

MINISTERIO DE INDUSTRIA

20 NOV. 1978

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

con el acuerdo  
presentado en la pre-  
sencia de... según el con-  
tenido de la memoria adjunta;



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO	(16) A 1
(21)	464.291	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	18 noviembre 1977	

464291

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
743,319	19 noviembre 1.976	Estados Unidos
838,741	5 octubre 1.977	Estados Unidos

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	DOIF	

(64) TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ARTICULOS CONFIGURADOS DE POLIESTER.

(71) SOLICITANTE (S)

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wilmington, Delaware - Estados Unidos.

(72) INVENTOR (ES)

Charles Robert Payet.

(73) TITULAR (ES)

El mismo solicitante.

(74) REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

POOR QUALITY

1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

10

15

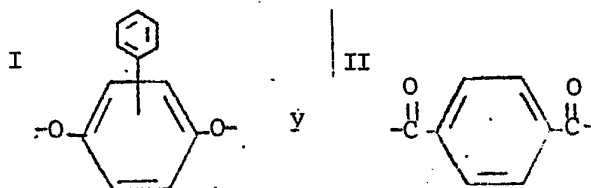
20

Una clase de poliésteres con ciertas ventajas sobre el poli(tereftalato de etileno) está descrita en la patente alemana 2.520.819 (Schaeffgen). Estos poliésteres presentan anisotropía óptica en estado fundido y pueden ser hilados por fusión en fibras que, por tratamiento térmico mediante técnicas descritas en la patente alemana 2.520.820 (Luise, aumentan su tenacidad. Estas fibras de poliéster térmicamente tratadas se han sugerido para telas de neumáticos y en otros productos industriales y de consumo corriente, donde su gran resistencia permite utilizar menos hilo con la consiguiente economía y otras ventajas. En estas aplicaciones finales, especialmente en los neumáticos de camiones, pueden encontrarse temperaturas excepcionalmente altas, por ejemplo superiores a 150°C. Por lo tanto, es importante que el hilo de la tela sea de gran resistencia a la temperatura ambiente y también presente gran resistencia a estas elevadas temperaturas. Los hilos de los poliésteres de esta invención satisfacen este requisito.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona nuevos poliésteres de peso molecular formador de fibra, constituidos esencialmente por unidades repetidas de las fórmulas siguientes:

25



30

así como fibras, filmes y artículos moldeados de los mismos. Dentro de los anteriores están incluidos los poliésteres que

1 contienen, además de las unidades I y II hasta 10 moles por  
ciento (sobre las unidades molares totales) de otras unida-  
des formadoras de poliéster aromáticas o cicloalifáticas.

5 Los poliésteres formadores de fibra son ópticamente anisótro-  
pos en estado fundido, son hilables por fusión y presentan  
una viscosidad inherente de 0,7 como mínimo, medida como se  
describe más adelante. Las fibras formadas a partir de los  
mismos pueden ser tratadas térmicamente para formar fibras  
10 con una tenacidad superior a 18 g/denier y una retención del  
65 % como mínimo de esta tenacidad a 150°C.

#### DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

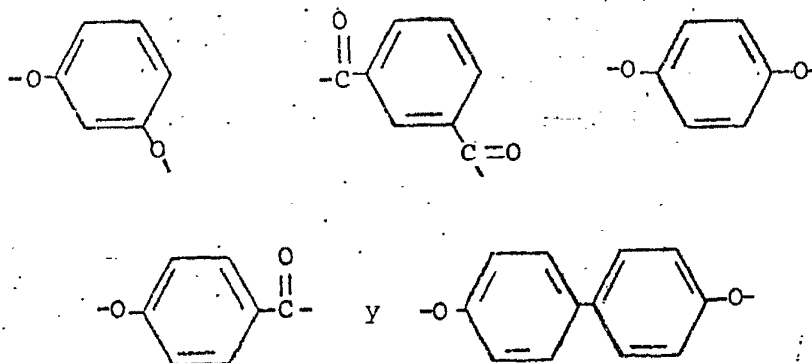
15 La Figura 1 es un gráfico de la tenacidad (gramos por  
denier) en función de la temperatura (°C) para el hilo de  
un poliéster de la invención (Curva A) y para el hilo de  
dos controles, a saber, los polímeros de los Ejemplos 2 y 3,  
Curvas B y C, respectivamente. Los polímeros de control es-  
tán mencionados en la patente alemana 2.520.819. La Figura 2  
es un gráfico de la retención de la tenacidad (%) en fun-  
ción de la temperatura (°C) para la misma serie de polímeros.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20 Los poliésteres de esta invención pueden ser preparados,  
hilados y las fibras tratadas térmicamente para aumentar su  
tenacidad por los procedimientos generales descritos en las  
patentes alemanas 2.520.819 y 2.520.820 e ilustrados especí-  
ficamente en los Ejemplos 1 y 4-8 de esta memoria.

25 Los nuevos poliésteres se preparan a partir de fenilhi-  
droquinona y ácido tereftálico o sus derivados funcionalmente  
equivalentes. Si se han de emplear reactivos comonoméricos,  
éstos también pueden ser agregados en forma de sus derivados  
30 funcionalmente equivalentes. Entre estos comónómeros podemos

1 mencionar el resorcinol, ácido isoftálico, hidroquinona,  
ácido p-hidroxibenzoico y 4,4'-dihidroxibifenilo que propor-  
cionan las siguientes unidades repetidas, respectivamente:



15 También pueden utilizarse mezclas de comonómeros, como  
hidroquinona y resorcinol. La presencia de unidades comonó-  
meras deprime el punto de fusión como es de esperar y puede  
favorecer el proceso de hilatura por fusión. En algunos ca-  
sos, se obtienen otras ventajas adicionales tales como re-  
sistencia a la abrasión del filamento, adhesión del filamen-  
to al caucho, etc. Las fibras de la invención que se prepara-  
ran a partir de un homopolímero son especialmente ventajo-  
sas desde el punto de vista económico sobre las preparadas a  
partir de un copolímero ya que se requieren menos reactivos  
para formar el homopolímero.

