

IV.

314457

C. NS 203.



TALADRADORA AVERIADA

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I Ó N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - domiciliada en BARCELONA, Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654,

por :

"Procedimiento para la obtención de artículos conformados de polímeros elastoméricos".

-----:oO:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

La presente patente se refiere a un procedimiento para la obtención de artículos conformados de polímeros elastoméricos que presenten buena resistencia a la tensión, y más particularmente se refiere a un procedimiento para la obtención de artículos conforma-



dos tales como filamentos, de un polímero elastomérico segmentado sustancialmente lineal, que presentan una buena tenacidad y una buena recuperación de la elasticidad perdida, despues de haber sido sometidos a un esfuerzo.

5 El procedimiento de la patente consiste en calentar dichos artículos modelados no estirados, sustancialmente libres de tensión, a una temperatura de 105 a 150 °C durante al menos 5 minutos.

10 Por "artículos modelados no estirados" se entenderán los filamentos u otros artículos que no hayan sido alargados (p.e. estirados más allá del límite elástico) subsiguientemente a su formación. Ello no implica p.e. que los filamentos no puedan sufrir algún estiraje durante su hilatura, antes de que estén totalmente fijados. Por "sustancialmente lineal" se da a entender que no quedan excluidos los polímeros con alguna ramificación en la cadena polímera. Por "elastó-
15 meros segmentados" se entenderán los polímeros elastoméricos constituidos por segmentos de un polímero cristalino de elevado punto de fusión, alternando con segmentos de un polímero amorfo de bajo punto de fusión y de peso molecular superior a 600. Por "polímeros de elevado punto de fusión" se da a entender a aquellos polímeros con un
20 peso molecular que hace posible su hilatura, y cuyo punto de fusión es superior a los 200 °C. Por "polímeros de bajo punto de fusión" se entenderán aquellos que poseen un punto de fusión inferior a los 50°C. Los polímeros cristalinos de elevado punto de fusión pueden ser, por ejemplo, una poliuréea, un poliuretano, una poliamida, un polibisureileno ó un poliéster. Los polímeros amorfos de bajo punto de fusión
25 pueden ser, por ejemplo, un poliéster, un poliéter ó un polihidrocarburo (p. e. un hidrocarburo obtenido polimerizando una ó más olefinas). Generalmente, los segmentos cristalinos de elevado punto de fusión forman del 10 al 40 % en peso del elastómero segmentado. Los
30 elastómeros segmentados preferidos son aquellos que contienen segmen-

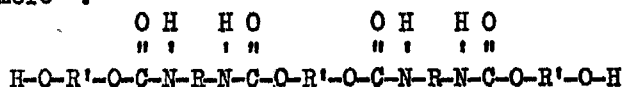


tos bis-ureileno alternando con segmentos de un poliéter ó poliéter de bajo punto de fusión. Generalmente los elastómeros segmentados tienen pesos moleculares de al menos 5000.

5 En la preparación de elastómeros segmentados, primero puede prepararse un prepolímero por una reacción en la que un poliéter glicol, por ejemplo, se provee de grupos finales isocianato, por reacción con un diisocianato en una razón molar de 1 a 2. En algunos casos el poliéter glicol primero se "conjugua" por reacción con diisocianato en una razón molar de 2 a 1 ó 3 a 2, a fin de formar un "dímero" :
10

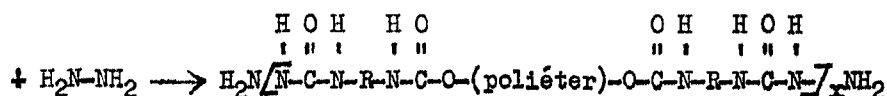
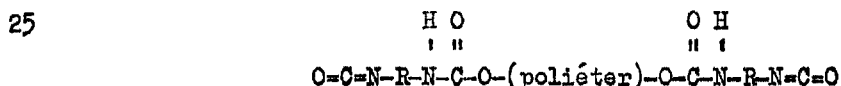


ó un "trímero" :



15 donde -O-R'-O- representa un radical poliéter divalente y -R- representa un radical orgánico divalente. Luego el dímero ó trímero reacciona con diisocianato en una fase subsiguiente. El prepolímero "conjugado" tiene un punto de fusión más bajo que el del prepolímero monomérico del mismo peso molecular, y por esta razón conduce a elastómeros superiores.
20

En la fase final, llamada fase de "extensión de la cadena", se hace reaccionar un prepolímero de peso molecular comprendido entre 700 y 5000 con una cantidad equimolar de hidracina, de acuerdo con la reacción



