



311545

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: Wilmington, Delaware 19898, EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA ALTERAR PERMANENTEMENTE LAS DIMENSIONES DE UN ARTICULO ELASTICO CONFIGURADO"

Prioridad: Patente n.º del



311545

1 La presente invención se refiere al tratamiento de
artículos configurados/preparados con polímeros elastoméricos.
Más particularmente, se refiere a un procedimiento para alte-
rar permanentemente las dimensiones de artículos configura-
5 dos preparados con elastómeros segmentados sustancialmente
lineales mediante deformación a temperaturas elevadas.

Es conocido en el arte el endurecimiento y fijación
de artículos configurados preparados con polímeros sintéti-
cos. La fijación térmica convencional de materiales sustan-
10 cialmente inelásticos fija generalmente al artículo en su for-
ma deformada, permaneciendo el producto relativamente inelás-
tico. No se conocía hasta ahora la manera de deformar y fijar
por el calor un artículo elástico sin vulcanización para pro-
ducir un artículo que conserve tanto la elasticidad como una
15 proporción sustancial de deformación. Aunque ciertos materia-
les elásticos como el caucho se sometían a tratamientos térmi-
cos, el artículo conservaba solamente un pequeño porcentaje
de deformación.

Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención
20 proveer un procedimiento para alterar permanentemente las di-
mensiones de artículos configurados elásticos, tales como por
ejemplo filamentos, películas y telas preparados con polímeros
elastoméricos segmentados y obtener artículos elásticos.

Un objeto adicional del invento es proveer un proce-
25 dimiento para reducir el denier en filamentos de elastómeros
segmentados sin afectar adversamente su elasticidad.

Todavía otro objeto del invento es proveer un procedi-
miento para producir filamentos de denier muy fino.

Otros objetos del invento se pondrán de manifiesto en
30 lo que sigue.



311545

1 Estos y otros objetos de la presente invención se obtie
nen proporcionando un procedimiento para alterar permanente-
mente las dimensiones de artículos configurados elásticos pre
parados con elastómeros segmentados sustancialmente lineales
5 que comprende deformar dichos artículos alargándolos por lo
menos en una dirección en una proporción menor que su alarga-
miento de rotura y calentarlos a una temperatura de aproxima
damente 100°C hasta una temperatura inferior a su temperatura
de degradación por un periodo de por lo menos cinco minutos
10 mientras se mantienen los artículos bajo deformación, y en-
friándolos luego hasta una temperatura inferior a aproximada-
mente 70°C mientras se mantiene dicha deformación. La defor-
mación se producirá generalmente por una operación de estira-
miento; sin embargo, se entiende que la deformación por com-
15 presión, tal como el calandrado, se halla incluida dentro del
alcance de la presente invención. Sorprendentemente, los ar-
tículos tratados por el procedimiento de la presente inven-
ción mantienen un grado elevado de elasticidad aunque conser-
vando un alto porcentaje de deformación. Lo que es aún más
20 sorprendente, se ha descubierto que tales artículos pueden ser
deformados más allá de su alargamiento de rotura sin afectar
perjudicialmente sus propiedades físicas someténdolos a tra-
tamiento sucesivos del tipo descrito más arriba.

 En la presente memoria descriptiva, se considera que un
25 artículo configurado es elastomérico o posee elasticidad si
su alargamiento de rotura es superior a 150 por ciento, tiene
una recuperación de tracción de 90 por ciento o más, y una
reducción de fatiga inferior a 20 por ciento. Los términos
"recuperación de tracción" y "reducción de fatiga" se defini-
30 rán en lo que sigue.

311545



1 Por "sustancialmente lineal" no se excluye aquellos
polímeros que tienen algunas cadenas laterales que sobresalen
de la cadena del polímero. "Elastómeros segmentados" signifi
ca polímeros elastoméricos y artículos con ellos preparados
5 que están constituidos por segmentos de un polímero cristali
no de alto punto de fusión que alternan con segmentos de un
polímero amorfo de bajo punto de fusión. El segmento cristali
no de alto punto de fusión puede derivar, por ejemplo, de un
polímero de urea, polímero de uretano, polímero de amida, po
10 límero de bisureileno o poliéster. El segmento amorfo de bajo
punto de fusión puede derivarse de, por ejemplo, un polímero
de éster, un polímero de éter o un polímero de hidrocarburo.

Entre los elastómeros segmentados que son aplicables
en el procedimiento de la presente invención, se encuentran
15 los que se describen en la patente de invención estadounidense
se nº 2.713.775 y la patente de invención estadounidense nº'
2.813.776 que también describe un proceso para la obtención
de los mismos.

