

31 AGO. 1965

314754

P.- 29.540



U.S. 379.002-Case A
379.020 " B
378.950 " C Combined
379.019 " E Case Y
378.963 " H

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 28 de junio de 1965, con el número 314.754

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ARTICULOS CONFIGURADOS, EN PARTICULAR FIBRAS, FILAMENTOS, PELICULAS Y SIMILARES"

Esta aplicación se relaciona con fibras Spandex nuevas y mejoradas, que no causan amarillez, esencialmente compuestas de copolímeros segmentados elastoméricos que son poli-(éter-ureta-
no-ureas). Esta aplicación también se relaciona con un procedi-
5 miento nuevo para preparar estas nuevas fibras. En un aspecto especialmente nuevo de este procedimiento, se emplea una poli-
merización a temperatura elevada por cuanto los copolímeros seg-
mentados tienen mejores propiedades elastoméricas, especialmen-
te en la forma de fibras Spandex. Esta aplicación también se re-
10 laciona con la incorporación de cinco clases de aditivos en los



copolímeros segmentados por lo cual las fibras obtenidas son todavía mejores con respecto a sus propiedades que no causan amarillez y tienen buena resistencia a la degradación debido al calor, luz, gases, añejamiento, y similares. Esta invención cubre los cuatro aspectos precedentes separadamente así como en combinación.

Las fibras Spandex de esta invención se preparan de nuevos copolímeros segmentados sintéticos elastoméricos esencialmente sin ningún enlace cruzado, que son poli(éter-uretano-ureas). Estas fibras se pueden preparar de soluciones para hilar mediante procedimientos secos o mojados.

Las poli(éter-uretano-ureas) de esta invención tienen enlaces uretanos inaromáticos que están conectados a estructuras de éter y urea. Esta clase de enlace inaromático no se consideraba útil según el arte anterior que ha enseñado que los enlaces aromáticos directos son necesarios para obtener buenas propiedades.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto inesperadamente que los copolímeros segmentados mejores y sus fibras se pueden obtener cuando hay presente enlaces uretanos inaromáticos, siempre que el segmento uretano del copolímero constituya sólo de 2 a 9 % por peso del copolímero, excepto cuando existe obstrucción espacial, y en este caso el por ciento puede ser de 5 a 25 %. Cuando el enlace inaromático se deriva de diaminas de xilileno, es preferido que los por cientos sean de 2 a 8 %.

También se ha descubierto que estos nuevos copolímeros segmentados se pueden preparar a temperaturas inesperadamente elevadas, mientras que los procedimientos previamente conocidos se conducían preferiblemente a temperaturas más bajas.



Además, se ha hallado que es posible incluir de uno a cinco clases de aditivos en los nuevos copolímeros segmentados para mejorar aún más los resultados obtenidos.

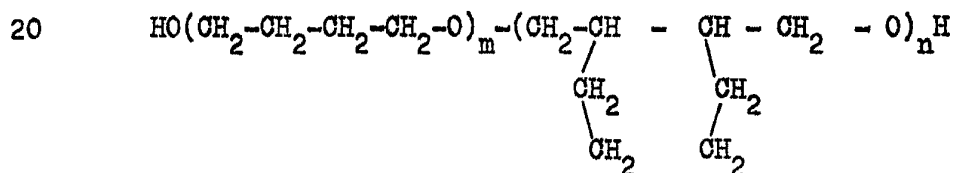
Habiendo ya explicado algunos de los aspectos más significativos de esta invención, presentamos la siguiente descripción detallada con el fin de enseñar más específicamente a los expertos en el arte, el modo de practicar esta invención. También, de los detalles presentados más adelante, se harán evidentes otras ventajas.

10 Las nuevas y mejoradas fibras Spandex que no causan amarillez de esta invención, son poli(éster-uretano-ureas) compuestas de (1) poliésteres incluyendo oligómeros de ellos de enlace uretano que tienen un peso molecular de poco más o menos 3.000 a 12.000, (2) diisocianatos orgánicos funcionalmente alifáticos, 15 y (3) agua y/o diaminas orgánicas funcionalmente alifáticas inobstruídas y/o obstruídas en las cuáles 2 a 25 % por peso de los copolímeros segmentados consiste en segmentos de urea. Este porcentaje es de 2 a 9 % cuando la diamina alifática es inobstruída y 5 a 25 % cuando es espacialmente obstruída. El 20 porcentaje es preferiblemente de 2 a 8 % cuando una diamina alifática inobstruída es reaccionada con un diisocianato de xilileno.

La utilidad sorprendente de estas fibras Spandex se debe en gran parte al descubrimiento inesperado de que los diisocianatos funcionalmente alifáticos pueden ser reaccionados satisfactoriamente con poliésteres que tienen pesos moleculares relativamente elevados y entonces pueden ser extendidos en cadena, usando preferiblemente un procedimiento a temperatura elevada. Es más, en algunos casos el agua se puede usar como extensora 30 de cadena.

Cuando se emplea una diamina alifática obstruída las poli-
 (éter-uretano-ureas) se componen de (1) poliéteres incluyendo
 oligómeros relacionados de enlace uretano que tienen un peso
 molecular de poco más o menos 600 a 10.000, (2) diisocianatos
 5 orgánicos funcionalmente alifáticos, y (3) diaminas orgánicas
 obstruídas funcionalmente alifáticas de las cuales hasta 50
 gramomol. por ciento puede reemplazarse con agua, y en dichos
 copolímeros segmentados 5 a 25 % más o menos por peso consiste
 en segmentos de urea. La utilidad sorprendente de estas fibras
 10 Spandex se debe en gran parte al descubrimiento inesperado de
 que los diisocianatos funcionalmente alifáticos pueden ser
 reaccionados satisfactoriamente con poliéteres de una escala
 amplia de pesos moleculares cuando la diamina extensora de ca-
 dena tiene una estructura alifática funcionalmente obstruída.

15 Cuando se emplea una diamina alifática inobstruída con
 diisocianato de xilileno, es preferido que las poli(éter-ureta-
 no-ureas) se compongan de (1) copoliéteres en los cuales por
 lo menos una mayor proporción del peso tenga la fórmula:



donde m es de 3 a 25 veces n, incluyendo oligómeros de enlace
 25 uretano que tienen un peso molecular de unos 3.500 a 12.000, y
 mezclas de uno o más de dichos copoliéteres con una proporción
 pequeña por peso de glicol de politetrametileno incluyendo oli-
 gómeros de enlace uretano de ellos con peso molecular de 600 a
 3.500; (2) diisocianatos orgánicos funcionalmente alifáticos
 30 escogidos de isómeros de las posiciones meta y para de diiso-



1965

cianato xilileno y (3) agua y/o diaminas orgánicas inobstruídas funcionalmente alifáticas, en las cuales los copolímeros segmentados de 2 a 8 % por peso consisten en segmentos de urea. La magnitud sorprendentemente inesperada de las propiedades
5 ventajosas de estas fibras Spandex se debe en gran parte al descubrimiento inesperado de que el diisocianato de m- o p-xilileno funcionalmente alifático puede reaccionarse especialmente con gran ventaja con ciertos copolímeros de poliéter que poseen pesos moleculares relativamente elevados y pueden en-
10 tonces ser extendidos en cadena usando uno o más de los procedimientos ventajosos ilustrados en otra parte de esta especificación. Estas fibras Spandex particulares poseen propiedades aún más mejoradas en comparación con las otras fibras Spandex mejoradas de esta invención. Estas fibras poseen excelentes
15 características que no causan amarillez, propiedades elastoméricas superiores y son inesperadamente superiores con respecto a sus propiedades a bajas temperaturas como resultado del uso de estos copoliéteres particulares. Además, el uso de diisocianato de m- y/o p-xilileno provee características elastoméricas
20 que son inesperadamente superiores a las logradas mediante el uso de otros diisocianatos funcionalmente alifáticos.