30 en la que -R- representa un radical orgánico divalente, -(poliéter)-



representa un radical orgánico divalente comprendiendo un poliéter,
y x representa el número de unidades repetidas en la cadena extendi-
da. En lugar de terminar con grupos $-NH_2$ (o $-N=C=O$), la cadena puede
terminar con otros grupos tales como R_2N- , si durante la reacción es-
tán presentes "detenedores de cadena" tales como R_2NH ó ROH . Para lle-
var a cabo la reacción, el prepolímero se disuelve en un solvente es-
cogido, y a la solución resultante se le añade el agente extendedor
de cadena, hidracina en forma de una solución diluida de hidrato de
hidracina.

La descripción precedente se ha referido a un elastómero
preferido, esto es, un poliéter modificado por diisocianato de cadena
extendida con hidracina. Otros elastómeros, a los cuales puede apli-
carse el procedimiento comprenden, por ejemplo, aquellos en los que
un amino-alcohol, una diamina ó un glicol se sustituyen por hidracina
como agente extendedor de cadena, ó aquellos en los que un poliéster
se sustituye por un poliéter como segmento flexible, ó aquellos en los
que se efectúan simultáneamente ambas sustituciones. El modo de prepa-
ración es aplicable a cualquier elastómero segmentado lineal, cuyos
segmentos flexibles hayan sido modificados con poliisocianato.

En el termotratamiento, el artículo conformado elástico se
somete, mientras está en condición relajada ó tensa pero sustancial-
mente sin estar sometido a un estiraje, a una temperatura comprendida
entre 105 °C y 150 °C. La temperatura óptima dependerá de la duración
del tratamiento, del polímero particular que se trate, de la forma de
hilatura y de la presencia ó ausencia de otras sustancias químicas
tales como el agua, plastificantes ó solventes. Una temperatura dema-
siado elevada puede conducir a una degradación de la fibra ó a un de-
sarrollo de color. Se prefiere una temperatura comprendida entre 110
y 130 °C. El tiempo de tratamiento dependerá de la temperatura, de
aquellas variables ya citadas que afectan a la elección de la tempera-



tura, y del espesor del artículo elástico. Así, los filamentos de título fino requieren un tratamiento más breve que los filamentos gruesos para alcanzar la misma resistencia a la tensión. Usualmente no es conveniente alargar el periodo de calentamiento a más de diez horas.

5 El calor puede ser suministrado por cualquier sistema apropiado, ya sea por un gas ó un líquido caliente, radiaciones infrarrojas, energía ultrasónica, calentamiento dieléctrico, etc. mientras se pueda controlar y no eleve la temperatura por encima de la deseada; preferiblemente se emplea un gas caliente. Si se emplea un horno, algunas veces es ventajoso calentar bajo vacío ó bajo un gas inerte, al
10 objeto de evitar una oxidación de la estructura conformada. Si para calentar las fibras se emplea un baño líquido, se escogerá uno que no de lugar a que las fibras se adhieran entre sí, y que pueda separarse fácilmente despues del termo-tratamiento por evaporación ó por lavado. El calentamiento puede aplicarse al hilo en forma de madejas,
15 bobinas, canillas, conos u otra clase de paquete.

Las fibras pueden haber sido obtenidas por hilatura en húmedo ó en seco a partir de soluciones de polímeros elastoméricos. Estas soluciones pueden prepararse, por ejemplo, llevando a cabo la
20 fase final de la polimerización en presencia del solvente.

Son solventes apropiados para usar en las soluciones de hilatura los compuestos acuo-miscibles con 2 a 6 átomos de C y un momento dipolar superior a 3,5, que no posean átomos de hidrógeno activo pero que sean donadores de átomos de oxígeno para enlazarse con el
25 hidrógeno; por ejemplo dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilpropionamida, metoxi dimetilacetamida, hexametilfosforamida, dimetilnitroamina, N-metil pirrolidona y N-metil morfolina.

Una solución de un polímero elastomérico puede hilarse en húmedo de una manera en sí conocida. La concentración del polímero
30 en solución está comprendida preferiblemente entre 5 y 30 %, aunque



1965

tambien pueden hilarse soluciones de menos de un 5 %, y el único factor que determina el límite superior de la concentración es la estabilidad de la solución del polímero para la formación de gel ó precipitación. Cuando se hilan monofilamentos de elevado título, es deseable que la solución hilable comprenda una pequeña proporción de sustancia acuo-insoluble que hinche el polímero y sea soluble en el solvente. Para títulos finos, como los que se requieren para fibra cortada puede prescindirse del empleo de una sustancia acuo-insoluble.

