

281124

P - 83.494

VGF 1108 Sp.

281124



10 NOV 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTIS años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF - FABRIKEN A.G., entidad alemana establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por: "UN PROCESO PARA LA FABRICACION DE HILOS ELASTICOS"

.....

Es sabido que para la fabricación de materias sintéticas con propiedades elásticas similares a las del caucho, es preciso formar moléculas reticuladas. Para esta clase de estructura de la molécula son especialmente apropiados los poliésteres lineales que contienen grupos de isocianatos y que se obtienen haciendo reaccionar poliésteres con grupos finales de hidróxilo libres con un exceso de un diisocianato. El enlace del diisocianato se realiza a través de un agrupamiento de uretano. Los productos que se forman en esta reacción, son lineales y contienen grupos libres de isocianato en los extremos de la cadena. Pueden ser

10

281124



reticulados por medio de agua, polimerinas o glicoles, de la manera generalmente conocida. Esta reticulación se lleva a cabo haciendo reaccionar el polímero que contiene los grupos terminales de isocianato, con uno de los compuestos más arriba citados y a temperatura elevada.

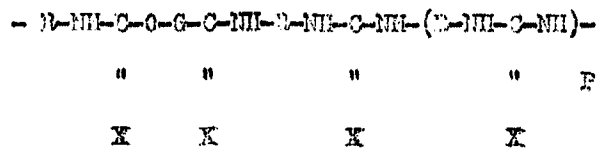
5

Los elastómeros de uretano obtenidos tienen propiedades de elasticidad similar a la goma más o menos específicas, según la clase de los ácidos dicarboxílicos y glicoles, por una parte, y la de los diisocianatos, por otra parte, empleados para la fabricación del poliéster. Sustancialmente se emplean estos elastómeros para la fabricación de láminas, cuerpos prensados, etc. Ahora bien, han sido dados a conocer también procedimientos, por los cuales se pueden producir hilos con propiedades elásticas similares a la goma, a partir de poliésteres que contienen grupos terminales de isocianatos.

10

15

Así, por ejemplo, ha sido dado a conocer un procedimiento, por el que un polimerizado de la fórmula general



20

donde R representa un radical aromático bivalente, X oxígeno o azufre y G un radical poliéster, se hilan para obtener hilos con la elasticidad de la goma. El polimerizado que, por ejemplo, se obtiene a partir de un poliéster del ácido adípico y glicol etilénico y un diisocianato, tal como el 4,4' - difeniltetandisocianato, se disuelve en un disolvente apropiado. La solución se hila después de agregársele un agente reticulador. La formación y consolidación del hilo, se realiza mediante la evaporación del disol-

25

30

281124

10 NOV



5 vente o mediante inmersión en un baño de precipitación apropiado.
La preparación de una solución de hilatura, que contenga, tanto
el poliéster con grupos terminales de isocianatos, como también la
diamina, tiene que realizarse observando medidas de precaución es-
peciales. Así, por ejemplo, tienen que disolverse la diamina, por
un lado, y el polimerizado, por otro lado, juntándose después las
soluciones a bajas temperaturas. Asimismo tienen que realizarse la
10 adición de la solución de diamina poco a poco y a intervalos de
tiempo exactamente fijados, ya que en otro caso no se consigue
obtener una solución de hilatura homogénea. Este procedimiento so-
lamente es realizable dentro del margen de ensayos de laboratorio,
ya que tratándose de cantidades mayores, resulta prácticamente im-
posible el conseguir la homogeneidad de la solución de hilatura.
Incluso tratándose de soluciones diluidas, suelen formarse rayas,
15 de modo que el proceso de hilatura ulterior resulta muy dificultoso
y, en ciertas circunstancias, incluso irrealizable. Cuando
se hilan soluciones diluidas que, por ejemplo, contienen 60%
de disolvente, se forman hilos, que resultan muy difícil de soli-
dificar en el baño de precipitación. Se producen entonces hilos
20 pegados entre sí, que son inservibles para su utilización en el
campo textil.

