



| | | | |
|-------|----|-----------------------|--------|
| 19 ES | 21 | NUMERO | 10 A 1 |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | |
| | | 447.708 | |
| | | 7-5-1.976 | |

PATENTE DE INVENCION

| 30 PRIORIDADES: | 32 FECHA | 33 PAIS |
|-----------------|------------|----------------|
| 31 NUMERO | | |
| 576.236 | 9-5-1.975 | Estados Unidos |
| 667.431 | 19-3-1.976 | Estados Unidos |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 34 FECHA DE PUBLICIDAD | 35 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C08G; D01F | |

37 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ARTICULOS CONFIGURADOS DE (CO)POLIAZOMETINAS.

38 SOLICITANTE (S)

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wilmington, DELAWARE, Estados Unidos

39 INVENTOR (ES)

Paul Winthrop Morgan, el cual ha cedido sus derechos a la entidad solicitante.

40 TITULAR (ES)

El mismo solicitante

41 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se conoce la anisotropía óptica en el campo de los dopes (o soluciones) de poliamidas sintéticas, v.g. los dopes de Kwolek, patente estadounidense 3.671.542. Se ha descrito el comportamiento cristalino líquido de las masas fundidas de poliolefina.

Las poliazometinas {o poli(bases de Schiff)} están extensamente descritas en la bibliografía {v.g. en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 10, 659-670 (1960), Interscience Publishers, New York, G.F. D'Alelio} y en patentes, v.g. en las patentes estadounidenses 3.526.611 y 3.418.281.

Las poliazometinas que pueden ser moldeadas a elevada temperatura y alta presión han sido descritas en la patente estadounidense 3.418.281 y en la patente británica 1.080.526. Se asegura que los polímeros presentan buena estabilidad térmica y tenacidad. Baker y colaboradores, T 918005, 1 de Enero de 1974, Official Gazette (Defensive Publication), describen filmes de poliazometinas que han sido coladas a partir de soluciones diluidas o que han sido prensadas a altas temperaturas y altas presiones. Sin embargo, ninguna de estas técnicas anteriores sugiere el hecho de que ciertas poliazometinas aromáticas pueden formar masas fundidas anisótropas que pueden ser hiladas por fusión directamente en forma de filamentos.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona nuevas poliazometinas y copoliazometinas aromáticas y cicloalifáticas, susceptibles de ser hiladas por fusión, con unas temperaturas de fusión polimérica inferiores a 375°C, unas viscosidades inherentes de

1 0,2 como mínimo y que presentan anisotropía óptica en estado
fundido. También se proporcionan nuevas fibras orientadas
útiles, hiladas a partir de estos polímeros sin necesidad de
estiraje posterior. Muchas de las fibras tal que hiladas pre-
5 sentan una mayor orientación y tenacidad y frecuentemente
mayor módulo cuando se calientan en un estado esencialmente
relajado o en estado tenso, a temperaturas superiores a
100°C e inferiores a su punto de fusión. También pueden pre-
pararse a partir de los polímeros otros artículos configura-
10 dos tales como filmes y barras.

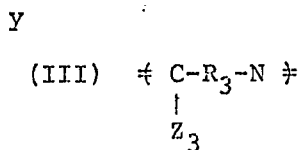
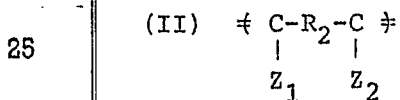
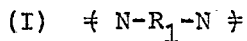
FIGURAS

15 La figura describe los trazos de densidad luminosa
obtenidos en la forma aquí descrita para dos poliazometinas
diferentes en estado sólido y fundido junto con el trazo de
fondo. Una de las curvas de trazos (B) es de un polímero de
la invención mientras que la otra curva de trazos (A) es de
un polímero que forma una masa fundida isotrópica.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Poliazometinas y copoliazometinas

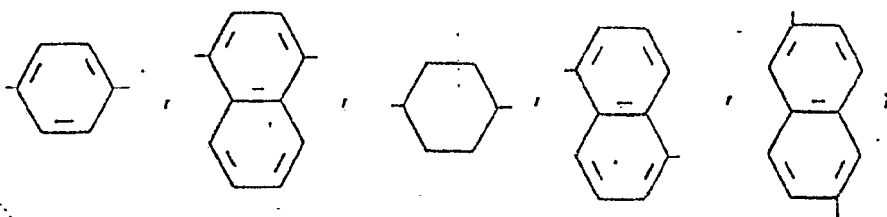
20 Las poliazometinas y copoliazometinas de la invención
están constituidas esencialmente por unidades estructurales
periódicas seleccionadas entre el grupo formado por:



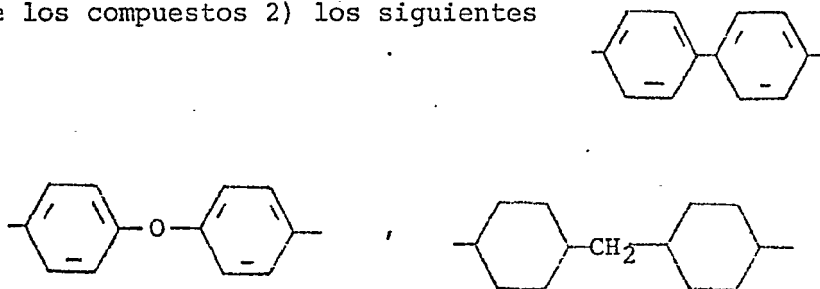
30 donde las unidades I y II, si están presentes, se encuentran
en cantidades esencialmente equimoleculares; Z₁, Z₂ y Z₃, que

1 pueden ser iguales o diferentes, están seleccionadas entre
 el grupo formado por un átomo de hidrógeno o un radical meti-
 lo o etilo; y R_1 , R_2 y R_3 son radicales seleccionados entre
 5 el grupo formado por: 1) sistemas carbocíclicos de 6 miembros
 individuales y fusionados, donde uno de los carbonos de un anillo aro-
 mático, si está presente, puede estar sustituido por nitró-
 geno y donde los enlaces que prolongan la cadena del sistema
 10 cíclico, si están unidos a un anillo individual, están situados
 en las posiciones 1,4 uno con respecto a otro y si se encuen-
 tran en anillos diferentes, están en posiciones paralelas y
 dirigidas en direcciones opuestas y 2) un anillo múltiple,
 preferiblemente un anillo carbocíclico, donde los anillos in-
 15 dividuales están unidos por un enlace químico o una unidad de
 puente que no pasa de 14 átomos de longitud y preferiblemente
 no pasa de 4, donde los enlaces que prolongan la cadena de
 cada anillo se encuentran en las posiciones 1,4 y R_1 puede
 ser un enlace químico.

Son ilustrativos de los compuestos 1) los siguientes

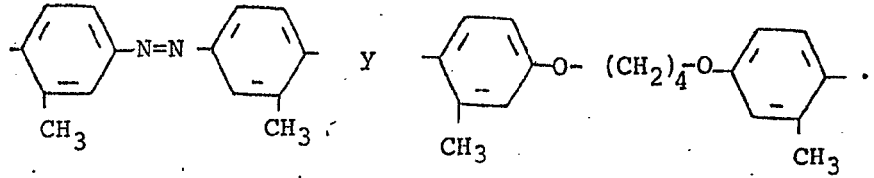


25 y de los compuestos 2) los siguientes



30

1



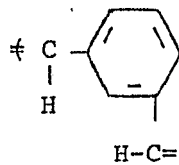
5

Los sistemas cíclicos anteriores también incluyen uno o más sustituyentes tales como alquilo inferior (1-4 átomos de carbono) y cloro en el anillo.

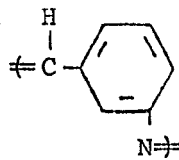
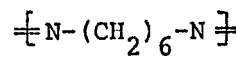
10

También están incluidas en la invención las copoliazometinas donde hasta el 40 % en moles y preferiblemente hasta el 25 % en moles de las unidades, calculado sobre el total de unidades I, II y III, está constituido por unidades formadoras de azometina que no responden a la descripción anterior y que no interfieren con la capacidad de los polímeros de formar una masa fundida anisótropa. Una lista no limitativa de estas unidades es la siguiente:

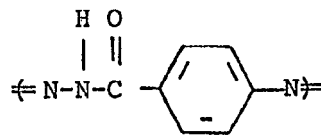
15



20



25

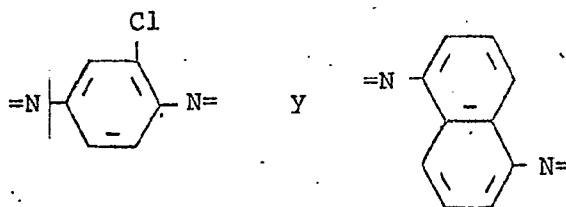


30

Las (co)poliazometinas antes mencionadas pueden estar constituidas por unidades I y II en cantidades esencialmente equimoleculares, pueden estar constituidas por unidades III

1 o pueden estar constituidas por una combinación de unidades I, II y III y, naturalmente, puede haber presente en el polímero más de una clase de unidades (I, II o III), v.g. unidades

5



10

15

20

25

30

Las (co)poliazómetinas preferidas de esta invención están constituidas esencialmente por unidades I y II. En estos polímeros, se prefiere que R_1 esté seleccionado entre el grupo formado por cloro-, bromo-, metoxi-, flúor-, metil-, hidróxi- y nitro-1,4-fenileno; 4,4'-bifenileno; 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, 1,4-fenileno; 4,4'-metilendifenileno; 4,4'-dimetilendifenileno; 4,4'-trimetilendifenileno; 4,4'-tetrametilendifenileno; 2,6-naftileno; 1,5-naftileno; 2,6-dicloro-1,4-fenileno; trans-1,4-ciclohexileno; trans-2-metil-1,4-ciclohexileno; trans-4,4'-metilendiciclohexileno; 3,3'-dimetil-4,4'-tetrametilendioxidifenileno; 4,4'-azoxidifenileno; 3,3'-dimetil-4,4'-azodifenileno; y un enlace; y R_2 está seleccionado entre el grupo formado por 1,4-fenileno; cloro-1,4-fenileno; metil-1,4-fenileno; 4,4'-bifenileno; 4,4'-oxidifenileno; 4,4'-etilendifenileno; 4,4'-metilendifenileno; 4,4'-etilendioxidifenileno; 2,5-piridindiilo; 1,5-naftileno; 2,6-naftileno; 1,4-naftileno; 2,5-dicloro-1,4-fenileno; 2,5-dibromo-1,4-fenileno; 2,5-dimetoxi-1,4-fenileno; 2-bromo-1,4-fenileno; 2-metoxi-1,4-fenileno y 2-hidroxi-1,4-fenileno. Todavía mejor, por lo menos un 25 % del número total de los sistemas cíclicos en unidades tales como I y II están sustituidos en el anillo con un miembro del grupo formado por radicales cloro y metilo debido

1 a que se consigue una buena procesabilidad y/o una buena estabilidad unida con una buena procesabilidad.

5 Cuando hay exclusivamente unidades III o junto con unidades I y II, se prefiere que R₃ esté seleccionado entre el grupo formado por 1,4-fenileno; metil-1,4-fenileno; 4,4'-oxidifenileno; 2,6-naftileno; 1,5-naftileno y cloro-1,4-fenileno.

10 Cuando el polímero está constituido esencialmente por unidades III, o una combinación de unidades I, II y III, se prefiere que por lo menos el 25 % de los sistemas cíclicos en el número total de estas unidades estén sustituidos en el anillo con un miembro del grupo formado por radicales cloro y metilo.

15 Los polímeros preferidos son los preparados a partir de (1) metil-1,4-fenilendiamina y tereftalaldehído debido a la buena procesabilidad y porque las fibras obtenidas presentan una tenacidad especialmente alta; (2) metil-1,4-fenilendiamina, 1,4-fenilendiamina y tereftalaldehído y (3) bi(4-aminofenil)etano y clorotereftalaldehído porque se obtienen fibras muy cristalinas con buena estabilidad hidrolítica.

20 Las (co)poliazometinas de la invención deben formar masas fundidas anisótropas y fundir a temperaturas inferiores a 375°C, preferiblemente inferiores a 350°C, para ser transformables en fibras y en otros artículos configurados. Según
25 la estructura, se produce una rápida descomposición de las (co)poliazometinas a temperaturas más altas. Se cree que las masas fundidas están constituidas por dominios de cadenas poliméricas alineadas paralelamente que en el proceso de hilatura producen fibras orientadas directamente tal como resultan del proceso. (fibras orientadas tal que hiladas).
30

1 Las (co)poliazometinas de la invención son hilables
por fusión. Por el término "hilables por fusión" se entiende
un polímero que puede ser hilado por fusión y es capaz de per-
5 manecer en estado fundido durante el tiempo requerido para
hilar los filamentos. Otras (co)poliazometinas son infusibles.
Todavía otras se ablandan o fluyen momentáneamente a tempera-
tura elevada y después endurecen formando un material infusi-
ble. Se cree que esto es debido a una rápida polimerización
posterior. Los polímeros hilables por fusión de esta inven-
10 ción pueden permanecer fundidos durante 5 minutos como mínimo.

Las (co)poliazometinas de esta invención se preparan
por reacción de una diamina de fórmula $H_2N-R_1-NH_2$ con un di-
aldehído o una dicetona de fórmula $O=C-R_2-C=O$ y/o un amino-
15
$$\begin{array}{c} | \quad | \\ Z_1 \quad Z_2 \end{array}$$

aldehído o una aminocetona de fórmula $H_2N-R_3-C=O$ o derivados
$$\begin{array}{c} | \\ Z_3 \end{array}$$

funcionalmente equivalentes de cualquiera de estas sustancias
reaccionantes, donde R_1 , R_2 y R_3 son radicales seleccionados
20 entre el grupo formado por: 1) sistemas carbocíclicos de 6
miembros, individuales y fusionados, donde uno de los carbonos
de un anillo aromático, si está presente, puede estar susti-
tuido por nitrógeno y donde los enlaces que prolongan la ca-
dena del sistema cíclico, si están unidos a un anillo indivi-
25 dual, se encuentran en las posiciones 1,4 uno con respecto a
otro y si están unidos a anillos diferentes, se encuentran en
posiciones paralelas y dirigidas en direcciones opuestas y
2) sistemas cíclicos múltiples, preferiblemente carbocíclicos,
donde los anillos individuales están unidos por un enlace
30 químico o una unidad de puente que no pasa de 14 átomos de

1 longitud y preferiblemente no pasa de 4 átomos, donde los en-
laces que prolongan la cadena de cada anillo se encuentran
en las posiciones 1,4 y R_1 puede ser un enlace químico y Z_1 ,
5 Z_2 y Z_3 están seleccionados entre el grupo formado por un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo.

Las diaminas útiles para preparar los polímeros de la invención corresponden a la fórmula $H_2N-R_1-NH_2$ donde R_1 es el definido anteriormente. Están incluidas la 1,4-fenilendiamina, cloro-1,4-fenilendiamina, bromo-1,4-fenilendiamina, flúor-1,4-fenilendiamina, metil-1,4-fenilendiamina, metoxi-1,4-10 fenilendiamina, nitro-1,4-fenilendiamina, 2,6-dicloro-1,4-fenilendiamina, 4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenilo, bi(4-aminofenil)etano, 1,3-bi(4-aminofenil)propano, 1,4-bi(4-aminofenil)butano, 2,6-naftalendiamina, trans-1,4-ci-15 clohexanodiamina, 2-metil-trans-1,4-ciclohexanodiamina, bi(trans-4-aminociclohexil)metano, hidrazina y similares. Las diaminas pueden ser empleadas en forma de sal (v.g. como sal dihidrocloruro), empleando un agente neutralizante en la reacción, v.g. carbonato de litio.

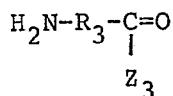
20 Los dialdehidos y dicetonas útiles para la preparación de los polímeros de la invención corresponden a la fórmula

$$\begin{array}{c} O=C-R_2-C=O \\ | \quad | \\ Z_1 \quad Z_2 \end{array}$$

Entre estos se encuentran el 1,4-diacetilbenceno, 4,4'-diacetilbifenilo, tereftalaldehido, clorotereftalaldehido, metiltereftalaldehido, 2,5-diformilpiridina, 4,4'-diformilbifenilo, 2,6-diformilnaftaleno, 1,5-diformilnaftaleno, 1,4-diformilnaftaleno, bi(4-formilfenil)metano, bi(4-formilfenil)etano, éter bi(4-formilfenílico), 1,2-bi(4-formilfenoxi)etano, 2,5-diclorotereftalaldehido, 2,5-dibromotereftalaldehido, 2,5-dimetoxi-25 30

1 tereftalaldehido, 2-bromotereftalaldehido, 2-metoxitereftal-
aldehido, 2-hidroxitereftalaldehido y similares.

5 Los aminoaldehidos y amicetonas útiles en la prepa-
ración de los polímeros de esta invención corresponden a la
fórmula



10 donde Z_3 y R_3 son los definidos anteriormente. Entre estos se
encuentran el 4-amino-3-clorobenzaldehido, 4-amino-3-fluorben-
zaldehido, 4-amino-3-metilbenzaldehido, 4-amino-3-cloroaceto-
fenona, 4-amino-3-fluoracetofenona y 4-amino-3-metilacetofe-
nona y similares.

15 Se sobreentiende que no todas las combinaciones de
sustancias reaccionantes producen los fundidos anisótropos.
Deben evitarse las combinaciones de sustancias reaccionantes
que producen polímeros con puntos de fusión superiores a
375°C; ya que estos productos de alto punto de fusión son di-
fíciles de trabajar (v.g. hilar en fibras útiles).

20 Los polímeros procedentes de algunas combinaciones
de sustancias reaccionantes se ablandan momentáneamente y des-
pués polimerizan de nuevo formando un sólido no fusible, sin
que se observe anisotropía. Estos polímeros se encuentran fue-
ra de los límites de esta invención. Su utilidad es limitada ya
que no pueden ser hilados por fusión. Sin embargo, si en el
25 curso de la preparación de estos polímeros se emplea un agen-
te de terminación de la cadena, el producto obtenido es un po-
límero coronado que presenta anisotropía en el fundido. Esta
invención abarca solamente las (co)poliazometinas formadoras
de fundido anisótropo independientemente de si los polímeros
30 son o no coronados por adición de un agente de terminación du-

1 rante la polimerización.

5 Los (co)polímeros de la invención tienen un peso molecular suficiente para que presenten propiedades de formación de fibras. Algunos de los (co)polímeros pueden ser insolubles en el disolvente utilizado para medir la viscosidad inherente. Se obtienen buenas fibras y filmes de estos (co)polímeros así como de los que tienen una viscosidad inherente de 0,2 como mínimo y preferiblemente de 1,0 como mínimo, todas ellas medidas como se describe más adelante.

10 El punto de fusión del polímero depende hasta cierto punto de la viscosidad inherente, es decir, un polímero con baja viscosidad inherente generalmente funde a una temperatura más baja que el mismo polímero con una viscosidad inherente mayor.

15 Condiciones de polimerización

20 Las poliazometinas y copoliazometinas pueden ser preparadas a partir de monómeros apropiados por técnicas de polimerización térmica, preferiblemente en condiciones anhidras en atmósfera inerte. Por ejemplo, se combinan en una vasija de reacción unas cantidades equimoleculares de la diamina y del dialdehído reaccionantes (o de un derivado de los mismos, tal como un diacetal). El contenido de la vasija se agita y calienta mientras se mantiene bajo nitrógeno. A medida que polimerizan las sustancias reaccionantes, se separa el subproducto (v.g. agua o alcohol). Cuando la polimerización ha transcurrido hasta el punto deseado, el polímero puede ser retirado y purificado. Opcionalmente, si está fundido, el polímero puede ser transferido directamente a un aparato apropiado para la preparación de artículos configurados, v.g. una unidad para la hilatura de fibras.

