen alta resistencia a la tracción y alto módulo de Young, y un procedimiento para preparar el artículo configurado.

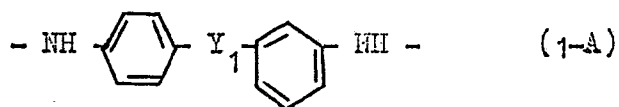
Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar una solución de hilatura de la copoliámida aromática y un procedimiento para preparar fibras, que comprende formar fibras recién hiladas a partir de la solución de hilatura y estirar las fibras recién hiladas.

Otros objetos y ventajas de esta invención se harán evidentes de la descripción siguiente.

(1) Copoliámida aromática

La copoliámida aromática de esta invención es una copoliámida aromática de alto peso molecular, que forma fibras o películas, que consta esencialmente

de una unidad repetitiva (1-A) de diamina de fórmula



5

en la que Y_1 es al menos un grupo seleccionado de la clase constituida por $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-$ ó $-\text{C}-$; una unidad repetitiva (1-B) de diamina

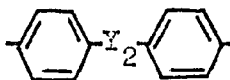
10

de la siguiente fórmula



en la que Ar_1 es un grupo fenileno, un grupo naftileno, un grupo bifenileno o un grupo de fórmula

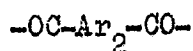
15



20

en la que Y_2 tiene la misma definición que Y_1 , y es idéntico a Y_1 o diferente de éste, la totalidad de cuyos grupos tiene cadenas de unión que se extienden en una dirección coaxial o paralela; y (2) una unidad repetitiva del tipo de ácido dicarboxílico de la fórmula siguiente:

25



5 en la que Ar_2 tiene la misma definición que Ar_1 , y es idéntico a Ar_1 , o diferente de éste, en donde el número total de moles de las unidades repetitivas de diamina (1-A) y (1-B) es sustancialmente igual al número de moles de la unidad repetitiva del tipo de ácido dicarboxílico (2), y la proporción de la unidad repetitiva (1-A) es de 7,5 a 40% en moles de la totalidad de unidades repetitivas.

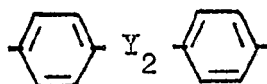
10 Las copoliamidas aromáticas preferidas de esta invención son aquellas en que Y_1 en la fórmula (1-A) es -O-, -S-, -SO₂- ó $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ \text{||} \\ \text{O} \end{array}$, especialmente -O-.

15 En especial, preferiblemente, Ar_1 y Ar_2 son un grupo fenileno, naftileno o bifenileno que tiene cadenas de unión que se extienden en dirección coaxial o paralela. El grupo 1,4-fenileno es el preferido en especial como grupo que tiene sus cadenas de unión que se extienden en dirección coaxial, y los grupos 1,5-naftileno y 2,6-naftileno, especialmente el último, son preferidos como grupo que tiene sus cadenas de unión que se extienden en dirección paralela. Lo más preferiblemente, Ar_1 y Ar_2 representan ambos un grupo 20 1,4-fenileno.

25

Cuando Ar_1 y Ar_2 en las fórmulas (1-B) y (2), o bien solos o en conjunto, representan un grupo de la fórmula siguiente

5

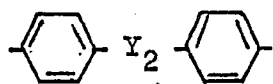


en la que Y_2 es el mismo anteriormente definido, Y_2 es preferiblemente $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ ó $-C-$, en especial

10

$-O-$.

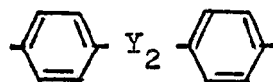
Cuando Ar_1 ó Ar_2 es un grupo de fórmula



15

la solubilidad de la copoliámiada aromática de esta invención en disolventes aumenta por lo general, pero sus propiedades mecánicas tienden a deteriorarse, en comparación con el caso en que Ar_1 o Ar_2 representa un grupo 1,4-fenileno o 2,6-naftileno. Por consiguiente, usando una combinación de un grupo 1,4-fenileno o un grupo 2,6-naftileno, y un grupo de fórmula

20



25

la proporción de la unidad repetitiva de diamina de fórmula (1-A) (en especial cuando la proporción de la unidad recurrente (1-A) es relativamente baja), la so-

lubilidad de la copoliamida aromática de esta invención puede ser aumentada al mismo tiempo que se mantienen sus propiedades mecánicas superiores tales como resistencia a la tracción y módulo de Young.

5 La copoliamida aromática de esta invención, debido a que contiene de 7,5 a 40 moles %, basado en la totalidad de sus unidades repetitivas, de la unidad repetitiva de diamina de fórmula (1-A), tiene una solubilidad en disolventes notablemente aumentada, en especial en disolventes orgánicos, y características mecánicas muy superiores tales como resistencia a la tracción y módulo de Young, en comparación con una poliamida aromática que no contenga en absoluto la unidad repetitiva de fórmula (1-A).

10

15 Además, como puede apreciarse en una experiencia de comparación que se mostrará más adelante en la Memoria, la copoliamida aromática de esta invención, debido a que contiene por lo menos dos unidades de fórmulas (1-A) y (1-B), muestran una mayor resistencia a la tracción y un módulo de Young más alto que una poliamida aromática compuesta por dos unidades repetitivas de fórmulas (1-A) y (2).

20

Con objeto de asegurar tales buena solubilidad y superiores propiedades mecánicas, la copoliamida aromática de esta invención contiene preferiblemente

25

te de 10 a 30% en moles, en especial de 13 a 25% en moles, de la unidad repetitiva de fórmula (1-A), basado en la totalidad de sus unidades repetitivas.

De preferencia, la copoliámida aromática de esta invención tiene una viscosidad intrínseca (η_{int}), determinada a 30°C para una solución de 0,5 g de copoliámida disueltos en 100 ml de ácido sulfúrico del 98%, de 1 a 7, especialmente de 1,5 a 5. Estas copoliámidas aromáticas permiten la formación de soluciones de hilatura de alta concentración a partir de las cuales pueden prepararse artículos configurados tales como fibras o películas que tienen propiedades mecánicas superiores y superior estabilidad al calor.

La copoliámida aromática de esta invención está constituida esencialmente por las unidades repetitivas de tipo diamina de fórmulas (1-A) y (1-B) y la unidad repetitiva de ácido dicarboxílico de fórmula (2). En las fórmulas (1-B) y (2), Ar_1 y Ar_2 tienen opcionalmente un sustituyente, por ejemplo un átomo de halógeno tal como cloro o flúor, un grupo alcoholo inferior tal como metilo o etilo, un grupo alcoxi inferior tal como metoxi o etoxi, un grupo ciano, un grupo acetilo o un grupo nitro.

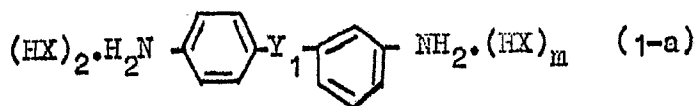
La copoliámida aromática de esta invención puede contener además una pequeña cantidad (no supe-

rior a 5% en moles de la totalidad de unidades repetitivas) de otra unidad repetitiva copolimerizable con las unidades repetitivas de fórmulas (1-A), (1-B) y (2), como componente modificador.

5 (2) Producción de la copoliámida aromática

La copoliámida aromática de esta invención puede ser preparada haciendo reaccionar (1-A) por lo menos una diamina aromática de la siguiente fórmula

10



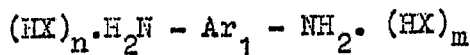
15

en la que Y_1 es por lo menos un grupo seleccionado entre la clase constituida por -O-, -S-, -SO₂-, -C(=O)-,

-NH-, -CH₂- y $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$, y n y m idénticos o diferentes, son 0 ó 1, y X es un átomo de halógeno, y (1-b)

20

por lo menos una diamina aromática de la siguiente fórmula

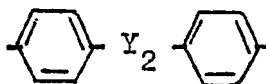


25

en la que Ar_1 representa un grupo fenileno, un grupo naftileno, un grupo bifenileno, la totalidad de los cuales tiene cadenas de unión que se extienden

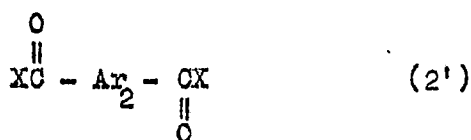
en dirección coaxial o paralela, o un grupo de la fórmula siguiente

5



en la que Y₂ tiene la misma definición que Y₁, y es idéntico o diferente de Y₁, con (2) por lo menos un haluro de un ácido dicarboxílico aromático de la siguiente fórmula

10



15

en donde Ar₂ tiene la misma definición que Ar₁, y es idéntico o diferente de Ar₁, de tal manera que el número total de moles de las diaminas aromáticas (1-a) y (1-b) sea sustancialmente igual al número total de moles del haluro de ácido dicarboxílico aromático (2'), y la diamina aromática (1-a) se usa en una cantidad de 7,5 a 40% en moles, basado en la cantidad total de las diaminas (1-a) y (1-b) y el haluro de ácido dicarboxílico (2').

20

25

Debido a su fácil capacidad de disposición, se prefiere como X un átomo de cloro en las fórmulas

(1-a), (1-b) y (2'). En el párrafo (1) anterior se describen las diaminas aromáticas preferidas de fórmulas (1-a) y (1-b), y haluros del ácido dicarboxílico aromático de fórmula (2') de acuerdo con las correspondientes unidades repetitivas preferidas. En las fórmulas (1-a) y (1-b), m y n son preferiblemente, ambos 0 ó ambos 1.

Ejemplos de las combinaciones de las diaminas y haluros de ácido dicarboxílico adecuados para usar en la preparación de las copoliamidas aromáticas de esta invención, se proporcionan en la Tabla A que que figura a continuación.