Como se mencionó más arriba, un procedimiento especialmente ventajoso para preparar varios copolímeros segmentados de acuerdo con esta invención, se basa en el descubrimiento de
25 que era posible lograr reacciones rápidas y suaves entre los macro-diisocianatos y las diaminas extensoras de cadena (excluyendo el agua) mediante un procedimiento de polimerización de una solución relativamente caliente, en la escala de 60-200° C. (preferiblemente 75-150° C.) a pesar de las enseñanzas
30 del arte anterior que muestran preferencia de usar temperaturas



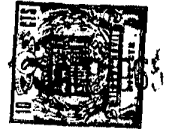
del ambiente local o baños de hielo para evitar trastornos como la formación de "jalea" difícil de manejar. Además, el empleo de una polimerización de elevada temperatura hizo posible la formación de soluciones más concentradas y más útiles para el hilado de fibras.

Como se mencionó también más arriba, un aspecto de esta invención incluye la presencia de aditivos o estabilizadores que ventajosamente complementan las propiedades inherentes en los nuevos copolímeros que impiden la amarillez. Los copolímeros estabilizados incluyen un aditivo de la clase (1) y por lo general por lo menos otro aditivo de las siguientes cinco clases de aditivos.

(1) De 0,1 % a 10 % por peso del copolímero segmentado, de un estabilizador de 2,4,6-trialquilfenol donde la suma de los átomos de carbono en los tres radicales de alquilo es de 20 a 60;

(2) opcionalmente, de 0,1 % a 5 % de un tioéster que es un éster de alcohol mono o dihidrico de ácido tiodipropiónico o ácido tiodibutírico en el cual los radicales de alcohol monohídrico están presentes en ésteres sencillos como radicales de alquilo que tienen de 12 a 20 átomos de carbono, y los radicales de alcohol dihidrico están presentes en poliésteres como radicales alquilenos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, poliésteres que tienen por lo menos tres unidades repetidoras y un peso molecular de poco más o menos 400 a alrededor de 4000;

(3) opcionalmente, de 0,1 % a 2 % de un fosfito orgánico que tiene por lo menos 2 radicales orgánicos cada uno de los cuales tiene de 1 a 40 átomos de carbono, especialmente radicales orgánicos compuestos de átomos de carbono, átomos de hidrógeno, y que opcionalmente pueden incluir átomos -O- o -S- intra-



lineales entre los átomos de carbono, fosfitos que son monoméricos o poliméricos en estructura molecular;

(4) opcionalmente, de 1 % a poco más o menos 15 % de una amina alifática que tiene un peso molecular sobre alrededor de
5 280 que está definida en la patente norteamericana 2.999.839;

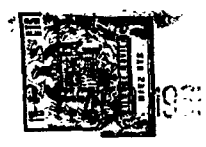
(5) opcionalmente, de 1 % a 30 % de bióxido de titanio y/o uno o más de otros agentes deslustradores inorgánicos.

La suma de los porcentajes de las primeras cuatro clases de aditivos no debe exceder de poco más o menos 15 % basado en
10 el peso del copolímero segmentado.

Las fibras Spandex de esta invención poseen generalmente las siguientes características:

(1) tienen una tenacidad de por lo menos 0,25 gr./denier,
(2) no se rompen cuando se calientan por unos 5 segundos
15 bajo una tensión de 0,02 gr./denier a poco más o menos 150° C.,

(3) tienen una viscosidad inherente de por lo menos 3,0 cuando son disueltas en 60 % de fenol y 40 % de tetracloroetano. Las viscosidades inherentes se miden usando soluciones a poco más o menos 25° C. donde la concentración es de poco más
20 o menos 0,02 a 0,5 gr. por 100 ml. de solución. Generalmente, la concentración es de 0,25 gr./100 ml. excepto que se emplea una concentración menor cuando la disolución en 60 % de fenol y 40 % de tetracloroetano no es suficiente. La inclinación de la curva característica representando viscosidades inherentes a varias
25 concentraciones, por lo general es algo plana; así, pues, la viscosidad intrínseca correspondiente generalmente es apenas diferente de los valores dados para la viscosidad inherente. Los detalles del procedimiento de medir las viscosidades inherentes los dió K. Izard en la revista "Journal of Applied Physics", volumen 20, página 564 (1949). Schulken y Sparks dieron
30



otros detalles en la revista "Journal of Polymer Science", volumen 26, página 227, de (1957),

(4) tienen una forma permanente de menos de 25 % a base de su longitud original en un minuto y menos de 15 % en 60 minutos después de aflojar la tensión seguido de (a) alargamiento a 4 veces su longitud original a razón de por lo menos 4000 % por minuto, (b) después contracción inmediata a 2,5 veces su longitud original, (c) retención de esta longitud por 16 horas a la temperatura del ambiente local, y (d) después aflojamiento de la tensión,

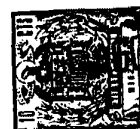
(5) cuando se sueltan después del alargamiento a 3 veces su longitud original a razón de poco más o menos 1000 % por minuto, la tensión a 2 veces su longitud original durante el ciclo de retorno es mayor de 0,015 gr./denier,

(6) cuando se sueltan después del alargamiento a 5 veces su longitud original a razón de por lo menos 4000 % por minuto, son capaces de recobrar por lo menos 95 % de su longitud dentro de un minuto,

(7) cuando se sueltan después del alargamiento a 1,5 vez su longitud original a razón de poco más o menos 100 % por minuto, son capaces de recobrar por lo menos 97 % de su longitud dentro de un minuto,

(8) retienen esencialmente su color original después de una exposición a gas de 3 ciclos de acuerdo con el método standard de ensayo de la American Association of Textile Chemists and Colorists "AATCC" 23-1962, "AATCC Technical Manual Part II-B-73" Volumen XXXIX, 1963, "Colorfastness to Oxides of Nitrogen in the Atmosphere".

En la preparación de los copolímeros segmentados de esta invención se hace ventajosamente una primera operación del pro-



1965

cedimiento como sigue:

Se prepara un macro-diisocianato calentando durante 2 a 10 horas a poco más o menos 0° - 175° C. opcionalmente en la presencia de un catalizador en una atmósfera inerte, una mezcla de un diisocianato y un poliéter, en una proporción gramomolecular de poco más o menos 1,3 a 1 a 10 a 1. Las gramomoléculas del diisocianato y macro-diisocianato restantes producidos son calculadas de las proporciones de los reaccionantes y de la cinética de la reacción.

10 Después que se ha hecho la primera operación del procedimiento se hace ventajosamente una segunda operación como sigue:

Se prepara un copolímero poliuretano segmentado disolviendo el macro-diisocianato, que puede incluir diisocianato no reaccionado, en un disolvente que también es un disolvente para el copolímero poliuretano segmentado que se está produciendo, y entonces (a) se añade agua a una temperatura elevada, o (b) se añade una solución de diamina en un disolvente que también puede ser un disolvente para el copolímero poliuretano segmentado, o (c) se usa una combinación de (a) y (b).