Es asimismo conocido el hilar en un baño de diamina etilé-
nica un poliéster con grupos terminales de isocianatos, que haya
sido obtenido mediante la reacción de un poliéster de 2,2-dietil-1,
25 3-propandiol y éster dimetílico del ácido sebácico, con p,p'-di-
fenilmetandiisocianato. El producto así obtenido, no es aprovecha-
ble sin otro tratamiento ulterior. Aparte de esto, tampoco es
prácticamente apropiada la utilización de un baño de diaminaetilé-
nica para la realización de un proceso técnico.

30 Se ha descubierto ahora, que pueden fabricarse hilos elás-



281124

10

5 ticos como la goma, con propiedades muy buenas, a partir de poliésteres que contengan grupos terminales de isocianato y que se obtienen de la manera conocida mediante la reacción de poliésteres que contengan grupos terminales de hidroxilo, con diisocianatos, todo ello en un disolvente apropiado, si a la solución del poliéster con grupos terminales de isocianato, se le agregan 1-5% de un éster fluoroalcohólico de ácidos carboxílicos polifuncionales aromáticos, hidroaromáticos o alicíclicos, después de lo cual se concentra la solución, mediante evaporación del disolvente, hasta una concentración de 70-95%, para seguidamente hilarla en un baño de agua que fluya junto con el hilo y que posea una temperatura de 10-50°, manteniéndose en dicho baño una concentración de polimina alcohólica de por lo menos 10%. De este baño se retira el hilo, estirándolo, y se le conduce a través de una atmósfera de vapor saturado, en la que tiene lugar un estiramiento y el paso al estado elástico, después de lo cual se somete el hilo, a efectos de su estabilización, a un tratamiento con aire caliente a temperaturas de 110-200°.

10

15

20 El poliéster que contiene grupos terminales de isocianato, puede ser generado a partir de los poliésteres y diisocianatos conocidos para la fabricación de elastómeros. Especialmente apropiados son los productos de la reacción entre un adipato polietilénico y 1-fenileno ó 4,4'-difenilmetandiisocianato. La reacción puede llevarse a cabo en los disolventes empleados usualmente, tales como la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el dietilsulfóxido, el cloro benzol, el dicloro benzol, la acetona y sus mezclas.

25

Como éster fluoroalcohólico son especialmente apropiados los ésteres fluoroalcohólicos del ácido pimelítico o del ácido canfórico.

30 El procedimiento se realiza convenientemente en la forma



10
281124

que puede verse en la representación esquemática. A partir del reci-
piente 1 es impulsada la masa de hilatura, mediante una bomba 2, a
la tobera 3, que se encuentra dispuesta dentro de un tubo de fluen-
cia 4. Este tubo de fluencia pasa horizontalmente, o aproxima-
5 mente en sentido horizontal, a través de dos baños de pre-
cipitación 5a y 5b, la última de las cuales tiene un nivel de lí-
quido algo más bajo, de modo que se provoca una corriente del lí-
quido del baño a través del tubo de fluencia. El hilo 6 es desviado
por dos rodillos 7 y 8, y hecho pasar a través de una cámara de va-
10 por saturado 9. Al final de esta zona de vapor saturado, o bien se
enrolla directamente el hilo y se solete en este estado arrolla-
do a la acción de aire caliente, o bien se le hace pasar continua-
mente a través de una zona de tratamiento con aire caliente, una
vez que ha abandonado la zona de vapor saturado. Eventualmente se
15 puede hacer pasar el hilo, antes o después del tratamiento con aire
caliente, a través de un baño de agua que posea una temperatura de
aproximadamente 90°.

El procedimiento es especialmente ventajoso puesto que,
si se observan las condiciones de acuerdo con el invento, se con-
20 sigue fabricar o hilar soluciones de hilatura con una concentración
elevada y totalmente homogéneas. El proceso de hilatura discurre
sin dificultad, puesto que la formación del hilo tiene lugar de ma-
nera rápida. Como el baño de hilatura no tiene que contener nada
más que cantidades de disolvente relativamente pequeñas, resulta
25 utilizable durante largo tiempo. Asimismo es una ventaja la con-
centración escasa de arena del baño de hilatura.