El baño de coagulación generalmente es agua, ó una mezcla de agua y el solvente, pero pueden emplearse otros líquidos miscibles con el solvente. Para la hilatura, normalmente es apropiada una temperatura del baño algo inferior a 100 °C, aunque en aquellos casos en que se usa un aditivo de bajo punto de ebullición, como p.e. el cloruro de metileno, la temperatura del baño de coagulación deberá ser inferior a la del punto de ebullición de dicho aditivo, al objeto de evitar la evaporación del modificador dentro de la fibra con la consiguiente debilitación de la estructura por la formación de cavidades.

La longitud del trayecto del hilo a través del baño dependerá de la proporción de extrusión y de la de arrollado, de la temperatura del baño de coagulación y de la concentración del modificador del polímero. Durante el proceso de hilatura el hilo no se estira ó sólo se estira en un grado inevitable debido al arrastre. A velocidades de arrollado de 15 m/min el recorrido a través del baño será de unos 20 m. para un hilo de título 340 dtex. La extracción del solvente debe ser suficientemente completa para que el hilo no sea pegajoso en el momento de salir del baño de coagulación. Posteriormente el hilo puede lavarse al objeto de separar completamente el solvente restante.

Los artículos conformados sometidos al tratamiento pueden ser p. e. fibras ó filamentos, fibra cortado ó continua, cuerdas, pe-



lículas, cintas ó galones. Las fibras, filamentos e hilos tratados pueden usarse ya solos ó mezclados con fibras naturales ó sintéticas, en la preparación de géneros tejidos ó no tejidos, fieltros, papeles y estructuras laminadas. Son especialmente útiles en la fabricación de fajas, bañadores y vestidos para atletismo.

Aunque generalmente las fibras obtenidas por hilatura en húmedo se benefician por el termo-tratamiento en un mayor grado que las fibras hiladas en seco, ambos tipos de fibras se mejoran por dicho tratamiento. Mediante el termo-tratamiento las fibras hiladas en húmedo presentan una tenacidad y propiedades elásticas satisfactorias para ser usadas en la industria textil, y la tenacidad de las fibras hiladas en seco se eleva de un valor solo aceptable a un valor con el cual su utilidad mejora en alto grado.

Este termo-tratamiento se distingue claramente del termo-tratamiento usual de las fibras textiles, tal como la termo-relajación y la termo-fijación, tanto por su naturaleza como por su efecto. La termo-relajación se efectúa sobre el hilo estirado, muchas veces hirviendo el hilo en madeja, y va acompañada de cierta proporción de encogimiento. Esto reduce despues su tendencia a relajarse sobre el paquete de una manera no uniforme. El presente tratamiento es claramente distinto de la termo-relajación por el hecho de que se lleva a cabo sobre hilo no estirado, sin que sea necesario que esté en forma de madeja, a temperaturas superiores al punto de ebullición del agua.

Ordinariamente la termo-fijación se lleva a cabo en los tejidos al objeto de asegurar su estabilidad dimensional a las altas temperaturas a que deban ser usados. La termo-fijación en este sentido no tiene significado para una fibra elástica cuya utilidad depende de su capacidad reversible de cambiar de dimensiones bajo ligera carga. Además, la fibra se termo-trata en estado relajado, mien-



tras que la termofijación ordinaria invariablemente se lleva a cabo mientras se estira el género bajo tensión.

5 El origen de los efectos beneficiosos derivados del presente termotratamiento no se conoce bien. Aunque el tratamiento es aplicable a los hilos en ambos estados, tenso y relajado, parece ser que la explicación es más bien química que física. Si se calienta una solución del elastómero, ésta pierde rápidamente viscosidad. De hecho, en la hilatura en seco de esta solución es necesario elevar la temperatura desde 25 °C a cerca de 120 °C y extruir los filamentos dentro de un periodo de unos dos minutos al objeto de mantener la viscosidad y evitar que descienda a un valor no hilable. En consecuencia, se esperaba que las características mecánicas del elastómero en forma de fibra sufrirían durante un prolongado termotratamiento. Por ello es más sorprendente que actualmente este tratamiento pueda mejorar las propiedades deseadas.