20 Con respecto a las adiciones (a), (b) o (c) que se acaban de describir, la proporción total de radicales de amina a radicales de isocianato es de poco más o menos 0,9 a alrededor de 1.

Quando se está añadiendo una diamina alifática inobstruída, es ventajoso emplear una temperatura de 55° C. a 60° C., o más elevada, es decir como 60° C. - 200° C. durante la adición de la última mitad de la diamina alifática inobstruída de acuerdo con el procedimiento cubierto por el Caso E.

Quando se añade agua de acuerdo con (a) o (c), como se ha descrito más arriba, la cantidad de agua teóricamente necesaria



puede ser calculada a base de la cantidad de radicales de isocianato que teóricamente se tenga que convertir a radicales de amina para que estén disponibles para reacción con los radicales de isocianato no convertidos.

5 La verdadera cantidad provechosa de agua es de dos a 20 ó más veces la cantidad teórica (puede ser hasta 100 veces) ya que el paso de conversión es relativamente bastante lento y la presencia de exceso de agua no ofrece ninguna dificultad en muchos procedimientos de hilar soluciones.

10 Los estabilizadores se pueden añadir a la solución de copolímero segmentado antes de hilar las fibras Spandex. Se pueden añadir otros disolventes a la solución a fin de formar una emulsión para hilar de la cual se puedan hacer fibras hilando húmedo en un líquido o hilando en seco en una atmósfera apropiada.

15 Una combinación de los varios aspectos de esta invención como se ha indicado más arriba tiene como resultado proveer nuevos copolímeros poliuretanos segmentados que poseen mejor resistencia a la degradación y son capaces de formar fibras elastoméricas que tienen una recuperación elástica de 50 % de un alargamiento que pasa de 90 %, un decaimiento de tensión de menos de 20 % y otras propiedades convenientes que se describen aquí, copolímero que tiene una estructura esencialmente lineal y que es copolímero segmentado de urea/uretano/HOPOH, donde P

20 representa el residuo polimérico de un polímero terminado en hidroxilo de bajo derretimiento escogido del grupo que consiste en poliéteres, poliéteres, poli(éster-éteres) y oligómeros relacionados con enlace uretano, y el copolímero segmentado tiene un punto de fusión polimérica sobre 150° C. y una viscosidad

25 inherente de por lo menos 3,0 cuando se disuelve en 60 % de

30



fenol y 40 % de tetracloroetano, copolímero que consiste esencialmente en un sinnúmero de segmentos de urea conteniendo por lo menos una unidad repetidora de una poliurea formadora de fibra, unidad repetidora que tiene la fórmula :

- 5 A-NH-CO-NH-D-NH-CO-NH- en la cual -A- es el radical orgánico bivalente de un diisocianato orgánico que tiene la fórmula: OCN-A-NCO y donde -D- es el radical orgánico bivalente de una diamina orgánica que tiene la fórmula: $\text{NH}_2\text{-D-NH}_2$, que es funcionalmente obstruída o inobstruída, poliurea que, como polímero independiente formador de fibra, tiene un punto de fusión de por lo menos 200° C. en la escala de peso molecular formador de fibra sobre poco más o menos 10.000 y esencialmente todos los segmentos de urea están conectados a dichos residuos poliméricos mediante enlaces uretanos de la fórmula -NH-CO-O- en la cual
- 10 -NH- de dicho enlace uretano está adherida al radical terminal -A- de dicho segmento de urea y -CO- de dicho enlace uretano está adherido al átomo terminal -O- de dichos residuos poliméricos, y dichos residuos poliméricos son los radicales restantes después de la remoción de los grupos terminados en hidroxilo de
- 15 un polímero que consiste esencialmente en un miembro escogido del grupo que consiste en (1) una serie lineal terminada en hidroxilo de grupos de hidrocarbano divalente unidos por un miembro, por lo menos, escogido del grupo que consiste en enlaces intralineales de oxi y carboxis, y (2) oligómeros de dicha serie unidos por uno a diez enlaces intralineales
- 20 -CO-NH-A-NH-CO- donde A es como se define más arriba, polímero que tiene un punto de fusión más bajo de poco más o menos 60° C. y un peso molecular en la escala de poco más o menos 600 a alrededor de 12.000, y los segmentos de urea constituyen (a) de poco
- 25 más o menos 2 % a alrededor de 9 % por peso de dicho copolímero



cuando dicha diamina no es inobstruída y (b) de poco más o me-
 nos 5 % a 25 % cuando dicha diamina es obstruída, copolímero
 que contiene como 15 % máximo por peso de la suma de los adi-
 tivos de las siguientes clases (1), (2), (3) y (4) y 45 % má-
 5 ximo de todas las cinco clases de los siguientes aditivos:

(1) De 0,1 % a 10 % por peso del copolímero segmentado,
 de un estabilizador de 2,4,6-trialquilfenol donde la suma de
 los átomos de carbono en los tres radicales de alquilo es de
 20 a 60;

10 (2) opcionalmente, de 0,1 % a 5 % de un tioéster que es
 un éster de alcohol mono o dihidrico de ácido tiodipropiónico
 o ácido tiodibutírico en el cual los radicales de alcohol mono-
 hidrico están presentes en ésteres sencillos como radicales de
 alquilo que tienen de 12 a 20 átomos de carbono, y los radica-
 15 les de alcohol dihidrico están presentes en poliésteres como
 radicales alquilenos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono,
 poliésteres que tienen por lo menos tres unidades repetidoras
 y un peso molecular de poco más o menos 400 a alrededor de
 4000;

20 (3) opcionalmente, de 0,1 % a 2 % de un fosfito orgánico
 que tiene por lo menos 2 radicales orgánicos cada uno de los
 cuales tiene de 1 a 40 átomos de carbono, especialmente radica-
 les orgánicos compuestos de átomos de carbono, átomos de hidró-
 geno, y que opcionalmente pueden incluir átomos -O- o -S- in-
 25 tralineales entre los átomos de carbono, fosfitos que son mono-
 méricos o poliméricos en estructura molecular;

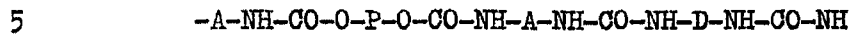
(4) opcionalmente, de 1 % a poco más o menos 15 % de una
 amina alifática que tiene un peso molecular sobre alrededor de
 280 que está definida en la patente norteamericana 2.999.839;

30 (5) opcionalmente, de 1 % a 30 % de bióxido de titanio y/o

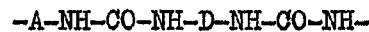


uno o más de otros pigmentos inorgánicos.

Estos copolímeros poliuretanos segmentados en los cuales el segmento de urea se compone de una sola unidad repetidora, se pueden representar con la fórmula general



en la cual el segmento de urea tiene la fórmula



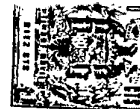
y el segmento blando que contiene el glicol de poliéter u otro residuo polimérico terminado en hidroxilo está representado por
10 la fórmula $-A-NH-CO-O-P-O-CO-NH-$.

Los radicales A y D pueden ser diferentes o los mismos en cada unidad repetidora de las fórmulas de más arriba.