25

30

1 Las sustancias reaccionantes pueden disolverse en un
disolvente (v.g. benceno) que forme un azeótropo con el sub-
producto y que favorezca la separación de dicho subproducto.
Después de haber completado la polimerización, el producto
5 precipitado se separa por filtración; para aislar un produc-
to soluble, puede evaporarse el disolvente residual.

Los (co)polímeros también pueden ser preparados por
técnicas de polimerización en solución a baja temperatura,
empleando disolventes polares. En un método conveniente la(s)
10 diamina(s) se disuelve en un disolvente amídico polar selec-
cionado entre el grupo formado, por ejemplo, por N,N-dimetil-
acetamida (DMAc), N-metilpirrolidona-2 (NMP), hexametilfosfo-
ramida (HMPA) o mezclas de las mismas, conteniendo cada una
de ellas cloruro de litio. Se agrega el o los dialdehídos y
15 la mezcla de reacción se agita. Se deja que la reacción trans-
curra durante varias horas a varios días. Después la mezcla
de reacción se combina con un no disolvente (v.g. agua), se
recoge, se lava bien (v.g. con agua, éter o metanol) y se se-
ca antes de la transformación posterior.

20 Para favorecer la transformación posterior, es ventajo-
so emplear en estas polimerizaciones un agente terminador de
cadenas o coronador. Los agentes útiles son anilina, 4-carbo-
xibenzaldehído, 4-aminoacetanilida, ácido 4-amino-3-metilben-
zoico, benzaldehído y cloruro de benzoílo. Aunque el cloruro
25 de benzoílo ha sido empleado con éxito, generalmente deben
evitarse los agentes que producen ácidos minerales (que pue-
den degradar al polímero). Estos agentes terminadores favore-
cen el control o reducen al mínimo los aumentos de peso mole-
cular en los polímeros durante la hilatura por fusión. Por
30 ejemplo, si se desarrolla un peso molecular demasiado alto

1 debido a una nueva polimerización durante la hilatura, la
operación de hilatura puede dar lugar a fibras de baja cali-
dad o puede ser interrumpida. Como es conveniente cierto
5 aumento de la longitud de la cadena durante el tratamiento
térmico en forma de fibra, debe evitarse una terminación de
las cadenas que inhiba completamente la polimerización pos-
terior.

Si se desea, la terminación o coronación puede conse-
guirse sin introducir un agente extraño. Por ejemplo, puede
10 emplearse un exceso de un reactivo (por encima de la cantidad
estequiométrica) y, con tal de que se utilice un sistema ce-
rrado u otro mecanismo para evitar la pérdida rápida del ex-
ceso de reactivo, actuará como coronador. Esta técnica es co-
nocida para otros polímeros como se describe en la obra
15 "Fibres from Synthetic Polymers" - R. Hill, Elsevier Publis-
hing Co., Amsterdam, 1953 (págs. 106, 107). Un antioxidante
térmicamente estable agregado a la mezcla de reacción puede
favorecer la transformación posterior.

Fundidos anisótropos

20 La anisotropía de estas poliazometinas y copoliazometi-
nas en estado fundido facilita la consecución de una gran
orientación, resistencia y módulo inicial de las fibras pre-
paradas a partir de los fundidos y también contribuye a la
capacidad de algunas de estas fibras de aumentar su tenacidad
25 por tratamiento térmico en estado esencialmente relajado o
tenso.

La anisotropía óptica de los fundidos de (co)poliazome-
tina puede ser determinada por procedimientos conocidos con
ligeras modificaciones. Es sabido que los materiales translú-
cidos ópticamente anisótropos hacen que la luz sea transmiti-
30

1 da en sistemas ópticos provistos de polarizadores cruzados
[véase, por ejemplo, S.A. Jabarin & R.S. Stein, J.Phys., Chem.,
5 77, 399 (1973)], mientras que la transmisión de la luz es
teóricamente cero para los materiales isótropos. Estos fundi-
dos anisótropos se comportan de la primera forma. El ensayo
termoóptico (TOT) descrito más adelante utilizó esta caracte-
rística para identificar estos fundidos. El aparato es simi-
lar al descrito por I. Kirshenbaum, R.B. Isaacson y W.C.
Feist, Polymer Letters, 2, 897-901 (1964).

10 Preparación de artículos configurados

Las (co)poliazometinas de esta invención se forman en
artículos configurados útiles como fibras, filmes, barras u
otros objetos moldeados, etc, por ejemplo por prensado o hi-
latura, colada o extrusión de los fundidos anisótropos de las
15 mismas. El técnico experimentado puede determinar fácilmente
la temperatura óptima de transformación dentro de la gama de
fusión anisótropa para cada especie para obtener las propie-
dades deseadas en un artículo configurado. Debe tenerse cuida-
do de evitar la descomposición térmica o la formación de un
20 fundido isótropo (es decir, por calentamiento a temperaturas
excesivamente altas).

Las fibras resistentes y muy orientadas de esta inven-
ción se preparan a partir de las (co)poliazometinas antes men-
cionadas. Para la preparación de fibras se transforma la masa
25 polimérica fundida, obtenida directamente de la polimeriza-
ción por fusión de los ingredientes formadores del (co)polí-
mero o mediante la fusión de un lingote o bloque de (co)polí-
mero, v.g. a través de una unidad de hilatura por fusión y
se extruye a través de una hilera en una atmósfera enfriadora
30 (v.g. aire mantenido a la temperatura ambiente) y se arrolla.

1 En el sentido utilizado aquí, el término "fibra tal que hilada" se refiere a una fibra que no ha sido tensada, estirada o templada después de la extrusión y del arrollamiento normal. De hecho, las fibras "tal que hiladas" de los fundidos anisótropos no pueden ser estiradas en el sentido habitual, es decir, al 100% o más.

5 Pueden prepararse convenientemente fibras a partir de hileras de un solo orificio o de orificios múltiples. En la célula de hilatura por fusión, las temperaturas que hay que mantener en la zona de fusión y en la hilera varían naturalmente con el polímero que está siendo hilado. Es preferible aplicar calor en la hilera y en la zona corta de fusión, situada sobre la hilera. Esto mantiene bajo el valor de la viscosidad inherente y facilita la hilatura. En la unidad de la hilera pueden emplearse rejillas y discos filtrantes. Puede utilizarse aire o nitrógeno como medio enfriador de las fibras que abandonan la hilera. Las fibras tal que hiladas pueden ser arrolladas a velocidades variables (VA), por ejemplo desde menos de 90 m/minuto a 1200 m/minuto o más. El factor de estiramiento de la hilera varía con el tamaño del orificio de la hilera, la velocidad de extrusión y la velocidad de arrollamiento y generalmente es superior a 5. Si se desea, puede aplicarse un acabado a las fibras tal que hiladas.

15
20
25 Pueden prepararse filmes por técnicas convencionales de prensado con fusión y pueden prepararse objetos moldeados o extruídos, como barras, por medios convencionales.

Fibras, filmes, barras: Propiedades, tratamiento térmico y utilidad

30 Las fibras tal que hiladas de esta invención están muy orientadas, como demuestran, por ejemplo, los bajos valores

1 de sus ángulos de orientación de rayos X que son inferiores
a 45° aproximadamente. Además, presentan niveles interesan-
tes de resistencia a la tracción y otras propiedades. Por
ejemplo, muchas fibras tal que hiladas se caracterizan por
5 una tenacidad de alrededor de 4 gpd como mínimo y un módulo
inicial superior a 400 gpd (y frecuentemente superior a
500 gpd).

Las fibras de la invención son útiles en plásticos re-
forzados con fibras y otras aplicaciones industriales.

10 En algunas de estas aplicaciones, las fibras se exponen
a medios básicos o a temperaturas elevadas. Por ejemplo, las
resinas reforzadas son algunas veces curadas con catalizado-
res básicos, los materiales de formulación del caucho general-
mente contienen aminas orgánicas y con frecuencia la vulcani-
15 zación implica una exposición a temperaturas elevadas duran-
te periodos de tiempo importantes. Las fibras de la invención
son generalmente resistentes a estas condiciones adversas.
Se ha encontrado una buena retención de la resistencia en las
fibras después de ser expuestas a la acción de la morfolina,
20 del hidróxido sódico, del caucho o del envejecimiento térmico.

Las fibras tal que hiladas de esta invención pueden ser
sometidas a procesos de tratamiento térmico para formar las
fibras térmicamente tratadas de esta invención caracteriza-
das, por ejemplo, por niveles muy altos de propiedades de
25 tracción, que las hacen útiles para el reforzamiento de neu-
máticos. Sorprendentemente, el tratamiento térmico de las fi-
bras en un estado esencialmente relajado, v.g. en madejas o
en bobinas blandas (Fiber-Frax[®]) o en estado tenso, v.g.
sobre una bobina dura, a temperaturas superiores a 100°C e
30 inferiores a la temperatura de fusión de la fibra (pero pre-

1 feriblemente dentro de 20°C por debajo de la temperatura de
fusión), habitualmente da lugar a un aumento de la viscosi-
dad inherente que indica un mayor peso molecular. Las fibras
que aumentan su viscosidad inherente por tratamiento térmico
5 presentan una mayor tenacidad. Por lo tanto, la temperatura
y la duración del tratamiento térmico se selecciona de forma
que se consiga un aumento de la viscosidad inherente. Las
temperaturas de calefacción deben mantenerse preferiblemente
por debajo de la temperatura a la cual se produce una fusión
10 sustancial entre filamentos. Para fines prácticos, el calenta-
miento debe llevarse a cabo durante un periodo lo más corto
posible, compatible con la obtención de la mayor tenacidad.
Según el polímero, se han utilizados periodos de calefacción
desde solamente 5 segundos hasta generalmente media hora como
15 mínimo o 24 horas o más. Normalmente, se consiguen pocas me-
joras calentando durante más de 8 horas. El tratamiento tér-
mico debe ser efectuado en un ambiente inerte que no afecte
adversamente a la fibra. El nitrógeno es bastante adecuado
para este fin. Se prefieren las fibras con una tenacidad de
20 10 gpd como mínimo y el tratamiento térmico de muchas fibras
tal que hiladas de esta invención proporciona este nivel de
tenacidad. También se observa en las fibras tratadas térmica-
mente un aumento de la orientación medida por el ángulo de
orientación de rayos X. Las fibras tratadas térmicamente pre-
25 feridas en esta invención presentan un módulo de 150 gpd co-
mo mínimo, un alargamiento superior al 2 %, un ángulo de
orientación inferior a 45° y no funden por debajo de 175°C y
preferiblemente no funden por debajo de 250°C.

MEDIDAS Y ENSAYOS

30 Angulo de orientación de rayos X: Los valores del ángulo

1 de orientación de rayos X (A.O.) aquí registrados se obtienen por los procedimientos descritos en la patente estadounidense 3.671.542 de Kwolek, empleando el Método 2 de dicha patente.

5 Viscosidad inherente: La viscosidad inherente (η_{inh}) se define por la siguiente ecuación:

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

10 donde η_{rel} representa la viscosidad relativa y C representa una concentración de 0,5 g del polímero en 100 ml de disolvente. La viscosidad relativa (η_{rel}) se determina dividiendo el tiempo de flujo en un viscosímetro capilar de la solución diluída del polímero por el tiempo de flujo del disolvente puro. Las soluciones diluídas aquí utilizadas para determinar la η_{rel} son de la concentración expresada por C anteriormente, salvo indicación en contrario; los tiempos de flujo se de-
15 terminan a 30°C; el disolvente es ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 al 98 %); pueden utilizarse otros disolventes (v.g. ácido metanosulfónico) si se produce degradación en el ácido sulfúrico.

20 En un frasco cerrado se combinan la muestra de polímero (o fibra), ácido sulfúrico al 98 % y un volumen igual de cubos de Teflon[®] de 3 mm y se colocan en una máquina sacudidora durante el tiempo mínimo para formar una disolución, habitualmente 10 a 25 minutos. Se llena un viscosímetro
25 Cannon-Fenske por la técnica de inversión y se coloca en un baño a temperatura constante constituido por una solución acuosa saturada de dicromato potásico. Se miden inmediatamente tres tiempos de flujo consecutivos. La operación de sacudida se realiza en la oscuridad y todas las etapas de transferencia se realizan rápidamente en luz tenue. Si el tiempo de
30 flujo de la solución disminuye en las medidas sucesivas, se

1 utiliza el tiempo más largo para el cálculo de n_{inh} .

5 Propiedades de tracción de la fibra: Las propiedades de los filamentos y de los hilos se miden por el procedimiento descrito en la patente estadounidense 3.827.998 de Morgan. Se promedian por lo menos tres rupturas.

10 Debe observarse que se obtienen valores distintos de los filamentos individuales (propiedades del filamento) y de los cabos multifilamentosos (propiedades del hilo) de una misma muestra. Salvo indicación en contrario, todas las propiedades dadas aquí son las de los filamentos.

Anisotropía óptica: La anisotropía óptica puede ser medida por el método TOT aquí descrito.

Aparato y método TOT y temperatura de fluidez

15 El ensayo termo-óptico (TOT) requiere un microscopio polarizante con una óptica exenta de tensiones y una extinción con los polarizadores cruzados (90°) suficientemente alta para ser capaz de dar la transmisión de fondo especificada más adelante. Se utilizó un microscopio Dialux-Pol de Leitz para la determinación aquí registrada. Estaba equipado de polarizadores Polaroid, oculares binoculares y una platina de calefacción. A la parte superior del cilindro del microscopio se fijó un fotodetector (un sensor fotométrico). El microscopio tenía un objetivo de larga distancia de 32 aumentos y una placa Roja I (rojo de primer orden) (utilizada solamente para realizar observaciones visuales con los polarizadores cruzados; insertada a un ángulo de 45° con cada polarizador).
20 La luz blanca procedente de una fuente luminosa incandescente se dirige a través del polarizador, a través de la muestra de la platina de calefacción y a través del analizador hasta
25 el fotodetector o los oculares. Una corredera permite trans-
30

1 ferir la imagen desde los oculares al fotodetector. La plati-
na de calefacción utilizada ha de ser capaz de ser calentada
a 500°C. Se utilizó una platina de calefacción a vacío
"Unitron" modelo MHS (Unitron Instrument Co., 66 Needham St.,
5 Newton Highlands, Massachusetts 02161). La señal del fotode-
tector es amplificada por un amplificador fotométrico y ali-
mentada al eje Y de un registro X-Y. La respuesta del sistema
a la intensidad luminosa debe ser lineal y la precisión de
medida debe estar dentro de ± 1 mm en el papel gráfico. La
10 platina de calefacción va provista de dos pares termoelectri-
cos unidos. Uno está conectado al eje X del registro X-Y pa-
ra registrar la temperatura de la platina y el otro a un con-
trolador de temperatura programado. El microscopio es enfo-
cado visualmente (con los polarizadores cruzados) sobre una
15 muestra de polímero preparada y montada como se describe más
adelante. Se retira de la trayectoria óptica la muestra pero
no los cubreobjetos. Se retira de la trayectoria óptica el
analizador Polaroid del microscopio, se desplaza la corredera
para transferir la imagen al fotodetector y el sistema se
20 ajusta de manera que un desplazamiento de toda la escala
(18 cm sobre el papel gráfico utilizado) sobre el eje Y del
registro X-Y corresponde al 36 % de la señal del fotómetro.
Esto se consigue (1) ajustando la intensidad de la fuente lu-
minosa de manera que el fotómetro lea un valor preselecciona-
do de forma que corresponda a una lectura del eje Y sobre el
25 registro de 5 cm; (2) aumentando la amplificación del fotóme-
tro en un factor de 10. Esto da lugar a una desviación de to-
da la escala del registro de 18 cm correspondiente a $(18/50) \times$
100 o 36 % de la señal del fotómetro. El valor de la transmi-
sión de fondo es registrado con los polarizadores cruzados
30

1 (90°) y con los cubreobjetos, pero no la muestra en la trayectoria óptica. La transmisión de fondo en el sistema utilizado debe ser independiente de la temperatura y debe ser inferior a alrededor de 0,5 cm sobre el papel gráfico.

5 Se preparan en la forma descrita a continuación unas muestras duplicadas para ensayo termo-óptico y la determinación de la temperatura de flujo, respectivamente. Se colocan algunas partículas de polímero puro entre los cubreobjetos y se observan visulamente en la platina de calefacción entre
10 polarizadores cruzados (90°) mientras la platina se calienta a una velocidad programada de alrededor de 50°C/minutó. Se observa la temperatura de la muestra (T) a la cual los bordes de las partículas se vuelven redondeados, lo que indica que se produce flujo. Se colocan unas muestras duplicadas, consti-
15 tuída cada una de ellas por partículas de polímero entre cubreobjetos, entre dos platinas de microscopio. Este sistema se coloca sobre una placa caliente que ha sido precalentada a (T + 10°C), medida con un par termoeléctrico insertado en una placa de acero que descansa sobre una porción de la placa
20 caliente. A medida que el sistema es calentado a temperaturas más altas, se aplica presión alternativamente sobre cada muestra con un mazo de madera hasta que las partículas coalescen y fluyen formando películas líquidas delgadas. Se retira rápidamente el sistema, se enfría y las películas sólidas (mantenidas entre los cubreobjetos) se separan del sistema. Como la
25 muestra de polímero puede polimerizar todavía más rápidamente durante este procedimiento, es importante que el tiempo y la temperatura de calefacción en la preparación de la muestra para este proceso se mantengan en un mínimo.

30 La muestra de filme de polímero debe tener preferiblemente-

1

te un espesor de 4 a 6 μm (micrometros). Pueden producirse fallos en los filmes que son demasiado gruesos o demasiado delgados y no presentar anisotropía en este ensayo. Sin embargo, si una muestra presenta anisotropía, no hay necesidad de repetir el ensayo sobre una muestra dentro del intervalo de 4 a 6 micrometros. El espesor de las muestra puede ser estimado interferométricamente. Esto puede hacerse directamente, con comodidad, infiltrando un aceite de índice de refracción conocido entre los cubreobjetos que rodean a la muestra y midiendo el espesor de la capa de aceite en la interfase con el aire en la región adyacente a la porción de muestra que ha de ser observada en el procedimiento TOT. Después de haber determinado el espesor, se saca fácilmente el aceite mediante una corta inmersión en el fluorcarburo Freon [®] TF que es agitado ultrasónicamente.

5

10

15

20

25

30

Uno de los filmes entre los portaobjetos se utiliza para el procedimiento TOT; el otro para la determinación de la temperatura de fluidez. La temperatura de fluidez es la temperatura a la cual los bordes del filme cambian de contorno cuando la muestra se calienta en el aparato TOT a una velocidad programada de alrededor de 50°C por minuto.

Debe entenderse que la temperatura de fluidez de estos (co)polímeros o fibras de los mismos puede variar de acuerdo con su historia. Por ejemplo, el calentamiento paso a paso normalmente eleva la temperatura de fluidez. Esto permite calentar a temperaturas superiores a la temperatura de fluidez inicial pero inferiores al nivel de temperatura de fluidez recién alcanzado. Las temperaturas de fluidez registradas son las determinadas por estos procedimientos.