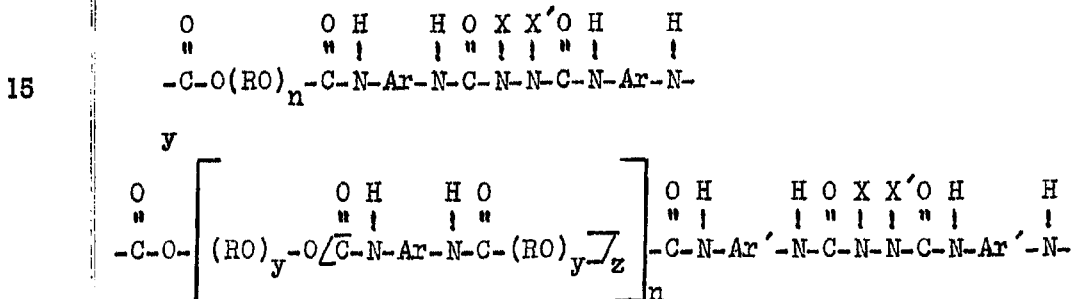
También pueden tratarse siguiendo el procedimiento
20 de la presente invención los artículos configurados prepara
dos con polímeros segmentados de polieter-poliéster constitui
dos por el producto de reacción derivado de un glicol que res
ponde a la fórmula $HO(CH_2)_xOH$ donde x es un entero compendi
do entre 2 y 10, y un compuesto seleccionado dentro de la cla
25 se que consiste en los ácidos aromáticos dibásicos y sus ése
teres, y por lo menos un polieter difuncional que responde a
la fórmula $Y(RO)_nZ$, en la cual RO es uno o más radicales óxi
do de alquileo, Y es $-OH$ ó $-O(CH_2)_pCOOR'$, Z es H ó $-(CH_2)_p$
COOR', p es un entero comprendido entre 1 y 10, y R' es hi
30 drógeno, ó un alquilo de bajo peso molecular, y n es de tal



311545

1 valor que provee un poliéter que tiene un peso molecular de
aproximadamente 350 hasta 6000, en los cuales las unidades
polieter-poliéster derivadas del polieter difuncional se ha-
llan presentes en una proporción de aproximadamente 60 por
5 ciento hasta aproximadamente 90 por ciento en peso del copo-
liéster final, similares a los descritos en la patente de
invención británica que lleva el nº 779.054.

Los elastómeros segmentados preferidos son aquellos
que contienen segmentos bis-ureileno que alternan con segmen-
tos de un poliéter o poliéster de bajo punto de fusión. Ese
10 elastómero con base de polieter se obtiene enlazando el inter-
mediario macromolecular difuncional con hidrazina o sus deri-
vados, y responde a la fórmula general:



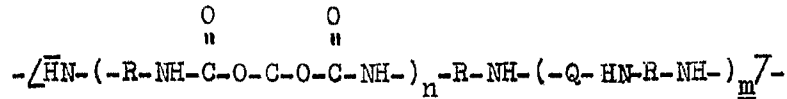
20 en la cual, R es alquileo, Ar y Ar' son arileno, z es un en-
tero no mayor de 3, n es de tal valor que imparte un peso mo-
lecular superior a 300 al grupo encerrado dentro de los corche-
tes, X y X' se seleccionan dentro del grupo consistente en
hidrógeno y radicales hidrocarburo monovalentes, e y es un en-
25 tero mayor que cero. Pueden utilizarse otros elastómeros obte-
nidos haciendo reaccionar eter polialquilenglicólico con dii-
socianatos orgánicos y otros prolongadores de cadena, tales
como agua y diaminas orgánicas. Tales elastómeros están cons-
tituidos esencialmente por unidades estructurales que respon-
den a la fórmula:

30



311545

1



5

donde O-C-O es un radical bivalente resultante de la eliminación de los átomos de hidrógeno terminales en un éter de polialquilenglicol que tiene un peso molecular superior a 600 aproximadamente y un punto de fusión inferior a 50°C aproximadamente; R es un radical orgánico bivalente, siendo dicho radical inerte con respecto a los grupos isocianato; Q es un radical seleccionado dentro del grupo consistente en un radical carbonilo y un radical diacilo no polimérico; n es un entero mayor que cero; y m es un entero que incluye cero; encontrándose cada una de dichas unidades estructurales conectada a la siguiente por medio de un radical Q que tiene el significado definido mas arriba.

10

15

En términos generales, los elastómeros segmentados cuyos segmentos amorfos se derivan de polímeros de bajo punto de fusión que tienen un punto de fusión inferior a 50 grados centígrados y un peso molecular superior a 600 aproximadamente, y que contienen desde 10 por ciento hasta 40 por ciento en peso de segmentos cristalinos derivados de ingredientes que forman un polímero lineal que funde por encima de 200°C aproximadamente, tendrán alargamientos superiores a 150 por ciento, recuperación de tracción superior a 90 por ciento y una reducción por fatiga inferior a 20 por ciento aproximadamente.

20

25

En general, el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede llevarse a la práctica sometiendo el artículo elástico mientras se encuentra en condición extendida o estirada a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 180°C. La temperatura selec

30

311545



1 cionada depende hasta cierto punto de la duración del trata
miento y del polímero que se trata en particular. La presen
cia o ausencia de ciertas sustancias químicas tales como plas
tificantes o disolventes puede influir también sobre la tem
5 peratura seleccionada. Si la temperatura es demasiado eleva
da, puede tener lugar la degradación del polímero o el desa
rrollo de color. Con algunos polímeros puede ser posible ex
ceder el límite de 180°C si se acorta el tiempo de exposición
a una temperatura mas elevada con el objeto de evitar la de
gradación. Sin embargo, se ha descubierto que el tratamiento
10 a la temperatura elevada debe continuarse durante por lo me
nos cinco minutos si se desea efectuar una proporción signi
ficativa de deformación permanente. Por lo tanto, la tempera
tura seleccionada no debe provocar degradación del polímero
15 cuando el calentamiento se lleva a cabo durante cinco minu
tos aproximadamente por lo menos. Cuando se tratan de acuer
do con el procedimiento de la presente invención artículos
configurados de la forma de fibras o filamentos, las tempera
turas utilizadas deben ser preferentemente menores que la
20 "temperatura de adhesión de las fibras", que se define como
la temperatura en que la fibra comienza a adherirse a un -
bloque de latón calentado cuando se la sostiene contra la su
perficie del bloque durante cinco segundos con un peso de
200 gramos.