Los disolventes que se pueden emplear para conducir el procedimiento de polimerización de la solución, de acuerdo con
15 la segunda operación descrita más arriba, son aquellos disolventes relativamente inertes a los reaccionantes. Los disolventes que se prestan para usarse en este procedimiento incluyen la formamida de N,N-dimetilo, acetamida de N,N-dimetilo, tetra-
hidrofurano, sulfóxido de dimetilo, y mezclas de los mismos así
20 como mezclas incluyendo otros disolventes. Los disolventes preferidos son la formamida de dimetilo y la acetamida de dimetilo, para uso en la práctica de esta invención, especialmente ya que las soluciones apropiadas para el hilado de fibras pueden hacerse directamente en estos disolventes.

25 Los residuos poliméricos mencionados más arriba que son derivados de polímeros terminados en hidroxilo, incluyen los que tienen la fórmula: $HO-P-OH$.

Estos polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros. Las cualidades esenciales son que sean difuncionales y que ten-
30 gan un punto de fusión más bajo de 50° C. Los poliéteres son



primariamente glicoles poli(óxidoalquilenos), pero parte del oxígeno puede ser reemplazada con átomos de azufre y/o parte de los grupos alquilenos puede ser reemplazada con radicales de arileno o cicloalifáticos. Aun donde los enlaces y tipos de radicales orgánicos sean los mismos, las composiciones pueden ser no obstante copolímeros, como un copolíeter derivado de más de un glicol. La formación del copolímero es útil cuando un homopolímero macromolecular se funde a una temperatura demasiado alta para que sea útil en el procedimiento. Por lo general, los copolímeros se funden a una temperatura más baja y muestran menos tendencia a producir la cristalización inconveniente en este segmento del copolímero final. Estos macrointermediarios tienen grupos terminados en hidroxilo capaces de reaccionar con uno de los constituyentes monoméricos del componente de alta fusión para formar un enlace uretano, es decir, rindiendo un macro-diisocianato.

Los glicoles de poliéter que son inesperadamente valiosos en el logro de resultados sorprendentemente superiores, contienen radicales alquileno-cicloalquileno-alquilenos que no se han nombrado especialmente en el párrafo anterior. Sin embargo, estos glicoles de poliéter se consideran dentro del alcance de la fórmula HO-P-OH, que también incluye oligómeros.

Los glicoles de poliéter representativos que se pueden usar incluyen los glicoles de poliéter oxatiaalquileno, como el poli(1,4-dioxa-7-tianonano), poli(1-oxa-tiaexano), y poli(1,6-dioxa-9-tiahendecano); glicoles de poliéter alquilenos, como el glicol de polietileno, polipropileno, politetrametileno y polidecametileno; polidioxolanos y poliformalos preparados mediante la reacción de formaldehído con otros glicoles o mezclas de glicoles, como el glicol tetrametileno y el glicol



pentametileno. Algunos de los radicales alquilenos en estas composiciones se pueden reemplazar con radicales arilenos o cicloalifáticos.

Los puntos de fusión de los glicoles de poliéter son más
5 bajos de unos 50° C. Por ejemplo, el glicol de politetrametileno que tiene un peso molecular promedio de 1.000 se derrite a alrededor de 20° C.; este homopolímero podría emplearse también como un oligómero que tiene por lo menos dos enlaces internos -CO-NH-A-NH-CO-, es decir, un trímero que se funde a
10 menos de 50° C. El glicol de politetrametileno de un peso molecular alrededor de 3000 se funde a unos 40° C. También se puede emplear como un dímero, trímero, o tetrámero. Los puntos de fusión de los glicoles de poliéter, por lo general, no son severos y pueden variar para un peso molecular determinado.
15 Así, pues, algunos ejemplares de glicoles de poliéter de elevado peso molecular (incluyendo oligómeros) pueden tener puntos de fusión aparentes que llegan hasta 55° C. Los polímeros terminados en hidroxilo preferidos comprenden polímeros de glicol tetrametileno; éstos incluyen homopolímeros y especialmente copolímeros de tetrahydrofurano y 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano.
20

Los diisocianatos especialmente preferidos que se pueden emplear son funcionalmente alifáticos y muy ventajosamente son aquellos compuestos que se componen solamente de átomos de hidrógeno, hasta alrededor de 17 átomos de carbono y dos radicales de isocianato, cada uno de estos radicales de isocianato
25 está adherido a un átomo de carbono separado que está adherido a otros tres átomos por uniones covalentes sencillas del tipo bien conocido en la química de hidrocarburos. Los ejemplos específicos incluyen diisocianato de 1,6-exano y otros diisocianatos alcanos que tienen de 4 a 17 átomos de carbono e isómeros y
30



homólogos de posición, 1,4-cicloexano-bis(isocianatometilo) e isómeros y homólogos de posición relacionados, así como otros diisocianatos alquilenos-cicloalquilenos-alquilenos que tienen de 7 a 17 átomos de carbono, 1,4-diisocianato de cicloexano y 5 diisocianato 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano e isómeros y homólogos de posición de estos dos compuestos así como otros diisocianatos cicloalquilenos que tienen de 5 a 17 átomos de carbono, 1,8-mentanodiisocianato e isómeros y homólogos de posición de los mismos así como otros diisocianatos alquilenos-10 cicloalquilenos que tienen de 6 a 17 átomos de carbono, diisocianato de p-xilileno e isómeros y homólogos de posición del mismo así como otros diisocianatos alquilenos-arileno-alquilenos que tienen de 10 a 17 átomos de carbono. Los radicales cicloalquilenos pueden incluir ventajosamente radicales ciclobutanos 15 divalentes incluyendo radicales alquilenos-ciclobutileno-alquilenos e isómeros y homólogos de posición de los mismos que tienen de 8 a 17 átomos de carbono.

Las diaminas empleadas aquí son ventajosamente diaminas diprimarias aunque puede ser incluida una pequeña proporción 20 de una diamina disecundaria. Es posible emplear dos o más diaminas en mezcla o en secuencia a fin de formar segmentos copoliméricos que pueden ocurrir o no pueden ocurrir en bloques de unidades repetidoras idénticas. Además, la diamina puede ser un polímero lineal que tiene un grupo de amino en cada extremo 25 y contiene enlaces internos como urea, amida, sulfonamida, uretano, éster, etc.

Las diaminas preferidas que se pueden emplear son funcionalmente alifáticas y muy ventajosamente son aquellos compuestos que se componen solamente de átomos de hidrógeno, hasta alrededor de 17 átomos de carbono, y dos radicales de amino (preferi-



blemente $-NH_2$), cada uno de dichos radicales de amino está adherido a un átomo de carbono separado que está adherido a otros tres átomos por uniones sencillas covalentes de la clase bien conocida en la química del hidrocarburo.

5 Las diaminas especialmente preferidas para copolímeros que tienen de 2 a 9 % de segmentos de urea son funcionalmente inobstruídas, mientras que las necesarias para copolímeros que tienen hasta 25 % de segmentos de urea son diaminas funcionalmente obstruídas en las cuales existe un grado notable de obs-
10 trucción espacial en los grupos de amino.

Las diaminas obstruídas funcionalmente alifáticas de la primera clase son aquéllas en que cada uno de los radicales de amino está adherido a un átomo de alfa de carbono que está adherido a un átomo beta de carbono que está adherido a otros
15 tres átomos de carbono. En otras palabras, hay un átomo terciario de carbono en la posición beta con respecto a cada radical de amino. Este átomo terciario de carbono puede ser el mismo átomo con respecto a ambos radicales de amino. Los ejemplos de estas diaminas obstruídas incluyen diaminas de
20 2,2,4,4-tetra-alquilo-1,3-ciclobutano donde los radicales de alquilo pueden ser los mismos o diferentes y contener de 1 a 4 átomos de carbono, diaminas $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -tetra-alquilo-polimetileno donde los radicales de alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono (dos de los cuales están colocados en relación
25 con cada uno de los radicales de amina) y hay de 4 a 10 átomos de carbono en la cadena de polimetileno, como por ejemplo, diamina de 2,2,3,3-tetrametilo-1,4-butano y diaminas de 2,2-dialquilo-1,3-propano donde los radicales de alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono como la diamina de 2,2-dimetilo-1,3-
30 propano.