La muestra para el procedimiento TOT se coloca sobre la

1 platina de calefacción y se sitúa de manera que esencialmente
toda la luz interceptada por el fotodetector atraviese la
muestra. Con la muestra entre los polarizadores cruzados
(90°) y bajo nitrógeno, se registran la intensidad luminosa
5 y la temperatura sobre el registro X-Y a medida que se aumenta la temperatura a una velocidad programada de unos 50°C/minuto desde 25° hasta 465°C. Se obtiene la temperatura de la muestra a partir de la temperatura registrada mediante el uso de una curva de calibrado adecuada.

10 Los (co)polímeros formadores de fundido se considera que forman fundidos anisótrpos de acuerdo con el ensayo termo-óptico (TOT) si, a medida que una muestra se calienta entre los polarizadores cruzados (90°) a temperaturas superiores a su temperatura de fluidez, la intensidad de la luz transmitida a través del fundido anisótropo resultante da un trazo
15 sobre el registro gráfico cuya altura es por lo menos dos veces la altura del trazo de transmisión de fondo y es por lo menos 0,5 cm mayor que el trazo de transmisión de fondo. A medida que se forma el fundido, el valor (altura) del trazo
20 de transmisión de la luz (1) es por lo menos doble del de la transmisión de fondo y es por lo menos 0,5 cm mayor que él o (2) aumenta hasta por lo menos estos valores. La curva B de la figura ilustra el tipo de trazos de intensidad habitualmente obtenido para los sistemas que forman fundidos anisó-
25 tropos.

La intensidad de la luz transmitida a través del analizador cuando los fundidos isótrpos (la muestra debe estar completamente fundida) están entre polarizadores cruzados
30 (90°) es esencialmente la de la transmisión de fondo (la obtenida cuando la muestra, pero no los cubreobjetos, está fuera

1 del campo de visión con los polarizadores cruzados 90°). A
medida que se forma el fundido, la intensidad de la transmi-
sión de la luz (1) es esencialmente igual a la transmisión
de fondo o (2) disminuye hasta estos valores desde un valor
5 más alto. La curva A de la figura ilustra un trazo de inien-
sidad de un polímero que forma un fundido isótropo.

Las poliazometinas y copoliazometinas de esta invención
presentan anisotropía óptica en todo el intervalo de tempera-
tura del estado fundido, es decir, desde la temperatura de
10 fluidez hasta la temperatura de descomposición del polímero
o la temperatura máxima de ensayo. Sin embargo, para algunas
poliazometinas y copoliazometinas, partes del fundido pueden
volverse isótropas cuando el fundido comienza a descomponerse
térmicamente. Para otras especies, el carácter del fundido
15 puede cambiar completamente desde anisótropo a isótropo al
aumentar la temperatura.

Temperatura del fundido polimérico (TFP). La tempera-
tura del fundido polimérico registrada en los ejemplos (salvo
20 indicación en contrario) se determina sobre la barra caliente,
método A, descrito en Preparative Methods of Polymer Chemis-
try - Sorenson & Campbell - , segunda edición, Interscience
Pub. (1968) (págs. 57-59). El polímero puede encontrarse en
forma de partículas, virutas, filmes o fibras para esta medida.

En los ejemplos se ilustran numerosos homopolímeros y
25 copolímeros de azometina dentro de los límites de esta inven-
ción. Estos son identificados por sus nombres estructuralmen-
te definitivos, v.g. la homopoliazometina preparada a partir
de 2-metil-1,4-fenilendiamina y tereftalaldehído es denomina-
da poli(nitrilo-2-metil-1,4-fenilen-nitrilometilidín-1,4-fe-
30 nilen-metilidina).

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación térmica de poli(nitrilo-2-metil-1,4-fenilen-nitriloetilidin-1,4-fenilenetilidina) que forma un fundido ópticamente anisótropo.

En un tubo polimérico de 12" (30,5 cm) se combinan 2,44 g (0,02 moles) de 2-metil-1,4-fenilendiamina y 3,24 g (0,02 moles) de 1,4-diacetilbenceno. Las sustancias reaccionantes se calientan a 156°C durante una hora y después a 205°C durante 2 horas, todo ello bajo una lenta corriente de nitrógeno. Se recoge el producto, se desmenuza, se lava separadamente con agua y con metanol en una mezcladora y se seca a vacío a 80°C para dar 4,32 g de polímero, $\eta_{inh} = 0,5$. El polímero presenta una TFP de 370°C.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de copoli(nitrilo-2-metil-1,4-fenilen-nitrilometilidin-1,4-fenilen-metilidina/nitrilo-1,4-fenilenoxi-1,4-fenilen-nitrilometilidin-1,4-fenilen-metilidina) (90/10, en moles) empleando 4-acetamidobenzaldehído como terminador de cadenas.

A una solución agitada de 4,4 g (0,036 moles) de 2-metil-1,4-fenilendiamina y 0,80 g (0,004 moles) de éter bi(4-aminofenílico) en una mezcla de 25 ml de HMPA, 25 ml de NMP y 2,0 g de cloruro de litio, se añaden 0,4 g de 4-acetamidobenzaldehído. Al cabo de algunos minutos se añaden 5,36 g (0,04 moles) de tereftalaldehído. Al cabo de 16 horas, la mezcla de reacción no puede agitarse. Se combina la mezcla de reacción con agua; el polímero precipitado se recoge, se lava y se seca como en el Ejemplo 1 para dar 9,2 g de producto, $\eta_{inh} = 1,1$. El copolímero tiene una TFP de 306°C y forma un fundido anisótropo.

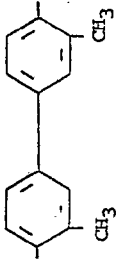

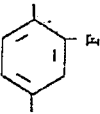

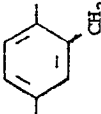


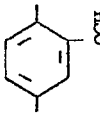

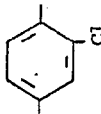

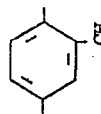
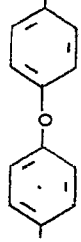
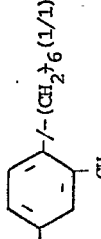

1 En la siguiente Tabla I se muestran otros (co)políme-
ros de la invención, preparados por el procedimiento general
del Ejemplo 2 anterior. Los dialdehidos utilizados para esta
síntesis son tereftalaldehido, metiltereftalaldehido, 1,2-
5 bi(4-formilfenoxi)etano y éter bi(4-formilfenílico). Las di-
aminas utilizadas son 2-flúor-, 2-cloro- y 2-metil-1,4-feni-
lendiamina, 3,3'-dimetilbencidina, 4,4'-azoxidianilina, 3,3'-
dimetil-4,4'-diaminoazobenceno y 1,2-bi(4-aminofenoxi)etano.
En el Ejemplo 7, el disolvente de reacción es DMAc; una mues-
10 tra de este polímero se calienta a 300°C durante 5 minutos y
después se comprime a 211 kg/cm² a 325°C durante 20 segundos
para producir un filme flexible. En la preparación del copo-
límico del Ejemplo 8, se utilizan hexametildiamina y dihidro-
15 cloruro de 2-metil-1,4-fenilendiamina en cantidades equimole-
culares (0,005 moles de cada uno); para neutralizar el ácido
producido se emplean 0,01 moles de carbonato de litio. En
el Ejemplo 9-1, las sustancias reaccionantes se utilizan en
proporciones de 0,002 moles y el disolvente de la reacción
es DMAc/NMP (1/1) conteniendo 5 % de cloruro de litio. En el
20 Ejemplo 9-2, las sustancias reaccionantes se utilizan en pro-
porciones de 0,0005 y el disolvente es DMAc (1,5 ml) conte-
niendo 5 % de cloruro de litio; se utilizan 0,004 g de agen-
te terminador de cadena. En el Ejemplo 9-3, el disolvente es
DMAc (10 ml) conteniendo 5 % de cloruro de litio y cada sus-
25 tancia reaccionante se utiliza en una proporción de 0,005 mo-
les.

Todas las especies indicadas forman fundidos anisó-
tupos.

30

TABLA I

Síntesis de (co)poliazometina: $=N-R_1-N=HC-R_2-CH=$

| Ej. | R ₁ | R ₂ | Tiempo de reacción | Terminador de cadena | η _{inh} | TFP, °C |
|-----|---|---|--------------------|--|------------------|---------|
| 3 |  |  | durante la noche | ninguno | 0,2 | 208 |
| 4 |  |  | 16 horas | ninguno | 0,2 | |
| 5 |  |  | 16 horas |  | 3,4 | 270 |
| 6 |  |  | 64 horas | AA | 0,6 | 280 |
| 7 |  |  | 2 días | ninguno | 1,8 | 325 |
| 8 |  |  | durante la noche | iden | 0,4 | 258 |
| 9 |  |  | 16 horas | AA | 0,7 | 150 |

1

5

10

15

20

25

30

TABLE I

Síntesis de (co)poliazometina: =N-R₁-N=HC

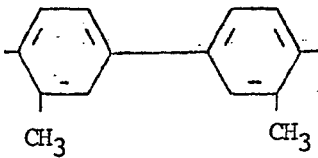
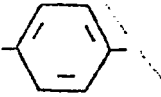
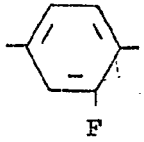
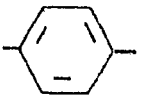
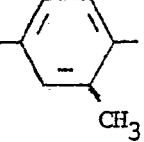
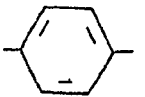

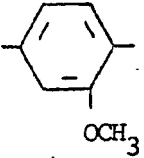

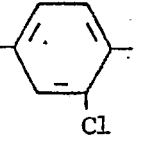
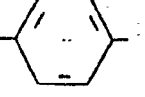
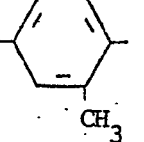
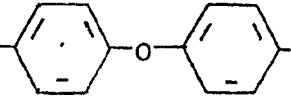
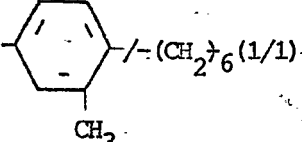
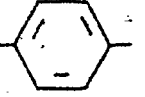
| Ej. | R ₁ | R ₂ | Tiempo de reacción | Term. de c. |
|-----|---|--|--------------------|---|
| 1 | | | | |
| 5 | | | | |
| 3 |  |  | durante la noche | ningu |
| 10 | | | | |
| 4 |  |  | 16 horas | ning |
| 15 | | | | |
| 5 |  |  | 16 horas |  |
| 20 | | | | |
| 6 |  |  | 64 horas | Al |
| 7 |  |  | 2 días | ningu |
| 25 | | | | |
| 8 |  |  | durante la noche | ide |
| 30 | | | | |
| 9 |  |  | 16 horas | Al |

TABLA I

de (co)poliazometina: =N-R₁-N=HC-R₂-CH=

| 2 | Tiempo de reacción | Terminador de cadena | η_{inh} | TFP, °C |
|---|--------------------|----------------------|--------------|---------|
| | durante la noche | ninguno | 0,2 | 208 |
| | 16 horas | ninguno | 0,2 | |
| | 16 horas | | 3,4 | 270 |
| | 64 horas | AA | 0,6 | 280 |
| | 2 días | ninguno | 1,8 | 325 |
| | durante la noche | idem | 0,4 | 258 |
| | 16 horas | AA | 0,7 | 150 |

TABLA I (continuación)

| Ej. | R ₁ | R ₂ | Tiempo de reacción | Terminador de cadena | η _{inh} | TFP, °C |
|-----|----------------|----------------|--------------------|----------------------|------------------|---------|
| 9-1 | | | durante la noche | ninguno | 0,46 | 270 |
| 9-2 | | | durante la noche | AA | 0,48 | 140 |
| 9-3 | | | durante la noche | ninguno | 0,46* | 270 |

AA - 4-aminoacetanilida

* - En ácido metanosulfónico

1

5

10

15

20

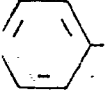
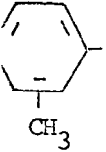
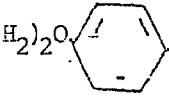
25

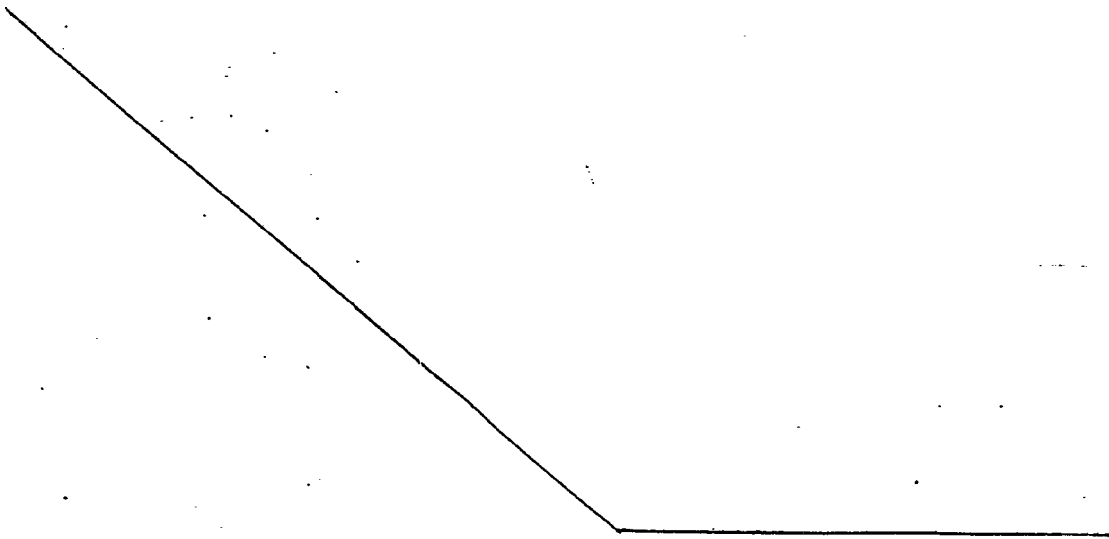
30

TABLA I (continua)

| 1 | Ej. | R ₁ | R ₂ | Tiempo de reacción | Tem de c |
|-----|------------------------------|----------------|------------------|--------------------|----------|
| 5 | 9-1 | | | durante la noche | |
| 10 | 9-2 | | | durante la noche | |
| 9-3 | | | durante la noche | n | |
| 15 | AA - 4-aminoacetanilida | | | | |
| | * - En ácido metanosulfónico | | | | |
| 20 | | | | | |
| 25 | | | | | |
| 30 | | | | | |

TABLA I (continuación)

| R_2 | Tiempo de reacción | Terminador de cadena | η_{inh} | TFP, °C |
|--|--------------------|----------------------|--------------|---------|
|  | durante la noche | ninguno | 0,46 | 270 |
|  | durante la noche | AA | 0,48 | 140 |
|  | durante la noche | ninguno | 0,46* | 270 |



EJEMPLO 10

Este ejemplo ilustra la preparación de copoli(nitrilo-2-metil-1,4-fenilen-nitrilometilidín-1,4-fenilen-metilidina/nitro-1,4-fenilen-nitrilometilidín-1,4-fenilen-metilidina) (95/5). El copolímero se configura en forma de barra moldeada.

A una solución agitada de 4,64 g (0,038 moles) de 2-metil-1,4-fenilendiamina y 0,22 g (0,002 moles) de 1,4-fenilendiamina en una mezcla de 20 ml de HMPA, 20 ml de NMP y 2 g de cloruro de litio, bajo nitrógeno, se añaden 5,36 g (0,04 moles) de tereftalaldehído. La mezcla de reacción se agita durante 16 horas a la temperatura ambiente y después se trabaja como en el Ejemplo 2 (estufa a 110°C) para dar 8,6 g de copolímero, $\eta_{inh} = 4,7$, TFP = 260°C. El fundido copolimérico es ópticamente anisótropo.

Una muestra de este producto se coloca en un molde para barras y se mantiene a 300°C durante 15 minutos. La barra presenta una resistencia flexural de 6,3 x libras/pulgada², un módulo flexural de 4,3 x 10⁵ libras/pulgada² y un límite elástico de 4,3 x 10³ libras/pulgada² (4,43, 302 y 3,02 kg/mm², respectivamente).

EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra la preparación de poli(nitrilo-2-metil-1,4-fenilen-nitrilometilidín-1,4-fenilen-metilidina). El producto forma un fundido anisótropo y es hilado en fibras resistentes cuyas propiedades de tracción son mejoradas mediante un tratamiento término en estado relajado.

Se prepara a la temperatura ambiente una solución de 77,9 g (0,64 moles) de 2-metil-1,4-fenilendiamina en 200 ml de etanol. Se prepara una segunda solución de 81,3 g (0,61 moles) de tereftalaldehído en 200 ml de etanol a reflujo. Es-

1 tas soluciones se vierten simultáneamente en un vaso de 2 li-
tros; la precipitación del polímero comienza al cabo de 1-3
minutos. Esta mezcla de reacción se deja en reposo durante
la noche a la temperatura ambiente, bajo nitrógeno. Después
5 de evaporado el etanol, el residuo polimérico se lava con
1 litro de agua y se seca a vacío a 110°C durante hora y me-
dia. El residuo seco se polimeriza de nuevo en una extruido-
ra de husillo caliente.

Una parte del extruido se moldea formando un tapón
10 ($\eta_{inh} = 6,0$) y se hila al aire a través de una hilera de
cinco orificios{ cada orificio de 0,007 pulgadas (0,018 cm)
de diámetro, temperatura de la hilera = 260°C, temperatura
de la zona de fusión (TZF) = 255-262°C} y se arrolla a 600
yardas/minuto (548 m/minuto, bobina A); otra bobina, la bo-
15 bina B, se recoge a 900 yardas/minuto (822 m/minuto, TZF =
260°C). Para la fibra de la bobina B, la η_{inh} es 7,9. Estas
propiedades se observan en los hilos tal que hilados:

| Fuente de la bobina | <u>T</u> | <u>E</u> | <u>Mi</u> | <u>Denier</u> |
|------------------------|----------|----------|-----------|---------------|
| 20 A | 7,3 | 1,1 | 916 | 20,0 |
| B | 6,4 | 0,92 | 900 | 15,1 |

Una muestra del hilo de la bobina "A" se arrolla en
una bobina envuelta en Fiber-Frax y se calienta en una estu-
fa (continuamente barrida con nitrógeno) bajo estas condicio-
25 nes sucesivas: temperatura ambiente - 160°C/2 horas, 180°C/
2 horas, 200°C/4 horas, 250°C/12 horas. Después de este tra-
tamiento, la fibra presenta estas propiedades de filamento
(promedio de 15 muestras): T/A/Mi/Den.: 28/3,2/939/4,3. Un
filamento presenta una T/A/Mi/Den.: 44/4,2/1118/4,2.

30 En otro tratamiento, se separa una muestra de hilo
de la bobina A en filamentos individuales (5) que se suspen-

1 den verticalmente de un alambre de cobre y se calientan en
una estufa, continuamente barrida con nitrógeno, bajo estas
condiciones: temperatura ambiente a 165°C/40 minutos, 165-
5 230°C/1 hora, 232°C/1,3 horas, 234°C/6,3 horas. Después de
este tratamiento, la fibra presenta las siguientes propieda-
des del filamento: T/A/Mi/Den.: 38/4,4/1012/3,7.

EJEMPLO 12

Este ejemplo ilustra la preparación de poli(nitri-
10 lo-1,4-fenilen-nitrilometilidín-2-metil-1,4-fenilen-metili-
dina) que forma un fundido anisótropo.