El procedimiento será explicado con más detalle a base de
algunos ejemplos:

30 1.- 500 g de un poliéster a base de ácido adipico y gli-
col etilénico, con un contenido de 1,98% de hidróxido, un índice

281124

10 N°



de acidez de 1, 2 g de KOH/g de sustancia y un contenido de agua de 0,01%, así como 100 g de 4,4'-difenilmetanditiocianato, se disuelven en 100 c.c. de dimetilformamida. A esta solución se agregan 20 c.c. de éster fluoralcohólico del ácido pirromelítico, homogeneizándose la solución mediante calentamiento a 130° y agitando, mientras se introduce nitrógeno y se excluye toda humedad del aire. Mediante formación de vacío, se evaporan 30 c.c. de dimetilformamida y la masa de hilatura se enfría a temperatura ambiente. La masa de hilatura, absolutamente homogénea, se extruye a través de una tobera de 24 agujeros (diámetro de agujero: 125 μ). La tobera se encuentra dispuesta dentro de un tubo de fluencia, por el que fluye el líquido del baño en la dirección de retirada del hilo, con una velocidad de 30 l/minuto. La corriente se consigue por medio de una diferencia de nivel de 12 m. entre dos cubas de baño, dispuestas una tras otra. Como baño de hilatura se emplea agua con una adición de 40% en peso de diamina etilénica. La temperatura del baño asciende a 25°. Los hilos se solidifican en el baño de hilatura, hasta que pueden ser retirados del baño bajo estirado para, una vez desviados con un rodillo, ser conducidos a la zona de vapor saturado conectada a continuación. La temperatura de esta zona es de 95°, y la velocidad de retirada, de 115 r/minuto. Los hilos se enrollan sobre bobinas y durante 10 minutos se tratan con aire caliente a 130°. Los hilos tienen un título de 260 den, una resistencia a la rotura de 0,95 g/den, un alargamiento de 411% y una recuperación elástica de 98%.

2.- 600 g de un poliéster como el descrito en el ejemplo 1º, se disuelven, junto con 100 g de 4,4'-difenilmetanditiocianato a 30-90°, en 100cc. de clorobenzol. Después se agregan 20 c.c. de éster fluoralcohólico del ácido camfórico, y se homogeniza la solución durante aproximadamente 1 1/4 de hora a 130°, agitando

281124 10



e introduciendo nitrógeno y excluyendo toda humedad del aire. Mediante formación del vacío se extraen 20 c.c. de clorobenzol y en el curso de una hora se enfría la masa de hilatura hasta temperatura ambiente. Empleando el dispositivo descrito en el ejemplo 12, se procede a hilar en una solución acuosa al 50% de etilendiamina, a 25°. La velocidad de la corriente del baño se ajusta a aproximadamente 23 m/minuto. Los hilos retirados del baño son hechos pasar a través de una zona de vapor saturado (95%) y se arrollan a una velocidad de retirada de 100 m/minuto. Seguidamente tiene lugar un tratamiento con aire caliente de 130°. Los hilos tienen un título de 259,2 den, una resistencia a la rotura de 0,69 g/den y un alargamiento de 580%. La recuperación elástica asciende a 97%.

3.- 600 g de un poliéster obtenido mediante la condensación de ácido adipico y glicol etilénico y que tiene un contenido de hidróxilo de 2,13%, un índice de acidez de 1,0 mg de KOH/g de sustancia y un contenido de agua de 0,01%, se disuelven, junto con 4,4' - difeniletandisocianato y a 90°, en 100 c.c. de dimetilformamida. Después de agregar 20 c.c. de éster fluoralcohólico del ácido canfórico, se agita la solución durante 2 horas a 130°, introduciéndose nitrógeno bajo exclusión de humedad del aire. Se extraen 50 c.c. de dimetilformamida mediante destilación y se deja que la masa de hilatura se enfríe hasta temperatura ambiente en el curso de una hora. Seguidamente se hilar de acuerdo con el ejemplo 22, regulándose la velocidad de corriente del baño de precipitación a 24 m/minuto. Después de salir de la zona de vapor saturado, se arrollan los hilos con una velocidad de retirada de 32 m/minuto. Los hilos poseen un título de 340 den, una resistencia a la rotura de 0,6 g/den, y un alargamiento de 503%.