314754



Las diaminas obstruidas funcionalmente alifáticas de la segunda clase, son aquéllas en que cada uno de los radicales de amino está adherido a un átomo de carbono que está adherido a otros tres átomos de carbono. En otras palabras, hay un átomo terciario de carbono en la posición alfa con respecto a cada radical de amino. Los ejemplares de estas diaminas obstruidas incluyen la diamina de 1,8-metano y varios homólogos de ella así como muchos otros compuestos espacialmente obstruidos.

10 Las diaminas inobstruidas funcionalmente alifáticas son aquéllas donde ninguno de los átomos de carbono en la posición alfa o beta en relación con el radical de amino es un átomo terciario de carbono. Los ejemplares de estas diaminas incluyen la diamina de exametileno y aquellas otras alcanodiaminas
15 que tienen de 2 a 17 átomos de carbono, 1,4-ciclohexanobis(metilamina) e isómeros y homólogos de posición relacionados, así como otras diaminas alquileno-cicloalquileno-alquilenas que tienen de 5 a 17 átomos de carbono, diamina de 1,4-ciclohexano e isómeros y homólogos de posición de las mismas así como otras
20 diaminas cicloalquilenas que tienen de 3 a 17 átomos de carbono, diamina de p-xilileno e isómeros y homólogos de posición de ella así como otras diaminas alquileno-arileno-alquilenas que tienen de 8 a 17 átomos de carbono. Los radicales cicloalquilenos pueden incluir ventajosamente radicales ciclobutanos divalentes incluyendo radicales alquileno-ciclobutileno-alquilenos
25 e isómeros de posición así como homólogos de los mismos que tienen de 6 a 17 átomos de carbono.

Los isómeros de posición mencionados en esta especificación incluyen los isómeros en las posiciones cis y trans y varias
30 mezclas de ellos así como otros isómeros de posición como los



de las posiciones orto, meta o para, etc.

31

A fin de que se presten para aplicaciones textiles para el reemplazo de fibras de caucho, una fibra elástica sintética debe tener las siguientes propiedades como requisito mínimo:

5 recuperación de tensión 90 % o más, decaimiento de tensión de menos de 20 % y temperatura de adhesión de fibra, sobre 150° C. Es fácilmente aparente que las fibras Spandex de la presente invención son claramente bastante superiores con respecto a los

10 requisitos mínimos mencionados más arriba. Se habría anticipado que la proporción de segmentos duros de urea tendría que constituir por lo menos como 10 % del copolímero segmentado ya que los porcentajes más bajos no se hubiera creído que eran capaces de formar las fibras Spandex mejoradas o formar soluciones que se prestaran para hilar tales fibras. Un defecto similar se

15 habría anticipado con respecto al uso de poliéteres de elevado peso molecular, mientras que los pesos moleculares de 10.000 hasta 12.000 dieron inesperadamente mejores resultados. Además, es posible lograr una gran mejoría sorprendente en cuanto se refiere a propiedades obtenidas a baja temperatura cuando se

20 usan copoliéteres derivados de 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano.

Los fenoles trialquilatados como se ha definido más arriba se emplean cuando se usa cualquier estabilizador de acuerdo con esta invención e incluyen un gran número de compuestos homólogos, por ejemplo, 2,6-di-n-dodecilo-p-cresol, 2,6-bis(1-metil-

25 eptadecilo)-p-cresol, 2,4,6-tridecilo-fenol, 2,4,6-trioctadecilo-fenol, 2,6-didécilo-4-butifenol terciario, etc.

Los estabilizadores de poliéster tioéster se describen en la patente norteamericana de Tholstrup et al 3.157.517 expedida en noviembre 17 de 1964.

30 Los fosfitos útiles son bien conocidos en el arte.



Varias combinaciones de las cinco clases de aditivos anotados más arriba, producen efectos sinérgicos, como también se verá de los ejemplos dados más adelante.

Esta invención se puede ilustrar aún más con los siguientes ejemplos de formas preferidas aunque se hace constar que estos ejemplos se incluyen meramente para fines de ilustración y no con la idea de limitar el alcance de la invención a menos que de otro modo se indique específicamente.

10 Ejemplos 1 - 9 - Copolímero segmentado de copoli (THF + 6 % OBN) diisocianato de exametileno y diamina de exametileno.

Se preparó un macro-diisocianato añadiendo 3 gotas de dilaurato dibutílico estañoso a una mezcla agitada de 6,32 gr. (0,0376 gramomol.) de diisocianato de exametileno y 83,24 gr. (0,0188 gramomol.) de un copoliéter (peso molecular 4500) preparado de tetrahidrofurano conteniendo 6 gramomol. por ciento de 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano. Ocurrió una reacción exotérmica que elevó la temperatura de la masa a alrededor de 90° C. Después de una hora de agitación, la temperatura empezó a bajar. La agitación continuó por siete horas cuando la titración de una muestra con amina de dibutilo indicó que la reacción se completó.

Este macro-diisocianato (52,95 gr., 0,01103 gramomol.) se disolvió en 360 ml. de acetamida de N,N-dimetilo y la solución se calentó a 40° C. Esta solución se agitó vigorosamente bajo nitrógeno y se añadió una solución de 1,28 gr. (0,01103 gramomol.) de diamina de exametileno y 0,40 gr. (0,022 gramomol.) de agua en 100 ml. de acetamida de N,N-dimetilo, durante un período de tiempo de veinte minutos mientras la temperatura del medio de



la reacción se dejó subir hasta 76° C.

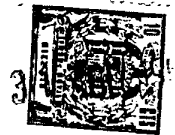
La emulsión viscosa inmediatamente se hiló caliente y las fibras, que contenían 4,75 % de segmento duro tenían una tenacidad de 0,6 gr./denier, un alargamiento de 650 %, y una recuperación elástica de 98,7 %, y una potencia de 400 % (segundo ciclo) de 0,216 gr./denier, y 0,221 gr./denier, después de hervir durante una hora en agua. La potencia de retorno a un alargamiento de 100 % (después de dos ciclos a 200 %) fué de 0,024 gr./denier y el cambio de forma permanente después de 1 minuto fué de 5,5 %, después de 60 minutos fué de 3 %.

El macro-diisocianato, cuya preparación se describe en el Ejemplo 1 de más arriba, fué polimerizado con un número de diaminas. Las diaminas usadas y las propiedades de las fibras se dan en la siguiente tabla.