25 El término "constituído esencialmente por" tiene su  
significado habitual: es decir, que todos los materiales y  
condiciones establecidos son muy importantes en la práctica  
de la invención pero que no están excluidos los materiales  
y condiciones no especificados siempre que no supriman los  
beneficios de la invención.

30 Para la síntesis del polímero se utiliza polimeriza-

1. ción en estado fundido, preferiblemente en condiciones anhi-  
dras y en atmósfera inerte. En general, la polimerización se  
5 prosigue hasta que el poliéster tiene un peso molecular sufi-  
ciente para la formación de fibras. Para la preparación de  
artículos configurados son útiles unas viscosidades inherentes  
de 0,7 como mínimo, medidas como se describe más adelante.

Los nuevos poliésteres presentan anisotropía óptica en  
estado fundido, como se determina por la técnica descrita en  
la patente alemana 2.520.819. Los poliésteres presentan exce-  
10 lente estabilidad térmica en estado fundido y pueden ser confi-  
gurados fácilmente en fibras, filmes, barras y otros objetos  
configurados. Aunque dentro de los límites de las patentes  
alemanas antes mencionadas 2.520.819 y 2.520.820, pero no es-  
15 pecíficamente mencionadas, las fibras tratadas térmicamente  
de esta invención son desusadas porque poseen una gran resis-  
tencia y una excelente retención de la resistencia a 150°C.  
Las nuevas fibras de poliéster tratadas térmicamente de esta  
invención tienen unas tenacidades superiores a 18 g/denier y  
retienen por lo menos el 65 % y todavía mejor por lo menos el  
20 70 % de esta tenacidad a 150°C. Las barras de los polímeros  
de esta invención presentan un elevado módulo de torsión a  
temperaturas elevadas y altas temperaturas de deformación  
térmica (temperaturas de deformación térmica medidas por el  
25 método ASTM D648 a 264 psi (18,5 kg/cm<sup>2</sup>) en una barra moldeada por inyección sencilla).

La retención de la tenacidad y del módulo en las fibras  
a temperaturas elevadas del orden de 100-200°C es importante  
en numerosas aplicaciones de reforzamiento, por ejemplo en  
neumáticos [R.E. Wilfong y J. Zimmerman, J. Applied Polymer  
30 Sci., 17, 2039-2051 (1973)], donde frecuentemente se encuentra

1 calentamiento interno y elevadas temperaturas de operación  
de hasta 150°C, especialmente en los neumáticos de camiones  
[F.S. Conant, Rubber Chem. and Technology, 44, 397-439  
5 (1971) y P. Kainradl, G. Kaufmann y F. Schmidt, Kautschuk  
und Gummi-Kunststoffe 19, 27-36 (1966)] y en otras aplica-  
ciones como cubiertas del embrague, forros de frenos, refor-  
zamientos de cintas transportadoras en la manufactura de  
vidrio, cuerdas y cables en las varillas de accionamiento  
de la bomba de extracción en pozos de petróleo. También es  
10 importante que la fibra posea gran tenacidad a temperaturas  
elevadas ya que la tenacidad del hilo determina la cantidad  
de hilo necesaria para los neumáticos de camión o para re-  
forzamientos en otras aplicaciones a alta temperatura. Las  
fibras tratadas térmicamente de esta invención son especial-  
15 mente útiles para estos fines ya que presentan una gran re-  
tención de las propiedades tensiles a temperaturas elevadas  
así como altos valores absolutos de la resistencia a la trac-  
ción a temperaturas elevadas.

20 Se observará que se han obtenido filamentos de menor  
resistencia que la indicada aquí. Se cree que la mezcla cui-  
dadosa e íntima de las sustancias reaccionantes durante la  
polimerización es por lo menos parcialmente responsable de  
las mejores propiedades. Las proporciones y la identidad del  
comonomero también pueden influir en las propiedades. Otros  
25 factores pueden ser la pureza de los ingredientes y las con-  
diciones particulares seleccionadas para el tratamiento tér-  
mico.

#### Preparación de artículos configurados

30 Para la preparación de fibras, la masa fundida de po-  
límero, obtenida directamente de la polimerización en estado

1 fundido de los ingredientes formadores del polímero o median-  
te la fusión del polímero, se procesa por ejemplo a través  
de una unidad de hilatura por fusión y se extruye a través  
de una hilera en una atmósfera enfriadora (v.g. aire mante-  
5 nido a la temperatura ambiente) y se arrolla.

Las fibras pueden ser hiladas por fusión de forma con-  
vencional a partir de hileras de un solo agujero o de agujero-  
ros múltiples. En la célula de hilatura por fusión, la tempe-  
ratura de la zona de fusión puede estar comprendida entre  
10 unos 310 y unos 370°C, de acuerdo con la muestra. Se utilizan  
temperaturas más altas para las muestras que presentan mayo-  
res viscosidades inherentes o mayores temperaturas de fluidez.  
Análogamente, las temperaturas de la hilera pueden estar  
comprendidas entre unos 320 y unos 375°C, según la tempera-  
15 tura de la zona de fusión y la viscosidad del fundido del  
polímero. Pueden emplearse rellenos filtrantes en el sistema  
de la hilera. Las fibras hiladas pueden ser arrolladas a ve-  
locidades muy variables, preferiblemente entre 100 m/minuto  
y 4500 m/minuto. Las fibras tal como salen de la hilatura  
20 están orientadas, con ángulos de orientación inferiores a  
65° y preferiblemente inferiores a 25°, medidos como se des-  
cribe aquí.

Los filmes pueden ser preparados por técnicas de prensa-  
do por fusión o extrusión por fusión. Pueden obtenerse barras  
25 excepcionalmente tenaces por moldeo por inyección. La visco-  
sidad relativamente baja de los fundidos constituye una ven-  
taja en el procesado.

Cuando se tratan los hilos térmicamente, con frecuencia  
es conveniente recubrirlos con grafito u otro material iner-  
30 te para contribuir a impedir que las fibras en contacto se

1 adhieran unas a otras.