Se prepara una mezcla de reacción combinando con
agitación, a la temperatura ambiente, 0,20 g (0,00135 moles)
de 2-metiltereftalaldehído, 0,146 g (0,00135 moles) de 1,4-
15 fenilendiamina y 3 ml de una mezcla anhidra de HMPA/NMP (50/
50 en volumen) conteniendo 5 % de cloruro de litio; al cabo
de 15 minutos, se añaden 0,004 g de 4-acetamidobenzaldehído.
La mezcla de reacción se agita durante la noche a la tempe-
ratura ambiente en condiciones anhidras y después se combina
con agua para precipitar el polímero que se recoge, se lava
20 independientemente con agua y etanol absoluto y se seca a
vacío a 80°C. Se obtienen alrededor de 0,2 g de polímero,
 $\eta_{inh} = 0,7$, TFP = 270°C. Las fibras estiradas del fundido a
270°C presentan estas propiedades de tracción del filamento:
T/A/Mi/Den.: 3,5/0,55/684/6,1.

25 El 2-metiltereftalaldehído puede prepararse por oxi-
dación de 2-metil- α, α' -1,4-xilendiol p.f. {78-81°C; preparado
por reducción de cloruro de 2-metiltereftalofilo con hidruro
de litio y aluminio por el procedimiento general descrito por
Nystrom y Brown, J.Am.Chem.Soc., 69. 1197 (1947) } con nitrato
30 cérico amónico acuoso 1N, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, empleando el procedi-

1 miento general de Trahanovsky y colaboradores, J.Org.Chem.,
32, 3865 (1967). Después de calentar y agitar durante 30 mi-
5 nutos, la mezcla de reacción acuosa se extrae dos veces con
éter y una vez con cloruro de metileno. Las capas orgánicas
combinadas se lavan con solución acuosa de bicarbonato sódico
y con agua y después se secan sobre sulfato magnésico. Es-
te último se separa por filtración y el filtrado se evapora
hasta formar un sólido blanco blando que se sublima a 65°C
para dar un polvo blanco, p.f. 70-71°C. El polvo se recrista-
liza en agua para dar 2-metiltereftalaldehído, p.f. 71-72°C.

EJEMPLO 13

Este ejemplo ilustra la preparación de poli(nitri-
lo-2-cloro-1,4-fenilen-nitrilometilidin-1,4-fenilen-metilidi-
na) y una fibra resistente a partir del mismo. El fundido del
15 polímero es ópticamente anisótropo.

A una solución agitada (agitador de paletas) de
8,58 g (0,06 moles) de 2-cloro-1,4-fenilendiamina en una mez-
cla de 30 ml de HMPA, 30 ml de NMP y 3,0 g de cloruro de li-
tio en un matraz tubular, barrido con nitrógeno, se añaden
20 0,4 g de 4-acetamidobenzaldehído. Al cabo de algunos minutos
se añaden 8,04 g (0,06 moles) de tereftalaldehído. La mezcla
de reacción se agita a la temperatura ambiente y al cabo de
unas 16 horas ya no se puede agitar. La mezcla de reacción
se trata como en el Ejemplo 2 para dar 13,8 g de polímero,
25 $\eta_{inh} = 0,7$, TFP = 310°C.

Un tapón de este polímero se hila por fusión en aire
a través de una hilera de un orificio {diámetro del orifi-
cio = 0,009 pulgadas (0,023 cm), temperatura de la hilera =
320°C, temperatura de la zona de fusión = 310°C, la unidad
30 contiene rejillas} y la fibra resultante se arrolla a 150 yar-

1 das/minuto (137,2 m/minuto). La fibra tal que hilada ($\eta_{inh} =$
4,5) presenta estas propiedades del filamento: T/A/Mi/Den.:
7,4/1,3/683/10,9; A.O. = 22°. Una muestra de la fibra se
5 trata térmicamente en una estufa sobre una bobina envuelta
en Fiber-Frax como sigue: desde la temperatura ambiente has-
ta 150°C en 30 minutos, a 150°C durante 30 minutos, desde
150°C hasta 260°C en 30 minutos y después a 260°C durante
3,5 horas. Después de retirarla de la estufa y dejarla en-
friar a la temperatura ambiente, la fibra presenta estas
10 propiedades de tracción de los filamentos: T/A/Mi/Den.: 15,3/
1,9/844/11,1; A.O. = 10°.

En la siguiente Tabla II-A y II-B se muestran (co)po-
lizometinas y fibras hiladas a partir de fundidos anisótro-
pos de las mismas. Los polímeros de los Ejemplos 14-19 se
15 preparan por los procedimientos generales del Ejemplo 2 y la
hilatura se realiza por los procedimientos generales de los
Ejemplos 11-13. Los dialdehidos utilizados son 4,4'-diformal-
bifenilo, 2-clorotereftalaldehido, tereftalaldehido e isof-
talaldehido. Las diaminas utilizadas son 1,4-fenilendiamina,
20 2-metil-1,4-fenilendiamina y 4,4'-etilendianilina. Los copo-
límeros están indicados en los Ejemplos 16, 19 y 19-2 (dos
diaminas) y 18 y 19-3 (dos aldehidos). Las fibras tal que hi-
ladas se tratan térmicamente como se indica en la Tabla II-B
para dar una mayor tenacidad y un mayor alargamiento.

25 Para el polímero del Ejemplo 19-1, las sustancias
reaccionantes 1,4-bi(3-metil-4-aminofenoxi)-n-butano y teref-
talaldehido se calientan a reflujo en benceno con fenil- α -
naftilamina como antioxidante. Después de recoger el azeótro-
po de benceno-agua, el polímero precipitado se filtra para
30 separarlo del benceno residual y después se lava y seca.

1 Para el polímero del Ejemplo 19-2, se utiliza el
procedimiento general del Ejemplo 19-1 con tereftalaldehido,
metil-1,4-fenilendiamina y 1,12-bi(3-metil-4-aminofenoxi)-n-
dodecano como sustancias reaccionantes. Para el polímero del
5 Ejemplo 19-3, se sigue el procedimiento general del Ejemplo
19-1 empleando tereftalaldehido, 4,4'-diformilbifenilo, metil-
1,4-fenilendiamina y 4-aminoacetanilida (terminador de cadena)
como sustancias reaccionantes, con cloruro de metileno como
disolvente.

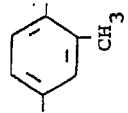
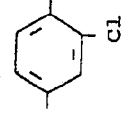

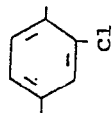
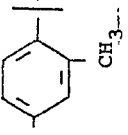

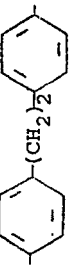
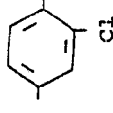
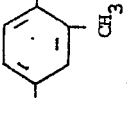

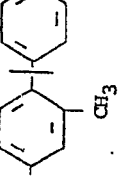
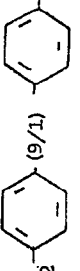
10 El 1,4-bi(3-metil-4-aminofenoxi)-n-butano empleado
en el Ejemplo 19-1 se prepara haciendo reaccionar cantidades
equimoleculares de 3-metil-4-nitrofenol y 1,4-dibromobutano
en presencia de carbonato potásico anhidro en acetona. Des-
pués de 48 horas a reflujo, se separa el disolvente y el pro-
15 ducto sólido se trata y recristaliza en alcohol 2-B para dar
agujas pardas de 1,4-bi(3-metil-4-nitrofenoxi)-n-butano,
p.f. 126,5-127,5°C. Este compuesto nitro se reduce al análogo
diamino deseado con hidrógeno a 1000-1500 libras/pulgada²
20 (70-105 kg/cm²) a 70°C o más, utilizando un catalizador de
níquel Raney, con metanol como disolvente. Se separa el cata-
lizador de la solución, se evapora el disolvente y la diamina
deseada se recristaliza en etanol (carbón activo); p.f. 108-
110°C. De forma similar se prepara el 1,12-bi(3-metil-4-amino-
25 fenoxi)-n-dodecano (p.f. 93-94°C) empleado en el Ejemplo 19-2,
a partir de 1,12-dibromododecano.

30



TABLA II-A

(Co)poliazometinas y fibras: =N-R₁-N=HC-R₂-CH=

| Ej. | R ₁ | R ₂ | Tiempo de reacción | Terminador de cadena | η _{inh} | Temp. de fluidez, °C | Temp. de la hilera, °C | Intervalo de anisotropía, °C | WOS, m/min. |
|-----|---|---|--------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------------|------------------------------|-------------|
| 14* |  |  | 16 horas | AMB | 0,5 | 260 | 282-290 | > 260 | 6,1 |
| 15 |  |  | 16 horas | AA | 0,3 | 336 | 334 | > 334 | |
| 16 |  |  | 16 horas | AA | 2,9 | 260 | 249 | > 249 | 457 |
| 17 |  |  | 4 horas | AA | 0,70 | 260 | 256 | > 256 | 91,4 |
| 18 |  |  | 16 horas | AA | 1,5 | 260 | 246 | > 242 | 30,5 |
| 19 |  |  | 16 horas | AA | 1,4 | 210 | 223 | > 220 | 786 |

1

5

10

15

20

25

30

TABLA II-A

(Co)poliazometinas y fibras: =N-R₁-N

| Ej. | R ₁ | R ₂ | Tiempo de reacción | Terminador de cadena | η _{inh} |
|-----|----------------|----------------|--------------------|----------------------|------------------|
| 1 | | | | | |
| 5 | | | | | |
| 14* | | | 16 horas | AMB | 0,5 |
| 10 | | | | | |
| 15 | | | 16 horas | AA | 0,3 |
| 15 | | | | | |
| 16 | | | 16 horas | AA | 2,9 |
| 20 | | | | | |
| 17 | | | 4 horas | AA | 0,70 |
| 25 | | | | | |
| 18 | | | 16 horas | AA | 1,5 |
| 30 | | | | | |
| 19 | | | 16 horas | AA | 1,4 |

TABLA II-A

etinas y fibras: $=N-R_1-N=HC-R_2-CH=$

| Tiempo de reacción | Terminador de cadena | η_{inh} | TFP, °C | Temp. de fluidez, °C | Intervalo de anisotropía, °C | Temp. de la hilera, °C | WUS, m/min. |
|--------------------|----------------------|--------------|---------|----------------------|------------------------------|------------------------|-------------|
| 16 horas | AMB | 0,5 | 260 | | > 260 | 282-290 | 6,1 |
| 16 horas | AA | 0,3 | 336 | 334 | > 334 | | |
| 6 horas | AA | 2,9 | 260 | 249 | > 249 | 262 | 457 |
| 4 horas | AA | 0,70 | 260 | 256 | > 256 | 310 | 91,4 |
| 6 horas | AA | 1,5 | 260 | 246 | > 242 | 262 | 30,5 |
| 5 horas | AA | 1,4 | 210 | 223 | > 220 | 230 | 786 |

TABLA II-A (continuación)

| Ej. | R ₁ | R ₂ | Tiempo de Terminador reacción | η _{inh} | Temp. de TTP, °C | Temp. de fluidez, °C | Intervalo de aniso- tropía, °C | Temp. de la hilera, °C | WUS, m/min. | |
|------|----------------|----------------|----------------------------------|------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------|-----|
| 19-1 | | | 6 horas | ninguna | 0,46** | 220 | 230 | >230 | 300 | 152 |
| 19-2 | | | 6 horas | ninguno | 0,49 | 220 | - | 288 | 549 | |
| 19-3 | | | 6 horas | AA | 1,1*** | 190 | 220 | 270 | 549 | |

AMB = Acido 4-amino-3-metilbenzoico (80/20)

AA = 4-aminoacetanilida

* Propiedades tal que hilados T/A/Mi/Den. = 5,4/1,2/481/104

** CH₃SO₃H

*** (concentración, 0,1 %)

1
5
10
15
20
25
30

TABLA II-A (contin)

| 1 | Ej. | R ₁ | R ₂ | Tiempo de reacción | Terminador de cadena | η _{inh} | TF |
|----|------|----------------|----------------|--------------------|----------------------|------------------|----|
| 5 | 19-1 | | | 6 horas | ninguna | 0,46** | |
| 10 | 19-2 | | | 6 horas | ninguno | 0,49 | |
| 15 | 19-3 | | <p>(80/20)</p> | 6 horas | AA | 1,1*** | |

AMB = Acido 4-amino-3-metilbenzoico

AA = 4-aminoacetanilida

* Propiedades tal que hilados T/A/Mi/Den. = 5,4/1,2/481/104

** CH₃SO₃H

*** (concentración, 0,1 %)

25

30

TABLA II-A (continuación)

| tiempo de reacción | Terminador de cadena | h | TFP, °C | Temp. de fluidez, °C | Intervalo de aniso- tropía, °C | Temp. de la hilera, °C | WUS, m/min. |
|-----------------------|-------------------------|--------|---------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------|
| horas | ninguna | 0,46** | 220 | 230 | >230 | 300 | 152 |
| horas | ninguno | 0,49 | 220 | - | - | 288 | 549 |
| horas | AA | 1,1*** | 190 | 220 | > 225 | 270 | 549 |

5,4/1,2/481/104

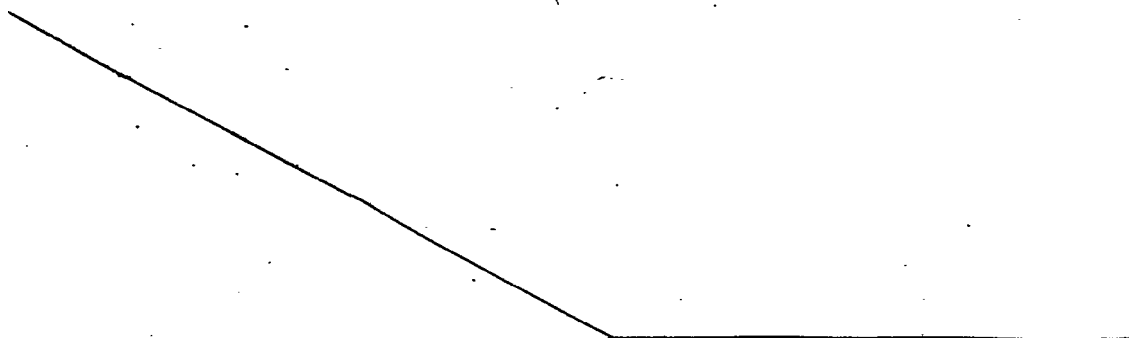


TABLA II-B

Tratamiento térmico de fibras de (Co)poliazometinas

| Fuente de la fibra, Ejemplo de la Tabla II-A | Propiedades tal que hiladas | | | Condiciones del tratamiento térmico | | | Propiedades de la fibra tratada térmicamente | | |
|---|-----------------------------|-----|-----|-------------------------------------|---|------|--|-----|-----|
| | T | E | Mi | Den. | Mi | Den. | T | E | Mi |
| 16 | 6,7 | 1,4 | 538 | 33 | 200°C/7 horas | 33 | 12,7 | 2,2 | 625 |
| 17* | 7,6 | 2,7 | 440 | 28 | 260°C/4 horas | 28 | 16,6 | 3,1 | 464 |
| 18 | 4,9 | 2,1 | 370 | 58 | 210°C/7 horas | 58 | 7,5 | 2,6 | 329 |
| 19 | 6,1 | 1,2 | 676 | 6,3 | 200°C/7 horas | 6,3 | 18,3 | 2,8 | 740 |
| 19-1 | 4,8 | 3,7 | 229 | 7,5 | 220-240°C/7 horas | 7,5 | 9,9 | 5,0 | 246 |
| 19-2 | 3,3 | 3,1 | 282 | 6,7 | 155°C/1 hora, 190°C/1 hora, 225°C/5 horas | 6,7 | 9,8 | 4,2 | 287 |
| 19-3 | 5,8 | 0,9 | 729 | 7,6 | 115°C/16,5 horas | 7,6 | 14,8 | 3,4 | 508 |
| | | | | | 150°C/ 2 horas | | | | |
| | | | | | 175°C/ 3 horas | | | | |
| | | | | | 200°C/ 3 horas | | | | |

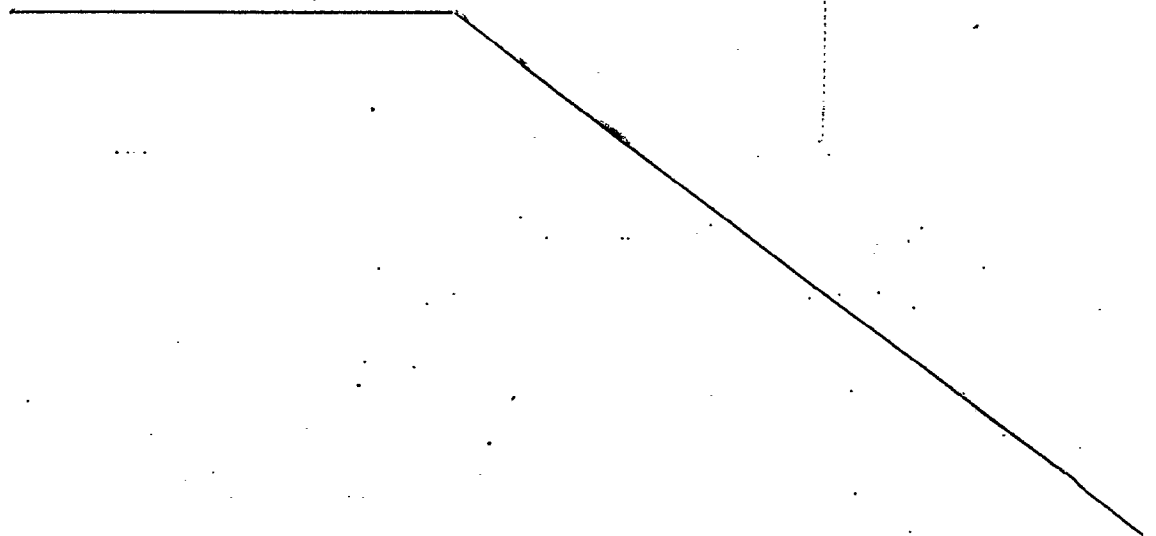
* Tal que hilada A.O. = 22°

TABLA II-B

Tratamiento térmico de fibras de (C)

| Fuente de la fibra, Ejemplo de la Ta- bla II-A | <u>Propiedades tal que hiladas</u> | | | | Condiciones tratamiento té |
|--|------------------------------------|-----|-----|------|--|
| | T | E | Mi | Den. | |
| 16 | 6,7 | 1,4 | 538 | 33 | 200°C/7 hora |
| 17* | 7,6 | 2,7 | 440 | 28 | 260°C/4 hora |
| 18 | 4,9 | 2,1 | 370 | 58 | 210°C/7 hora |
| 19 | 6,1 | 1,2 | 676 | 6,3 | 200°C/7 hora |
| 19-1 | 4,8 | 3,7 | 229 | 7,5 | 220-240°C/7 |
| 19-2 | 3,3 | 3,1 | 282 | 6,7 | 155°C/1 hora 1 hora, 225°C |
| 19-3 | 5,8 | 0,9 | 729 | 7,6 | 115°C/16,5 h 150°C/ 2 h 175°C/ 3 h 200°C/ 3 h |

* Tal que hilada A.O. = 22°



1

5

10

15

20

25

30

EJEMPLO 20

Este ejemplo ilustra la preparación de copoliazometinas a partir de 2-clorotereftalaldehído y parejas de diaminas seleccionadas entre el grupo formado por 4,4'-etilendianilina, 1,4-fenilendiamina, éter bi(4-aminofenílico) y 1,4-ciclohexanodiamina. Los fundidos de estos copolímeros son ópticamente anisótropos.