15

Composiciones preparadas con <u>diisocianato de exametileno</u>			
<u>Ejemplo</u>	<u>Diamina usada</u>	<u>% segmento duro</u>	
2	diamina de p-xilileno	6,60	
3	1,4-ciclohexanobismetilamina	6,59	
20	4	diamina de etileno	5,08
	5	4-metiloeptano-1,7-diamina	6,59

314754



Propiedades de la Fibra de polímeros preparados de diisocianato de Exametileno

Las fibras hervidas por una hora en agua

Ejemplo	2	3	4	5
5 Tenacidad gr./den.	0,48	0,59	0,55	0,56
% alargamiento	650	580	676	670
% recuperación elástica de 400%	98,2	98,7	98,8	98,6
10 Potencia (a) gr./den.	0,192	0,283	0,165	0,233
Potencia (b) retorno gr./den.	0,021	0,022	0,021	0,020
Cambio de forma permanente %				
15 1 min.	10	9,5	10	8
60 min.	7	7	6,5	4

(a) a alargamiento de 400 %, segundo ciclo.

(b) a alargamiento de 100 % después del segundo ciclo a 200 %.

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 usando 1,4-cicloexano-bis(metiloisocianato) en vez del diisocianato de exametileno. Las composiciones que se prepararon y las propiedades de sus fibras se dan en la siguiente tabla.

25 Polímeros preparados de 1,4-cicloexanobis(metiloisocianato)

<u>Ejemplo</u>	<u>Diamina</u>	<u>Peso y % segmento duro</u>
6	1,4-cicloexanobismetilamina	6,75
7	diamina de p-xilileno	6,63
8	diamina de exametileno	6,26
30 9	diamina de m-xilileno	6,63



1965

Propiedades de Fibra de polímeros preparados de 1,4-ciclohexano-
bis(metiloisocianato)

		<u>Fibras hervidas por una hora en agua</u>			
Ejemplo		6	7	8	9
5	Tenacidad gr./den.	0,45	0,53	0,60	0,48
	% alargamiento	630	580	605	590
	% recuperación elástica de 400%	98,5	98,3	98,5	98,0
10	Potencia (a) gr./den.	0,198	0,271	0,311	0,287
	Potencia (b) retorno gr./den.	0,020	0,021	0,023	0,022
15	Cambio de forma permanente % 1 min.	8	10	11	10
	60 min.	5,5	6	5	5,5

(a) a alargamiento de 400 %, segundo ciclo.

(b) a alargamiento de 100 %, después del segundo ciclo a 200 %.

- 20 Ejemplos 10 - 14 - Copolímeros segmentados de copoli(THF + 6 % OBN), diisocianato de p-xilileno y diamina de p-xilileno y agua.

El macro-diisocianato se basó en un copoliéster de THF y 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano que contenía 6 gramomol. por ciento del segundo componente. Este copoliéster terminado en hidroxilo (204,8 gr., peso molecular 4450, 0,046 gramomol.) se agitó con 17,30 gr. (0,092 gramomol.) de diisocianato de p-xilileno bajo nitrógeno y se calentó a 94° C. Este macro-diisocianato viscoso (60,06 gr., 0,01245 gramomol.) se disolvió en 425 ml. acetamida de N,N-dimetilo seca. Esta solución se agitó vigorosamente bajo

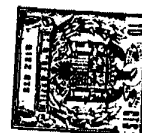


nitrógeno y se trató con una solución de 1,7 gr. (0,01245 gramomol.) de diamina de p-xilileno y 0,45 gr. (0,025 gramomol.) de agua en 100 ml. de acetamida de N,N-dimetilo que se añadió gota a gota durante un intervalo de veinticinco minutos. Durante esta adición, la temperatura de la solución se elevó gradualmente de la temperatura del ambiente local al valor final de 60° C. durante la segunda mitad de la adición.

La emulsión viscosa caliente de polímero se transfirió inmediatamente a un depósito precalentado de un aparato de hilar húmedo. La emulsión se bombeó a través de una hilera de 104 agujeros a razón de 3 ml. por minuto a un baño de agua caliente a 60° C. Las fibras se tomaron a razón de 12 pies por minuto y las fibras finales, que contenían 6,46 % de segmento duro, poseían las siguientes propiedades:

15	Tenacidad (1)	0,5-0,6 gr./den.
	Alargamiento	580-600 %
	Recuperación elástica (6)	98,2 % (de alargamiento de 400 %)
	Potencia (a 400 %) (5)	0,248 gr./den.
	Potencia (a 400 % segundo ciclo) (5)	0,258 gr./den.
20	Potencia (a 400 %) después de hervir la fibra una hora en agua (5)	0,226 gr./den.
	Potencia (a 400 % segundo ciclo) después de hervir la fibra 1 hora en agua (5)	0,267 gr./den.
	Punto de flujo (a 0,02 gr./den. de carga)(2)	226° C.
25	Potencia retorno a 100 % después de dos ciclos de alargamiento de 200 % (5)	0,022 gr./den.
	Cambio de forma permanente, % aumento en longitud original después de 16 horas de estiramiento a un alargamiento de 150 % (4)	14 % 1 min. después de soltar 10,5 % a 60 minutos después de soltar

Los números en paréntesis corresponden a los números en la lista de características mencionadas más arriba.



Es evidente que la potencia de estas hebras (a un alargamiento de 400 %) se mantiene aproximadamente constante en el reciclado o en el tratamiento con agua caliente.

La preparación del Ejemplo 10 fué repetida usando copolí-
5 éteres de diferente peso molecular. Esto tiene el efecto de variar la cantidad de segmento duro en el elastómero. La siguiente tabla resume el efecto de esta variación de la composición sobre la potencia máxima de la fibra.

10 Composición preparada de Diamina de p-xilileno.

Ejemplo	Peso mol. copoliéter	% peso segmento duro	Potencia gr./den.(a)	Potencia gr./den.(b)	Cambio de forma permanente % después	
					1 min.	60 min.
11	6600	4,56	0,118	0,017	10	5
15 12	5600	5,30	0,123	0,021	6,5	4,5
13	4500	6,46	0,267	0,022	7,5	5
14	3800	7,52	0,247	0,022	-	-

(a) alargamiento de 400 % en segundo ciclo.

(b) alargamiento de 100 % al retorno del segundo alargamiento de 200 %.

20

Ejemplo 15 - Copolímeros segmentados de copoli(THF + 6 % OBN),
diisocianato de p-xilileno y diamina de etileno.

El macro-diisocianato descrito en el Ejemplo 10 (68,40 gr.,
25 0,0142 gramomol.) fué disuelto en 485 ml. de acetamida de N,N-dimetilo y la solución se calentó a 42° C. A esta solución se añadió una solución de 0,86 gr. de diamina de etileno (0,0143 gramomol.) y 0,52 gr. (0,0289 gramomol.) de agua en 100 ml. de acetamida de N,N-dimetilo con agitación vigorosa durante un pe-
30 ríodo de 25 minutos. La temperatura final de la emulsión fué de



36° C. La emulsión viscosa final inmediatamente se hiló húmeda en agua a 60° C. para dar fibras elásticas conteniendo 5,0 % de segmento duro. Se obtuvieron fibras con las siguientes propiedades:

5	Tenacidad	0,5 gr./den.
	Alargamiento	510-585 %
	Recuperación elástica	98,7 %
	Potencia a 400 % (segundo ciclo)	0,271 gr./den.
	Potencia a 400 % (segundo ciclo) fibra hervida 1 hr. en agua	0,275 gr./den.
10	Potencia retorno a 100 % después de 2 ciclos a 200 %	0,023 gr./den.
	Cambio de forma permanente	
	1 min.	6,5 %
	60 min.	4,0 %

15 Ejemplo 16 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN),

diisocianato de p-xilileno y diamina de exametileno

El procedimiento del Ejemplo 15 fué repetido usando diamina de exametileno en vez de diamina de etileno. La emulsión viscosa final se hiló húmeda en fibras que contenían 6,10 % de segmento