15 Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de la presente patente :

EJEMPLO I

20 3000 partes en peso de poli(óxido de tetrametileno) glicol de índice hidroxilo 111,5 (peso molecular 1005) se hicieron reaccionar con 234 partes de diisocianato de 2,4-tolideno (razón molar 2/1) durante 3 horas en un baño de vapor en una atmósfera seca e inerte, con agitación. Sin separación del baño de vapor, se añadieron 740 partes de metileno bis(isocianato de 4-fenil), continuando la agitación durante 1 hora más. Al producto diisocianato modificado se añadió una solución que contenía 73 partes de hidrato de hidracina en 16,700 partes de dimetilformamida. La solución del polímero tenía una concentración de 18,5 %.

30 La solución se expulsó a través de un orificio de 0,5 mm



en un baño de coagulación mantenido a 70 °C. La fibra estuvo en contacto con el baño acuoso durante un minuto y se arrolló a 15 m por min.

Una bobina de esta fibra se situó en un horno a una temperatura de 120 °C. Se separaron, periódicamente, muestras del hilo de esta bobina, y se determinaron las características físicas de estas muestras, que se detallan en la siguiente Tabla I.

T A B L A I

	Tiempo horas	Ten. gp.dtex	Alarg %	M ₅₀ gp.dtex	Título dtex	Pérdida tenacidad	Recup. a la tensión	η inh
10	ninguno	0.23	513	0.04	388	35	87	1.0
	1/4	0.24	453	0.05	363	37	87	0.86
	1/2	0.27	477	0.07	330	35	91	0.86
15	1	0.34	522	0.05	297	31	91	0.81
	2	0.38	571	0.07	278	30	91	0.90
	4	0.52	604	0.08	313	29	91	0.88
	8	0.63	657	0.07	311	29	91	—
	28	0.84	609	0.07	330	28	95	1.27
20	70	0.84	548	0.08	289	27	96	1.40

EJEMPLO II

Una bobina de un hilo preparado según el ejemplo I se introdujo en un horno a una temperatura de 144 °C durante varios espacios de tiempo, separándose muestras de la fibra de la bobina y sometién-
dolas a ensayos físicos. Las características encontradas se han tabu-
lado en la Tabla 2.



T A B L A 2

Tiempo horas	Ten. gp.dtex	Alarg %	\bar{M}_{50} gp.dtex	Título dtex	Pérdida tenacidad	Recup. a la tensión	η inh
2	0.73	752	0.08	225	33	93	—
8	0.94	661	0.11	168	33	94	1.30
20	1.00	763	0.10	158	33	95	1.30
30	1.01	770	0.08	190	30	95	1.35

EJEMPLO III

Al producto diisocianato modificado del ejemplo I se le añadió una solución que contenía 120 partes de etiléndiamina en 16.700 partes de dimetilformamida. La solución del polímero tenía una concentración de 18,5 %. Dicha solución se calentó a una temperatura de 110 °C y se hiló en forma de un hilo de cinco filamentos en una columna de hilatura en seco de 3,6 m. calentada con aire a 158 °C. El tiempo transcurrido entre el calentamiento y la extrusión de la solución se mantuvo inferior a dos minutos. El hilo se entalcó al salir de la columna y se arrolló a 500 m/min. El hilo contenía menos de un 5 % de solvente. Las propiedades antes y después del tratamiento fueron las siguientes :

T A B L A 3

Tiempo horas	Temp. °C	Ten. gp.dtex	Alarg %	\bar{M}_{50} gp.dtex	Título dtex	Pérdida tenacidad	Recup. a la tensión	η inh
ninguno	—	0.9	673	0.05	69	31	95	—
15	105	1.2	702	0.08	—	—	—	—

EJEMPLO IV

El hilo preparado en el ejemplo I se devanó en una madeja y ésta se introdujo en un horno a 107 °C durante 24 horas. Las propieda-



des del hilo antes y despues del termotrataamiento, eran las siguientes:

T A B L A 4

5	Tiempo horas	Temp. °C	Ten. gp.dtex	Alarg. %	\bar{M}_{50} gp.dtex	Título dtex
	ninguno	—	0.34	555	0.05	306
	24 (madejas)	107	0.63	533	0.06	355

10

EJEMPLO V

A la solución del polímero del ejemplo I se le añadió una pasta de dióxido de titanio en dimetilformamida, y una solución de poli(N-N-dietyl-beta-aminoetil metacrilato) en dimetilformamida, de forma que la mezcla final contenía 5 % de cada aditivo, sobre los sólidos elastoméricos. La mezcla se expulsó a través de una hilera de 720 orificios (tamaño del orificio 0,063 mm) en un baño acuoso que contenía un 50 % de dimetilformamida y que se mantenía a unos 95 °C. La mecha formada, de 4730 dtex de título, se extrajo del baño a unos 40-50 m/min y se hizo pasar a través de un baño de agua mantenido a 90-95 °C hasta que los filamentos contenían menos de un 0,5 % de dimetilformamida. Despues de entalcada, se cortaron varios metros de la mecha y se secaron a la temperatura ambiente.