25 El tiempo de tratamiento a la temperatura elevada
debe ser suficientemente prolongado para obligar al artículo
elástico a retener una porción sustancial de la deformación
introducida. En general, se requiere un periodo mínimo de por
lo menos aproximadamente cinco minutos, siendo preferido un
30 periodo de desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente se

311545



1 senta minutos. Para temperaturas de aproximadamente 100°C,
el tiempo necesario será del orden de aproximadamente treinta
a sesenta minutos. Aún cuando se ha descubierto que el lími-
te superior de tiempo no es crítico para las temperaturas mas
5 bajas, de manera que por ejemplo el calentamiento puede pro-
seguirse hasta durante setenta horas, se prefieren los perio-
dos de calentamiento inferiores a sesenta minutos. En las tem-
peraturas mas altas se requiere menos tiempo, por ejemplo,
quince minutos serán suficientes para temperaturas de aproxi-
10 madamente 120°C hasta 150°C.

La magnitud de la deformación, es decir del esti-
ramiento o extensión, que puede aplicarse, se encontrará com-
prendido dentro del intervalo de aproximadamente 10 por cien-
to hasta 500 por ciento o mayor, siendo el límite superior me-
15 nor que el alargamiento de rotura del artículo. El artículo
elástico puede ser deformado a la temperatura ambiente o a -
temperaturas elevadas, es decir, realizando el estiramiento
o extensión antes o simultaneamente con la etapa de calenta-
miento descrita más arriba. Cuando el artículo se encuentra
20 en forma filamentaria, el estiramiento tendrá lugar, por su-
puesto, en dirección longitudinal. Si se trata una película,
hoja o tela, puede estirarse tanto en dirección lateral como
longitudinal antes del tratamiento térmico. Es crítico para
la puesta en práctica de la presente invención mantener el ar-
25 tículo en su condición estirada o extendida durante todo el
período de calentamiento, y que esa condición se mantenga has-
ta que el artículo se enfríe por debajo de una temperatura en
la cual reaparecen los enlaces de hidrógeno. Ello ocurre a
una temperatura de aproximadamente 70°C. Preferentemente, el
30 artículo se mantiene en condición extendida hasta que se enfría



311545

1 a la temperatura ambiente.

5 Cuando el artículo elástico tratado mediante el procedimiento de la presente invención, se encuentra bajo la forma de fibra o filamento, el estiraje provoca una reducción de denier que es proporcional a la magnitud del estiramiento aplicado. La magnitud de la reducción del denier de la fibra depende del porcentaje de deformación permanente que se lleve a cabo. Para obtener fibras de denier muy fino, es decir del intervalo de 10 a 100, pueden aplicarse tratamientos sucesivos estirando la fibra hasta un punto inferior a su alargamiento de rotura antes de cada tratamiento. Según se ha indicado anteriormente, resulta verdaderamente sorprendente que pueda efectuarse ese tratamiento repetido sin afectar las propiedades elásticas del artículo tratado.

15 Para calentar el artículo elástico, puede emplearse cualquier medio adecuado, tal como un gas o líquido caliente la radiación infrarroja, la energía ultrasónica, el calentamiento dieléctrico u otros medios que sean fácilmente controlables y no perjudiquen al artículo tratado. Si se utiliza una estufa, puede ser ventajoso realizar el calentamiento bajo vacío o en presencia de un gas inerte con el objeto de hacer mínimo el efecto de oxidación del elastómero segmentado. Si se emplea un baño líquido, debe seleccionarse un líquido que no reaccione con el elastómero, que no provoque el pegamiento del artículo, y que sea fácil de eliminar después del tratamiento, por ejemplo mediante evaporación o lavado. Cuando el artículo se encuentra en forma filamentaria, puede suministrarse calor por medio de un perno caliente, una plancha caliente o un tubo de vapor de agua. En un procedimiento preferido, una pluralidad de filamentos elásticos se estiran en frío y se --

20

25

30

311545



1 arrollan bajo tensión sobre canillas resistentes al calor.
Ello puede lograrse empleando la bien conocida máquina de fo
rrar de Arnold, que manufactura H.H. Arnold Company, Incorpo
rated, Rockland, Mass. Estados Unidos de Norteamérica, segui
5 do del calentamiento del material colocado en las canillas
dentro de una estufa.