15

20

25

TABLA A

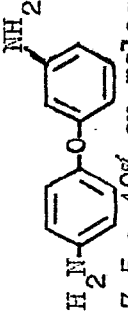
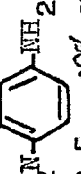
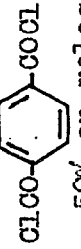
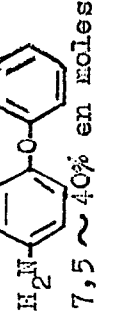
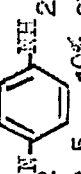
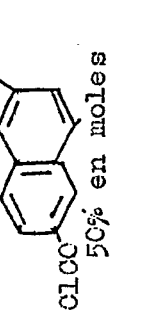
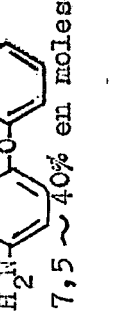
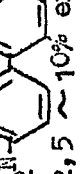
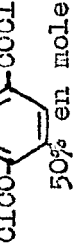
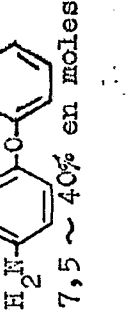
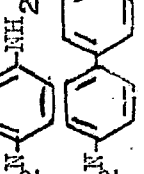
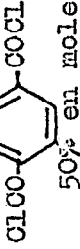
Nº	Diamina aromática (1-a)	Diamina aromática (1-b)	Haluro de acido dicarboxilico aromático (2')
1	 <p>H_2N 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H_2N 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>50% en moles</p>
2	 <p>H_2N 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H_2N 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>50% en moles</p>
3	 <p>H_2N 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H_2N 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>50% en moles</p>
4	 <p>H_2N 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>un total de 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>50% en moles</p>

TABLA A (Continuación)

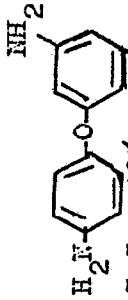
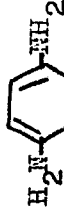
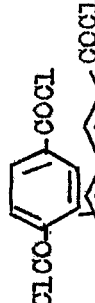



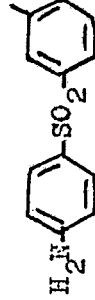


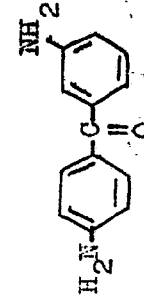


Nº	Diamina aromática (1-a)	Diamina aromática (1-b)	Haluro de ácido dicarboxílico aromático (2')
5	 <p>H_2N NH_2 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H_2N NH_2 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>ClCO COCl un total de 42,5 ~ 10% en moles</p>
6	 <p>H_2N NH_2 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H_2N NH_2 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>ClCO COCl 50% en moles</p>
7	 <p>H_2N NH_2 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H_2N NH_2 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>ClCO COCl 50% en moles</p>
8	 <p>H_2N NH_2 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H_2N NH_2 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>ClCO COCl 50% en moles</p>

TABLA A (Continuación)

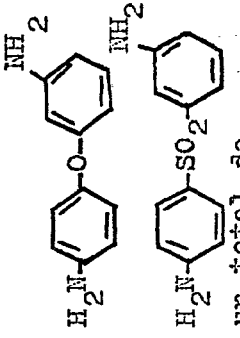
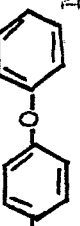
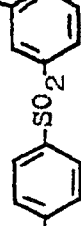
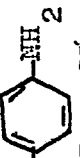
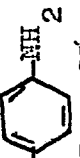
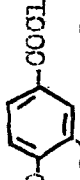
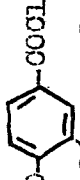
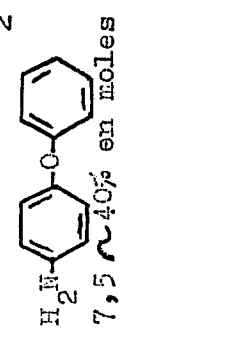
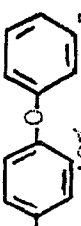
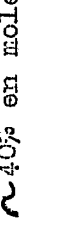


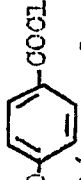
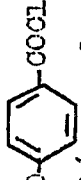
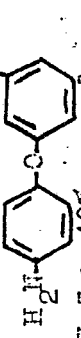
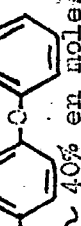
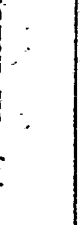




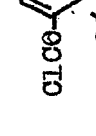


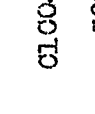







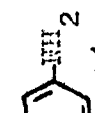


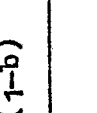




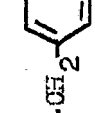




Nº	Diamina aromática (1-a)	Diamina aromática (1-b)	Haluro de ácido dicarboxílico aromático (2')
9	 <p> H_2N  NH_2 H_2N  NH_2 un total de 7,5 ~ 40% en moles </p>	 <p> H_2N  NH_2 42,5 ~ 10% en moles </p>	 <p> ClCO  COCl 50% en moles </p>
10	 <p> H_2N  NH_2 H_2N  NH_2 un total de 7,5 ~ 40% en moles </p>	 <p> H_2N  NH_2 0 ~ 5% en moles </p>	 <p> ClCO  COCl 50% en moles </p>
11	 <p> H_2N  NH_2 H_2N  NH_2 7,5 ~ 40% en moles </p>	 <p> H_2N  NH_2 42,5 ~ 10% en moles </p>	 <p> COCl  COCl 50% en moles </p>

TABLA A (Continuación)

Nº	Diamina aromática (1-a)	Diamina aromática (1-b)	Haluro de ácido dicarboxílico aromático (2')
12	 <p>H₂N--CH₂--NH₂ 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H₂N--O--NH₂ 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>ClCO--COCl 50% en moles</p>
13	 <p>H₂N--O--NH₂ 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H₂N--O--NH₂ 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>ClCO--COCl 50% en moles</p>
14	 <p>H₂N--O--NH₂ 7,5 ~ 40% en moles</p>	 <p>H₂N--O--NH₂ 42,5 ~ 10% en moles</p>	 <p>ClCO--COCl 50% en moles</p>

5 Como se ha indicado anteriormente, la proporción de la diamina aromática (1-a) es de 10 a 30% en moles, en especial de 13 a 25% en moles, basado en la cantidad total de los componentes de copolimerización. La proporción de la diamina aromática (1-b) es el tanto por ciento molar obtenido sustrayendo la proporción de la diamina aromática (1-a) de 50% en moles.

10 De estas combinaciones ilustradas, las combinaciones en 1, 2, 6, 7, 8 y 9 de la Tabla A son preferidas, y la combinación del Ejemplo 1 es la más preferida.

15 La copoliámida aromática de esta invención puede ser preparada haciendo reaccionar por lo menos dos diaminas (1-a) y (1-b) y por lo menos un haluro de ácido dicarboxílico (2') de las clases y proporciones adecuadas, como se ha puesto de ejemplo anteriormente, según los métodos de polimerización habitualmente empleados en la producción de poliamidas, 20 tales como polimerización en fusión, polimerización en fase sólida, polimerización interfacial o polimerización en solución. De éstos, son preferidos los métodos de polimerización interfacial y de polimerización en solución. El método de polimerización en 25 solución es el más preferido.

Conforme al método de polimerización en solución, se hacen reaccionar por lo menos dos diaminas de las fórmulas anteriores y por lo menos un ácido dicarboxílico de la fórmula anterior, en proporciones sustancialmente equimolares, en un disolvente orgánico capaz de disolver al menos parcialmente, la copoliámida aromática de peso molecular alto que resulta, a una temperatura de -20°C a 100°C en presencia, si se desea, de un aceptor de ácido, formando con ello una copoliámida aromática de peso molecular alto, según esta invención. Preferiblemente, la reacción anterior se lleva a cabo en presencia de un haluro de un metal de los Grupos I y II de la tabla periódica de Mendelejeff o un haluro de hidrógeno. El haluro metálico y el haluro de hidrógeno actúan como coadyuvante de solubilización para la copoliámida aromática resultante.

Los disolventes de tipo amídico son adecuados como disolventes orgánicos. Son ejemplos de disolventes de tipo amídico preferidos la tetrametilurea, hexametilfosforamida, N,N-dimetil-acetamida, N,N'-dimetil-formamida, N-metil-pirrolidona-2, N-metilpiperidona-2, N,N-dimetil-etilenurea, N,N,N',N'-tetrametilmalonamida, N-metil-caprolactama, N-acetil-pirrolidina, N,N-dietilacetamida, N-etilpirrolidona-2, N,N-di

metil-propionamida, N,N-dimetil-isobutiramida, N-me
tilformamida y N,N'-dimetil propilenurea y sus mez-
clas. De éstos, son especialmente ventajosos la N-me
tilpirrolidona-2, hexametilfosforamida, N,N-dimetila
5 cetamina, N,N'-dimetilformamida y mezclas de ellos.

Según un procedimiento de polimerización
preferido, se disuelven en el disolvente de tipo amí-
dico por lo menos dos diaminas de fórmulas (1-a) y
(1-b) o sus halohidratos, y después agitando fuerte-
10 mente, se añade a la solución que resulta el haluro
de ácido dicarboxílico, en especial el dicloruro de
ácido dicarboxílico. Según los compuestos usados, la
viscosidad de la solución después de añadir el halu-
ro de ácido dicarboxílico aumenta rápida o lentamen-
15 te. Sin embargo, a lo sumo, la reacción de polimeri-
zación termina sustancialmente en 24 horas. El disol-
vente de tipo amídico actúa también como un aceptor
de ácido para el halohidrato por ejemplo el clorhi-
drato, que ha sido liberado como resultado de la reac-
20 ción anterior.

La temperatura de reacción es preferiblemen-
te de -20 a 100°C, más preferiblemente de -5 a 70°C.

Las concentraciones de los monómeros añadi-
dos en la reacción de polimerización en solución afec-
25 tan a la viscosidad de la solución de polimerización

y al grado de polimerización del polímero que resulta. Las concentraciones de los monómeros, que aumentan el grado de polimerización y/o proporcionan viscosidades adecuadas de la solución de polimerización, varían también según los tipos y proporciones de los monómeros seleccionados, el tipo de disolvente y la temperatura de reacción, y pueden ser determinadas mediante una serie de experimentos. Por lo general, la concentración preferida de los monómeros es 2 a 30% en peso, preferiblemente 4 a 20% en peso.