Una porción con poca torsión de esta mecha se introdujo en un horno a una temperatura de 110 °C. Periodicamente se separaron muestras, y las características físicas de los filamentos se han sumariizado en la Tabla 5.



T A B L A 5

Tiempo horas	Tenacidad gpdtex	Alargam. %	\bar{M}_{50} (gpdtex)	Título dtex
0	0.42	528	0.08	3.8
5	0.55	543	0.07	3.6
1.5	0.66	556	0.07	4.2
6	0.71	586	0.07	3.6
24	0.52	603	0.05	3.9

10

EJEMPLO VI

Otras muestras de la mecha secada del ejemplo V se calentaron similarmente en un horno a una temperatura de 130 °C. Las propiedades físicas de los filamentos eran las siguientes :

15

T A B L A 6

Tiempo horas	Tenacidad gpdtex	Alargam. %	\bar{M}_{50} gpdtex	Título dtex
(5 min)	0.56	553	0.07	3.3
20	0.67	599	0.05	4.2
0.75	0.71	601	0.05	4.0
3	0.58	568	0.05	3.7
6	0.59	574	0.05	3.8
24	0.42	662	0.04	3.6

25

Se habrá observado que la tenacidad de las fibras en este ejemplo y en el precedente se eleva a un máximo durante el termotratamiento y luego disminuye si se prolonga el tratamiento. Ello es debido, seguramente, a la presencia de poliamina en la fibra, considerando que las fibras de los Ejemplos I y II no muestran tal descenso en la tenacidad.

30

314457

12 JUN 1957



EJEMPLO VII

Otras muestras de la mecha secada del ejemplo V se calentaron en un horno a una temperatura de 150 °C. Despues de 5 minutos de este tratamiento, la tenacidad habia aumentado a 0,66 gpdtex.

5 La "tenacidad" dada en gramos por dtex, es la resistencia a la rotura basada en la sección transversal relajada. El "alargamiento" es el aumento de longitud a la rotura expresado en porciento de la longitud original. "Recuperación a la tensión" es el porcentaje de retorno a la longitud original dentro de un minuto despues de haber

10 sido aflojada la tensión de una muestra que ha sido alargada un 100 % por minuto y mantenida a un alargamiento de un 100 % durante 1000 min

"Pérdida de tenacidad" es el porciento de pérdida de tenacidad de un hilo 1000 minutos despues de haber sido alargado un 100 % a una razón de 100 % por minuto. \bar{M}_{50} es la relación tensión/alargamiento a un

15 50 % de alargamiento. La viscosidad intrínseca "n inh" se mide en un viscosímetro capilar a 30 °C a una concentración c = 5 (gm/100 ml) en hexametilfosforamida. Se calcula a partir de la relación :

$$inh = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

20 en la que η_{rel} es el tiempo de flujo para la solución dividido por el tiempo de flujo para el solvente.

N O T A

25 Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción :

1. - Procedimiento para la obtención de artículos conformados de polímeros elastoméricos caracterizado por calentar los artículos conformados no estirados, constituidos por un polímero elastomérico segmentado, sustancialmente lineal, y sustancialmente sin estar

30 sometido a estiraje, a una temperatura de 105 °C a 150 °C, durante al



menos 5 minutos.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que se calienta el artículo durante un periodo de hasta 10 horas.

5 3. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el polímero elastomérico comprende segmentos amorfos, de un polímero de punto de fusión inferior a 50 °C y de peso molecular superior a 600, y segmentos cristalinos, de un polímero de un punto de fusión superior a 200 °C; constituyendo dichos segmentos cristalinos del 10 al 40 % en peso del polímero elastomérico.

10 4. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el polímero comprende segmentos de un polímero bisureileno alternando con segmentos de un poliéter ó un poliéster.

15 5. - Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado en que el artículo conformado se calienta a una temperatura de 110 a 130 °C.

6. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el artículo conformado es una fibra ó filamento.

20 7. - Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que la fibra ó filamento se ha obtenido por hilatura en húmedo.

8. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el artículo conformado se calienta por contacto con un gas caliente.

25 9. - Procedimiento para la obtención de artículos conformados de polímeros elastoméricos.

Esta memoria consta de catorce páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 12 JUN. 1965

P. A.