5 Unas muestras de fibras en forma de madejas o bobinas pueden ser calentadas en una atmósfera inerte (v.g. nitrógeno) bajo diversas condiciones. Normalmente el calentamiento se realiza durante unos 30 minutos a 4 horas o más, a una temperatura máxima próxima pero inferior al punto de fusión del filamento. Debe evitarse la fusión entre filamentos de forma que los hilos sean rebobinables. Se prefiere llegar a la temperatura máxima por etapas o de forma continua y  
10 lenta.

15 Cuando las muestras de fibra se arrollan sobre bobinas, es preferible que la bobina tenga una superficie elástica y blanda, por ejemplo, una cubierta de Fiberfrax<sup>®</sup> (aislamiento cerámico batido de la Carborundum Company). La atmósfera inerte dentro de la estufa o de otra cámara de tratamiento térmico se cambia durante el periodo de tratamiento haciendo entrar una corriente de gas inerte (v.g. nitrógeno) y salir de la estufa a un caudal suficiente para eliminar los subproductos de las proximidades de la fibra.

20 Como puede observarse en las figuras, la fibra tratada térmicamente del Ejemplo 1 (Curva A), que es una fibra de la invención, tiene una tenacidad alta, que a 150°C es mayor que la de las fibras tratadas térmicamente del Ejemplo 2 (Curva B) o del Ejemplo 3 (Curva C) y ha perdido un porcentaje de su resistencia a temperaturas elevadas significativamente menor que el de las otras fibras. Además, como se indica en los Ejemplos 7 y 8 (productos de la invención), el valor absoluto de la tenacidad a 150°C es considerablemente mayor que el de los controles (Ejemplos 2 y 3). Se observará que  
25 las fibras de los Ejemplos 7 y 8 son de mayor tenacidad que  
30

1 la del Ejemplo 1 mientras que el porcentaje de retención de  
la resistencia a la tracción se ha mantenido en un nivel  
elevado.

Medidas

5 Viscosidad inherente: La viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ )  
aquí indicada está definida por la siguiente ecuación:

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

10 donde ( $\eta_{rel}$ ) representa la viscosidad relativa y C representa  
una concentración de 0,5 g del polímero en 100 ml de disol-  
vente. La viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) se determina dividiendo  
el tiempo de flujo en un viscosímetro capilar de una solu-  
ción diluída del polímero por el tiempo de flujo del disolven-  
te puro. Las soluciones diluídas utilizadas aquí para deter-  
15 minar la  $\eta_{rel}$  son de la concentración expresada por (C) ante-  
riormente; los tiempos de flujo se determinan a 30°C; el di-  
solvente es una mezcla 50:50 en volumen de 1,1,1,3,3,3-hexa-  
fluorisopropanol y cloroformo.

20 Propiedades tensiles: Las propiedades tensiles del hilo  
se miden con un instrumento de ensayo "Instron" Universal  
(Instron Corporation, Canton, Mass.) provisto de un sistema  
de cámara ambiental "Instron" para ensayos a temperaturas su-  
periores a la ambiente. Las muestras a ensayar se acondicio-  
nan durante una hora como mínimo a 70°F (21°C) y a una humedad  
25 relativa del 65 %. Los hilos se retuercen tres vueltas por  
pulgada (1,18 vueltas/cm) (o las vueltas indicadas), torsión  
Z, a 0,1 g/denier de tensión. El denier, Den., se determina  
como en la patente estadounidense 3.869.429. Se utiliza el  
mismo denier del hilo para los ensayos a la temperatura ambien-  
30 te y a temperatura más alta, para determinar el grado de re-

1 tención de la propiedad a temperaturas elevadas para una fi-  
bra dada. El hilo torcido se monta con las mordazas "Instron"  
4C de manera que la longitud del hilo (distancia entre las  
mordazas) es de  $10,0 \pm 0,1$ " ( $25,4 \pm 0,25$ , cm). El ensayo a  
5 la temperatura ambiente se realiza en el medio de acondicio-  
namiento de la fibra. El ensayo a temperatura más alta se  
realiza encerrando el hilo y las mordazas en la cámara ambien-  
tal controlada a la temperatura deseada. Estas muestras se  
mantienen en la cámara durante 3 minutos antes del ensayo.  
10 El ensayo se realiza alargando las muestras de hilo hasta la  
ruptura a una velocidad de extensión constante de 50 % por  
minuto, calculada sobre la longitud de la fibra. La curva  
de tensión-alargamiento es representada automáticamente en  
el registro "Instron" y/o los valores de la carga/alargamien-  
15 to son alimentados a un ordenador. A partir de estos datos  
o de la curva de tensión-alargamiento, se calcula la tenaci-  
dad a la ruptura, T, en gramos por denier, la elongación, E,  
como aumento de la longitud a la ruptura, expresada como por-  
centaje de la longitud nominal y el módulo inicial, Mi, como  
20 gramos por denier a partir de la pendiente de una línea tan-  
gente a la parte lineal inicial de la curva de tensión-alar-  
gamiento. Estos términos y su cálculo están definidos en  
ASTM D2101, Parte 25, 1968. Se han registrado los valores  
medios calculados a partir de dos o más roturas.

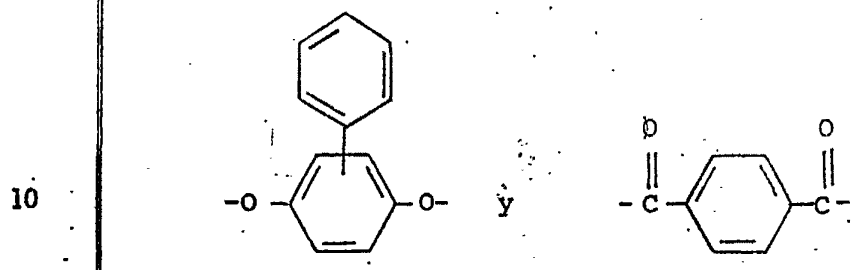
25 Angulo de orientación -  $AO^\circ$  (arco $^\circ$ ) indica el ángulo  
de orientación y el arco específico  $2\theta$  definido en la paten-  
te estadounidense 3.671.542, medidos por el método (2) allí  
indicado.