Preferiblemente, el coadyuvante de solubilización para la copoliámidá aromática que resulta, según se ha mencionado anteriormente, se añade a la solución de polimerización antes, durante y/o después de la polimerización. Los coadyuvantes de solubilización preferidos son el cloruro de litio, el cloruro de calcio y el cloruro de hidrógeno.

Cuando se añade a la solución de polimerización antes, durante o después de la polimerización, un compuesto de metal alcalino, tal como el hidróxido de litio, carbonato de litio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio, hidruro de litio o hidruro de calcio, éste actúa como un aceptor de ácido o un agente de neutralización para la mezcla de la reacción de polimerización, y las sales de

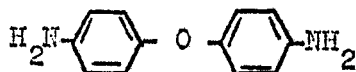
estos metales formadas como resultado de tal reacción de neutralización, sirven asimismo como ayudante de solubilización para las copoliámidas aromáticas que resultan.

5 La solución de la copoliámida resultante obtenida mediante el método anterior de polimerización en solución, puede ser usada directamente como solución de configuración, tal como una solución de hilatura. La solución de polímero no tiene necesariamente
10 que contener el metal antes mencionado, sino que lo contiene preferiblemente. Si se desea, puede añadirse además a la solución de polimerización un agente de terminación de cadena. Los agentes de terminación de cadena adecuados son aquellos que contienen sólo un
15 grupo capaz de reaccionar con un grupo amino y un grupo haloformilo. La solución que resulta de la polimerización puede mezclarse con agua y el precipitado que resulta, puede recogerse por filtración, lavarse y secarse. El polímero seco puede disolverse otra
20 vez en un disolvente para formar una solución para hilar.

 Las copoliámidas aromáticas obtenidas mediante el procedimiento de la invención constituyen un polímero que tiene una solubilidad superior y proporciona
25 fibras que tienen propiedades dinámicas superiores.

Se sabe con anterioridad que las poliamidas que proceden de los compuestos de fórmulas (1-b) y (2') proporcionan fibras que tienen propiedades dinámicas superiores. Sin embargo, dado que tales polímeros son escasamente solubles en disolventes orgánicos, no es fácil obtener soluciones de los polímeros que tengan concentraciones elevadas adecuadas para efectuar la configuración. Así pues, con estas poliamidas convencionales ha sido necesario usar disolventes que son fuertemente corrosivos y difíciles de manejar y recuperar de soluciones acuosas, por ejemplo, ácido sulfúrico.

También es conocido que copolimerizando un monómero de la siguiente fórmula



con tal polímero, mejora la solubilidad de la copoliamida aromática que resulta. Sin embargo, tales copoliamidas aromáticas tienen propiedades mecánicas deterioradas.

Según esta invención, se ha encontrado que haciendo reaccionar la diamina aromática de la estructura especial representada por la fórmula (1-a) con la diamina aromática de fórmula (1-b) y el haluro de ácido dicarboxílico aromático de fórmula (2') conocido hasta la fecha, pueden obtenerse copoliamidas aromáticas que tienen buena solubilidad en los disolventes y propiedades mecánicas superiores tales como resistencia a la tracción y módulo de Young.

La copoliamida aromática de esta invención tiene resistencia térmica y propiedades mecánicas superiores, y puede ser usada en forma de soluciones y películas así como fibras en diversas aplicaciones tales como materiales industriales, materiales aislantes, estructuras estratificadas, barnices, materiales adhesivos, materiales de refuerzo y hojas sintéticas semejantes a papel.

(3) Hilado

3-1 Preparación de la solución

La copoliamida aromática de esta invención en forma de una solución como la obtenida mediante el método de polimerización en solución, puede ser usada directamente como solución de moldeo in situ, por ejemplo, como solución de hilatura. O una copoliamida aromática obtenida mediante el método de polimeri-

zación en solución, u otros métodos conocidos tales como un método de polimerización en fusión, un método de polimerización en fase sólida, un método de polimerización con oligómero, un método de polimerización interfacial o sus combinaciones, se separa y recupera de la mezcla de reacción de polimerización, y se disuelve en un disolvente adecuado para formar una solución de configuración (métodos de redisolución).

Las copoliamidas aromáticas que tienen una viscosidad intrínseca de 1 a 7, preferentemente de 1,5 a 5 y sobre todo de 1,7 a 5, son las preferidas para la preparación de soluciones de configuración, conforme a esta invención. El uso de copoliamidas aromáticas que poseen una viscosidad intrínseca dentro del intervalo anteriormente especificado, permite la fácil formación de soluciones de polímero configurables, de alta concentración, y pueden proporcionar artículos configurados que tienen propiedades mecánicas superiores, tales como resistencia a la tracción y módulo de Young.

Con independencia del método de preparación de las soluciones de hilatura para configuración, es ventajoso usar soluciones que comprendan las copoliamidas aromáticas y un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consta de tetrametilurea, hexametilfosforamida, N,N-dimetilacetamida, N,N'-dimetilforma

mida, N-metilpirrolidona-2, N-metilpiperidona-2, N,N-dimetil-etilenurea, N,N,N',N'-tetrametil-malonamida, N-metilcaprolactama, N-acetilpirrolidina, N,N-dietilacetamida, N-etilpirrolidona-2, N,N-dimetilpropionamida, N,N-dimetilisobutiramida, N-metilformamida, N,N'-dimetilpropilenurea y sus mezclas, en una concentración de 4 a 20% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso, en presencia de un haluro de un metal del Grupo 1 ó 2 de la tabla periódica de Mendelejeff o un haluro de hidrógeno.

Ventajosamente, se añade de 0,2 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, basado en la solución de hilatura total de un haluro de un metal del Grupo 1 ó 2 de la tabla periódica de Mendelejeff o un haluro de hidrógeno, como coadyuvante de solubilización para la copoliamida aromática. La adición de tal coadyuvante de solubilización no sólo aumenta la solubilidad de la copoliamida aromática en el disolvente orgánico, sino que también aumenta la estabilidad de la solución de hilatura a temperaturas altas. El cloruro de litio, el cloruro de calcio y el bromuro de magnesio son especialmente preferidos como coadyuvantes de solubilización. Por otra parte, con objeto de reducir adecuadamente la viscosidad de la solución de hilatura, es eficaz la adición de un haluro de hidró

geno, preferiblemente cloruro de hidrógeno.

5 Cuando se prepara una solución de hilatura mediante el método de redisolución, se prefiere usar una poliamida aromática pulverizada con la suficiente finura y que tenga grados de cristalinidad bajos. Ventajosamente, la copoliamida aromática se amasa su-
ficientemente con el disolvente orgánico a una temperatura baja, por ejemplo, de menos de 0°C, en especial inferior a -10°C, y después se le mezcla a una temperatura alta de por ejemplo 50 a 100°C.

10

3-2 Configuración (hilado)

La solución preparada como se ha indicado anteriormente se extruye por un orificio adecuado a un baño de coagulación para formar un artículo configurado de la copoliamida aromática. Ventajosamente el
15 baño de coagulación es agua o una solución acuosa que contiene un disolvente orgánico polar. El disolvente orgánico polar puede ser el mismo que los disolventes orgánicos indicados como ejemplo anteriormente, para
20 usar en la preparación de la solución de hilatura, y se prefiere especialmente usar el mismo disolvente orgánico que el usado en la preparación de la solución de hilatura.

La temperatura del baño de coagulación está
25 comprendida entre 0°C y el punto de ebullición (a pre

sión atmosférica) del baño de coagulación. La concentración del disolvente orgánico polar en el baño es no superior al 50% en peso, preferiblemente no mayor de 30% en peso, basado en la cantidad total del baño.

5 Según sea la composición de la copoliámidá aromática o el tipo y contenido del haluro metálico y/o el haluro de hidrógeno en la solución de hilado, la difusión hacia el interior del líquido de coagulación hacia la solución de hilatura extruida, a veces se hace excesiva y el artículo configurado coagulado, tal como filamentos, se hace quebradizo de modo que no puede efectuarse a continuación con suavidad una etapa de estirado por calor. En tal caso, se prefiere usar un baño de coagulación que se obtiene añadiendo

10 por lo menos una sal inorgánica seleccionada entre el grupo constituido por cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de zinc, cloruro de estroncio, cloruro de aluminio, cloruro estánnico, cloruro de níquel, bromuro de calcio, nitrato de calcio, nitrato de zinc y nitrato de aluminio, a agua o a una solución acuosa del disolvente orgánico polar. El contenido de la sal inorgánica difiere, por ejemplo, según la composición de la solución de hilatura. Por lo general, su efecto es apreciable cuando se incluye en una proporción tal que la cantidad total (calculada como sal anhidra) de las sales inorgánicas en 1 litro de agua llega a ser por lo menos 2

15

20

25

moles.

Una solución de hilatura de la copoliámi-
da aromática de esta invención que contiene la uni-
dad repetitiva de diamina aromática de fórmula (1-A)
5 en una proporción de 7,5 a 40% en moles, en especial
aquellas en que Y_1 es -O-, -S-, -SO₂- o -C-, especial-
mente -O-, y preferiblemente conteniendo también el
coadyuvante de solubilización, se configura ventajosa-
mente extruyéndola en un baño acuoso de coagulación
10 constituido por agua o una solución acuosa del mismo
disolvente orgánico usado en la formación de la solu-
ción anterior y en el que está disuelta por lo menos
una sal inorgánica seleccionada del grupo que consta
15 de cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de cal-
cio, cloruro de magnesio, cloruro de zinc, cloruro de
estroncio, cloruro de aluminio, cloruro estánnico, clo-
ruro de níquel, bromuro de calcio, nitrato de calcio,
nitrato de zinc y nitrato de aluminio, bajo las condi-
20 ciones siguientes

$$C \geq 0,1 x + 2,9a$$

en la que C es el número de moles de la sal inorgáni-
ca, calculada como sal anhidra, por litro de agua en
25 el baño de coagulación, a es el número de moles del

haluro metálico anterior y/o haluro de hidrógeno (basado en la sal anhidra, en el caso del haluro) por litro de la solución, y x es el tanto por ciento en moles de la unidad repetitiva (1-a) en la copoliámid.