Después de tratarse los hilos con aire caliente a 130°, se mide un título de 403 den, una resistencia a la rotura de 0,55 g/den

281124

10 M



y un alargamiento de 324%. La recuperación elástica asciende a 97%.

5 4.- 600 g de un poliéster a base de ácido adipico y glicol etilénico, con un contenido de hidróxilo de 1,04% un índice de acidez de 1,2 mg de KOH/g de sustancia y un contenido de agua de 0,02%, se disuelven, junto con 130 g de 4,4'-difenilmetan-diisocianato y a 90°, en 100 c.c. de dimetilformamida. Después de agregar 10 c.c. de éster fluoralcohílico del ácido carbónico, se homogeniza la solución a 130°, tal como ha sido descrito en los ejemplos anteriores. Después de extraer 60 c.c. de dimetilformamida mediante destilación, se hiló la masa de hilatura en un baño acuoso de diamina etilénica al 50%, de acuerdo con las indicaciones de los ejemplos de más arriba, y se sigue tratando. Después de salir de la zona de vapor saturado, se conducen los hilos directamente a través de una zona de aire caliente, en la que reina una temperatura de 130°. La velocidad de retirada es de 95m/minutos. Los hilos tienen un título de 445 den, una resistencia a la rotura de 0,37 g/den y un alargamiento de 442,5%. La recuperación elástica asciende a 93%.

20 5.- 600 g de un poliéster a base de ácido adipico y glicol etilénico, con un contenido de hidróxilo de 1,04%, un índice de acidez de 0,0 mg de KOH/g de sustancia y un contenido de agua de 0,01%, se disuelve, junto con 115 g de p-fenilendisisocianato, en 100 c.c. de clorobenzol. Se agregan 20 c.c. de éster fluoralcohílico del ácido pimelítico, y la solución se homogeniza a 130° agitando. Mediante destilación se extraen 40 c.c. de clorobenzol, se deja enfriar a temperatura ambiente y se hiló en un baño acuoso de diamina etilénica al 40%, cuya velocidad de corriente es de 28 m/minuto. Después de conducir los hilos a través de una zona de vapor saturado a 95°, se enrollan los hilos a una

281124



10 NOV

velocidad de 95 m/minuto, para someterlos, sobre las bobinas, a un tratamiento con aire caliente de 130°. Los hilos tienen un título de 445,5 den, una resistencia a la rotura de 0,37g/den y un alargamiento de 442,5%. La recuperación elástica asciende a 96%.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 12 de Octubre de 1961, bajo el nº V21448 IVc/29b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

 I C T A

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

15

1.- Un procedimiento para la fabricación de hilos elásticos a partir de poliésteres que contengan grupos finales de isocianatos y que se obtienen mediante la reacción de poliésteres con diisocianatos en un disolvente apropiado, caracterizado porque a la solución del poliéster que contiene grupos finales de isocianato, se le agregan 1-5% de un éster fluor-alcohólico de ácidos carboxílicos polifuncionales aromáticos, hidroaromáticos o alifáticos, después de lo cual se concentra la solución, mediante vaporación del disolvente, hasta una concentración de 70 a 95% y seguidamente se hila en un baño de agua que fluye con el hilo, en el que reina una temperatura de 10 a 50° y en el que se mantiene una concentración de por lo menos 1% de polímero alcohólico, retirándose el hilo del baño bajo estiramiento y conduciéndose a través de una atmósfera de vapor saturado, en la que tiene lugar un estiramiento y el paso al estado elástico, después de lo cual se somete el hilo, a efectos de su estabilización, a un tratamiento

20

25

30

281124

10 NOV



con aire caliente a temperaturas de 110-200°

2.- Un procedimiento para la fabricación de hilos elásticos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, re-
presentado en el dibujo que se acompaña y para los hilos que se
han especificado.

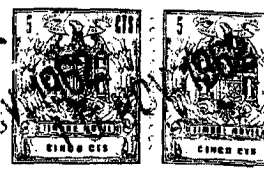
5

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por
una sola de sus caras.

Madrid,

10 NOV. 1962

F.A.
Alberto de Eizabara
Por Fecha



1913

281124