30 En los ejemplos que siguen, los periodos de tiempo da-  
dos para el tratamiento térmico de la fibra incluyen el tiem

1 po utilizado para llegar a la temperatura indicada y el tiempo durante el cual la fibra se mantiene a esta temperatura.

EJEMPLO 1

5 Este ejemplo ilustra la preparación de poli(1,4-fenil-  
lentereftalato de fenilo), es decir, de un polímero constituido solamente por unidades



15 en cantidades sustancialmente equimoleculares y las fibras resistentes obtenidas a partir del mismo. Estas fibras presentan niveles excepcionalmente altos de retención de la resistencia a la tracción a temperaturas elevadas.

20 En un matraz de 3 bocas y fondo redondo de 250 ml de capacidad, provisto de un agitador, una entrada de nitrógeno, una cabeza de destilación y una vasija colectora, se introducen 54,0 g (0,2 moles) de diacetato de fenilhidroquinona y 31,6 g (0,19 moles) de ácido tereftálico. La vasija de reacción se evacúa tres veces y se purga con nitrógeno seco. Se introduce la vasija de reacción en un baño metálico Woods

25 a 290°C, se comienza a agitar y se mantiene una corriente de nitrógeno. Al cabo de unos 13 minutos se recoge el primer ácido acético. Veinte minutos más tarde, la temperatura del baño se eleva a 300°C. Transcurridos 27 minutos más, la temperatura del baño se eleva a 310°C; en otros 40 minutos a 320°C; en otros 35 minutos a 340°C. Al cabo de 23 minutos

30 más, se interrumpe el paso de nitrógeno y el sistema reactivo se coloca a vacío, todo ello a 340°C. Al cabo de 8 mi-

1 nutos más, se reduce la presión a unos 10 mm Hg. Dos minutos  
más tarde se interrumpe el vacío con nitrógeno, se detiene  
la agitación y se deja enfriar el polímero fundido bajo ni-  
trógeno. El rendimiento es de 56 g;  $\eta_{inh} = 1,03$ .

5 Un lingote de este polímero se aísla por fusión en  
aire a través de una hilera de múltiples agujeros [diámetro  
de agujero de la hilera = 0,023 cm, temperatura de la zona  
de fusión (TZF) = 341-343°C, temperatura de la hilera =  
346°C] y el hilo resultante se arrolla a 457 m/minuto.

10 Se recogen 3 bobinas de hilo que se doblan juntas pa-  
ra formar un hilo de unos 400 deniers que presenta unas pro-  
piedades T/E/Mi = 3,4/0,9/408, A.O. = 14° (20,3°).

15 Una parte del hilo doblado se arrolla en una bobina  
cubierta de Fiber-Frax<sup>®</sup> (más de una capa) y se calienta en  
una estufa barrida con nitrógeno bajo las condiciones siguien-  
tes sucesivas:

Temperatura ambiente - 230°C/1,5 horas

230-275°C/1,5 horas

275-295°C/1,5 horas

20 295-312°C/1,5 horas

312-325°C/12,5 horas.

25 Se deja enfriar la bobina y se observan estas propieda-  
des del hilo a la temperatura ambiente: T/E/Mi/Den.: 21,4/  
3,5/546/371. Se ensayan unos trozos de este hilo para deter-  
minar la retención de la resistencia a la tracción a tempera-  
turas elevadas por el procedimiento anteriormente descrito ba-  
jo el título "Medidas", con los siguientes resultados:

1

TABLA I

<u>Temperatura de ensayo, °C</u>	<u>Tenacidad a la ruptura a la temperatura de ensayo</u>	<u>% de retención de la tenacidad a la ruptura original</u>
21	21,4	100
100	18,9	88
125	17,4	81
150	17,1	80
175	15,6	73
200	15,2	71

5

10

EJEMPLO 2 - CONTROL

Este ejemplo demuestra que las fibras de copoli (cloro-1,4-fenilentereftalato/2,6-naftalato) (70/30 en moles) son inferiores a las fibras de esta invención en la retención de la resistencia a la tracción a temperatura elevada.

15

Se prepara copoli (cloro-1,4-fenilentereftalato/2,6-naftalato) (70/30 en moles) y se hila en fibras por métodos similares a los descritos en la patente alemana 2.520.819 para formar un hilo que tal como sale de la hilatura presenta estas propiedades: T/E/Mi/Den.: 7,0/1,8/533/499, medidas sobre el hilo con 3,6 vueltas/pulgada, (1,42 vueltas/cm), dirección Z. Una muestra de hilo recogida en una bobina diferente durante la misma operación de hilatura se arrolla sobre una bobina cubierta de Fiber-Frax<sup>®</sup> y se trata térmicamente en una estufa barrida con nitrógeno bajo estas condiciones sucesivas: 220°C/1 hora; temperatura elevada a 260°C y mantenida durante 1 hora; temperatura elevada a 285°C y mantenida durante 1 hora; temperatura elevada en 0,4 horas a 300°C y mantenida durante 12 horas. Se deja enfriar la bobina y se observan estas propiedades a la temperatura ambiente: T/E/Mi/Den.: 34,9/4,7/597/419. Unos trozos del hilo tratado

20

25

30

1 térmicamente se someten a ensayo para determinar la retención de la resistencia a la tracción a temperatura elevada como en el Ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados:

TABLA II

5

Temperatura de ensayo, °C	Tenacidad a la ruptura a la temperatura de ensayo	% de retención de la tenacidad a la ruptura original
21	34,9	100
100	25,1	72
125	19,4	56
10 150	13,7	39
175	11,1	32
200	11,5	33

EJEMPLO 3 - CONTROL

15 Este ejemplo demuestra que las fibras de poli(cloro-1,4-fenilen-hexahidrotereftalato) son inferiores a las fibras de esta invención en retención de la resistencia a la tracción a temperaturas elevadas.