A una solución de 2,12 g (0,01 moles) de 4,4'-etilendianilina y 1,08 g (0,01 moles) de 1,4-fenilendiamina en una mezcla de 10 ml de HMPA, 10 ml de NMP y 0,5 g de cloruro de litio se añaden 3,36 g (0,02 moles) de 2-clorotereftalaldehído, todos ellos bajo nitrógeno. Al cabo de 15 minutos, se añaden 0,12 g de 4-aminoacetanilida. La mezcla de reacción se agita durante la noche a la temperatura ambiente y se trata como en el Ejemplo 1 (secado a 70-75°C) para dar 5,3 g de copoli(nitrilo-1,4-fenilen-etilen-1,4-fenilen-nitrilometilidín-2-cloro-1,4-fenilen-metilidina/nitrilo-1,4-fenilen-nitrilometilidín-2-cloro-1,4-fenilen-metilidina) (50/50), $\eta_{inh} = 0,5$, TFP = 150°C.

En la siguiente Tabla III se muestran otras composiciones de copolímeros preparadas por el procedimiento anterior, empleando parejas de las diaminas antes citadas para formar copolímeros con las unidades periódicas indicadas. Estos son ópticamente anisótropos cuando están fundidos.

25

30

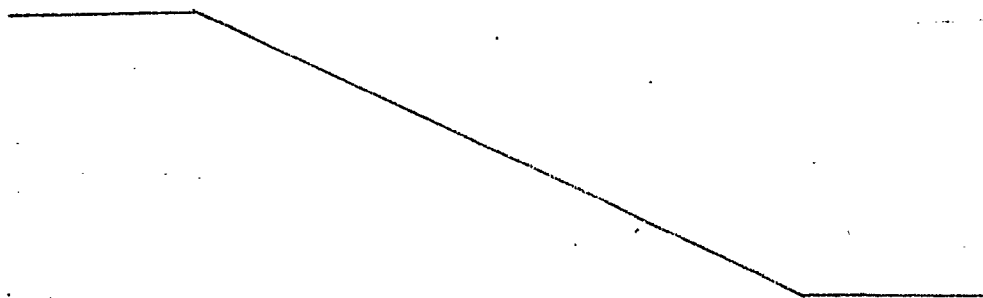


TABLA III

Unidades copoliméricas: $\text{=N-R}_1\text{-N=C}$

| Artículo | R ₁ | Minh | TTP, °C |
|----------|----------------|------|---------|
| 1* | | 0,4 | 290 |
| | 30/70 | | |
| 2 | | 0,6 | 272 |
| | 50/50 | | |

* Fibra tal que hilada T/A/Mi/Den./A.O. = 2,9/4,1/114/16/17°
 Fibra tratada térmicamente T/A/Mi/Den. = 9,3/7,1/163/16

1

5

10

15

20

25

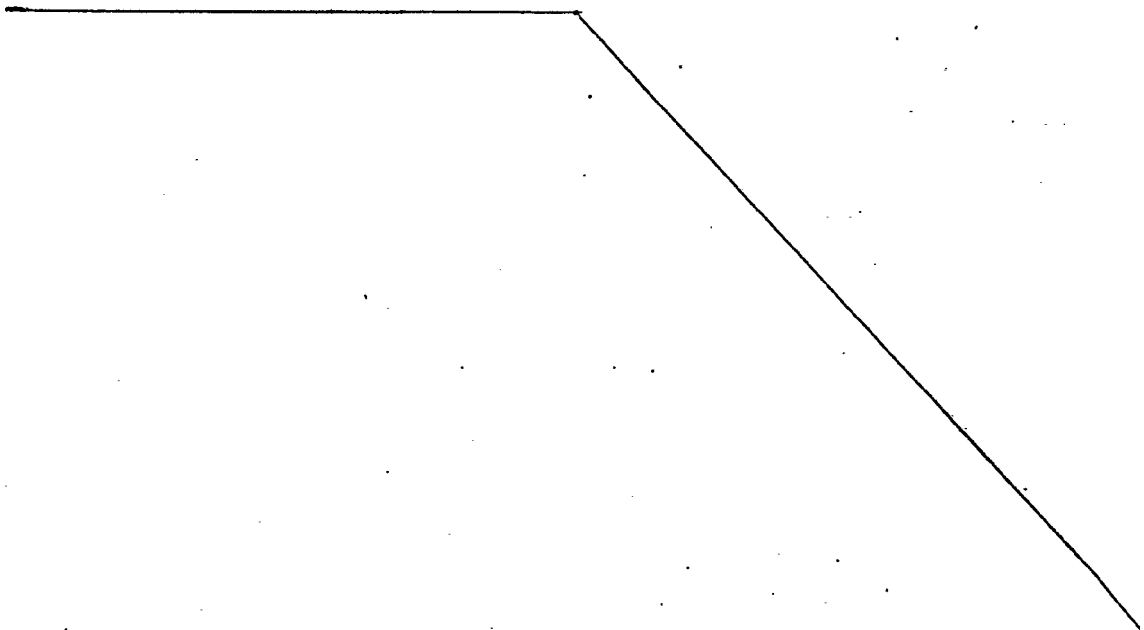
30

TABLA III

Unidades copoliméricas: $=N-R_1-N-C$
 $\begin{matrix} H \\ | \\ N \end{matrix}$

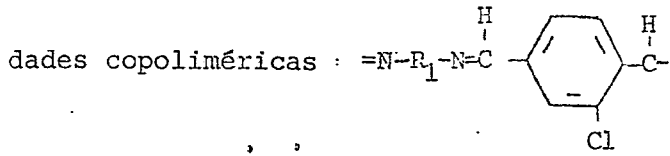
| Artículo | R_1 | η_{inh} |
|----------|-------|--------------|
| 1* | | 0,4 |
| | 30/70 | |
| 2 | | 0,6 |
| | 50/50 | |

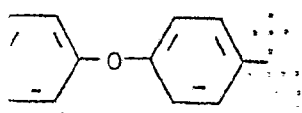
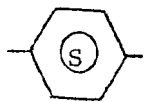
* Fibra tal que hilada T/A/Mi/Den./A.O. = 2,9/4,1/114/16/17°
 Fibra tratada térmicamente T/A/Mi/Den. = 9,3/7,1/163/16



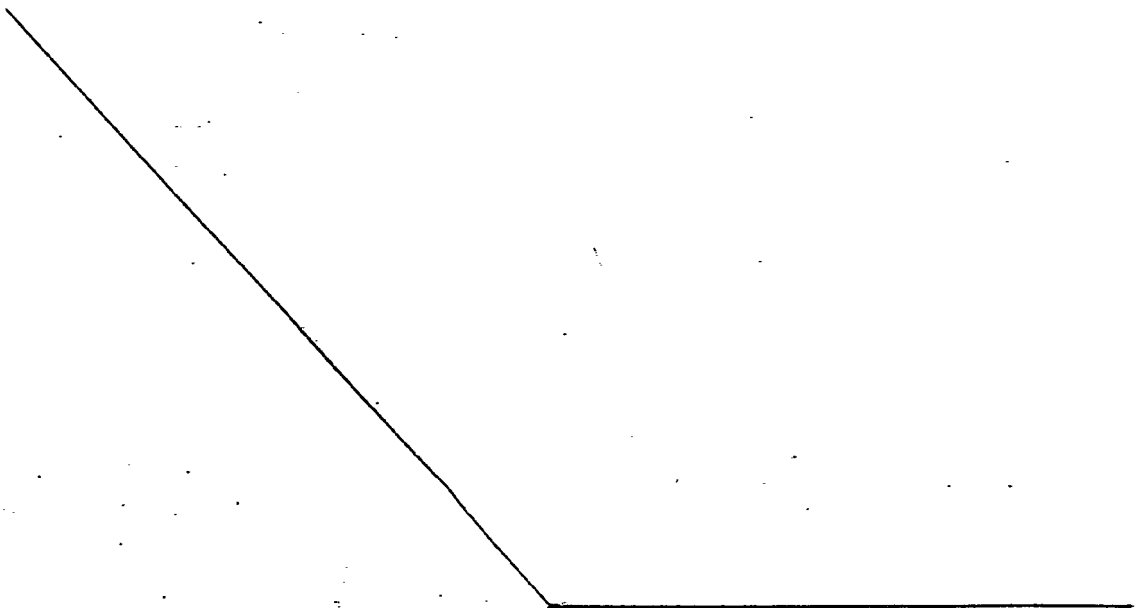
1
5
10
15
20
25
30

TABLA III



| | r_{inh} | TFP, °C |
|---|------------------|---------|
|  | 0,4 | 290 |
|  | 0,6 | 272 |

2,9/4,1/114/16/17°
= 9,3/7,1/163/16



EJEMPLO 21

Este ejemplo ilustra el hecho de que las fibras de poli(nitrilo-2-metil-1,4-fenilen-nitrilometilidin-1,4-fenilenmetilidina) presentan excelente retención de las propiedades de tracción después de exposición a la morfolina vaporizada.

A una solución agitada (agitador "batidor de huevos") de 12,2 g (0,01 moles) de 2-metil-1,4-fenilendiamina en una mezcla de 60 ml de HMPA, 60 ml de NMP y 5,0 g de cloruro de litio en un calderín de resina de 500 ml, bajo nitrógeno, se añaden 13,4 g (0,1 moles) de tereftalaldehído. Al cabo de 30 minutos se añaden 0,30 g de 4-aminoacetanilida; se mantiene la agitación durante un total de 16 horas. La mezcla de reacción se trata como en el Ejemplo 1 para dar 21,6 g de polímero, $\eta_{inh} = 3,0$, TFP = 256°C. El fundido de polímero es ópticamente anisótropo.

Se hila por fusión un tapón de polímero, temperatura de la hilera = 250°C, temperatura de la zona de fusión = 240°C, velocidad de arrollamiento = alrededor de 500 yardas/minuto (457 m/minuto).

La fibra tal que hilada ($\eta_{inh} = 3,3$) presenta estas propiedades de tracción del filamento: T/A/Mi/Den. = 9/1,6/789/6,4.

Se calientan en un tubo sellado durante 2 horas a 133°C (baño de vapor), una pequeña muestra de fibra (0,5 g) y 0,03 ml de morfolina. Se saca la fibra y después se deja al aire durante una hora. Para esta fibra tratada, T/A/Mi/Den. = 8,2/1,1/736/74.

Una muestra de fibra tal que hilada se trata térmicamente bajo estas condiciones: temperatura ambiente a 160°C/1 hora, después a 200°C/3 horas. La fibra tratada presenta estas

1 propiedades del filamento: T/A/Mi/Den. = 16/2,2/867/7,2.

EJEMPLO 22

5 Este ejemplo ilustra que las fibras de esta invención presentan buena retención de la resistencia cuando se someten a (1) envejecimiento térmico en un material de caucho con un alto contenido en amina y (2) hidrólisis básica.

PARTE A

10 Una muestra de hilo de otra preparación del copolímero del Ejemplo 10 se trató térmicamente bajo estas condiciones sucesivas: 150°C/40 minutos, 180°C/1 hora y 200°C/4 horas (la temperatura inicial de la estufa es 150°C) para producir una fibra con estas propiedades del filamento: T/A/Mi/Den.: 9,9/1,4/788/7,3. Se forma una madeja con una muestra de este hilo tratado térmicamente y se calienta a 154°C/24 horas en 15 atmósfera de aire para dar una fibra con estas propiedades del hilo: T/A/Mi/Den. = 6,9/0,9/779/120. Esta fibra tratada se dobla formando un cordón de 1000 deniers y se prepara una combinación incrustando el cordón en un material de caucho con un alto contenido en amina. La combinación se envejece 20 térmicamente a 154°C durante 24 horas. Después se hincha el caucho con tolueno y se retira la fibra (cordón). Para este cordón, T/A/Mi = 2,2/0,80/472 (roturas de 10 pulgadas, 25,4 cm). Esto significa una retención de la tenacidad del 32 % bajo condiciones de ensayo severas.

PARTE B

25 Una muestra de hilo (4 filamentos) de otra preparación del polímero del Ejemplo 10 se trata térmicamente durante 2 horas/190°C y 4 horas/200°C (estufa inicialmente a 190°C) para dar fibras con estas propiedades del filamento: T/A/Mi/ 30 Den. = 12,5/2,5/560/30,1.

1 Unas muestras de estas fibras se someten a estudios de hidrólisis como sigue:

5 Ensayo B-1: Se cosen en línea en una tela para cedazo unas fibras de 8" (20,3 cm) de longitud y se calientan en agua durante 2 horas/95°C.

10 Ensayo B-2: Es equivalente al Ensayo B-1 a excepción de que en lugar de agua se utiliza una solución acuosa de hidróxido sódico 1N. Después de este ensayo, las fibras y la tela se empapan en agua hasta liberarlas del álcali.

Las propiedades de tracción de estos filamentos se determinan para las fibras lavadas y secas después de los tratamientos de hidrólisis.

15 Fibra del Ensayo B-1: T/A/Mi/Den.: 8,1/1,8/512/34,7.

Fibra del Ensayo B-2: T/A/Mi/Den.: 12,5/2,0/717/23,3.

EJEMPLO 23

20 Este ejemplo demuestra que las fibras de copoliazometina de esta invención presentan buena retención de la resistencia cuando se someten a envejecimiento térmico en caucho.

25 Se prepara otra muestra del copolímero del Ejemplo 16, $\eta_{inh} = 1,2$. Se hila un tapón (temperatura de la hilera = 250-252°C) y se arrollan varias bobinas de fibra dentro del intervalo de 288-1271 m/minuto. Para una bobina recogida a 1271 m/minuto, las propiedades del filamento son: T/A/Mi/Den. = 6,4/1,1/717/4,3.

30 Se doblan 30 de estos filamentos (3 vueltas/pulgada, 1,2/cm) formando un hilo que se trata térmicamente durante 7 horas a 230°C. El hilo tratado presenta estas propiedades: T/A/Mi/Den. = 11,4/1,3/906/120,5. Este hilo (con una torsión de 3 vueltas/pulgada, 1,2/minuto) se trata después en caucho

1 y se vuelve a ensayar, todo ello como se describe a continua-
ción.

5 Entre dos almohadillas de caucho, cada una de ellas
de unas 4" (10,2 cm) de longitud, se coloca longitudinalmen-
te una muestra de hilo (alrededor de 20" (50,8 cm) de lon-
gitud). Las almohadillas de caucho, con el hilo entre ellas,
se sujetan una a otra fuertemente y los extremos del hilo que
sobresalen se fijan con cinta adhesiva para retener la tor-
sión. La muestra de ensayo se calienta al aire durante 24 ho-
10 ras a 165°C y después se deja enfriar a la temperatura ambien-
te, después de lo cual los extremos del hilo se sujetan en
un aparato Instron y se determina la resistencia a la ruptura
del hilo incrustado.

15 Se utilizan distintos materiales de caucho de contenido
bajo y alto en amina.

Se obtienen estos resultados:

| Materia de caucho | Carga máxima de ruptura | |
|----------------------------|-------------------------|------|
| | Libras (kg) | g/d |
| 20 Alto contenido en amina | 2,83 (1,28) | 10,7 |
| Bajo contenido en amina | 2,61 (1,18) | 9,8 |

Estos valores representan el 94 % y el 86 %, respecti-
vamente, de retención de la tenacidad.

EJEMPLO 24

25 Este ejemplo ilustra la preparación en masa fundida de
un copolímero estadístico que contiene unidades de nitrilo-
2-metil-1,4-fenilen-nitrilo, metilidin-1,4-fenilen-metilidina
y nitrilo-1,4-fenilen-metilidina en la relación de 4:4:1.

30 En un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 250 ml de capacidad,
provisto de agitador, tubo de salida de nitrógeno y una cabe-
za de destilación, se combinan 7,32 g (0,06 moles) de 2-metil-

1 1,4-fenilen-diamina, 1,58 g (0,015 moles) de 4-aminobenzal-
dehido "oligómero", ($\eta_{inh} = 0,08$, producto de K & K Laborato-
ries, Plainview, N.Y.) y 17,88 g (0,06 moles) de N,N'-(1,4-
5 fenilen-metilidin)dianilina. Se agitan los ingredientes com-
binados y se calientan a 250°C durante 30 minutos, bajo ni-
trógeno. Después se realiza un calentamiento a 250°C bajo
una presión reducida de 5 mm Hg durante 10 minutos, después
de lo cual la mezcla de reacción (fundido anisótropo) se de-
10 ja enfriar a la temperatura ambiente. Durante la calefacción,
los subproductos de polimerización agua y anilina son desti-
lados y recogidos. El copolímero sólido resultante se recoge,
se desmenuza en una mezcladora, se lava allí con acetona y
se seca a vacío a 80°C. Se obtienen 13,3 g de copolímero.
 $\eta_{inh} = 3,2$, TFP = 210°C. Forma un fundido anisótropo.

15 Se hila por fusión un tapón del copolímero en aire a
través de una hilera de un orificio {diámetro del orificio =
0,009 pulgadas (0,023 cm), temperatura de la hilera = 230°C,
temperatura de la zona de fusión = 225°C} y la fibra resul-
tante se arrolla a 500 yardas/minuto (457,2 m/minuto). La
20 fibra tal que hilada presenta estas propiedades del filamento:
T/A/Mi/Den.: 3,7/0,7/556/7,2. Una parte de esta fibra se arro-
lla en una bobina Fiber-Frax y se calienta en una estufa, ba-
jo nitrógeno, durante 6 horas a 240°C. El filamento tratado
presenta estas propiedades: T/A/Mi/Den.: 10,3/1,7/659/7,2.

25 PARTE B

30 Se prepara un copolímero que contiene unidades nitrilo-
2-metil-1,4-fenilen-nitrilo, metilidin-2-cloro-1,4-fenilen-
metilidina y nitrilo-1,4-fenilen-metilidina (relación 2:2:1);
el copolímero forma un fundido anisótropo. Se repite el pro-
cedimiento de la Parte A anterior pero empleando 4,88 g (0,04

1 moles) de diamina, 2,12 g (0,02 moles) de "oligómero" y
12,74 g (0,04 moles) de N,N'-(2-cloro-1,4-fenilen-metilidin)-
dianilina, con un periodo de calefacción de 20 minutos a la
5 presión atmosférica y a 250°C, seguido de un periodo de ca-
lefacción a 250°C durante 20 minutos a una presión de 40 mm
Hg. Se obtienen 11,7 g de copolímero, $\eta_{inh} = 1,5$, TFP = 230°C.
Forma un fundido anisótropo.

EJEMPLO 25

10 Este ejemplo ilustra la preparación de poli(nitrilo-2-
metil-1,4-fenilen-nitrilometilidin-2,6-naftilen-metilidina).

15 En una vasija de reacción provista de un agitador y una
cabeza de destilación, se combinan 1,22 g (0,01 moles) de 2-
metil-1,4-fenilen-diamina y 3,3 g (0,01 moles) de N,N'-2,6-
naftilen-dimetilidin)dianilina. Estas sustancias reaccionan-
tes se funden y agitan a 250°C durante 20 minutos. El subpro-
ducto anilina se separa por destilación y se recoge. El pro-
ducto de reacción se enfría, se recoge, se lava con acetona
y se seca para dar 3,22 g de polímero, TFP = 245°C, $\eta_{inh} =$
20 0,6. Forma un fundido anisótropo.