5 Este método de configuración es adecuado para preparar películas o fibras, en especial fibras recién hiladas, a partir de la solución de hilatura anterior. Las fibras, como se usa en esta Memoria, denotan no sólo filamentos continuos, sino también fibras no continuas.

10 Las sales inorgánicas que se añaden al baño de coagulación pueden ser usadas tanto solas como en mezcla de dos o más. De las especies ilustradas los cloruros, tales como el cloruro de magnesio, el cloruro de calcio, el cloruro de zinc y el cloruro de aluminio, son especialmente preferidos.

15 Pueden ser usados aparatos de hilar convencionales con resultados satisfactorios para producir fibras de poliamidas aromáticas, según esta invención. El método de hilados puede ser cualquier método convencional tal como hilado en húmedo, hilado en seco, el denominado hilado en húmedo-chorro seco o hilado con estirado. Cuando es necesario puede usarse un tubo alimentador u otros accesorios.

20 Preferiblemente, se usa como primer baño un baño coagulante acuoso con o sin la sal inorgánica, y se

25

usa como un segundo baño un baño de agua mantenido a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 100°C, en el que se favorecen la extracción con disolvente y la coagulación, y las sales que pueden haber sido transportadas con las fibras procedentes del primer baño, se lavan y separan.

Según la presente invención, no se necesita durante la preparación de filamentos un disolvente que lleve consigo un riesgo grande, tal como el ácido sulfúrico concentrado, y pueden prepararse con facilidad y seguridad fibras recién hiladas que tienen estructura muy densa (no porosa), usando un aparato convencional.

Lo mismo puede decirse con respecto a la preparación de películas mediante un método de colada.

(4) Estirado

Las fibras recién hiladas y las películas coladas, en especial las primeras, obtenidas mediante la presente invención se caracterizan porque pueden ser estiradas en proporciones muy grandes a pesar del hecho de que sus substratos están compuestos de una poliamida totalmente aromática, a diferencia de las fibras recién hiladas de poliamidas conocidas, tales como poli(p-fenilentereftalamida). Las característi-

cas de tales fibras recién hiladas se consideran imputables a las características de la copoliámida aromática de esta invención que contiene la unidad repetitiva de fórmula (1-A).

5 Puesto que las fibras recién hiladas obtenidas extruyendo las soluciones de hilatura preferidas en los baños de coagulación preferidos, según se ha mencionado anteriormente, tienen una estructura no porosa, son especialmente adecuadas para estirar en proporciones altas. Como resultado de tal estirado, las
10 fibras tienen propiedades mecánicas superiores tales como módulo de Young y resistencia a la tracción muy altos, así como muy elevada estabilidad térmica.

Así pues, conforme a esta invención, las
15 fibras recién hiladas se estiran en una proporción de estirado de por lo menos 1:3, hasta una proporción que no ocasione la rotura de las fibras, preferiblemente en una proporción de 1:4 a 1:20, y especialmente preferible, en una proporción de 1:6 a 1:15.

20 Muchas de las fibras cuyos substratos están compuestos de la copoliámida aromática de esta invención, cuando se estiran en una proporción de estirado de 1:4 a 1:20, en especial de 1:6 a 1:15, tienen un módulo de Young de por lo menos 400 g/denier. Son especialmente preferidas para este propósito las copoliámi
25

das aromáticas en que Y_1 en la fórmula (1-A) es -O-,
-S-, $-SO_2-$ o $-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$.

5 Las fibras recién hiladas preparadas a partir de una copoliámida aromática de esta invención, en que Y_1 en la fórmula (1-A) es -O-, tienen una resistencia a la tracción de por lo menos 15 g/denier, y un módulo de Young de por lo menos 400 g/denier, como resultado de ser estiradas en la proporción de 1:4
10 a 1:20, preferiblemente de 1:6 a 1:15, y alargamiento moderado. Además, tales copoliámidas aromáticas tienen la ventaja sorprendente de que es posible el hilado partiendo de soluciones de hilatura preparadas disolviendo tales poliamidas en disolventes orgánicos polares.

15 El estirado se lleva a cabo bajo calor seco o húmedo, usando cualquier aparato de estirado, tal como una placa caliente o una estufa de calentamiento cilíndrica, en la temperatura de transición vítrea de la poliamida de substrato de las fibras recién hiladas, o
20 a una temperatura superior, pero a una temperatura a la que el deterioro térmico de la poliamida no sea grande. Preferiblemente, las fibras recién hiladas se estiran bajo calor seco en el punto de transición vítrea de la poliamida o a una temperatura superior, y a una
25 temperatura comprendida entre 280 y 550°C, en especial

entre 300 y 520°C.

El estirado puede ser llevado a cabo o bien en una fase o en una pluralidad de fases.

5 Las fibras estiradas pueden ser tratadas por calor a la misma temperatura que la temperatura de estirado o a una temperatura superior con objeto de aumentar su grado de cristalinidad ulterior.

10 Puesto que las fibras según esta invención tienen propiedades mecánicas y estabilidad térmica superiores, encuentran una gran utilidad como fibras industriales en aplicaciones diversas tales como materiales de refuerzo para cordoncillos de neumáticos u otros cauchos y resinas, materiales aislantes térmicamente estables, tejidos filtrantes o agregados de peso ligero.

15 Los Ejemplos siguientes y los Ejemplos comparativos ilustran la presente invención más específicamente. En estos ejemplos, las viscosidades intrínsecas (η_{int}) de los polímeros fueron determinadas a 20 30°C para una solución de 0,5 g de polímero disuelto en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado después de aislar los polímeros de la mezcla de reacción.

25 La temperatura de comienzo de pérdida de peso es un valor obtenido de una curva de un análisis térmico diferencial, medido mediante un analizador

térmico ("THERMOFLEX", un producto de Rigaku Denki Co., Ltd., Tokio, Japón) a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/minuto, usando 8,0 mg de muestra.

5

Ejemplo 1

Este Ejemplo ilustra una copoliámida aromática obtenida polimerizando 10% en moles de 3,4'-diaminodifenil-éter, 40% en moles de para-fenilendiamina y 50% en moles de dicloruro de tereftaloilo.

Se disolvieron 1,201 g (0,006 moles) de 3,4'-diaminodifenil-éter y 2,595 g (0,024 moles) de para-fenilendiamina, en 150 g de N-metilpirrolidona-2, conteniendo 1,0% en peso de cloruro de calcio, en una corriente de nitrógeno seco. La solución se enfrió a 0°C y agitando fuertemente se añadieron con rapidez 6,091 g (0,030 moles) de un polvo de dicloruro de tereftaloilo. Los monómeros se hicieron reaccionar a 35°C durante 1 hora.

Después se añadieron 1,68 g de óxido de calcio para neutralizar el ácido clorhídrico obtenido como subproducto, y al mismo tiempo, se añadieron 3,00 g de cloruro de calcio. La mezcla se agitó a 70°C durante 2 horas. La concentración de polímero de la so

lución resultante era 4,7% en peso, y la concentración de cloruro de calcio era 4,8% en peso. El polímero tenía una viscosidad intrínseca de 1,95.

5 La solución de polímero se filtró y desaireó, y después se hiló en un baño acuoso de coagulación de tipo vertical que contenía 50% en peso de cloruro de calcio y se mantuvo a 75°C a una velocidad de extrusión lineal de 5,5 metros/minuto, a través de una hilera que tenía 5 orificios de 0,2 mm de diámetro
10 cada uno.

Los filamentos recién hilados fueron hechos pasar a través del baño de coagulación a lo largo de una distancia de aproximadamente 1 metro y después se enrollaron a la velocidad de 6,2 metros/minuto. Los
15 filamentos fueron hechos pasar después a través de un baño de lavado con agua, a 80°C, a lo largo de una distancia de 5 metros y a través de un baño de lavado con agua a 95°C, a lo largo de una distancia de 6 metros. Los filamentos fueron secados después poniéndolos en
20 contacto con un rodillo secador a 110°C a lo largo de una distancia de 3 metros y un rodillo secador a 200°C a lo largo de una distancia de 5 metros. Los filamentos secados fueron estirados a 8,5 veces su longitud primitiva en una cubeta calentada, a través de la cual
25 se hizo fluir nitrógeno gaseoso a 510°C a un caudal de

3 litros/minuto.

Los filamentos estirados resultantes tenían una magnitud denier del monofilamento de 0,95 denier, una resistencia a la tracción de 21,5 g/de, un alargamiento de 4,5% y un módulo de Young de 590 g/de.

Ejemplos 2 a 7 y Controles 1 a 5

Los Ejemplos 2 a 7 ilustran copoliámidas aromáticas derivadas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40% en moles de 3,4'-diaminodifenil-éter, 35, 30, 25, 20, 15 y 10% en moles de para-fenilendiamina, y 50% en moles de dicloruro de tereftaloilo. Los controles 1 a 5 ilustran poliámidas o copoliámidas aromáticas que proceden de 0, 5, 45 y 50% en moles de 3,4'-diaminodifenil-éter, 50, 45, 35 y 0% en moles de para-fenilendiamina y 50% en moles de dicloruro de tereftaloilo.

Los monómeros anteriores fueron polimerizados bajo las condiciones de polimerización mostradas en la Tabla 1 y las soluciones de polímero resultantes fueron hiladas y estiradas bajo las condiciones de hilado y estirado mostradas en la Tabla 1 (las otras condiciones diferentes de las mostradas en la

Tabla 1, fueron las mismas que en el Ejemplo 1).

Las propiedades de los filamentos estirados resultan
tes se indican en la Tabla 1. La Tabla 1 muestra tam
bién las condiciones de polimerización, hilado y es-
tirado usadas en el Ejemplo 1, y las propiedades de
los filamentos estirados obtenidos en el Ejemplo 1.