20 Se prepara poli(cloro-1,4-fenilen-hexahidrotereftalato) a partir de diacetato de clorohidroquinona y ácido hexahidrotereftálico y se hila en fibras, todo ello por métodos similares a los descritos en la patente alemana 3.520.819. El hilo tal como resulta de la hilatura se dobla 6X para dar un hilo con las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den. = 3,2/-1,7/206/110 (medidas sobre el hilo con 3 vueltas/pulgada, 25 (1,18 vueltas/cm), dirección Z), Una muestra del hilo doblado se arrolla sobre una bobina cubierta de Fiber-Frax<sup>®</sup> y se trata térmicamente en una estufa barrida con nitrógeno bajo estas condiciones sucesivas: 170°C/1 hora; temperatura elevada a 230°C/1 hora; temperatura elevada a 260°C/2 horas; temperatura elevada a 290°C y mantenida durante 2,25 horas. Se de- 30

1 ja enfriar la bobina y se observan estas propiedades a la  
temperatura ambiente: T/E/Mi/Den. = 9,3/2,0/369/105. Unos  
trozos del hilo tratado térmicamente se someten a ensayo pa-  
5 ra determinar la retención de la resistencia a la tracción  
a temperaturas elevadas como en el Ejemplo 1; obteniéndose  
los siguientes resultados:

TABLA III

10	Temperatura de ensayo, °C	Tenacidad a la ruptura a la temperatura de ensayo	% de retención de la tenacidad a la ruptura original
	21	9,3	100
	100	6,6	71
	125	6,2	67
	150	5,2	56
15	175	4,2	45
	200	3,0	32

EJEMPLO 4

Este ejemplo demuestra que empleando 8,1 moles por  
20 ciento de unidades derivadas de ácido p-hidroxibenzoico en  
lugar de parte de las unidades de 1,4-fenilentereftalato de  
fenilo en el poli(1,4-fenilentereftalato de fenilo), se obtie-  
ne un hilo con gran tenacidad y gran retención de la tenaci-  
dad a 150°C.

25 En un calderín de resina de 2 litros, provisto de un  
agitador metálico eficiente, resistente a la corrosión, una  
entrada de nitrógeno y una columna de fraccionamiento con un  
refrigerante y una cabeza colectora variable, se introduce  
una mezcla de 663 g (2,45 moles) de diacetato de fenilhidro-  
quinona (un exceso de 7 moles por ciento), 381 g (2,29 moles)  
30 de ácido tereftálico y 73 g (0,40 moles) de ácido p-acetoxi-  
benzoico. El calderín se purga varias veces por evacuación y

1       llenado con nitrógeno y después se introduce en un baño me-  
tálico Woods a 195°C. El baño y el calderín se calientan a  
la presión atmosférica y después a presión reducida, se agi-  
ta la mezcla de reacción y se recoge el ácido acético produ-  
5       cido en la reacción. La temperatura de la mezcla de reacción  
se controla mediante un par termoeléctrico protegido con una  
camisa e introducido en la masa fundida. Se mantiene un cau-  
dal de nitrógeno de 1 pie<sup>3</sup>/minuto (27 litros/minuto) que se  
disminuye lentamente hasta 0 a medida que se evacúa el cal-  
10       derín. A medida que progresa la polimerización, se observan  
las siguientes temperaturas (°C)/tiempos transcurridos(mi-  
nutos)/presiones (mm Hg): 148/15/760, 274/26/760, 335/74/380,  
341/76/250, 343/78/120, 343/80/50, 344/82/1-5, 348/93/1-5.  
Al cabo de otros 93 minutos, se enfría la mezcla de reacción  
15       y el calderín se rompe para liberar el polímero que después  
se corta hasta un tamaño que atraviere un tamiz con un tama-  
ño de malla de 1/8" (3,2 mm). Después el polímero se somete  
a un proceso de purificación. Se agita con una solución acuo-  
sa al 10 % en peso de carbonato amónico y se recoge y des-  
20       pués se lava sucesivamente con agua destilada, solución acuo-  
sa al 10 % de ácido acético, agua, acetona, acetona a refluj-  
jo (con agitación), acetona adicional y después se seca a  
115°C a presión reducida. Se ha hallado que la purificación  
mejora el comportamiento durante la hilatura. El rendimiento  
25       es de 662 g (86 %) de polímero con una  $\eta_{inh}$  de 2,12.  
El polímero se vuelve a secar durante varias horas a  
110°C a presión reducida y se transfiere e hila desde una  
extruidora de un solo husillo de 1" (25,4 mm), provista con  
un sistema de bloque de bombeo y relleno filtrante y una hi-  
30       lera de 100 agujeros, con un diámetro de 0,013 cm cada agujero.

1 ro. La temperatura en la zona de alimentación del husillo  
se ajusta de manera que el polímero funde (la temperatura  
máxima en el bloque es alrededor de 350°C) y es alimentado  
5 uniformemente a la hilera (mantenida a unos 345°C) y extruido  
a una velocidad de producción de 12,4 g/minuto. Los rodillos  
de recogida del hilo giran a una velocidad superficial de  
220 m/minuto. Después el hilo se hace pasar por un chorro  
de aire para consolidarlo y se arrolla sobre una bobina im-  
pulsada por un eje, teniendo cuidado de no causar daños mecá-  
10 nicos al hilo. El hilo presenta las siguientes propiedades:  
T/E/Mi/Den. = 6,1/1,6/400/496 (a 3,6 vueltas/pulgada, 1,42  
vueltas/cm); A.O. = 16°(20,1°).

Una madeja circular de hilo se trata térmicamente en  
una estufa purgada con nitrógeno (con exclusión del aire)  
15 a estas temperaturas (°C)/tiempos (horas): gradualmente des-  
de 25 a 200°/1,3, lentamente desde 200 a 308°/4,0, 308°/12,  
enfriada desde 308 a 25°/1,3. El hilo tratado térmicamente  
presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den. = 24,8/4,3/  
485/486 (a 3,7 vueltas/pulgada, 1,46 vueltas/cm). A 150°C,  
20 presenta las propiedades T/E/Mi/Den. = 18,9/3,8/335/487. La  
retención de la tenacidad es del 76 %. Se observa cierta  
adherencia entre los filamentos individuales.