Tal como se utiliza en los ejemplos, el término "te
nacidad" corresponde a la resistencia máxima de la fibra o la
tracción expresada en gramos por denier original; "alargamien
10 to" es el alargamiento de rotura; "M₅₀" denota el módulo se-
cante para 50 por ciento de alargamiento; "recuperación de -
tracción" es el porcentaje de retorno a la longitud original
dentro de un minuto después de haber soltado la fuerza de -
tracción de una probeta alargada hasta 50 por ciento a la ve
15 locidad de 100 por ciento por minuto y retenida en el 50 por
ciento de alargamiento durante un minuto; "reducción de fati
ga" es el porcentaje de reducción de la fatiga un minuto des
pués de haber sido alargado hasta 50 por ciento a la veloci
dad de 100 por ciento por minuto; "% fijación" denota el au-
20 mento de longitud resultante del proceso de estiramiento y fi
jación por la acción del calor, expresado como porcentaje de
la longitud de la probeta original; "% rendimiento fijación"
es $\frac{\% \text{ fijación}}{\% \text{ estiramiento}} \times 100$

25 La presente invención se ilustra adicionalmente, sin
que ello constituya limitación de la misma, mediante los ejem
plos siguientes, en los cuales las partes y porcentajes se
dan en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

30 Se hacen reaccionar 92 partes de éter politetrametilen



311545

1 glicólico (0,092 ml) de un peso molecular de 1000 aproxima-
damente, con 8 partes de diisocianato de 2,4-tolileno (0,046
mol) bajo atmósfera de nitrógeno durante tres horas a la tem-
peratura de 80°C. El producto de esta reacción (40 partes),
5 que tiene grupos hidroxilo terminales, se hace reaccionar
con 10 partes de diisocianato de p,p'-metilendifenilo duran-
te una hora a la temperatura de 80°C. El producto de esta
reacción, que tiene grupos isocianato terminales, se diluye
con 25 partes de N,N'-dimetilformamida. Se provoca la "pro-
10 longación en cadena" de 15 partes de esta solución por me-
dio de la adición de 0,165 partes de hidrato de hidrazina en
30 partes de dimetilformamida. La solución resultante de po-
límico elastomérico contiene aproximadamente 20 por ciento
de sólidos, y tiene una viscosidad de 400 a 500 poises a la
15 temperatura de 30°C. A esta solución se agrega una suspen-
sión del dióxido de titanio en dimetilformamida y una solu-
ción de poli-(metacrilato de N,N-dietil-beta-aminoetilo) en
dimetilformamida de manera que la mezcla final contiene 5%
de cada aditivo, tomado con respecto a los sólidos elastó-
20 mericos.

La mezcla precedente se calienta a una temperatu-
ra de 50 a 70°C y se hila obteniendo un hilo de 15 filamen-
tos en una columna de hilatura por via seca calentada con ai-
re a la temperatura de 250°C. En la parte inferior de la co-
25 lumna, se deja que los filamentos entren en contacto y se -
reunan de manera de proporcionar un filamento de 300 denier
aproximadamente. Al salir de la columna, el monofilamento
se recubre con talco para evitar su adhesión en el rollo de
hilado.

30 Muestras del monofilamento elástico que acaba de



311545

1 describirse se estiraron 100 por ciento y 300 por ciento y
 se sujetaron en bastidores en condición extendida. Las mues-
 tras colocadas en los bastidores de estiraje se expusieron
 luego durante treinta minutos al aire seco de 100°C de tempe-
 5 ratura. Luego de enfriar en condición extendida, se retiraron
 las muestras del bastidor de estiraje, y se midieron nueva-
 mente sus propiedades.

Propiedades	Antes de la extensión	Después de la extensión	
		100%	300%
Denier	278	229	178
10 Tenacidad	0,9	1,07	1,12
Alargamiento	860	747	577
M ₅₀	0,04	0,03	0,03
Recuperación de tracción	92,1	92,5	91,0
15 Reducción de fatiga	3,2	2,9	5,3
% fijación	-	32,5	80,0
% rendimiento fijación	-	32,5	26,7

EJEMPLO II

20 Otras muestras de la fibra elastomérica descrita
 en el ejemplo I, se estiraron, respectivamente, con extensión
 de 50 por ciento, 200 por ciento y 400 por ciento de manera
 similar a la del ejemplo I. Luego de exponer durante treinta
 minutos a la acción del aire seco con una temperatura de 125°
 25 C, las muestras se enfriaron hasta la temperatura ambiente en
 estado extendido, y se midieron las propiedades siguientes,

 30 -----

311545



1	Propiedades	Antes de la extensión	Después de la extensión		
			50%	200%	400%
	Denier	278	220	137	93
	Tenacidad	0,9	1,0	1,1	1,6
5	Alargamiento	860	821	493	499
	N ₅₀	0,04	0,04	0,03	0,04
	Recuperación de tracción	92,1	91,3	89,1	91,6
	Reducción de fatiga	3,2	4,82	2,73	3,76
10	% fijación	-	28,5	118,7	238,2
	% rendimiento fijación	-	57,0	59,0	59,4

EJEMPLO III

15 Otras muestras de la fibra elastomérica del ejemplo I se extendieron 100 por ciento y 500 por ciento, y se fijaron por la acción del calor, del mismo modo que antes, durante sesenta minutos en agua hirviendo (100°C). Luego de enfriar hasta la temperatura ambiente en estado extendido, las fibras presentaban las propiedades siguientes

20	Propiedades	Antes de la extensión	Después de la extensión	
			100%	500%
	Denier	278	207	128
	Tenacidad	0,9	1,2	1,7
	Alargamiento	860	652	471
	N ₅₀	0,04	0,04	0,04
25	Recuperación de tracción	92,1	-	-
	Reducción de fatiga	3,2	-	-
	% fijación	-	44,7	222,6
	% rendimiento fijación	-	44,7	44,4
30	-----	-----	-----	-----