5

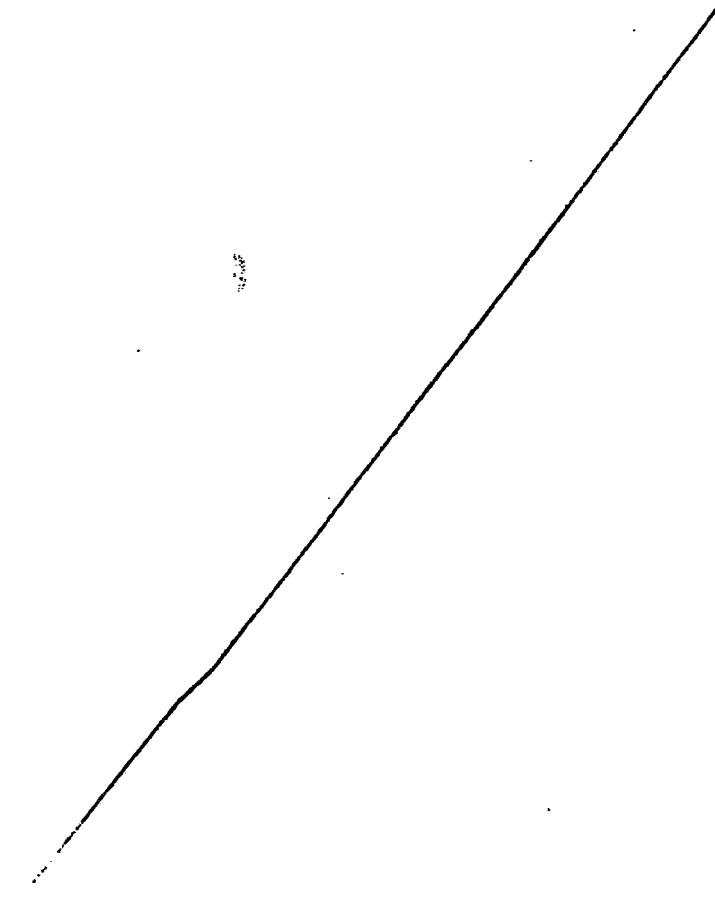


Tabla 1

		Control 1	Control 2	Control 3	Ejemplo 1
3,4'-diamino- difenil-éter	% en moles	0	0	5	10
	moles	0	0	0,004	0,006
	g	0	0	0,801	1,201
p-fenilen- diamina	moles %	50	50	45	40
	moles	0,040	0,040	0,036	0,024
	g	4,326	4,326	3,893	2,595
Dicloruro de tereftalcoilo	moles %	50	50	50	50
	moles	0,040	0,040	0,040	0,030
	g	8,123	8,123	8,121	6,091
Disolvente	Tipo	CaCl ₂ NMP	HMPA/NMP	CaCl ₂ NMP	CaCl ₂ NMP
	g	150	100/50	150	150
Condiciones de polimerización	temp. (°C.)	0 -	0 -	0 - 30	0 - 35
	tiempo (hr)	(Empezó inme- diatamente a precipitar)			1
Agente de neutralización	Tipo	CaO	(Añadido 1 minu- to después de iniciarse la po- limerización)	CaO	CaCl ₂ CaO
	g	2,24	Li ₂ CO ₃ 2,953	2,24	3,00
Condiciones de agitación	temp. (°C)	(se formó una suspensión, pero no solu- ción)			*
	tiempo (hr)			(se hizo sólido en 1 hora después de la neutraliza- ción)	70
					2

- continúa -

Tabla - 1 - (Continuación)

Polimerización		Control 1	Control 2	Control 3	Ejemplo 1
Solución de polímero	Concentración del polímero (% en peso)	5,8	5,8	1,8	4,7
	Concentración de sal (% en peso)	4,3	2,1	3,6	4,8
η int.		0,9	3,5	1,8	1,95

- continúa -

Tabla - 1 - (Continuación)

		Control 1		Control 2		Control 3		Ejemplo 1	
Método									
Hilado	Boquilla	diámetro (mm)/número		Húmedo			Húmedo		
	Baño de coagulación	Composición Temp: (°C)		H ₂ O			0,2/5		
	Velocidad de extrusión	m/min		20			50% CaCl ₂		
	Velocidad de devanado	m/min		5,0			75		
Estirado	Temperatura	(°C)		6,0			5,5		
	Proporción de es tirado			510			6,2		
Propiedades de los filamentos estirados	Magnitud denier del monofilamento	de		Hilado im- posible			Hilado im- posible		
	Resistencia a la tracción	g/d		1,15			8,5		
	Alargamiento	%		2,80			0,95		
	Módulo de Young	g/d		7,6			21,5		
				4,5			4,5		
				445			590		

-- continúa --

Tabla - 1 - (Continuación)

	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
3,4'-diamino- difenil- eter	15 0,012 2,403	20 0,0287 5,746	25 0,0174 3,484	30 0,030 6,007
p- fenilen- diamina	35 0,028 3,028	30 0,0431 4,661	25 0,0174 1,882	20 0,020 2,163
Dicloruro de terefta- loilo	50 0,040 8,121	50 0,0718 14,580	50 0,0348 7,068	50 0,050 10,152
Disolvente	NMP contien- do 0,85% en peso de CaCl ₂ 150	NMP contien- do 0,75% en peso de CaCl ₂ 300	NMP	NMP
Condiciones de polimeri- zación	temp. (°C.) tiempo (hr) 0 - 40 3	0 - 30 1	temp. amb -70 5	0 - 60 2
Agente de neu- tralización	CaO, CaCl ₂ 2,20, 1,50 4	CaO, CaCl ₂ 4,17, 1,11 3	CaO 1,95	Ca(OH) ₂ 3,70
Condiciones de agitación	temp. (°C.) tiempo (hr) 90 4	80 3	90 10	80 5
Solución de polí- mero	6,4	6,0	6,0	8,5
	4,3	3,4	2,3	3,2
η int.	2,5	2,6	2,80	2,45

- continúa -

Tabla - 1 - (continuación)

		Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Método		Húmedo	Húmedo	Húmedo	Húmedo
Hilado	Boquilla				
		diámetro (mm)/número	0,2/5	0,2/25	0,2/5
	Baño de coagulación	Composición temp. (°C.)	50% CaCl ₂ 70	50% CaCl ₂ 75	50% CaCl ₂ 75
	Velocidad de extrusión	m/min	5,0	5,0	5,0
	Velocidad de devanado	m/min	6,0	6,0	6,0
Estirado	temperatura	°C.	510	495	500
	Proporción de estirado		6,0	9,1	10,0
Propiedades de los filamentos estirados	Magnitud de enier del monofilamento	de	1,75	1,80	1,38
	Resistencia a la tracción	g/d	26,4	27,3	25,1
	Alargamiento	%	4,5	5,0	4,7
	Modulo de Young	g/a	640	620	616

- continúa -

Tabla - 1- (continuación)

		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Control 4	Control 5
Polimerización	3,4'-diamino difenil-éter	% en moles moles g 35 0,0405 8,109	40 0,048 9,611	45 0,045 9,010	50 0,200 40,05
	p- fenilendiamina	% en moles moles g 15 0,0173 1,870	10 0,012 1,298	5 0,005 0,541	0 0 0
	Dicloruro de tereftalato	% en moles moles g 50 0,0578 11,735	50 0,060 12,183	50 0,050 10,152	50 0,200 40,61
	Disolvente	Tipo g NMP 150	NMP 150	NMP 150	HMPA/NMP 200/400
	Condiciones de polimerización	Temp. (°C.) tiempo (hr) Tem. amb. - 70 2	0 - 60 4	0 - 60 4	0 - 60 5
	Agente de neutralización	Tipo g Ca(OH) ₂ 4,22	Ca(OH) ₂ 4,44	Ca(OH) ₂ 3,70	Li ₂ CO ₃ 14,78
	Condiciones de agitación	temp. (°C.) tiempo (hr) 120 5	80 5	60 5	60 3
	Solución de polímero	Concentración de polímero (% en peso) Concentración de sal (% en peso) 9,9 3,6	10,5 3,8	9,3 3,2	9,6 2,5
	η int.	2,6	2,10	2,45	2,40

- continúa -

Tabla - 1 - (Continuación)

		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Control 4	Control 5
Hilado	Método	Húmedo	Húmedo	Húmedo	Húmedo
	Boquilla	0,2/5	0,2/5	0,15/5	0,10/5
	Baño de coagulación	50% CaCl ₂ 75	50% CaCl ₂ 70	50% CaCl ₂ 70	50% CaCl ₂ 90
	Velocidad de extrusión	5,5 m/min	5,5	5,0	2,0
	Velocidad de devanado	6,2 m/min	6,2	5,0	2,0
Estirado	Temperatura	500 (°C.)	450	480	390
	Proporción de estirado	10,5	8,1	7,5	4,25
Propiedades de los filamentos estirados	Magnitud denier del monofilamento	de 1,62	2,10	1,80	1,42
	Resistencia a la tracción	g/d 23,2	19,5	15,4	12,7
	Alargamiento	% 5,2	5,7	4,7	4,6
	Módulo de Young	g/d 585	464	345	324

La temperatura de comienzo de pérdida de peso del polímero obtenido mediante la polimerización del Ejemplo 2, fue 410°C y la temperatura de comienzo de pérdida de peso de los filamentos obtenidos mediante hilado y estirado fue 464°C. En el Ejemplo 4, el polímero obtenido después de la polimerización tenía una temperatura de comienzo de pérdida de peso de 412°C, y los filamentos recién hilados obtenidos después de hilar, tenían una temperatura de comienzo de pérdida de peso de 396°C.

Ejemplos 8 a 10 y Control 6

Los Ejemplos 8 a 10 ilustran copoliamidas aromáticas obtenidas polimerizando 3,4'-diaminodifenil-sulfuro, para-fenilendiamina y dicloruro de tereftaloilo. El Control 5 ilustra una poliamida aromática obtenida polimerizando 3,4'-diaminodifenil-sulfuro y dicloruro de tereftaloilo.