#### EJEMPLO 5

25 Este ejemplo demuestra que empleando 2,5 moles por cien-  
to de unidades derivadas de resorcinol en lugar de parte de  
las unidades derivadas de fenilhidroquinona en el poli(1,4-  
fenilentereftalato de fenilo), se obtiene un hilo con gran  
tenacidad y gran retención de la tenacidad a 150°C.

30 Este polímero se prepara esencialmente por el método  
del Ejemplo 4 a partir de 741 g (2,74 moles) de diacetato de

1 fenilhidroquinona, 28 g (0,14 moles) de diacetato de resor-  
cinol y 448 g (2,70 moles) de ácido tereftálico para obtener  
784 g (93 %) de producto con una  $\eta_{inh}$  de 1,54. El tiempo  
5 total de polimerización es 76 minutos, de los cuales 16 mi-  
nutos son a presión reducida y 338-341°C.

Esta y una preparación similar ( $\eta_{inh}$  1,66) de políme-  
ro extraído, lavado y seco se mezclan físicamente, se secan  
y después se hilan en la extruidora del Ejemplo 4 en condi-  
ciones similares; la temperatura de la hilera es de 335°C.  
10 El hilo presenta las propiedades T/E/Mi/Den. = 6,3/1,7/434/531.

Una madeja de este hilo se trata térmicamente como en  
el Ejemplo 4 a estas temperaturas (°C)/tiempos (horas): 25-  
200/2, 200-312/5,3, 312/6,7, 312-25/2,7. El hilo tratado  
térmicamente presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den  
15 = 29,7/4,4/559/506. A 150°C presenta las propiedades T/E/Mi/  
Den. = 22,9/3,8/392/510.

#### EJEMPLO 6

Este ejemplo muestra la formación de hilo con gran te-  
nacidad y gran retención de la tenacidad a 150°C a partir  
20 de un copolímero de poli(1,4-fenilentereftalato de fenilo)  
en el que un 5 % en moles de las unidades derivadas de ácido  
tereftálico han sido sustituidas por unidades derivadas de  
ácido trans-hexahidrotereftálico.

El polímero se prepara esencialmente por el método del  
25 Ejemplo 4 a partir de 790 g (2,89 moles) de diacetato de fe-  
nilhidroquinona, 426 g (2,56 moles) de ácido tereftálico y  
23,2 g (0,135 moles) de ácido trans-hexahidrotereftálico.  
La polimerización se realiza durante 66 minutos, de los que  
18 minutos son a 334-344°C bajo presión reducida. El rendi-  
30 miento es de 790 g (93 %) de polímero con una  $\eta_{inh}$  de 1,76.

1 El polímero se seca y después se hila en la extruidora del Ejemplo 4 en condiciones similares. El hilo presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den. = 6,3/1,6/420/493 (3,6 vueltas/pulgada, 1,42 vueltas/cm); A.O. 16° (20,1°).

5 Una madeja de este hilo se trata térmicamente como en el Ejemplo 5. El hilo tratado térmicamente presenta las propiedades T/E/Mi/Den. = 23,0/3,4/602/483. A 150°C presenta las propiedades T/E/Mi/Den. = 16,8/3,0/335/489.

EJEMPLO 7

10 Este ejemplo muestra la preparación de hilo de poli(4,4-fenilentereftalato de fenilo) de gran tenacidad y gran retención de la tenacidad a 150°C, a partir de fenilhidroquinona y ácido tereftálico.

15 En un calderín de resina de 2 litros, con una tapa en forma de cúpula y una columna de fraccionamiento caliente, equipada por lo demás como en el Ejemplo 4, se introducen 545 g (2,93 moles, un exceso de 3 moles por ciento) de fenilhidroquinona, 471,4 g (2,84 moles) de ácido tereftálico y 0,01 g de tetrametóxido de titanio en 90 ml de tetrametilen-sulfona cíclica (que favorece el retorno de los monómeros y oligómeros a la polimerización). La columna caliente y la tapa en forma de cúpula favorecen la separación eficiente de los monómeros, especialmente la fenilhidroquinona, del agua producida en la reacción. La reacción se lleva a cabo con una purga de nitrógeno de forma similar a la descrita en el Ejemplo 4, a las siguientes temperaturas (°C)/tiempo transcurrido (minutos)/presiones (mm Hg): 220/12/760, 276/32/760, 324/60/760, 326/85/630, 324/100/510, 329/115/380, 332/130/250, 336/145/120, 338/160/5, 336/184/2, 338/228/2, 340/247/2. Al cabo de 255 minutos se enfría la mezcla de reacción, se

20

25

30

1       aisla el polímero, se corta en trozos pequeños y se extrae esencialmente como en el Ejemplo 4. El rendimiento es de 591 g (66 %) de polímero con una  $\eta_{inh}$  de 1,61.

5       El polímero se seca y después se hila como en el Ejemplo 4; la temperatura de la hilera es de 354°C y la producción es de 9,7 g/minuto. El hilo se recoge a 165 m/minuto y presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den. = 5,6/1,5/428/511 (3,6 vueltas/pulgada, 1,42 vueltas/cm); A.O. = 17° (20,1°).

10       Una madeja de hilo se trata térmicamente como en el Ejemplo 4 a las siguientes temperaturas (°C)/tiempos (horas): 25-200/1,3, 200-316/10, 316/6, 316-25/1,3. El hilo tratado térmicamente presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den. = 22,3/3,6/573/490 (3,6 vueltas/pulgada, 4,2 vueltas/cm). A 150°C, presenta las propiedades T/E/Mi/Den. = 18,2/3,3/394/-488.

#### EJEMPLO 8

20       Este ejemplo ilustra la preparación de fibras de poli-(1,4-feniltereftalato de fenilo) con niveles excepcionalmente altos de tenacidad a 150°C.