25 Se prepara la N,N'-(2,6-naftilendimetilidin)dianilina
reduciendo primero 50,6 g (0,02 moles) de cloruro de 2,6-naf-
talendicarbonilo en 150 ml de éter dimetílico de etilengli-
col con 103 g de hidruro de litio y tri-terc-butoxialuminio
en 700 ml de éter dimetílico de etilenglicol. El cloruro de
diácido agitado está a -70°C bajo nitrógeno; el agente reduc-
tor se agrega gota a gota a lo largo de 4 horas, después de
lo cual los ingredientes combinados se agitan durante la no-
che y se dejan calentar a la temperatura ambiente. La mezcla
de reacción se vierte sobre hielo para precipitar un producto
30 blanco que se recoge y extrae (estando todavía húmedo) con

1 alcohol 2B caliente (a ebullición). Se separan el alcohol
caliente y el sólido residual y el alcohol extrayente se des-
tila para dar 2,6-naftilendialdehido cristalino, amarillo,
crudo, p.f. 162-190°C (queda algo de material no fundido).
5 Después se disuelven 4,0 g del dialdehido crudo en 200 ml
de etanol, con agitación. A esta solución se añaden 6 ml de
anilina. Las sustancias reaccionantes se calientan a reflujo
durante 8 horas y después se enfrían para depositar un pre-
cipitado amarillo de la dianilina citada que se recoge, se
10 lava y se seca, p.f. 180-182°C.

En la siguiente Tabla IV (Ejemplos 26-38) se indican
otras (co)poliazometinas de esta invención, formadoras de fun-
didos anisótropos, preparadas por los procedimientos de poli-
merización en solución aquí descritos (es decir, empleando
15 HMPA, NMP, cloruro de litio y terminador "AA"); para algunas
especies están indicadas las fibras y los filmes. Las diaminas
reaccionantes utilizadas son la 2-metil-1,4-fenilendiamina,
1,4-diacetilbenceno-bi-hidrazona, 2,6-dicloro-1,4-fenilendia-
mina, 1,2-bi(4-aminofenil)etano, bi(4-aminofenil)etano, tio-
éter bi(4-aminofenílico), 1,5-diaminonaftaleno, 2-cloro-1,4-
20 fenilendiamina, hexametilendiamina y 4-aminobenzoihidrazida.
Los dialdehidos reaccionantes utilizados son el 2-cloroteref-
talaldehido, 1,2-bi(4-formilfenil)etano, 2,5-diclorotereftal-
aldehido, tereftalaldehido, 1,2-bi(4-formilfenoxi)etano, 2,5-
25 diclorotereftalaldehido, tereftalaldehido, 1,2-bi(4-formilfe-
noxi)etano, 4,4'-dibenzaldehido e isoftalaldehido.

En el Ejemplo 26 se utilizó una bi-hidrazona. Puede pre-
pararse calentando a reflujo durante 48 horas 1,4-diacetilben-
ceno con un exceso de hidrato de hidrazina en alcohol 2B y
30 después enfriando la mezcla de reacción para formar el pro-

1 ducto p.f. 184°C (desc.). El dialdehido empleado en el Ejem-
plo 35 se prepara reduciendo primero el éster dimetílico de
5 1,2-bi(4-carboxifenoxi)etano con hidruro de litio y aluminio
en tetrahidrofurano para formar 1,2-bi(4-hidroximetilfenoxi)
etano, p.f. 174-176°C. Este último es oxidado al dialdehido
deseado con nitrato cérico amónico en ácido acético glacial/
agua siguiendo el procedimiento general descrito en J.Org.
Chem. 32, 3865-8 (1967), p.f. 112,5-114°C.

10 El dialdehido empleado en el Ejemplo 36 se prepara re-
duciendo el éster dimetílico del ácido 4,4'-bibenzoico con
hidruro de litio y aluminio en tetrahidrofurano, a unos 5°C,
alcohol 4,4'-bibencílico, p.f. 190-192°C. El alcohol se oxi-
da al dialdehido deseado con nitrato cérico amónico en ácido
15 acético glacial/agua, siguiendo el procedimiento general des-
crito en J.Org.Chem. 32, 3865-8 (1967). Para el dialdehido,
p.f. 141-143°C. Todos los deniers indicados son valores del
filamento. Las fibras son hiladas por fusión a través de una
hilera de un orificio { diámetro del orificio = 0,009" (0,023
20 cm) }.

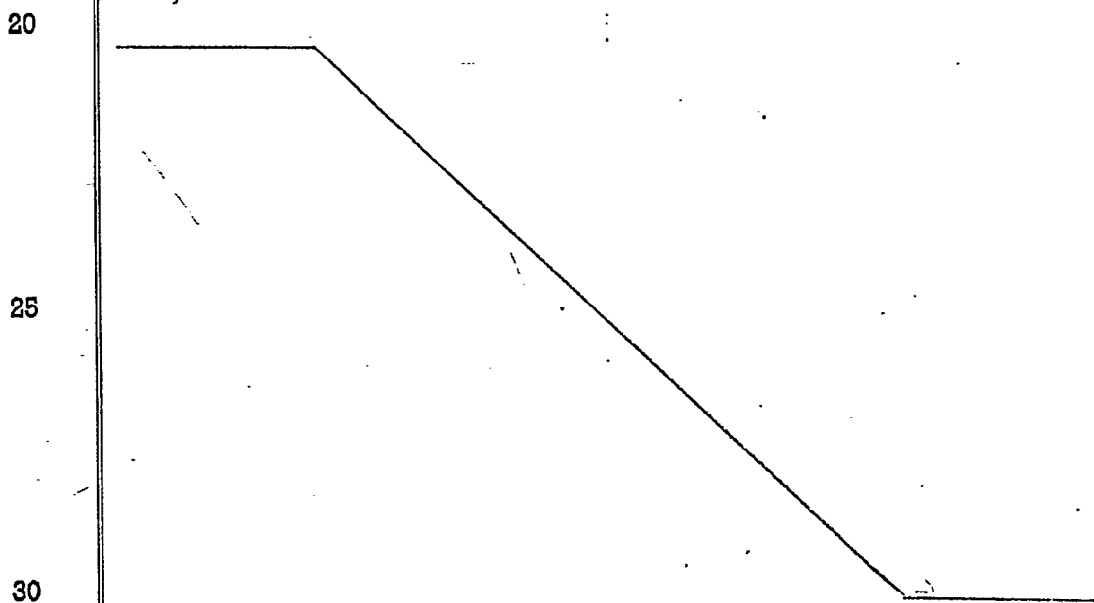
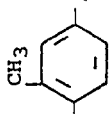
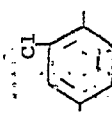
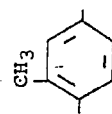
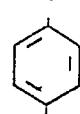
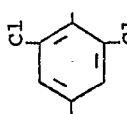
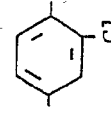
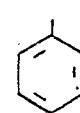
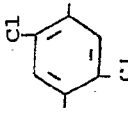
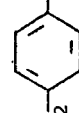
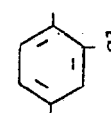
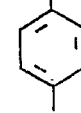
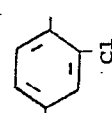


TABLA IV

(Co) poliazometinas: $\text{=N-R}_1\text{-N=C-R}_2\text{-C=}$
 $\begin{matrix} | & | \\ \text{Z}_1 & \text{Z}_2 \end{matrix}$

| Ej. | R ₁ | R ₂ | r _{inh} | T _{FP} , °C |
|-----|--|---|------------------|----------------------|
| 26 |  |  (1/2) | 0,5 | 206 |
| 27 |  |  (CH ₂) ₂ | 1,9 | 175 |
| 28 |  |  | 0,4 | 250 |
| 29 |  (CH ₂) ₂ |  | 0,2 | 340 |
| 30 |  -CH ₂ |  | 0,3 | 270 |
| 31 |  -S- |  | 0,2 | 268 |

1

5

10

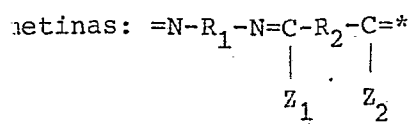
15

20

25

30

TABLA IV



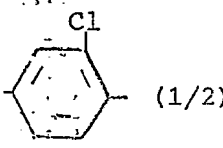
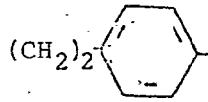
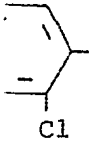
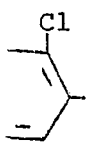
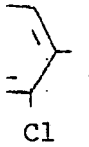
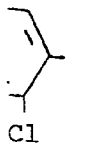
| R_2 | r_{inh} | TFP, °C |
|--|-----------|---------|
|  | 0,5 | 206 |
|  | 1,9 | 175 |
|  | 0,4 | 250 |
|  | 0,2 | 340 |
|  | 0,3 | 270 |
|  | 0,2 | 268 |

TABLA IV (continuación)

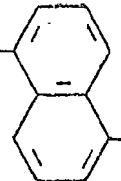
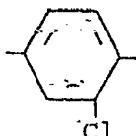
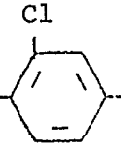

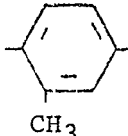

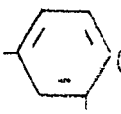
| Ej. | R ₁ | R ₂ | η _{inh} | TFP, °C |
|-----|--|----------------|------------------|---------|
| 32 | | | 0,2 | 340 |
| 33 | -(CH ₂) ₆ - (20/80) | | 0,2 | 340 |
| 34 | | (70/30) | 0,5 | 205 |

* Z₁ Y Z₂ son hidrógeno excepto en el Ejemplo 26 donde Z₁ Y Z₂ son metilo cuando R₂ es fenileno

| Ej. | R ₁ | R ₂ | η _{inh} | TFP, °C | Fibras tal que hiladas | | | | |
|-----|----------------|----------------|------------------|---------|------------------------|------|------|------|-----|
| | | | | | T | A | Den. | | |
| 35 | | | 0,5 | 228 | 2,5 | 0,96 | 321 | 30 | 19 |
| 36* | | | 1,1 | 245 | 4,4 | 0,97 | 489 | 39,2 | 22° |
| 37 | | (70/30) | 1,7 | 270 | 3,4 | 1,2 | 353 | 47 | - |

TABLA IV (continua)

1
5
10
15
20
25
30

| Ej. | R ₁ | R ₂ |
|-----|--|---|
| 32 |  |  |
| 33 |  , $-(CH_2)_6-$ (20/80) |  |
| 34 |  |   (70/30) |

* Z₁ y Z₂ son hidrógeno excepto en el Ejemplo 26 donde Z₁ y Z₂ son metil.

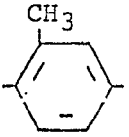
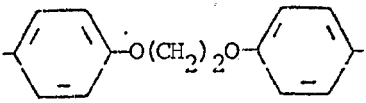
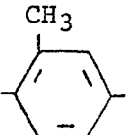
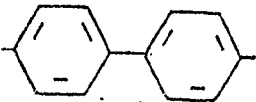
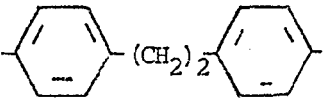
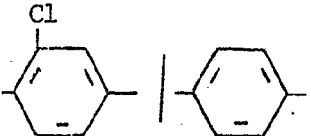
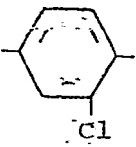


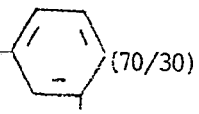
| Ej. | R ₁ | R ₂ | η _{inh} | TFP, °C |
|-----|---|--|------------------|---------|
| 35 |  |  | 0,5 | 228 |
| 36* |  |  | 1,1 | 245 |
| 37 |  |  (70/30) | 1,7 | 270 |

TABLA IV (continuación)

| R_2 | η_{inh} | TFP, °C |
|---|--------------|---------|
|  | 0,2 | 340 |
|  | 0,2 | 340 |
|   | 0,5 | 205 |

26 donde Z_1 y Z_2 son metilo cuando R_2 es fenileno



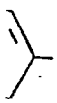
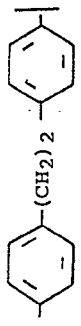
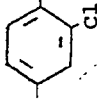
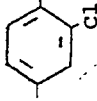
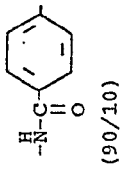
| | η_{inh} | TFP, °C | Fibras tal que hiladas | | | | |
|--|--------------|---------|------------------------|------|-----|------|------|
| | | | T | A | Mi | Den. | A.O. |
|  | 0,5 | 228 | 2,5 | 0,96 | 321 | 30 | 19 |
|  | 1,1 | 245 | 4,4 | 0,97 | 489 | 39,2 | 22° |
|  | 1,7 | 270 | 3,4 | 1,2 | 353 | 47 | - |

TABLA IV (Continuación)

| Ej. | R ₁ | R ₂ | η _{inh} | TFP, °C | Fibras tal que hiladas | | |
|------|--|---|------------------|---------|------------------------|-----|--------------|
| | | | | | T | A | Mi Den. A.O. |
| 38** |   |  | 0,4 | 4,0 | 1,4 | 424 | 6,5 |



* Para una fibra tratada térmicamente (estufa, atmósfera de nitrógeno, bobina cubierta de Fiber-Frax[®], 235°C/3 horas), filamento T/A/Mi/Den. = 6,6/1,4/517/37.

** Fibra tratada térmicamente T/A/Mi/Den. = 15/3,7/455/4

1

5

10

15

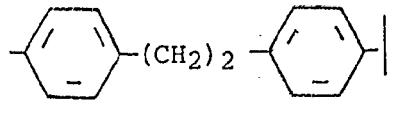
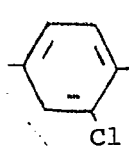
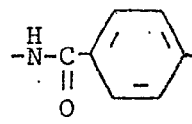
20

25

30

TABLA IV (Continu)

1
5
10
15
20
25
30

| Ej. | R ₁ | R ₂ | n _{inh} | TF |
|------|--|---|------------------|----|
| 38** |  |  | 0,4 | |
| |  (90/10) | | | |

* Para una fibra tratada térmicamente (estufa, atmósfera de nitrógeno, 3 horas), filamento T/A/Mi/Den. = 6,6/1,4/517/37.

** Fibra tratada térmicamente T/A/Mi/Den. = 15/3,7/455/4

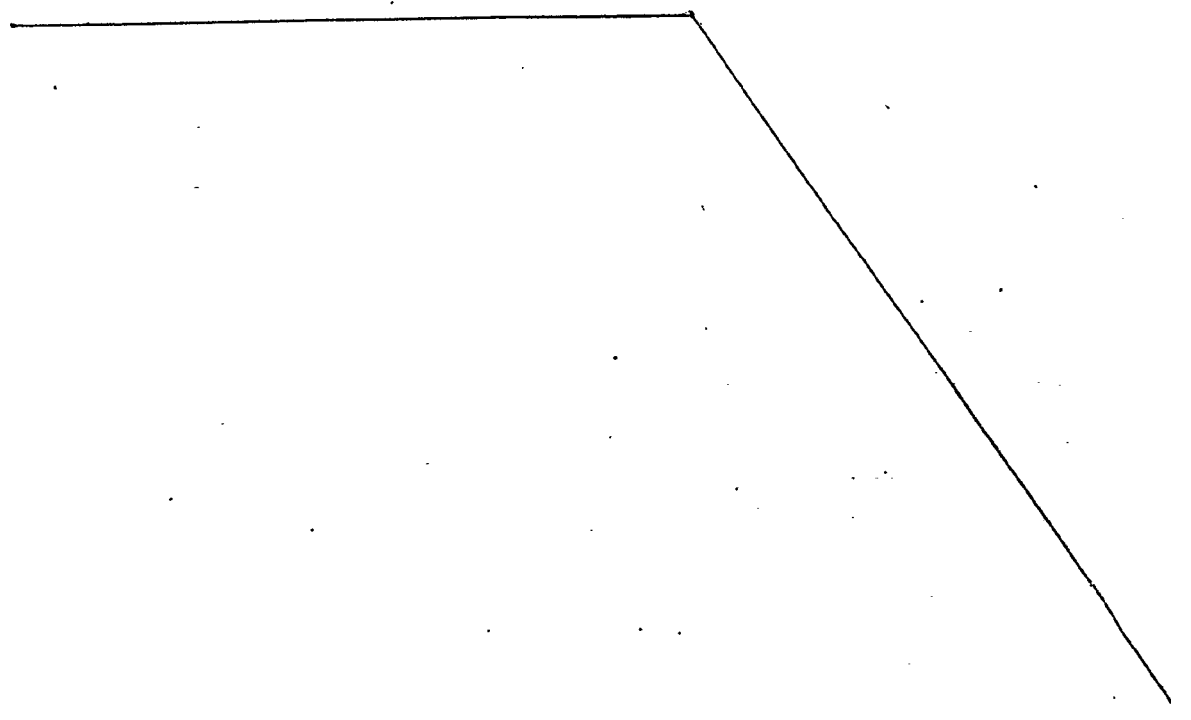
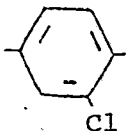
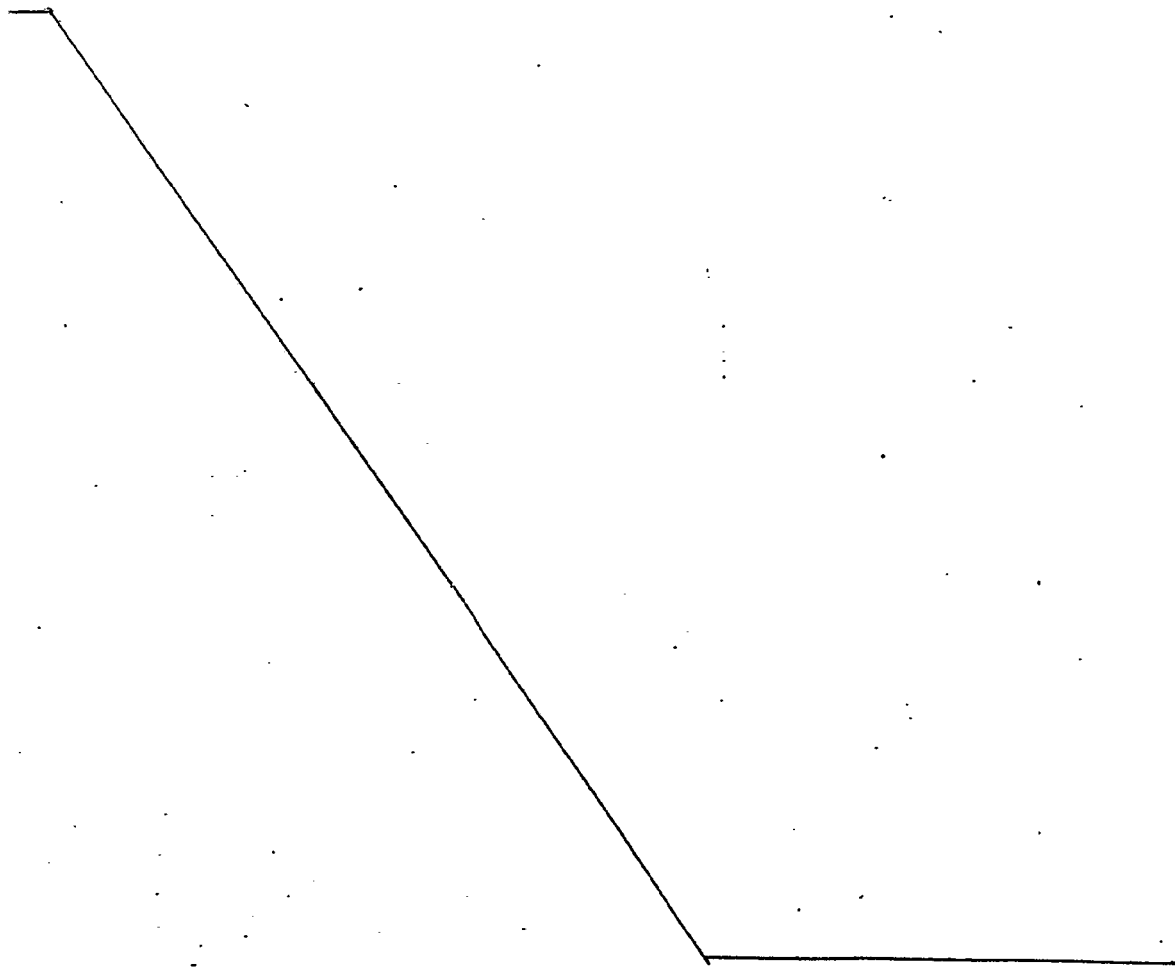


TABLA IV (Continuación)

| R ₂ | η _{inh} | TFP, °C | Fibras tal que hiladas | | | | |
|---|------------------|---------|------------------------|-----|-----|------|------|
| | | | T | A | Mi | Den. | A.O. |
|  | 0,4 | ... | 4,0 | 1,4 | 424 | 6,5 | - |

(estufa, atmósfera de nitrógeno, bobina cubierta de Fiber-Frax[®], 235°C/
6/1,4/517/37.

n. = 15/3,7/455/4



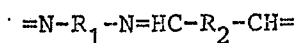
EJEMPLO 39

Este ejemplo ilustra todavía más sobre las propiedades tensiles de las fibras de esta invención que son considerablemente mejoradas mediante los procesos de tratamiento térmico empleados. La demostración es proporcionada por el hecho de que los tiempos de exposición pueden ser breves o de que las temperaturas de exposición pueden ser bajas en estos procedimientos.