20 duro y poseían las siguientes propiedades:

	Tenacidad	0,60-0,67 gr./den.
	Alargamiento	520-580 %
	Recuperación elástica	98,2 %
	Potencia a 400 %	0,336 gr./den.
25	Potencia a 400 %, segundo ciclo	0,362 gr./den.
	Potencia a 400 %, segundo ciclo, fibra hervida 1 hr. en agua	0,357 gr./den.
	Potencia retorno a 100 % después de dos ciclos de 200 %	0,025 gr./den.
	Cambio permanente	
	1 min.	10 %
30	60 min.	7,5 %

314754



Ejemplo 17 - Copolímero segmentado de copoli (THF + 6 % OBN),
diisocianato de p-xilileno y 1,4-ciclohexanobis
(metilamina)

El procedimiento del Ejemplo 15 fué repetido usando trans
5 1,4-ciclohexanobis(metilamina) en vez de diamina de etileno. Esta
composición contenía 6,6 % de segmento duro. Las fibras hi-
ladas húmedas de la emulsión resultante poseían excelentes pro-
piedades, especialmente en cuanto a potencia máxima se refiere.

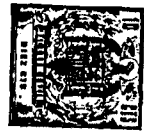
	Potencia máxima a alargamiento de 400 %	0,315 gr./den.
10	Potencia máxima a alargamiento de 400 % en el segundo ciclo	0,380 gr./den.
	Potencia retorno a 100 % después de dos ciclos de 200 %	0,021 gr./den.
	Cambio de forma permanente después de 1 min.	9,5 %
	60 min.	6,5 %

15 Los ejemplos de más arriba se refieren al empleo de macro-
diisocianatos preparados de 2 gramomol. de diisocianato y una
gramomol. de copoliéster. Los siguientes ejemplos son ilustrati-
vos del empleo de esos macro-diisocianatos donde los oligómeros
son obtenidos usando una proporción menor de 2 a 1.

20

Ejemplo 18 - Copoliéster segmentado de copoli(THF + 6 % OBN),
diisocianato de p-xilileno y diamina de p-xilileno

Se preparó un macro-diisocianato calentando bajo nitrógeno
una mezcla de 8,43 gr. (0,0449 gramomol.) de diisocianato de p-
25 xilileno con 97,62 gr. (0,0249 gramomol.) de un copoliéster de
un peso molecular de 3800 preparado de una mezcla de tetrahidro-
furano y 6 gramomol. por ciento de 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano,
durante 4 horas a 94-95° C. Una determinación de los grupos ter-
minales de isocianato indicó un peso molecular promedio de 5300.
30 Este macro-diisocianato (76,30 gr., 0,0144 gramomol.) fué di-



suelto en 560 ml. de acetamida de dimetilo y la solución se calentó a 40° C. Entonces se añadió una solución de 2,71 gr. (0,0144 gramomol.) de diamina de p-xilileno disuelta en 100 ml. del disolvente, con agitación rápida, bajo nitrógeno durante un período de 25 minutos mientras la temperatura se dejó subir a 68° C. La emulsión viscosa final se hiló húmeda en un baño de agua a 60° C. para dar fibras que tenían 6,2 % de segmento duro con las siguientes propiedades:

	Tenacidad	0,74 gr./den.
10	Alargamiento	540 %
	Recuperación de elasticidad de alargamiento de 400 %	98,1 %
	Potencia a 400 % (segundo ciclo)	0,358 gr./den.
	Potencia a 400 % (segundo ciclo) después de hervir 1 hr. en agua	0,320 gr./den.
15	Potencia retorno a 100 % (después 2 ciclos a 200 %)	0,022 gr./den.
	Cambio de forma permanente	
	1 min.	10,5 %
	60 min.	7,5 %

De los Ejemplos presentados más arriba, puede verse que es posible obtener fibras elastoméricas de excelentes propiedades elásticas de composiciones conteniendo considerablemente menos de 10 % de segmento duro. En su mayor parte, estas composiciones contienen menos de 8 % de segmento duro ya que es bastante difícil preparar composiciones conteniendo aun esta gran cantidad de segmento duro.

Como ya se ha señalado, el método de preparar estos copolímeros segmentados emplea ventajosamente temperaturas alrededor de 75 a 150° C. Si las emulsiones preparadas se enfrían a la temperatura del ambiente local, se forman rápidamente en jalea. También, si se preparan composiciones que contienen 8-10 %



1955

de segmentos duros, poseen una tendencia marcada a formarse en jalea aun a las temperaturas elevadas. Específicamente, la emulsión del Ejemplo 14 (7,5 % de segmento duro) se encontró que se podía hilar húmeda a 80° C. solamente por 20 minutos. Si bien, esto dió suficiente fibra para fines de comprobación, la situación sería prácticamente imposible desde el punto de vista de producción comercial.

Es posible lograr características de disolubilidad muy ventajosas en las composiciones preparando oligómeros del poliéter durante la preparación del macro-diisocianato o usando diaminas asimétricas que proveen segmentos duros más disolubles. Sin embargo, aun con estas variaciones, no es posible pasar de 9 % de segmento duro y obtener emulsiones que se puedan hilar fácilmente.

Por lo tanto, es evidente que existe una ventaja definitiva con las composiciones de la presente invención en la preparación de aquéllas que tienen considerablemente menos de 10 % y preferiblemente menos de 8 % de segmento duro. Es en esta escala que se preparan y se hilan fácilmente las composiciones y poseen una armonía excelente de propiedades elásticas.

Ejemplo 19 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN), diisocianato de p-xilileno y agua.

Se preparó un macro-diisocianato en un frasco de un litro de tres golletes equipado con un agitador de acero inmanchable, en el cual se echó 56,0 gr. (0,298 gramomol.) de diisocianato de p-xilileno, 750 gr. (0,145 gramomol.) de un copolímero seco de tetrahidrofurano con 6 gramomol. por ciento de 8-oxabicyclo [3,2,0]nonano (peso molecular como 5180). La mezcla se calentó con agitación a 90° C. por dos horas bajo nitrógeno seco. Este



producto constituye el macro-diisocianato del cual se echaron 200 gr. en un frasco de dos litros equipado con un agitador de acero inmanchable, y también se echaron 1.000 ml. de acetamida de dimetilo destilada seca y 3,45 gr. de agua desmineralizada. La solución se agitó y calentó a 75° C. por siete horas y después de ese tiempo la viscosidad de la solución fue de 4.500 centipoises a 26° C. Esta solución se hiló prontamente en un baño coagulante y se produjeron fibras elastoméricas excelentes. El agua también se empleó de un modo similar para extender la cadena de otros macro-diisocianatos que se prepararon reaccionando una gramomolécula equivalente de un polímero de glicol de tetrametileno o copolímeros de tetrahidrofurano y 8-oxabicyclo[3,2,0]nonano (4-25 por ciento gramomol.) con dos gramomoléculas equivalentes de diisocianato de p-xilileno.

El macro-diisocianato entonces se disolvió en una cantidad apropiada de un disolvente como la formamida dimetílica o acetamida dimetílica al cual se añadió suficiente agua para reaccionar con todos los grupos restantes de isocianato no reaccionado, generalmente por lo menos como cinco veces las gramomoléculas teóricamente requeridas, como se explicó más arriba.