311545



EJEMPLO IV

1 Otras muestras de la fibra elastomérica del ejemplo
 1 se estiraron con una extensión de 200% y 400%, y se trata
 ron térmicamente del mismo modo que antes durante quince mi
 5 nutos en aire seco a la temperatura de 150°C. Luego de en-
 friar del mismo modo que en lo que antecede, las fibras res
 pondían a las propiedades siguientes:

<u>Propiedades</u>	<u>Antes de la extensión</u>	<u>Después de la extensión 200%</u>	<u>400%</u>
Denier	278	113	72
10 Tenacidad	0,9	1,4	1,1
Alargamiento	860	459	445
M ₅₀	0,04	0,04	0,06
Recuperación de tracción	92,1	90,9	95,4
15 Reducción de fatiga	3,2	2,7	2,3
% fijación	-	137,5	278,2
% rendimiento fijación	-	69,0	69,5

EJEMPLO V

20 Muestras de una fibra elastomérica de composición
 similar a la descrita en el ejemplo 1, excepto que se trata
 de fibras de 600 deniers, se estiran según se indica mas -
 abajo, y se tratan con calor durante quince minutos en aire
 seco a la temperatura de 150°C. Luego de enfriar de la mis-
 25 ma manera que antes, las fibras tenían las propiedades si-
 guientes.

<u>Propiedades</u>	<u>Antes de la extensión</u>	<u>Después de la extensión 300%</u>	<u>400%</u>
Denier		200	153
Tenacidad		0,9	1,1
30 Alargamiento		589	653

311545



	<u>Propiedades</u>	<u>Antes de la extensión</u>	<u>Después de la extensión</u> <u>300%</u>	<u>400%</u>
1	M ₅₀		0,05	0,06
	Recuperación de tracción		90,2	92,1
5	Reducción de fatiga		4,2	3,5
	% fijación		206	290
	% rendimiento fijación		69	72

El estiramiento y endurecimiento o fijación por la acción del calor del elastómero precedentemente descrito en estado extendido proporciona muestras de hilo que poseen una diferencia estructural significativa, según pone en evidencia el análisis realizado mediante difracción de rayos X. Una muestra de ese hilo estirado y fijado por la acción del calor con una extensión de 400 por ciento muestra un punto de difracción altamente orientado en el meridiano de la figura de rayos X en una posición que corresponde a una distancia de repetición de 13,9 angstroms según el eje de la fibra. - Este punto se encuentra ausente en el hilo que no ha sido estirado y fijado por la acción del calor, y también ausente en un hilo sometido a los rayos X bajo 500 por ciento de estiramiento sin el tratamiento térmico de acuerdo con la presente invención. Por consiguiente, se introduce en los hilados una característica estructural nueva y única, empleando el procedimiento de la presente invención.

Se ha observado además que existe un rendimiento de fijación constante para las fibras elásticas descritas en lo que antecede para todas las condiciones de fijación por la acción del calor hasta aproximadamente 300% de extensión. Por ejemplo, el rendimiento de fijación luego de quince minutos



311545

1 de fijación por acción del calor a la temperatura de 150°C,
 es de 69 por ciento a 75 por ciento para todas las extensio-
 nes hasta 300 por ciento aproximadamente. Similarmente, para
 un tratamiento de sesenta minutos a la temperatura de 100°C
 5 en agua hirviendo, el rendimiento de fijación es aproxima-
 damente de 44 por ciento a 49 por ciento.

EJEMPLO VI

El polieter con terminación de isocianato del ejem-
 plo I se somete a extrusión hacia un baño de etilendiamina.
 10 Los filamentos elásticos así obtenidos se aflojan por calen-
 tamiento en agua hirviendo durante treinta minutos, y se mi-
 den sus propiedades. Se estiran luego los filamentos 34 por
 ciento y mientras se encuentran estirados se someten a la tem-
 peratura de 100°C en agua hirviendo durante sesenta minutos.
 15 Se enfrían luego los filamentos hasta la temperatura ambiente
 mientras se hallan bajo tensión, Las propiedades de los fila-
 mentos fijados por el calor se miden entonces tal como están
 y luego de un tratamiento de treinta minutos de ebullición,
 es decir aflojándolos en agua a la temperatura de 100°C.

20	<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>	<u>Fijación por el calor seguida de ebullición</u>
	Denier	106	40	94
	Tenacidad	0,7	1,3	0,9
	Alargamiento	630	203	640
25	M ₅₀	0,05	0,10	0,06
	Recuperación de tracción	99	97	97
	Reducción de fatiga	2,7	3,0	4,0

EJEMPLO VII

30 Se forma un polieter con terminaciones de isocianato

311545



1 de manera similar al ejemplo 1 haciendo reaccionar 3 moles
de óxido de politetrametilenglicol que tiene un peso molecu
lar de aproximadamente 1000, y 4 moles de diisocianato de
p,p'-metilendifenilo. El intermedio macromolecular con termi
5 naciones de isocianato se somete a extrusión hacia un baño de
etilendiamina, y la fibra elástica formada de tal manera se
somete a los tratamientos de fijación térmica y enfriamiento
descritos en el ejemplo precedente, excepto que se impone un
alargamiento de la fibra de 54 por ciento antes y durante la
10 fijación por el calor. Se observan las propiedades físicas si
guientes:

<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>	<u>Fijación por el calor seguida de ebullición</u>
Denier	26	11	16
15 Tenacidad	0,9	1,2	0,8
Alargamiento	470	240	311
M ₅₀	0,05	0,06	0,04
Recuperación de tracción	97	97	97
20 Reducción de fatiga	4,1	4,7	4,1

EJEMPLO VIII

Se prepara un intermediario macromolecular con ter
minaciones de isocianato mediante la reacción de 0,03 mol de
un óxido de polipropilenglicol que tiene un peso molecular de
25 aproximadamente 1800 y 0,06 mol de diisocianato de p,p'-metilen
difenilo bajo la acción catalítica de 0,0025 mol de piridina
y 0,00001 mol de ácido fosfórico. Se extiende en cadena el in
termediario macromolecular con una cantidad estequiométrica
de hidrato de hidrazina de la manera descrita en el ejemplo 1,
30 la solución se hila por vía seca para obtener filamentos elás

311545



1 ticos que se fijan térmicamente a la temperatura de 120°C
durante quince minutos para una extensión de 200 por ciento.
Los filamentos se enfrían hasta la temperatura ambiente en po
sición extendida. Se observan las propiedades siguientes lue
5 go de una ebullición de treinta minutos.

<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>
Denier	120	48
Tenacidad	0,3	0,6
10 Alargamiento	770	380
N ₅₀	0,05	0,06
Recuperación de tracción	97	98
Reducción de fatiga	5,8	3,5

15

EJEMPLO IX

Se prepara un intermediario macromolecular con ter
minaciones de isocianato partiendo de 0,06 mol de una mezcla
de polieterglicoles consistente en un óxido de polipropilen-
glicol que contiene aproximadamente diez por ciento en peso de
20 óxido de polietileno (peso molecular de 1000 aproximadamente)
y 0,09 mol de diisocianato de p,p'-metilendifenilo y la mez-
cla catalítica del ejemplo precedente. El intermediario macro
molecular se hace reaccionar con una cantidad estequiométrica
de etilendiamina en dimetilacetamida. Las fibras elásticas
25 obtenidas por hilatura por via seca se fijan por la acción -
del calor durante quince minutos a la temperatura de 120°C
bajo extensión de 100 por ciento, y luego se enfrían a la tem
peratura ambiente mientras se encuentran todavía extendidas.
Se observan las propiedades siguientes en las fibras luego -
30 de una ebullición de treinta minutos.



311545

	<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>
1	Denier	217	120
	Tenacidad	0,25	0,42
5	Alargamiento	900	600
	M ₅₀	0,03	0,05
	Recuperación de tracción	96	98
	Reducción de fatiga	2,7	1,6

EJEMPLO X

10 Se prepara un elastómero segmentado del mismo modo que en el ejemplo precedente excepto que la mezcla de polieterglicoles tiene un peso molecular de aproximadamente 1800. Las fibras elásticas hiladas en seco así obtenidas se fijan por la acción del calor con 100 por ciento y 300 por ciento de extensión, respectivamente, durante quince minutos a la temperatura de 120°C. En todos los casos, las fibras se enfrían hasta la temperatura ambiente antes de aflojar la tensión. Se observan las propiedades siguientes luego de una ebullición de treinta minutos.

	<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>	
			<u>Extensión 100%</u>	<u>Extensión 300%</u>
20	Denier	151	84	38
	Tenacidad	0,3	0,4	0,6
25	Alargamiento	1070	700	520
	M ₅₀	0,04	0,09	0,06
	Recuperación de tracción	100	99	98
	Reducción de fatiga	1,4	1,6	2,6

EJEMPLO XI

30 Se prepara un polímero con terminaciones de hidróxilo

311545



1 mediante la reacción de un óxido de politetrametilenglicol
que tiene un peso molecular de 1000 aproximadamente, con dii
socioanato de p,p'-metildifenilo en una proporción molar de
2:1 durante dos horas a temperaturas de baño de vapor de agua,
5 el producto se calienta luego con un 100 por ciento de exce-
so molar de diisocianato de p-fenileno durante una hora adi-
cional. El polímero con terminaciones de isocianato se extier
de luego en cadena con una cantidad estequiométrica de hidra
to de hidrazina en dimetilformamida. Se obtienen fibras elás
10 ticas por hilatura realizada por via seca de la misma manera
que antes. Las fibras se fijan térmicamente con 100 por cien
to de extensión durante quince minutos a la temperatura de
115 grados C, aproximadamente, y luego se enfrían hasta la
temperatura ambiente antes de aflojar la tensión. Luego de
15 enfriar hasta la temperatura ambiente, las fibras responden
a las propiedades siguientes.