PARTE A

Los filamentos de copoliazometina tal que hilados del Ejemplo 37 (T/A/Mi/Den. = 3,4/1,2/353/4,7) se doblan en un hilo (5 filamentos) que se pasa por un lecho de talco y después se arrolla en una bobina metálica cubierta de Fiber-Frax[®]. La muestra se coloca en una estufa con corriente de nitrógeno cuya temperatura se eleva después en 40 minutos desde la ambiente hasta 150°C y se mantiene durante 20 minutos. La muestra se enfría a unos 50°C en la estufa y después se saca y se enfría a la temperatura ambiente. La fibra tratada presenta estas propiedades del filamento: T/A/Mi/Den.: 9,2/2,0/439/5,7. Una parte de esta fibra tratada se arrolla en una bobina y se calienta de nuevo en la estufa (bajo nitrógeno) desde la temperatura ambiente hasta 260°C durante 40 minutos; la muestra se mantiene a 260°C durante 3 horas 20 minutos antes de ser enfriada y retirada en las condiciones antes descritas. Esta fibra tratada presenta ahora estas propiedades del filamento: T/A/Mi/Den. = 20,0/3,8/470/5,5.

En las siguientes Partes B y C, se emplean fibras de (co)poliazometinas que contienen la unidad estructural periódica

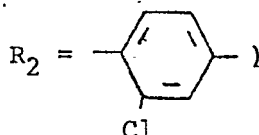
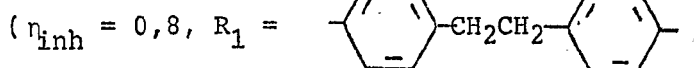


1 En la Parte B, el polímero corresponde al preparado en el
 Ejemplo 17 pero se prepara por el procedimiento general de
 polimerización en estado fundido del Ejemplo 24. En la Parte C,
 los polímeros se preparan como en la Parte B y por polimeriza-
 5 ción en solución; el copolímero y la fibra utilizados son los
 del Ejemplo 37. La hilatura se realiza como se describe aquí.

PARTE B

10 En este tratamiento, unas fibras de poliazometina tal
 que hiladas se suspenden durante 20 segundos, en atmósfera
 de nitrógeno, a la temperatura indicada. Este breve tiempo
 de tratamiento produce una mejora significativa de las pro-
 piedades de tracción.

Polímero



(Fibra tal que hilada T/A/Mi/Den. = 4,4/1,4/402/7,3)

20

| <u>Temperatura del baño, °C</u> | <u>Fibra tratada térmicamente</u> | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|----------|-----------|-------------|
| | <u>T</u> | <u>A</u> | <u>Mi</u> | <u>Den.</u> |
| 156 | 8,8 | 1,7 | 587 | 10,2 |
| 179 | 10,0 | 1,6 | 691 | 7,2 |
| 197 | 8,1 | 1,4 | 624 | 8,6 |
| 245 | 8,0 | 1,6 | 555 | 7,0 |

25

PARTE C

30 En este tratamiento, unas fibras de (co)poliazometi-
 nas tal que hiladas se arrollan sobre bobinas metálicas cu-
 biertas de Fiber-Frax[®] y se calientan en una estufa (atmós-
 fera de nitrógeno) durante 2 horas, a las temperaturas indica-

1 das a continuación. Se consiguen importantes mejoras en las propiedades de tracción de las fibras a la temperatura de tratamiento empleada, como muestra la Tabla V.

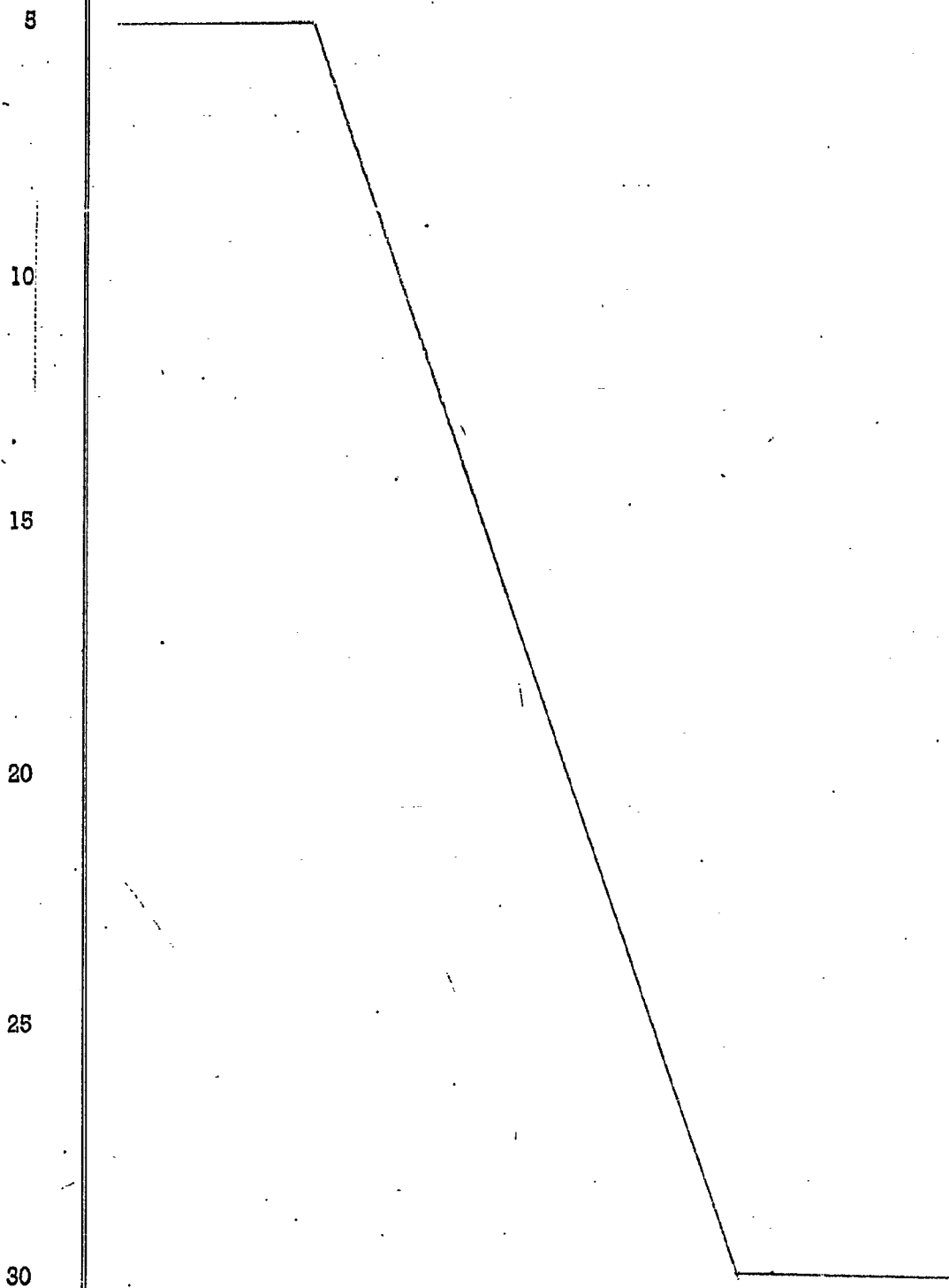
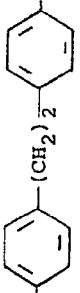
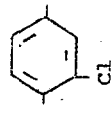
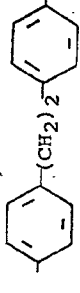
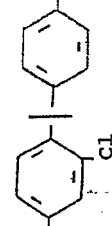
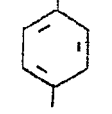
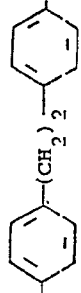
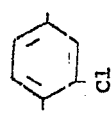
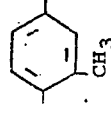
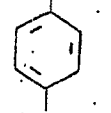


TABLA V
Fibras tratadas térricamente

| Polímero | Fibras tal que hiladas T/E/Mi/Den. | Temperatura de tratamiento/T/A/Mi/Den. | | | inh |
|----------|---|---|---|------------------|------------------|
| | | 100°C | 125°C | 150°C | |
| 1 | 3,6/1,3/400/7,0 | 4,7/0,9/531/9,7 | 6,7/1,1/595/8,8 | 8,4/1,5/636/9,6 | 8,9/1,4/641/8,1 |
| 2 | 3,4/1,2/353/4,7 | 6,9/1,4/511/4,9 | 8,0/1,6/489/5,6 | 12,8/2,4/503/5,4 | 12,8/2,7/452/6,0 |
| 3 | 4,4/1,4/402/7,3 | 8,5/1,6/581/7,1 | 7,3/1,6/469/9,4 | 9,3/1,8/551/7,8 | 10,0/1,8/577/7,1 |
| 4 | 4,8/0,8/765/6,1 | 3,6/0,6/681/6,4 | 6,2/1,0/681/6,6 | 6,8/1,0/7,16/6,0 | 12,7/1,8/816/6,4 |
| Polímero | | R ₁ | R ₂ | | |
| 1 |  |  | | | 0,4 |
| 2 |  |  |  | | 1,7 |
| 3 |  |  | (70/30) | | 0,8 |
| 4 |  |  | | | 3,8 |

1

5

10

15

20

25

30

1
5
10
15
20
25
30

TABLA V
Fibras tratadas térmicamente

| Polímero | Fibras tal que hiladas T/E/Mi/Den. | Temperatura de | |
|----------|---------------------------------------|-----------------|--------------|
| | | 100°C | 125°C |
| 1 | 3,6/1,3/400/7,0 | 4,7/0,9/531/9,7 | 6,7/1,1/595/ |
| 2 | 3,4/1,2/353/4,7 | 6,9/1,4/511/4,9 | 8,0/1,6/489/ |
| 3 | 4,4/1,4/402/7,3 | 8,5/1,6/581/7,1 | 7,3/1,6/469/ |
| 4 | 4,8/0,8/765/6,1 | 3,6/0,6/681/6,4 | 6,2/1,0/681/ |

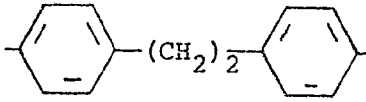
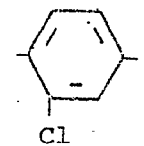
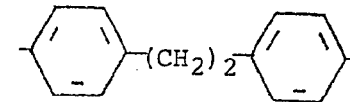
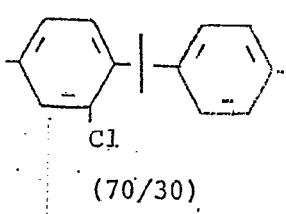
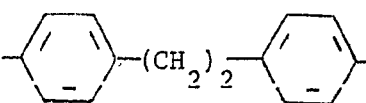
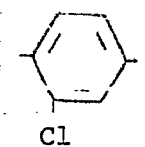
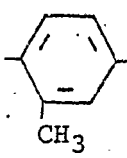
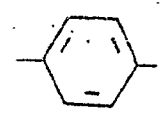
| Polímero | R ₁ | R ₂ |
|----------|--|---|
| 1 |  |  |
| 2 |  |  |
| 3 |  |  |
| 4 |  |  |

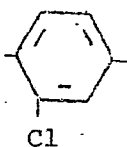
TABLA V

Fibras tratadas térmicamente

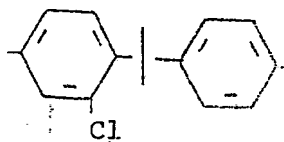
| Temperatura de tratamiento/T/A/Mi/Den. | | | |
|--|-----------------|------------------|------------------|
| 100°C | 125°C | 150°C | 200°C |
| ,9/531/9,7 | 6,7/1,1/595/8,8 | 3,4/1,5/636/9,6 | 8,9/1,4/641/8,1 |
| ,4/511/4,9 | 8,0/1,6/489/5,6 | 12,8/2,4/503/5,4 | 12,8/2,7/452/6,0 |
| ,6/581/7,1 | 7,3/1,6/469/9,4 | 9,3/1,8/551/7,8 | 10,0/1,8/577/7,1 |
| ,6/681/6,4 | 6,2/1,0/681/6,6 | 6,8/1,0/7,16/6,0 | 12,7/1,8/816/6,4 |

R₂

inh

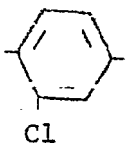


0,4



1,7

(70/30)



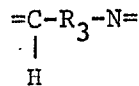
0,8



3,8

EJEMPLO 40

En la siguiente Tabla VI están indicadas unas (co)poliazometinas formadoras de fundido anisótropo cuyas unidades estructurales periódicas corresponden a la fórmula



Los (co)polímeros se preparan por polimerización en estado fundido de sustancias reaccionantes seleccionadas entre el grupo formado por 4-aminobenzaldehído, 2-metil-4-aminobenzaldehído y 3-metil-4-aminobenzaldehído, todos ellos recientemente sintetizados. En una síntesis típica de los productos 1-4, se combina un monómero o monómeros apropiados (alrededor de 0,02 moles de cada uno) con 1 ml de anilina en una vasija de reacción provista de un agitador, una cabeza de destilación y una purga de nitrógeno. Las sustancias reaccionantes agitadas, bajo nitrógeno, se calientan durante media hora en un baño de aceite mantenido a 250°C. Después se interrumpe el paso de nitrógeno y las sustancias reaccionantes se calientan y agitan a 250°C durante media hora bajo una presión menor de 1,0 mm Hg. Se enfría la mezcla de reacción, se recoge el producto, se lava con acetona y se seca.

Para el copolímero del producto 5, se combinan 0,096 moles de cada aminobenzaldehído y 0,0057 moles de metil-1,4-fenilendiamina (utilizada como estabilizante de la viscosidad) con 350 ml de xileno y 0,25 ml de ácido trifluoracético. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 3 horas (se separa el azeótropo de benceno-agua), se enfría y el copolímero se filtra, se lava con acetona y se seca a vacío. Un tapón de copolímero se hila como en el Ejemplo 13 (temperatura de la hilera = 240°C, temperatura de la zona de fusión

1 = 232°C) y la fibra se arrolla a 155 m/minuto. Para la fibra
tal que hilada, T/A/Mi = 3,6/0,8/638. Unas muestras de fibra
se tratan con talco y después se calientan en una estufa a
5 222°C durante 163 horas (N₂); las muestras tienen unas longi-
tudes de 6" (15,2 cm) y están soportadas sobre una rejilla.
Para las fibras tratadas térmicamente, T/A/Mi = 10,8/1,9/709.

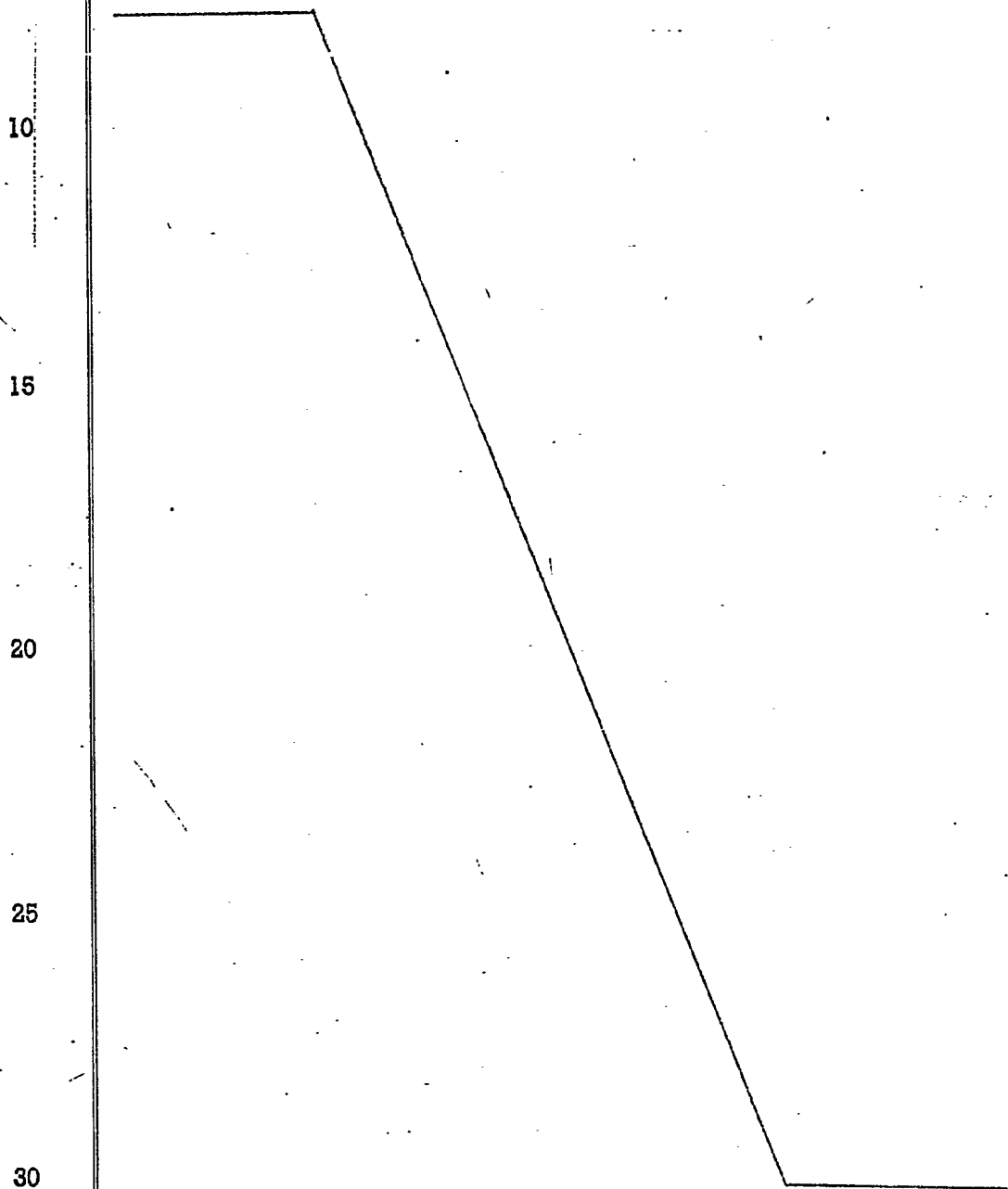
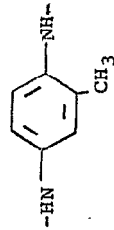