25       Este polímero se prepara esencialmente por el método del Ejemplo 4 a partir de 780 g (2,89 moles) de diacetato de fenilhidroquinona y 448 g (2,70 moles) de ácido tereftálico para obtener 760 g (89 %) de producto con una  $\eta_{inh}$  de 1,8. El tiempo total de polimerización es 90 minutos, de los cuales 20 minutos son a presión reducida y 343-366°C. El polímero se aísla, se muele y se purifica haciendo pasar una corriente ascendente de nitrógeno caliente (250°C) a través del polímero finamente dividido en una columna, durante 2 horas.

30       Esta y cuatro preparaciones similares se mezclan física-

1 mente, se secan, se gracean y después se hilan esencialmen-  
 te como en el Ejemplo 4 pero a través de una hilera de 70  
 agujeros; la producción es de 9,9 g/minuto y la velocidad  
 del rodillo colector es de 256 m/minuto. El hilo orientado  
 5 presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den. = 5,8/1,3  
 /473/342 (4,4 vueltas/pulgada, 1,73 vueltas/cm).

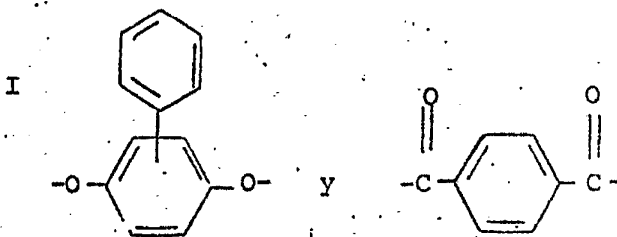
Una madeja de hilo se trata térmicamente como en el  
 Ejemplo 4 a las siguientes temperaturas (°C)/tiempos (horas):  
 25-200/2, 200-317/10,7, 317/3,3 317-25/2. El hilo tratado  
 10 térmicamente presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/  
 Den. = 28,4/3,4/710/335 (4,4 vueltas/pulgada, 1,73 vueltas/  
 cm). A 150°C presenta las propiedades T/E/Mi/Den. : = 21,5/  
 3,2/421/347.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de artícu-  
 los configurados de poliéster constituido esencialmente por  
 unidades repetidas de las siguientes fórmulas:

20



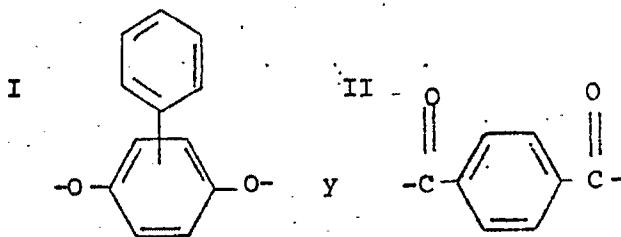
25 y opcionalmente, hasta 10 moles por ciento de otras unida-  
 des formadoras de poliéster aromáticas o cicloalifáticas;  
 cuyo procedimiento comprende someter a reacción de polime-  
 rización en estado fundido, preferiblemente en condiciones  
 anhidras y en atmósfera inerte, fenilhidroquinona y ácido  
 tereftálico o sus derivados funcionalmente equivalentes y,

AS  
30

1 opcionalmente, los reactivos comonoméricos correspondientes  
o sus derivados funcionalmente equivalentes y proseguir la  
polimerización hasta que el poliéster ha adquirido un peso  
molecular suficiente para la formación de fibras, y confi-  
5 gurar el poliéster así obtenido para darle la forma deseada  
de fibra, filme o barra moldeada.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el poliéster está constituido esencialmente por uni-  
dades repetidas de las siguientes fórmulas:

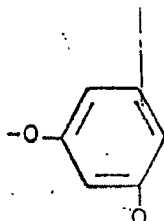
10



3. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el poliéster, de las unidades I y II, contiene hasta  
10 moles por ciento de otras unidades formadoras de poliés-  
20 ter aromáticas o cicloalifáticas.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3,  
donde las otras unidades aromáticas formadoras de poliéster  
son unidades de fórmula:

25



30

5. Un procedimiento según la reivindicación 1,

1 donde el artículo se configura en forma de fibra.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el artículo se configura en forma de filme.

5 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el artículo se configura en forma de barra moldeada por inyección.

10 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la fibra de poliéster, después del tratamiento térmico, presenta una tenacidad de 18 gramos por denier como mínimo y una retención de la resistencia a la tracción a 150<sup>o</sup> C del 65% como mínimo.

15 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la fibra de poliéster después del tratamiento térmico presenta una retención de la resistencia a la tracción a 150<sup>o</sup> C del 70 % como mínimo.

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

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintitres páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 18 de Noviembre de 1977