<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>
Denier	210	155
20 Tenacidad	0,70	0,85
Alargamiento	1103	767
M ₅₀	0,07	0,07
Recuperación de tracción	99	99
25 Reducción de fatiga	3,1	0,8

EJEMPLO XII

Un polieterglicol mixto que tiene un peso molecu-
lar de aproximadamente 1000 y que contiene aproximadamente 10
por ciento en peso de óxido de polietileno, se hace reaccio-
30 nar (0,04 mol) con 0,02 mol de diisocianato de p,p'-metilen-



311545

1 difenilo en presencia de 0,003 mol de piridina. El polímero
 con terminación de hidroxilo se calienta luego durante una
 hora adicional con 0,04 mol de diisocianato de p-fenileno.
 5 El intermediario macromolecular con terminaciones de isocia-
 nato se extiende luego en cadena con una cantidad estequio-
 métrica de hidrato de hidrazina del mismo modo que en el -
 ejemplo anterior, y se hilan fibras elásticas, por vía seca,
 empleando la mezcla. Las etapas de fijación por la acción
 del calor, y enfriamiento, se llevan a cabo de la misma ma-
 10 nera que en el ejemplo precedente, observándose las propie-
 dades siguientes:

<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>
Denier	198	126
15 Tenacidad	0,48	0,69
Alargamiento	1083	857
M ₅₀	0,08	0,10
Recuperación de tracción	99	100
20 Reducción de fatiga	4,8	2,1

EJEMPLO XIII

Se prepara un copoliéster con terminaciones de hidro-
 xilo que tiene un peso molecular de 2350 aproximadamente, ca-
 lentando un exceso de etilenglicol con una mezcla de ácido
 25 adípico y azelaico (que contiene 90 moles por ciento de áci-
 do adípico). El copoliéster con terminaciones de hidróxilo
 se hace reaccionar con un 100 por ciento de exceso molar de
 diisocianato de p,p'-metilendifenilo seguido por extensión
 en cadena con hidrato de hidrazina en dimetilacetamida tal
 como en algunos de los ejemplos anteriores. Con esta solución
 30 se hilaron directamente por vía seca fibras elásticas que se

311545



1 fijaron por la acción del calor durante treinta minutos a la
 temperatura de aproximadamente 115 °C bajo 200 por ciento de
 extensión. Las fibras se enfriaron a la temperatura ambiente
 mientras se encontraban extendidas. Las siguientes propieda-
 5 des se obtuvieron luego de una ebullición de treinta minutos
 en condición floja.

<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>
Denier	142	85
10 Tenacidad	0,93	1,06
Alargamiento	970	711
M ₅₀	0,04	0,04
15 Recuperación de tracción	96	95
Reducción de fatiga	2,4	4,4

EJEMPLO XIV

Se prepara un elastómero segmentado de la misma
 manera que en el ejemplo precedente excepto que el copolies-
 ter se prepara partiendo de un exceso molar de 2,2-dietilpro-
 panodiol y una mezcla de ácidos adípico y azelaico (que con-
 20 tiene 80 moles por ciento de ácido adípico). El peso molecu-
 lar del copoliéster es aproximadamente de 1600. Se obtienen
 fibras elásticas por hilatura realizada por vía seca, y las
 fibras se extienden 100 por ciento en agua a la temperatura
 de 100°C, seguido por fijación térmica realizada a la tempe-
 25 ratura de 115°C durante treinta minutos, y enfriamiento pos-
 terior hasta la temperatura ambiente mientras se encuentran
 en posición extendida. Las propiedades consignadas en lo que
 sigue se obtuvieron luego de una ebullición de treinta minu-
 30 tos en condición floja.



311545

	<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>
1	Denier	163	84
	Tenacidad	0,74	0,87
5	Alargamiento	1723	1212
	M ₅₀	0,03	0,04
	Recuperación de tracción	94	94
	Reducción de fatiga	9,8	8,4

EJEMPLO XV

10 Una muestra de fibra elastomérica de la composición descrita en el ejemplo I, pero que tiene un denier de 450 aproximadamente, se extiende 400 por ciento y se endurece térmicamente durante quince minutos en vapor de agua sobrecalentado a una presión de 3,51 kg. por cm² (temperatura de 15 138°C aproximadamente). Luego de enfriar hasta temperatura ambiente en estado extendido, la fibra tiene denier mucho mas bajo y es dimensionalmente estable en un tratamiento de ebullición de treinta minutos. Se consignan a continuación - 20 las propiedades de la muestra original luego de fijar por el calor y después de una ebullición de treinta minutos.

	<u>Propiedades</u>	<u>Antes de fijar por el calor</u>	<u>Después de fijar por el calor</u>	<u>Fijación por el calor seguida de ebullición</u>
	Denier	451	94	95
25	Tenacidad	0,56	0,54	0,54
	Alargamiento	613	781	796
	M ₅₀	0,06	0,07	0,05
	Recuperación	96	92	92
	Reducción de fatiga	6,0	7,3	6,5

30 Según se ha indicado más arriba, cuando se aplica a

311545



1 filamentos elásticos el procedimiento de la presente invención
es extremadamente útil para obtener una reducción de denier
del hilo elástico sin destruir su carácter elástico. El pro
cedimiento de acuerdo con la presente invención es similar-
5 mente útil para telas elásticas hechas de elastómeros segmen
tados, ya que permite estirar y fijar térmicamente la tela
dándole una forma dimensionalmente distinta de las telas ori
ginales. Por ejemplo, pueden colocarse prendas de vestir en
un molde que tenga una configuración particular, y tratarlas
siguiendo el proceso de la presente invención.
10

Cuando se tratan los hilados elásticos de acuerdo
con la presente invención, las propiedades mecánicas de los
hilos, tales como el módulo y la tenacidad, mejoran frecuente
mente gracias al tratamiento térmico. Será evidente que el
procedimiento de la presente invención puede utilizarse para
15 preparar hilos elásticos que tienen fuerzas reactivas con
troladas según la extensión en que se estira el hilo antes
de fijarlo por la acción del calor.