Estos monómeros anteriores fueron polimerizados bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2. Las soluciones de polímero resultantes fueron hiladas y estiradas bajo las condiciones de hilado y estirado indicadas en la Tabla 2 (las otras condiciones distintas de las mostradas en la Tabla 2 fueron las mismas que las del Ejemplo 1). Las propiedades de los filamentos estirados resultantes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

		Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Control 6	
Polimerización	3,4'-diamino-difenil-sulfuro	15 0,0344 7,440	25 0,02 4,326	35 0,035 7,570	50 0,060 12,977	
	p-fenilendiamina	35 0,0803 8,684	25 0,02 2,163	15 0,015 1,622	0 0 0	
	Dicloruro de tereftalato	50 0,1147 23,298	50 0,04 8,121	50 0,050 10,152	50 0,06 12,182	
	Disolvente	HMPA NMP	NMP	DMAc	NMP	
	Condiciones de Polimerización	150 300	150	150	150	
		tem. amb. -50	0 - 70	-10 - 60	0 - 70	
		Tiempo (hr)	3	5	7	8
	Agente de neutralización	Li ₂ CO ₃	CaO	Ca(OH) ₂	LiOH	
		8,47	2,24	3,70	2,88	
	Condiciones de agitación	50	70	70	70	
		Tiempo (hr)	5	8	10	10
	Solución de polímero	Concentración de polímero (% en peso)	6,3	7,0	9,1	11,7
		Concentración de sal (% en peso)	2,0	2,7	3,2	2,9
η int.		3,56	2,16	2,02	1,95	

- continúa -

Tabla - 2 - (continuación)

Método		Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Control 6
Hilado	Boquilla	húmedo-chorro	húmedo	húmedo	húmedo
	Boquilla	0,2/25	0,2/5	0,2/5	0,15/5
	Baño de coagulación	H ₂ O 60	HMP/H ₂ O=20/80 50	CaCl ₂ /H ₂ O=50/50 90	CaCl ₂ /H ₂ O=50/50 90
	Velocidad de extrusión	8,0 m/min	5,0	5,0	5,0
Estirado	Velocidad de enrollamiento	10,0 m/min	5,2	5,5	5,5
	Temperatura	490 (°C)	460	440	400
	Proporción de estirado	7,7	8,0	8,5	5,5
	Magnitud del monofilamento	2,47	2,65	3,13	3,35
Propiedades de los filamentos estirados	Resistencia a la tracción	16,0 g/d	16,7	15,3	11,6
	Alargamiento	4,2 %	3,7	3,5	4,0
	Módulo de Young	420 g/d	485	471	266

Ejemplos 11 a 13 y Control 7

5 Los Ejemplos 11 a 13 ilustran copoliamidas aromáticas obtenidas polimerizando 3,4'-diaminodifenil-sulfona, para-fenilendiamina y dicloruro de tereftaloilo. El Control 7 ilustra una poliamida aromática obtenida polimerizando 3,4'-diaminodifenil-sulfona y dicloruro de tereftaloilo.

10 Los monómeros anteriores fueron polimerizados bajo las condiciones de polimerización mostradas en la Tabla 3. Las soluciones de polímero que resultan fueron hiladas y estiradas bajo las condiciones de hilado y estirado mostradas en la Tabla 3 (las otras condiciones distintas de las mostradas en la Tabla 3 fueron las mismas que las del Ejemplo 1).
15 Las propiedades de los filamentos estirados resultantes se muestran también en la Tabla 3.

20

25

Tabla 3

		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Control 7
Polimerización	3,4'-diamino-difenil-sulfona	15 0,012 2,979	25 0,030 7,449	35 0,049 12,166	50 0,080 19,863
	p-fenilendiamina	35 0,028 3,028	25 0,030 3,244	15 0,021 2,271	0 0 0
	Dicloruro de tereftaloilo	50 0,040 8,121	50 0,060 12,182	50 0,070 14,212	50 0,080 16,242
	Disolvente	HFA contienen do 1,0% en peso de LiCl 150	DMAc 150	NMP 150	NMP 150
	Condiciones de Polimerización	0 - 60 5	0 - 70 3	0 - 80 5	0 - 80 5
	Agente de Neutralización	LiOH 1,91	CaO 3,36	CaO 3,92	Ca(OH) ₂ 5,93
	Condiciones de agitación	70 3	70 5	90 6	90 10
	Solución de polímero	6,8 2,9	10,5 3,8	12,9 4,3	15,8 4,6
	η int.	3,07	2,05	1,90	1,82

- continúa -

Tabla - 3 - (continuación)

		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Control 7
Método		húmedo	húmedo	húmedo	húmedo
Boquilla	(mm)/número	0,15/5	0,10/10	0,10/10	0,10/10
Baño de coagulación	Composición Temp. (°C)	CaCl ₂ /H ₂ O=37/63 70	CaCl ₂ /H ₂ O=37/63 70	CaCl ₂ /H ₂ O=43/57 95	CaCl ₂ /H ₂ O=43/57 95
Velocidad de extrusión	m/min	5,0	5,0	5,0	5,0
Velocidad de enrollado	m/min	5,2	5,2	5,2	5,2
Temperatura	(°C)	430	430	410	390
Proporción de estirado		6,2	7,3	6,7	4,5
Magnitud Denier del monofilamento	de	1,85	1,13	1,32	2,55
Resistencia a la tracción	g/d	15,0	16,6	14,8	9,8
Alargamiento	%	3,5	4,2	3,8	3,3
Módulo de Young	g/d	445	438	420	277

Ejemplos 14 y 16 y Control 8

5 Los Ejemplos 14 a 16 ilustran copoliámidas aromáticas obtenidas polimerizando 3,4'-diaminodifenil-cetona, para-fenilendiamina y dicloruro de tereftaloilo. El Control 8 ilustra una poliámida aromática obtenida polimerizando 3,4'-diaminodifenil-cetona y dicloruro de tereftaloilo.

10 Los monómeros fueron polimerizados bajo las condiciones de polimerización indicadas en la Tabla 4. Las soluciones de polímero resultantes fueron hiladas y estiradas bajo las condiciones de hilado y estirado indicadas en la Tabla 4 (las otras condiciones distintas de las indicadas en la Tabla 4 fueron las mismas que en el Ejemplo 1). Las propiedades de los filamentos resultantes se muestran también en la Tabla 4.

15

20

25

Tabla 4

		Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Control 8
Polimerización	3,4'-diamino difenil-cetona	15 0,0105 2,228	25 0,050 10,612	35 0,042 8,914	50 0,060 12,734
	p-fenilendiamina	35 0,0245 2,649	25 0,050 5,407	15 0,018 1,947	Nada
	Dicloruro de tereftaloilo	50 0,0350 7,106	50 0,100 20,303	50 0,060 12,182	50 0,060 12,182
	Disolvente	HEMA NMP	HEMA NMP	TMU	NMP
	Condiciones de Polimerización	75 75 Temp. amb. -50 2	100 200 Temp. amb. -50 3	150 0 - 80 3	150 0 - 60 5
	Agente de neutralización	CaO 1,96	CaO 5,60	CaCO ₃ 6,00	Ca(OH) ₂ 4,45
	Condiciones de agitación	60 7	60 6	70 8	60 7
	Solución de Polímero	5,8 2,4	8,5 3,2	10,6 3,8	11,4 3,7
	int.	2,51	3,25	1,93	1,90

continúa

Tabla - 4 - (continuación)

		Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Control 8
Método		húmedo	húmedo-cho- rruseco	húmedo	húmedo
Boquilla	diámetro (mm)/numero	0,2/5	0,2/25	0,15/5	0,12/5
Baño de coagulación	Composición Temp. (°C)	H ₂ O 50	H ₂ O 10	MgCl ₂ /H ₂ O=40/60 90	MgCl ₂ /H ₂ O=40/60 90
Velocidad de extrusión	m/min	5,0	8,0	5,0	5,0
Velocidad de enrollamien- to	m/min	5,2	10,0	5,2	5,2
Temperatura	(°C)	450	450	420	390
Proporción de estirado		7,5	6	7,0	4,0
Propie- dades de los filamen- tos es- tirados	Magnitud denier del mo- nofilamento	2,61	3,82	2,56	2,82
	Resistencia a la tracción	16,3	17,0	14,4	10,7
	Alargamiento	3,7	3,8	3,5	4,0
	Módulo de Young	455	470	464	317

Ejemplos 17 y 18 y Control 9

Los Ejemplos 17 y 18 y el Control 9 ilustran copoliámidas aromáticas obtenidas polimerizando 3,4'-
5 -diaminodifenil-éter, 4,4'-bencidina y dicloruro de tereftaloilo.

Los monómeros fueron polimerizados bajo las condiciones de polimerización indicadas en la Tabla 5. Las soluciones de polímero resultantes fueron hiladas
10 y estiradas bajo las condiciones de hilado y estirado indicadas en la Tabla 5 (las otras condiciones diferentes de las mostradas en la Tabla 5 fueron las mismas que las del Ejemplo 1). Las propiedades de los filamentos estirados resultantes se indican en la Tabla 5.

15
20
25

Tabla 5

		Ejemplo 17	Ejemplo 18	Control 9	
Polimerización	3,4'-diamino difenil-éter	% en moles moles g	25 0,050 10,012	35 0,070 14,016	5 0,003 0,601
	4,4'-bencidina	% en moles moles g	25 0,050 9,212	15 0,030 5,527	45 0,027 4,974
	Dicloruro de tereftaloilo	% en moles moles g	50 0,100 20,303	50 0,100 20,303	50 0,030 6,091
	Disolvente	Tipo	HMPA NMP	DMAc	HMPA NMP
		g	200 100	300	100 50
	Condiciones de polimerización	Temp (°C)	0 - 40	-10 - 50	0 - 30
		Tiempo (hr)	3	5	2
	Agente de neutralización	Tipo	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂
		g	7,41	7,41	2,22
	Condiciones de agitación	Tem (°C)	60	60	0 - 150
		Tiempo (hr)	5	5	6
	Solución de polímero	Concentración de polímero (% en peso)	9,3	9,3	5,8
		Concentración de sal (% en peso)	3,2	3,2	2,0
	η int.		3,20	2,15	

Tabla - 5 - (continuación)

		Ejemplo 17	Ejemplo 18	Control 9
	Método	Húmedo chorro seco	Húmedo chorro seco	
Hilado	Boquilla	0,2/25	0,2/25	
	Baño de coagulación	H ₂ O 20	H ₂ O 20	
	Velocidad de extrusión	8,0	8,0	
	Velocidad de enrollamiento	10,0	10,0	
Estirado	Temperatura Proporción de estirado	480 6,6	480 6,4	Tuvo lugar gelificación y el hilado fue imposible
	Propiedades de los filamentos estirados	Magnitud denier del monofilamento Resistencia a la tracción Alargamiento Módulo de Young	de g/a % g/a 4,1 15,5 3,5 480	3,9 14,8 3,7 445

Ejemplos 19 a 21 y Control 10

5 Los Ejemplos 19 a 21 ilustran copoliámidas aromáticas obtenidas polimerizando 3,4'-diaminodifenil-éter, para-fenilendiamina y dicloruro del ácido 2,6-naftilendicarboxílico. El control 10 ilustra una poliámida aromática obtenida polimerizando 3,4'-diaminodifenil-éter y dicloruro del ácido 2,6-naftilendicarboxílico.