TABLA VI

(Co)poliazometinas, $\text{=C-R}_3\text{-N=}$
 H
 inh

| Producto | R_3 | inh | TFP, °C |
|----------|--------------|--------------|---------|
| 1 | | (1/1) | 210 |
| 2 | | (1/1) | 200 |
| 3 | | (1/1) | 178 |
| 4 | | 0,3 | 310 |
| 5* | | 2,3 | 214 |

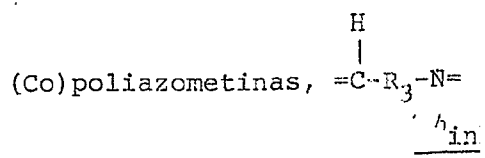
* Contiene 2,88 moles por ciento de unidades



En resumen, la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

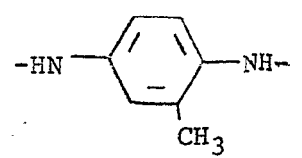
1
5
10
15
20
25
30

TABLA VI



| Producto | R_3 | | $\text{h}\nu$ | |
|----------|--------------|--|---------------|---|
| 1 | | | (1/1) | 1 |
| 2 | | | (1/1) | 0 |
| 3 | | | (1/1) | 0 |
| 4 | | | | 0 |
| 5* | | | (1/1) | 2 |

* Contiene 2,88 moles por ciento de unidades

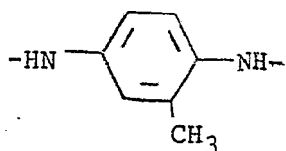


En resumen, la Patente de Invención que se solicita deb

TABLA VI

liazometinas, $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ =\text{C}-\text{R}_3-\text{N}=\end{matrix}$

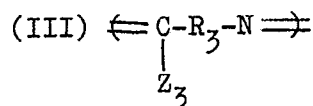
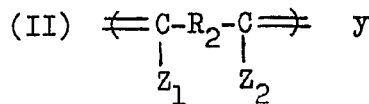
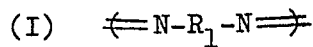
| | t_{inh} | TFP, °C |
|-------|-----------|---------|
| (1/1) | 1,0 | 210 |
| (1/1) | 0,4 | 200 |
| (1/1) | 0,4 | 178 |
| | 0,3 | 310 |
| (1/1) | 2,3 | 214 |



don que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la fabricación de artículos configurados de (co)poliazometinas que comprenden unidades estructurales periódicas seleccionadas de entre el grupo formado por fibras o filmes de (co)poliazometinas - constituidas esencialmente por unidades estructurales periódicas seleccionadas entre el grupo formado por:



donde las unidades I y II, si están presentes, se encuentran en cantidades esencialmente equimoleculares; Z_1 , Z_2 y Z_3 , que pueden ser iguales o diferentes, están seleccionados entre el grupo formado por un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo; R_1 , R_2 y R_3 son radicales seleccionados entre el grupo formado por: 1) sistemas carbocíclicos de 6 miembros, individuales y fusionados, donde uno de los carbonos de un anillo aromático, si está presente, puede ser sustituido por nitrógeno y donde los enlaces que prolongan la cadena del sistema cíclico, si están unidos a un anillo individual, están colocados en las posiciones 1,4 uno con respecto a otro y, si están unidos a anillos diferentes, se encuentran en posiciones paralelas y dirigidas en direcciones opuestas y 2) sistemas cíclicos múltiples donde los anillos individuales están unidos por un enlace químico o una unidad de puente con una longitud no mayor de 14 átomos y donde los enlaces que prolongan la cadena de cada anillo se encuentran en las posiciones 1,4 y R_1 puede ser un

1 enlace químico, cuyo procedimiento consiste en:

a) hacer reaccionar, opcionalmente en presencia de un agente coronador o terminador de cadenas, una diamina de fórmula

5 $H_2N-R_1-NH_2$ con un dialdehído o una dicetona de fórmula $O=C-R_2-C=O$ y/o un aminoaldehído o una aminocetona de fórmula

$H_2N-R_3-C=O$ o derivados funcionalmente equivalentes de cualquiera de estas sustancias reaccionantes, donde R_1, R_2, R_3, Z_1, Z_2 y Z_3 son los definidos anteriormente;

10 Z_1, Z_2 y Z_3 son los definidos anteriormente;

b) formar una masa fundida anisótropa del polímero obtenido en la etapa anterior;

15 c) moldear la masa fundida del polímero para producir el artículo configurado deseado;

d) opcionalmente, si el artículo de la etapa (c) es una fibra, calentar la fibra, en estado relajado o tenso, en un ambiente inerte y a una temperatura superior a $100^{\circ}C$ pero por debajo de la temperatura de fusión de la fibra hasta que la tenacidad llega a 10gpd como mínimo.

20 2. Procedimiento según la Reivindicación 1 donde la longitud de la unidad de puente, en el caso de sistemas cíclicos múltiples, no pasa de 4 átomos.

25 3. Procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2 en donde las fibras o filmes de un polímero están constituidas esencialmente por unidades I y II.

4. Procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2 en donde las fibras o filmes de un polímero están constituidas esencialmente por unidades III.

30 5. Procedimiento según cualquiera de las pre

1 cedentes reivindicaciones, donde hasta 40 moles por ciento del total de unidades I, II y III son sustituidas por una unidad o unidades formadoras de poliazometina distintas de las descritas previamente.

5 6. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde por lo menos el 25 % del número total de sistemas cíclicos en las unidades I y II del polímero está sustituido en el anillo con un miembro del grupo formado por radicales cloro y metilo.

10 7. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde por lo menos el 25 % de los sistemas cíclicos en las unidades III del polímero están sustituidos en el anillo con un miembro del grupo formado por radicales cloro y metilo.

15 8. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde las fibras tienen una tenacidad de 10 gpd como mínimo, un módulo de 150 gpd como mínimo, un ángulo de orientación de rayos X inferior a 45° , un alargamiento del 2 % como mínimo y que no funden por debajo de 175°C .

20 9. Procedimiento según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7 donde las fibras tal que hiladas con un ángulo de orientación de rayos X inferior a 45° y constituidas por (co)poliazometinas.

25 10. Procedimiento según la reivindicación 9 donde las fibras están hiladas a partir de un polímero constituido esencialmente por unidades I y II.

30 11. Procedimiento según la Reivindicación 10, donde por lo menos el 25 % del número total de sistemas cíclicos en las unidades I y II del polímero está sustituido

1 en el anillo con un miembro del grupo formado por radicales cloro y metilo.

5 12. Procedimiento según la Reivindicación 9 en el cual las fibras de un polímero constituido esencialmente por unidades III donde por lo menos el 25 % de los sistemas cíclicos de dichas unidades están sustituidos en el anillo con un miembro del grupo formado por radicales cloro y metilo.

10 13. Procedimiento según la Reivindicación 1 caracterizado porque las (co)poliazometinas hilables por fusión con unas temperaturas de fusión del polímero inferiores a 375°C y presentan anisotropía, óptica en estado fundido.

15 14. Procedimiento según la reivindicación 1 donde hasta 40 moles por ciento del total de unidades I, II y III es sustituido por una unidad o unidades formadoras de poliazometina distintas de las descritas anteriormente.

20 15. Procedimiento según la reivindicación 1 donde las (co)poliazometinas están constituidas esencialmente por unidades I y II.

25 16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde en las (co)poliazometinas R_1 está seleccionado entre el grupo formado por 1,4-fenilo; cloro-, bromo-, metoxi-, flúor-, metil-, hidroxil- y nitro-1,4-fenileno; 4,4'-bifenileno; 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno; 4,4'-metilendifenileno; 4,4'-dimetilendifenileno; 4,4'-trimetildifenileno; 4,4'-tetrametilendifenileno; 2,6-naftileno; 1,5-naftileno; 2,6-dicloro-1,4-fenileno; trans-1,4-ciclohexileno; trans-2-metil-1,4-ciclohexileno; trans-4,4'-metilendiciclohexileno; 3,3'

30

1 dimetil-4,4'-tetrametilendioxidifenileno; 4,4'-azoxidifeni
leno; 3,3'-dimetil-4,4'-azodifenileno; y un enlace y R_2 es
5 tá seleccionado entre el grupo formado por 1,4-fenileno, -
cloro-1,4-fenileno, metil-1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, -
4,4'-oxidifenileno, 4,4'-etilendifenileno, 4,4'-metilendi-
fenileno, 4,4'-etilendioxidifenileno, 2,5-piridindiilo, -
1,5-naftileno, 2,6-naftileno, 1,4-naftileno, 2,5-dicloro-1,4-
fenileno, 2,5-dibromo-1,4-fenileno, 2,5-dimetoxi-1,4-feni-
lono, 2-bromo-1,4-fenileno, 2-metoxi-1,4-fenileno y 2-hidro
10 xi-1,4-fenileno.

15 17. Procedimiento según la Reivindicación -
16, donde por lo menos el 25 % del número total de sistemas
cíclicos en las unidades I y II están sustituidos en el -
anillo con un miembro del grupo formado por radicales clo-
ro y metilo.

18. Procedimiento según la Reivindicación -
16, donde R_1 es metil-1,4-fenileno.

19. Procedimiento según la Reivindicación -
16, donde R_1 es 1,4-fenileno.

20 20. Procedimiento según la Reivindicación -
16, donde hay presente más de un tipo de unidades I.

21. Procedimiento según la Reivindicación -
16, donde R_2 es cloro-1,4-fenileno.

25 22. Procedimiento según la Reivindicación -
16, donde R_2 es 1,4-fenileno.

30 23. Procedimiento según la Reivindicación -
16, donde las (co)poliazometinas están constituidas esen-
cialmente por unidades III donde por lo menos el 25 % de -
los sistemas cíclicos en estas unidades están sustituidos
en el anillo con un miembro del grupo formado por radica-

1

les cloro y metilo.

5

24. Un procedimiento según cualquiera de -
las reivindicaciones 13 a 23, en el que la etapa b) consis-
te en hilar la (co)poliazometina fundida, directamente en
forma de fibras orientadas.

10

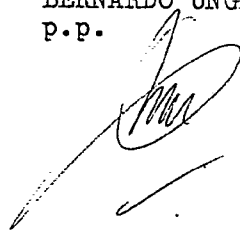
25. Se reivindica por último como objeto so-
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se so-
licita por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ARTICU-
LOS CONFIGURADOS DE (CO)POLIAZOMETINAS.

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

Madrid, 7 de Mayo de 1.976

15

BERNARDO UNGRIA
P.P.

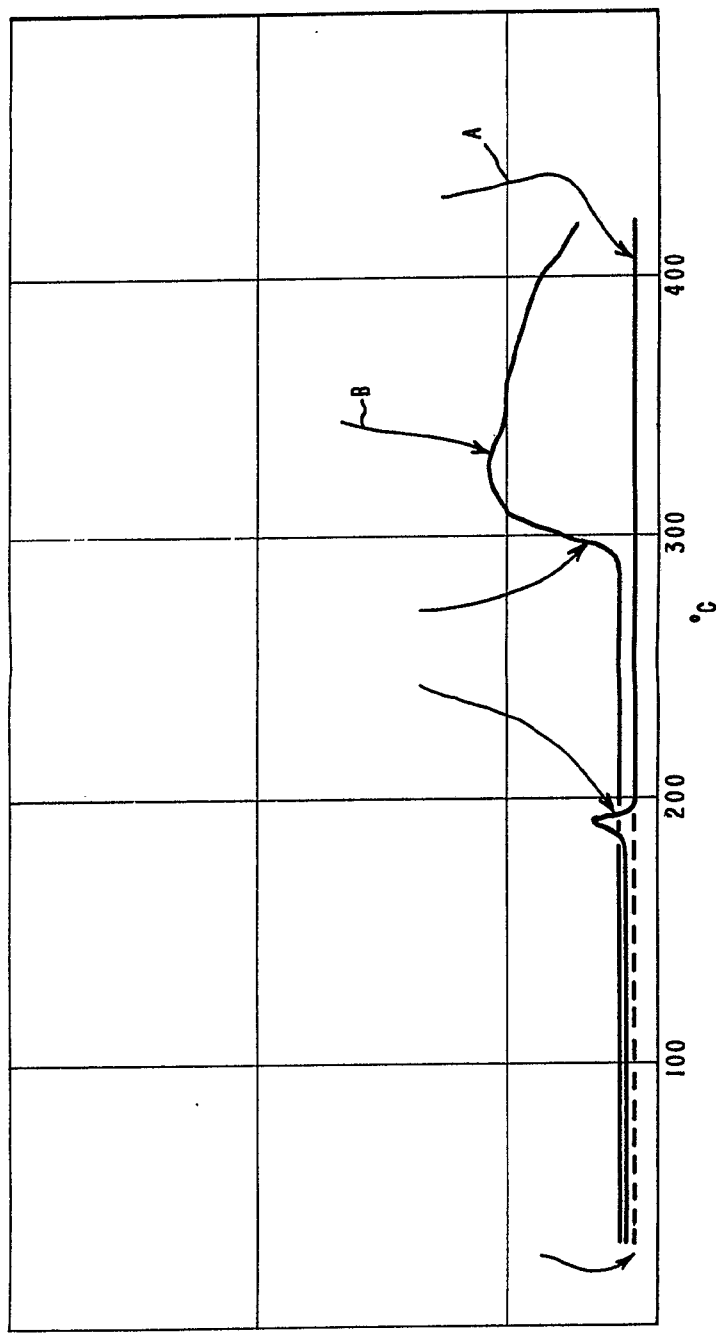


20

25

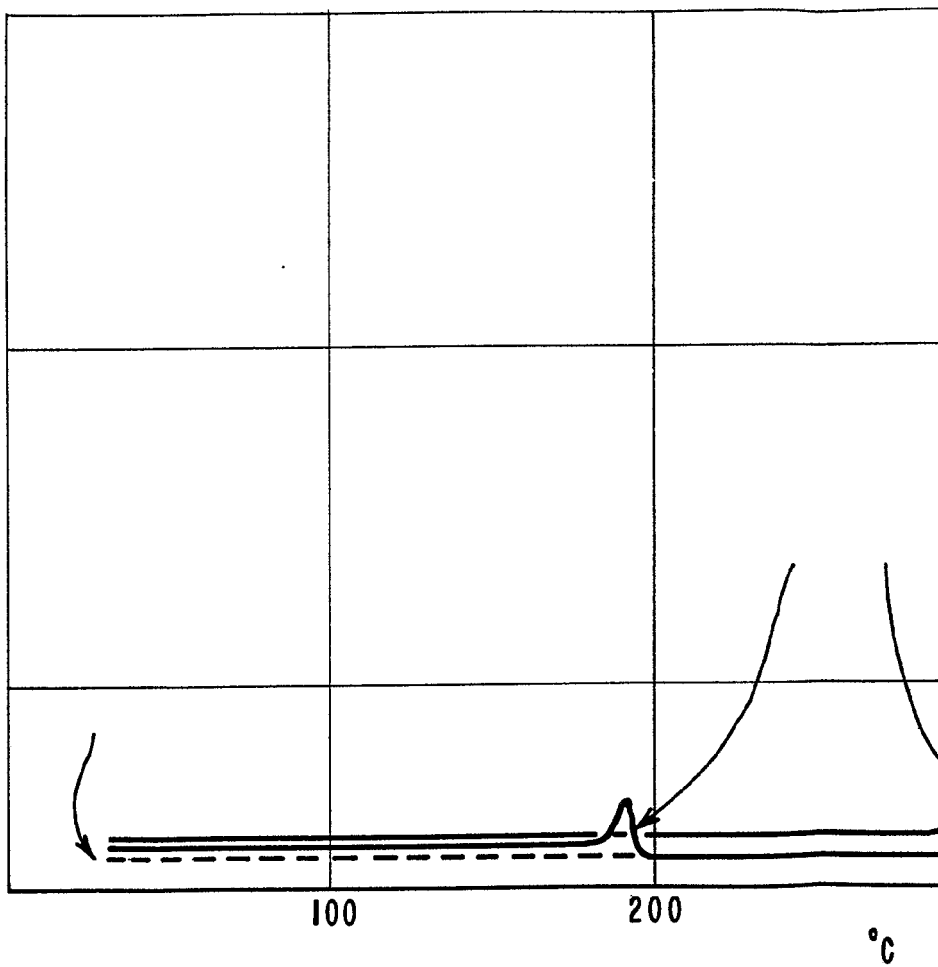
30

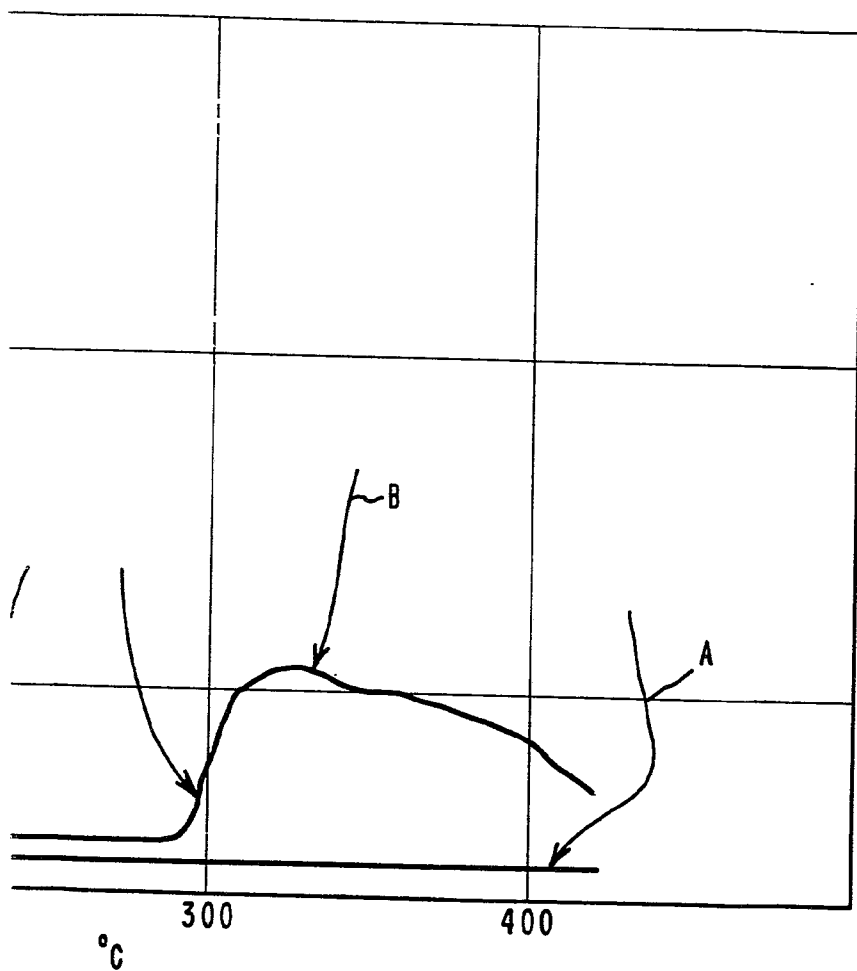




ESCALA VARIABLE
Madrid, 7 de Mayo de 1976
BERNARDO UNGRÍA
P.P.

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY





ESCALA VARIABLE
Madrid, 7 de Mayo de 1976
BERNARDO UNGRIA
P.D.