Pueden tratarse por el procedimiento de la presente
20 invención fibras, filamentos, hilos, cordones, películas,
cintas y otros artículos configurados preparados con elasto
meros segmentados. Las fibras, filamentos é hilos tratados
pueden utilizarse, aisladamente o mezclados con fibras natu
rales o sintéticas, en la preparación de telas de telar, de
25 punto y sin tejer, para utilizar en prendas de ajuste univer
sal, tales como medias, camisas de polo, ropa interior, ma
llas de baño, guantes, puños elásticos, tricotas, cinturones,
trajes, abrigos, vestidos, camisas, ropa de deportes, ropa in
terior del tipo denominado "leotardo", y accesorios tales co
30 mo cintas y redes para diversas aplicaciones, y productos me

311545



1 dicinales, tales como por ejemplo vendajes quirúrgicos, so-
portes, vendajes elásticos, medias quirúrgicas, y cintas pa-
ra entablillar.

5 Además, es indudable que pueden llevarse a la prác-
tica muchas realizaciones ampliamente diferentes de la pre-
sente invención pero siempre y cuando no se aparten de los
principios fundamentales que se especifican claramente en
las reivindicaciones que siguen a continuación.

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para alterar permanentemente
las dimensiones de un artículo elástico configurado prepara-
do con un polímero elastomérico segmentado sintético sustan-
cialmente lineal que tiene un alargamiento de rotura de por
lo menos 150 por ciento, una recuperación de tracción mayor
15 que 90 por ciento y una reducción de fatiga inferior al 20
por ciento cuyo procedimiento comprende las operaciones de de-
formar dicho artículo extendiéndolo por lo menos en una direc-
ción en una magnitud menor que su alargamiento de rotura, ca-
lentar el artículo a una temperatura de desde aproximadamente
20 100°C hasta una temperatura menor que su temperatura de de-
gradación, enfriar luego dicho artículo a una temperatura -
inferior a 70°C aproximadamente mientras se le mantiene en
la condición extendida, y recoger un artículo elástico defor-
mado.

25 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, en el cual dicho artículo configurado tiene la forma
de un filamento.

30 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, en el cual dicho artículo configurado tiene la forma
de una película.

311545



- 1 8. . Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual dicho filamento se calienta a una temperatura de aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 180°C.
- 5 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual dicho filamento se arrolla bajo tensión sobre una canilla para efectuar dicho estiramiento.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual dicho filamento se enfría hasta la temperatura ambiente.
- 10 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual dicho polímero contiene segmentos de bisureileno que alternan con segmentos de un polie_ter de bajo punto de fusión.
12. Un procedimiento para extender permanentemente un filamento elástico en una magnitud mayor que su alargamiento de rotura que comprende la operación de someter un filamento preparado con un polímero elastomérico segmentado sintético sustancialmente lineal que tiene un alargamiento de rotura de 150 por ciento por lo menos, una recuperación de tracción mayor que 90 por ciento y una reducción de fatiga inferior al 20 por ciento a una pluralidad de tratamientos sucesivos, comprendiendo dichos tratamientos las etapas de estirar dicho filamento en una magnitud menor que su alargamiento de rotura, calentar dicho filamento a una temperatura de desde -
- 15 20 25 30 aproximadamente 100°C hasta una temperatura menor que su temperatura de adhesión de fibras durante un periodo de por lo menos aproximadamente cinco minutos mientras se le mantiene bajo tensión, y enfriar luego dicho filamento hasta una temperatura inferior a 70°C aproximadamente, mientras se le mantiene en dicha condición estirada, y recoger un filamento elástico.



311545

1 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
12, en el cual dicho filamento se arrolla bajo tensión sobre
una canilla para efectuar dicho estiramiento.

5 14. Un procedimiento para alterar permanentemente -
las dimensiones de una tela que contiene filamentos de un -
elastómero segmentado sintético sustancialmente lineal que
tiene un alargamiento de rotura de 150 por ciento por lo me-
nos, una recuperación de tracción mayor que 90 por ciento,
y una reducción de fatiga inferior al 20 por ciento cuyo pro-
10 cedimiento comprende las operaciones de deformar dicha tela
estirándola por lo menos en una dirección, calentar dicha te-
la a una temperatura de desde aproximadamente 100°C hasta -
aproximadamente 180°C durante un periodo de por lo menos cin-
co minutos mientras se mantiene dicha deformación, y enfriar
15 luego dicha tela hasta una temperatura inferior a 70°C apro-
ximadamente mientras se mantiene dicha deformación.

 15. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la patente de Introducción que se solicita " UN
PROCEDIMIENTO PARA ALTERAR PERMANENTEMENTE LAS DIMENSIONES
20 DE UN ARTICULO ELASTICO CONFIGURADO".

 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de veintiocho páginas
mecanografiadas.

Madrid, 7 de abril de 1.965

25

ALFONSO UNGRIA

P.P.

30