10 Los monómeros fueron polimerizados bajo las condiciones de polimerización indicadas en la Tabla 6. Las soluciones de polímero resultantes fueron hiladas y estiradas bajo las condiciones de hilado y estirado indicadas en la Tabla 6 (las otras condiciones diferentes de las indicadas en la Tabla 6 fueron las mismas que las del Ejemplo 1). Las propiedades de los filamentos estirados resultantes se indican en la Tabla 6.

15

20

25

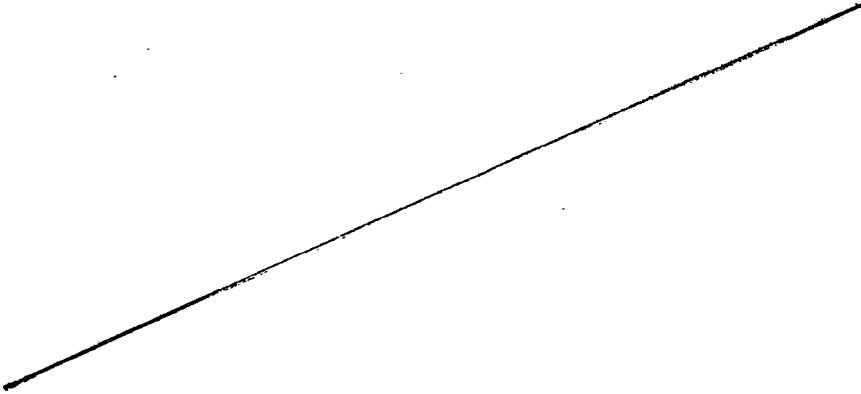


Tabla 6

		Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Control 10
Poli- meri- zación	3,4'-diamino difenil- éter	15 0,009 1,802	25 0,050 10,012	35 0,056 11,213	50 0,050 10,012
	p- fenil-en- diamina	35 0,021 2,271	25 0,050 5,407	15 0,024 2,525	0 0 0
	Cloruro del ácido 2,6- naftilendi- carboxílico	50 0,030 7,590	50 0,100 25,309	50 0,0800 20,245	50 0,050 12,650
	Disolvente	HMPA NMP 100 50	HMPA NMP 100 200	DMAC 300	NMP 150
	Condiciones de polimerización	Temp. (°C.) Tiempo (hr) 0 - 50 3	0 - 70 3	-10 - -60 5	0 - 50 3
	Agente de neu- tralización	Tipo : g CaO CaCl ₂ 1,68 2,002	Ca(OH) ₂ 7,40	CaCO ₃ 8,00	CaO 2,80
	Condiciones de agitación	Tiempo (°C.) Tiempo (hr) 55 12	80 3	60 10	80 5
	Solución de poli- mero	Concentración de polímero (% en peso) 5,7	9,6	8,2	10,8
	n int.	Concentra- ción de sal (% en peso) 3,2	3,2	2,6	3,2
		2,20	3,58	2,76	2,00

- continúa -

Tabla - 6 - (continuación)

		Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Control 10
Método		Húmedo-chorro seco	Húmedo-chorro seco	Húmedo-chorro seco	Húmedo-chorro seco
Boquilla	diámetro (mm)/número	0,2/25	0,2/25	0,2/25	0,15/5
Baño de coagulación	Composición Tem (°C)	H ₂ O 30	H ₂ O 30	H ₂ O 30	H ₂ O 30
Velocidad de extrusión	m/min	8,0	8,0	8,0	5,0
Velocidad de enrollamiento	m/min	10,0	10,0	10,0	10,0
Temperatura	(°C)	500	500	480	420
Proporción de estirado		6,3	6,5	6,5	5,0
Magnitud del monofilamento		2,45	4,15	3,42	1,1
Resistencia a la tracción	g/d	13,1	13,5	12,7	12,1
Alargamiento	%	3,8	3,9	3,5	3,8
Módulo de Young	g/d	493	400	455	348
Propiedades de los filamentos estirados					

Ejemplos 22 a 25

Estos Ejemplos ilustran copoliamidas aromáticas obtenidas polimerizando 3,4'-diaminodifenil-
-éter, para-fenilendiamina y dicloruro de tereftaloí
lo.

Los monómeros fueron polimerizados bajo las condiciones de polimerización que se indican en la Tabla 7. Las soluciones de polímero resultantes fueron hiladas y estiradas bajo las condiciones de hilado y estirado indicadas en la Tabla 7 (las otras condiciones diferentes de las indicadas en la Tabla 7 fueron las mismas que las del Ejemplo 1). Las propiedades de los filamentos estirados resultantes se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

		Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25
3,4'-diamino- -difenil-éter	% en moles moles	15 0,0344 6,89	20 0,0287 5,752	25 0,0535 10,72	25 0,0261 5,226
	p-fenilendia mina	35 0,080 8,68	30 0,0431 4,660	25 0,0535 5,79	25 0,0261 2,823
	Dicloruro de tereftaloilo	50 0,114 23,29	50 0,0718 14,581	50 0,107 21,74	50 0,0522 10,602
Disolvente	Tipo	HMPA HMP	HMP contienen do 0,75 % en peso de CaCl ₂	HMP	DMAC
Polimeri zación	g	150 300		500	150
	Temp. (°C)	0 - 50	Tem.amb. -70	0 - 70	-10 - 50
Agente de neutraliza- ción	Tiempo (hr)	4	3	5	3
	Tipo	Li ₂ CO ₃	CaO, CaCl ₂	CaO	Ca(OH) ₂
Condiciones de agitación	g	8,476	4,165, 1,100	6,00	3,90
	Temp. (°C)	50	90	90	50
Solución de Polímero	Tiempo (hr)	3	6	5	5
	Concentración de polímero (% en peso) Concentración de sal (% en peso)	4,2 (#)	6,0	5,7	8,6
∑ int.		1,3	3,4	2,2	3,4
		4,05	2,98	3,02	1,92

(#) Se usaron adicionalmente HMPA:80 g/HMP:160 g. - continúa -

Tabla - 7 - (continuación)

		Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25
Método		Húmedo	Húmedo	Húmedo-chorro seco	Húmedo
	Boquilla	0,1/40	0,1/5	0,2/25	0,2/1
Baño de coagulación	diámetro (mm)/número	H ₂ O	CaCl ₂ /H ₂ O=42/58	H ₂ O	DMA c/H ₂ O=10/90
	Composición Temp. (°C.)	8	55	60	45
Hilo	Velocidad de extrusión	3	2,5	8	5,0
	Velocidad de enrollamiento	3,1	2,5	10	5,5
Estirado	Temperatura de estirado	500	510	490	490
	Proporción de estirado	3,25	8,4	7,7	12,5
Propiedades de los filamentos estirados	Magnitud de enfilamento	1,04	0,57	2,0	2,0
	Resistencia a la tracción	15,3 g/d	22,0	21,0	25,5
	Alargamiento	3,0 %	3,6	4,5	3,9
	Módulo de Young	525 g/d	580	550	625

Ejemplo 26

Este Ejemplo ilustra una copoliámi-
tica obtenida polimerizando 25% en moles de 3,4'-dia-
minodifenil-éter, 25% en moles de para-fenilendiamina
y 50% en moles de dicloruro de tereftaloilo.

5,226 g (0,0261 moles) de 3,4'-diaminodife-
nil-éter y 2,823 g (0,0261 moles) de para-fenilendiami-
na, se disolvieron en 150 g de N,N-dimetilacetamida,
y la solución se enfrió a -10°C . Con fuerte agitación
se añadieron rápidamente 10,602 g (0,0522 moles) de
dicloruro de tereftaloilo. La viscosidad de la solu-
ción mixta aumentó gradualmente mientras la solución
generaba calor.

La reacción de polimerización se continuó 2
horas y se paró la agitación. La solución resultante
se mezcló con una gran cantidad de agua. El polímero
que precipitó se separó, se lavó con agua y se seco.
El polímero resultante tenía una viscosidad intrínse-
ca de 2,5.

El polímero pulverulento se mezcló con tetra-
metilurea en la que se había disuelto 3,0% de cloruro
de calcio. La mezcla se agitó para formar una solución
uniforme que tenía una concentración de polímero de
8,0% en peso.

La solución resultante se filtró, desaireó y se hiló en húmedo, a una velocidad lineal de extrusión de 5,0 metros/minuto, en un baño de coagulación acuoso que contenía 42% en peso de cloruro de magnesio, mantenido a 90°C, a través de una hilera que tenía 5 orificios de 0,2 mm de diámetro cada uno. Los filamentos recién hilados fueron enrollados a la velocidad de 5,2 metros/minuto, se lavaron bien con agua, y se secaron. Después, los filamentos secos fueron estirados hasta 13,5 veces la longitud original en atmósfera de nitrógeno mantenida a 475°C. Los filamentos estirados resultantes tenían una magnitud denier del monofilamento de 1,77 denier, una resistencia a la tracción de 26,3 g/de, un alargamiento de 4,8% y un módulo de Young de 655 g/de.