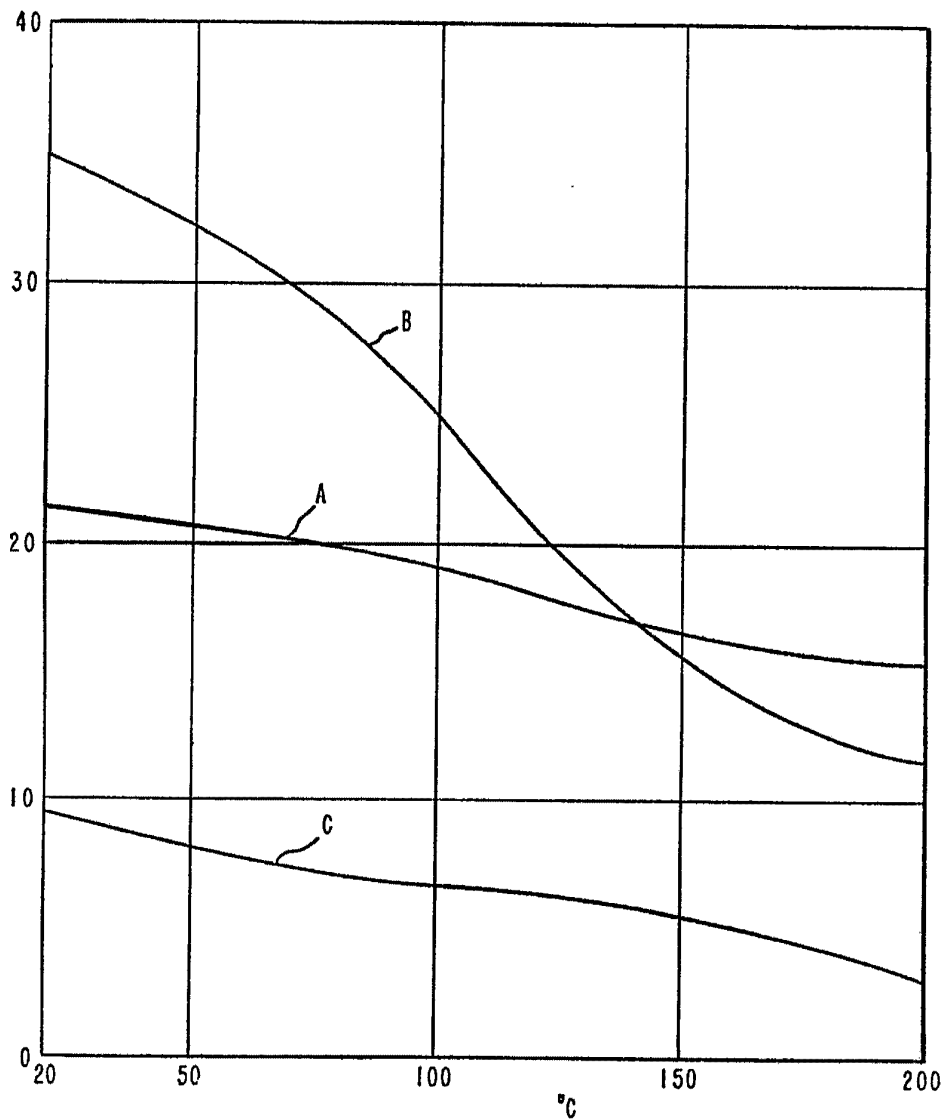
BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

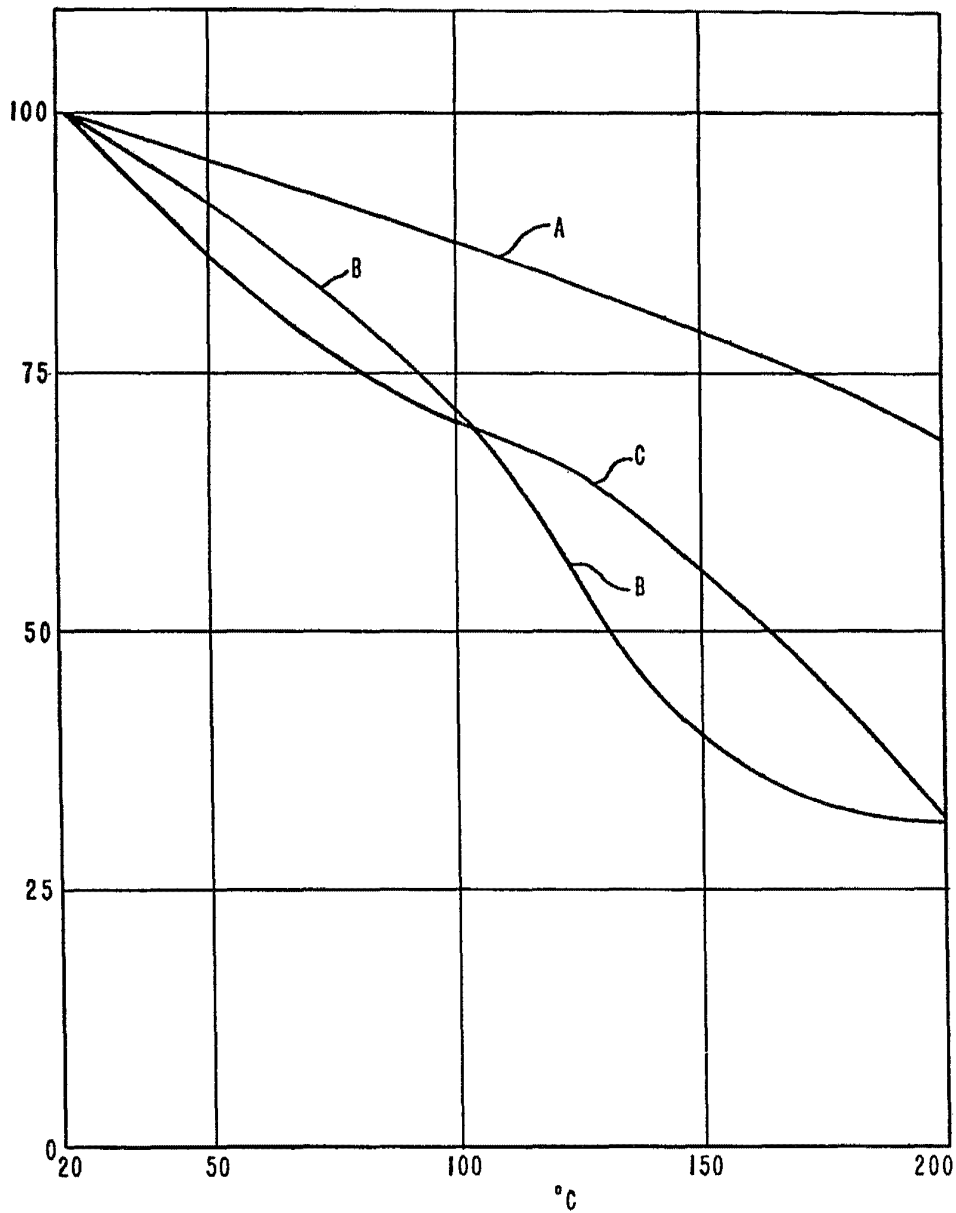
30

**FIG. 1**



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 18 DE Noviembre DE 19.77  
BERNARDO UNGRÍA  
O. P.

**FIG.2**



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 18 DE Noviembre DE 1977

BERNARDO UNGRÍA