Ejemplo 27

Este Ejemplo ilustra una copoliámida aromática obtenida por polimerización de 25% en moles de 3,4'-diaminodifenil-éter, 25% en moles de para-fenilendiamina y 50% en moles de dicloruro de tereftaloilo, a partir de la cual se prepararon filamentos a diversas proporciones de estirado.

Una solución de polímero obtenida de la mis

5 ma forma que en el Ejemplo 4 (concentración del polí-
mero 6,9% en peso; viscosidad intrínseca del políme-
ro 2,9) se hiló a una velocidad lineal de extrusión
de 4 metros/minuto, en un baño de coagulación acuoso
que contenía 20% en peso de N-metil-pirrolidona-2 y
se mantuvo a 55°C, a través de una hilera que tenía
5 orificios de 0,3 mm de diámetro cada uno, por me-
10 dio de un espacio de aire de 1 cm, conforme a un mé-
todo de hilado en húmedo-chorro seco. Los filamentos
recién hilados fueron enrollados a una velocidad de
4 metros por minuto, se lavaron con agua y se seca-
ron formando filamentos sin estirar.

15 Los filamentos sin estirar fueron alimenta-
dos a la velocidad de 3 metros/minuto a una estufa
eléctrica cilíndrica de 5 cm de longitud, a través
de la cual se hizo fluir una corriente de nitrógeno
a un caudal de 3 litros por minuto, y cuya parte cen-
tral se mantuvo a una temperatura de 495°C, y se esti-
ró en proporciones de estirado variables mostradas en
20 la Tabla 8, cambiando la velocidad de recogida. Los
filamentos estirados resultantes tenían las propieda-
des indicadas en la Tabla 8. Estas condiciones de es-
tirado estaban comprendidas dentro del intervalo de
la presente invención, pero cuando la proporción de
25 estirado fue aproximadamente 1:4, las propiedades de

5 los filamentos resultantes se deterioraron algo. Cuando la proporción de estirado alcanzó aproximadamente 1:22, el estirado llegó a ser casi excesivo, y resultaron deteriorados la resistencia a la tracción y el módulo de Young de los filamentos resultantes.

Tabla 8

10

Proporción de estirado (veces)	4	6	8	10	16	22
15 Denier del monofilamento (de)	2,9	1,9	1,3	1,1	0,60	0,56
Resistencia a la tracción (g/d)	11,6	16,2	17,8	25,0	26,7	13,0
20 Alargamiento (%)	3,1	3,8	4,1	4,2	5,0	3,1
Módulo de Young (g/de)	431	488	678	680	629	480

25

Ejemplo 28

Este Ejemplo ilustra una copoliámida aromá
tica obtenida polimerizando 25% en moles de diclorhi
drato de 3,4'-diaminodifenil-éter, 25% en moles de di
clorhidrato de para-fenilendiamina y 50% en moles de
dicloruro de tereftaloilo.

6,83 g (0,025 moles) de diclorhidrato de
3,4'-diaminodifenil-éter y 4,53 g (0,025 moles) de di
clorhidrato de para-fenilendiamina, se disolvieron en
una mezcla de 50 g de N-metil-pirrolidona-2, y 50 g
de hexametilfosforamida en una corriente de nitrógeno
seco. A temperatura ambiente la solución se agitó fuer
tamente y al mismo tiempo se añadieron rápidamente
10,15 g (0,05 moles) de un polvo de dicloruro de teref
taloilo. Después de un lapso de 10 minutos, la solución
se calentó a 50°C y se agitó continuamente durante unas
2 horas. Después, se añadieron 2,80 g de óxido de cal-
cio para neutralizar aproximadamente 1/3 de la cantidad
total del ácido clorhídrico obtenido como subproducto,
y la mezcla se agitó durante 3 horas más a 50°C.

La solución de polímero así obtenida tenía
una concentración de polímero de 11,5% en peso y una
concentración de cloruro de calcio de 4,5% en peso. El
polímero tenía una viscosidad intrínseca de 1,57.

La solución de polímero se hiló a una velocidad lineal de extrusión de 3,0 metros/minuto en un baño de coagulación acuoso de tipo vertical que contenía 50% en peso de cloruro de calcio, y se mantuvo a 40°C, a través de una hilera que poseía 5 orificios de 0,15 mm de diámetro cada uno. Los filamentos recién hilados fueron hechos pasar a través de un baño de coagulación a lo largo de una distancia de 70 cm, y se enrollaron a la velocidad de 3,1 metros/minuto. Los filamentos fueron hechos pasar después a lo largo de una distancia de 5 metros a través de cada uno de tres baños de agua mantenidos a una temperatura de 50°C, 70°C y 90°C respectivamente, para lavarlos a fondo. Después, los filamentos fueron secados poniéndolos en contacto con un rodillo caliente cuya superficie se mantuvo a 120°C y después se estiraron hasta 11,5 veces la longitud primitiva en una atmósfera de nitrógeno a 490°C. Los filamentos estirados resultantes tenían una magnitud denier del monofilamento de 1,37 denier, una resistencia a la tracción de 15,5 g/de, un alargamiento de 3,7% y un módulo de Young de 458 g/de.

La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Japón, el 27 de Diciembre de 1974, con el N° 149.027/74, el 20 de Mayo de 1975, con el N° 59.200/75, y el 20 de Mayo de 1975, bajo el N° 59.201/75,

se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

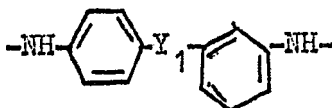
- REIVINDICACIONES -

=====

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10
15
1^a.- Un procedimiento de preparación de una copoliámida aromática de alto peso molecular, que forma fibras o películas, constituida esencialmente por (1-A) una unidad repetitiva de diamina de la siguiente fórmula:

20



(1-A)

25

en la que Y₁ es por lo menos un grupo seleccionado de la clase constituida por -O-, -S-, -SO₂-, -C(=O)-, -NH-,
O

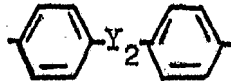
$$-\text{CH}_2- \text{ y } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}, \quad (1-B) \text{ una unidad repetitiva de diamina de la fórmula siguiente}$$

5



en la que Ar_1 representa un grupo fenileno, un grupo naftileno, un grupo bifenileno o un grupo de fórmula

10



15

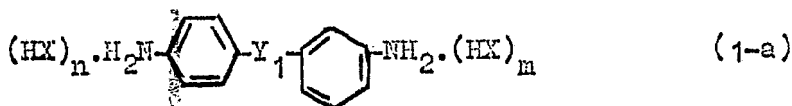
en la que Y_2 tiene la misma definición que Y_1 y es idéntico o diferente de Y_1 , teniendo la totalidad de dichos grupos sus cadenas de unión que se extienden en una dirección coaxial o paralela, y (2) una unidad repetitiva del tipo de ácido dicarboxílico de la siguiente fórmula:

20

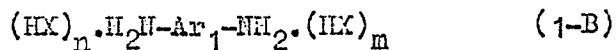


25

en la que Ar_2 tiene la misma definición que Ar_1 , y es idéntico o diferente de Ar_1 , siendo el número total de moles de las unidades repetitivas de diamina de fórmulas (1-A) y (1-B) sustancialmente igual al número de moles de la unidad repetitiva del tipo de ácido dicarboxílico, de fórmula (2), y la proporción de las unidades repetitivas de diamina (1-A) de 7,5 a 40% en moles del total de las unidades repetitivas, que comprende hacer reaccionar (1-a) al menos una diamina de la siguiente fórmula



en la que Y_1 es el mismo definido anteriormente, n y m, idénticos o diferentes, son 0 ó 1, y X es un átomo de halógeno, y (1-b) al menos una diamina aromática de la siguiente fórmula



en la que Ar_1 es el mismo anteriormente definido, con (2) al menos un haluro de ácido dicarboxílico aromático

co de la siguiente fórmula:



5 en la que Ar₂ es el mismo anteriormente definido, de tal manera que el número total de moles de las diaminas aromáticas (1-a) y (1-b) sea sustancialmente igual al número de moles del haluro de ácido dicarboxílico aromático (2'), y la diamina aromática (1-a) se usa
10 en una cantidad de 7,5 a 40% en moles, basado en la cantidad total de las diaminas (1-a) y (1-b) y el haluro de ácido dicarboxílico (2').

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la proporción de la unidad repetitiva de diamina de fórmula (1-A) es de 10 a 30% en moles.

20 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que la copoliámida aromática tiene una viscosidad intrínseca, determinada a 30°C para una solución de 0,5 g de polímero disuelto en 100 ml de ácido sulfúrico del 98%, de 1 a 7.

4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que la copoliámida aromática tiene una viscosidad intrínseca de 1,5 a 5.

25 5ª.- Un procedimiento según una cualquiera

de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que Y_1 en la fórmula (1-A) es por lo menos un grupo seleccionado de la clase constituida por $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ y $-C-$.
O

5 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que Y_1 en la fórmula (1-A) es $-O-$.

10 7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que $-Ar_1-$ y $-Ar_2$ en las fórmulas (1-B) y (2), representan cada uno un grupo fenileno, naftileno o bifenileno, que tienen sus cadenas de unión extendiéndose en una dirección coaxial o paralela.

15 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que $-Ar_1-$ y $-Ar_2-$ en las fórmulas (1-B) y (2) representan cada uno un grupo para-fenileno.

20 9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que Y_1 en la fórmula (1-A) es $-O-$, y $-Ar_1-$ y $-Ar_2$ en las fórmulas (1-B) y (2) representan cada uno un grupo para-fenileno.

25 10ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre $-20^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$, en

un disolvente orgánico capaz de disolver la copoliamida aromática de peso molecular alto que resulta, al menos parcialmente en presencia, si se desea, de un aceptor de ácido.

5 11ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de un haluro de un metal del Grupo 1 ó 2 de la tabla periódica de Mendelejeff o un haluro de hidrógeno.

10 12ª.- Un procedimiento de preparación de una copoliamida aromática de alto peso molecular.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de setenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUN 1976

P.A.

Alberto de Eizaguirre
Por Poder.