La reacción con agua se puede acelerar ventajosamente calentándola. Esto se puede lograr con la adición de un catalizador, por ejemplo, dilaurato de dibutiloestaño, pero generalmente es preferible no utilizar ningún catalizador. A medida que progresa la reacción, la viscosidad de la solución aumenta. Cuando se llega a la viscosidad inherente deseada, la reacción se puede retardar enfriando la solución. Entonces la solución tiene que hilarse prontamente, a menos que se tomen medidas para mejorar su estabilidad.

La reacción con agua se puede conducir continuamente con



regulación precisa de la temperatura y tiempo de reacción para obtener el grado apropiado de polimerización y entonces hilar la solución para obtener un producto uniforme.

Los siguientes ejemplos emplean diaminas espacialmente
5 obstruídas.

Ejemplo 20 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 2,8 % OBN),
diisocianato de p-xilileno y diamina de 2,2,4,4-
tetrametilo-1,3-ciclobutano

10 Un glicol de copoliéster de peso molecular de 2.300 fué
preparado de tetrahidrofurano y 8-biciclo[4,3,0]nonano y con-
tenía 2,8 gramomol. por ciento del último. El polímero con
grupos de isocianato terminales se preparó reaccionando bajo
nitrógeno 14,68 gr. (0,00638 gramomol.) del glicol de copoli-
15 éter de más arriba con 2,40 gr. (0,01276 gramomol.) de diiso-
cianato de p-xilileno a 92° C. durante 2 horas con agitación.
El producto macro-diisocianato se disolvió en 70 ml. de forma-
mida de N,N-dimetilo anhídrido y se enfrió a 0° C. en un baño de
hielo. Mientras el producto se mantenía frío agitando vigorosa-
20 mente, se añadieron durante un intervalo de 10 minutos 0,906
gr. (0,00638 gramomol.) de diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-
ciclobutano de alto trans en 70 ml. de formamida de N,N-dimeti-
lo seca. Entonces se eliminó el baño de hielo y la reacción se
dejó calentar a la temperatura del local. Dentro de 15 minutos
25 después de empezar la adición de la diamina, la solución se pu-
so muy viscosa. Después de agitar por 1,5 hora adicional, se
formó una película de la solución. La película seca se puso en
agua destilada hirviendo por 1 hora y después de secarla tenía
las siguientes propiedades: alargamiento 630 %, recuperación
30 elástica de 98,5 % de una extensión de 400 %, tenacidad 0,40



gr./denier. Una muestra de este polímero se hiló de formamida N,N-dimetílica y dió una fibra con una temperatura de adhesión de 147° C.

Una muestra del elastómero de más arriba en formamida de N,N-dimetilo se trató con 1 % aproximadamente de diisocianato de p-xilileno y se formó una película. Después del tratamiento térmico de una hora a 100° C. bajo 1 mm. de vacío, la película tenía las siguientes propiedades: alargamiento 530 %, recuperación elástica de 99 % de una extensión de 400 %, tenacidad 0,49 gr./denier.

Ejemplo 21 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN), diisocianato de p-xilileno y diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano.

15 Para preparar el poliéster terminado en isocianato, se mezclaron 21,430 gr. (0,010683 gramomol.) de un poliéster de peso molecular de 2.000 de tetrahydrofurano y 6 gramomol. por ciento de 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano, con 4,025 gr. (0,021366 gramomol.) de diisocianato de p-xilileno. Esta mezcla se calentó a 90° C. bajo nitrógeno con agitación durante cuatro horas. El producto se enfrió a 0° C. en un baño de hielo y se añadió 38 ml. de formamida de N,N-dimetilo anhidro. A esto se añadió 1,517 gr. (0,010683 gramomol.) de diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano (50,5 % cis y 49,5 % trans) en 100 ml. de formamida de N,N-dimetilo durante 2 horas mientras se mantenía la reacción en un baño de hielo. Se añadieron otros 75 ml. de formamida de N,N-dimetilo a la solución polimérica que se agitó durante otra hora mientras se calentaba a la temperatura del local. Se hiló mojada una fibra que tenía las siguientes propiedades: tenacidad 0,72 gr./den., recuperación elástica de 98,9 % de una extensión



de 400 % alargamiento manual de 688 %.

Ejemplo 22 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN),
isocianato 1,4-cicloexano-bis(metilo) y 2,2,4,4-
5 diamina de tetrametilo-1,3-ciclobutano.

Para preparar el macro-diisocianato, se mezclaron 26,14
gr. (0,01307 gramomol.) de un poliéter de peso molecular de
2000 preparado de tetrahidrofurano y 6 gramomol. por ciento de
8-oxabicyclo[4,3,0]nonano, con 5,071 gr. (0,02614 gramomol.)
10 de isocianato 1,4-cicloexano bis(metilo). A esto se añadió
aproximadamente 1,0 gramomol. por ciento, de cada uno, de diami-
na de trietileno y dilaurato de estaño dibutílico, basados en
las gramomoléculas de diisocianato. La mezcla de la reacción se
agitó bajo nitrógeno durante 1,25 horas a la temperatura del
15 local y después se calentó a 90° C. por 2 horas. Después de la
adición de 50 ml. de formamida de N,N-dimetilo anhidro, la
reacción se enfrió a 0° C. en un baño de hielo y se añadió
1,856 gr. (0,01307) de diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-
ciclobutano (50,5 % cis y 49,5 % trans) en 100 ml. de forma-
20 mida de N,N-dimetilo durante un período de tiempo de 1,5 hora.
Después de añadir 50 ml. más de disolvente la solución se agitó
durante otra hora mientras se calentaba a la temperatura del
local. Se hiló mojada una fibra que tenía las siguientes pro-
piedades: tenacidad 0,73 gr./den., recuperación de 98,5 % de
25 una extensión de 400 %, y alargamiento al romper de 778 %.

Ejemplo 23 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN), di-
isocianato de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano y
diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano.

30 La preparación del macro-diisocianato se hizo mezclando



20,67 gr. (0,010335 gramomol.) del glicol de copoliéter usado en el Ejemplo 22 con 4,01 gr. (0,02067 gramomol.) de diisocianato de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano (isómeros mezclados). Después de la adición de 1,0 gramomol. por ciento, de cada uno, de diamina de trietileno y dilaurato de estaño dibutílico basado en las gramomoléculas del diisocianato, la reacción se agitó bajo nitrógeno a la temperatura del local durante 40 minutos y entonces se calentó en un baño de agua a 57° C. durante 3,75 horas. Después de añadir 75 ml. de formamida de N,N-dimetilo anhidro y enfriar la reacción en un baño de hielo, se añadió 1,468 gr. (0,010335 gramomol.) de diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano (50,5 % cis y 49,5 % trans) en 50 ml. de formamida de N,N-dimetilo con agitación vigorosa durante un período de tiempo de 45 minutos. Se mezclaron 50 ml. más de formamida de N,N-dimetilo con la solución de polímero que se dejó calentar a la temperatura del local. Las fibras hiladas mojadas de la emulsión de polímero tenían las siguientes propiedades: tenacidad 0,40 gr./den., 575 % de alargamiento, 98,4 % de recuperación de 400 % de extensión. La fibra tenía un punto de flujo de 180° C.

Ejemplo 24 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN) diisocianato 1,6-exano y diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano

La preparación del macro-diisocianato se hizo mezclando 22,3 gr. (0,01115 gramomol.) del glicol de copoliéter usado en el Ejemplo 22 con 3.746 gr. (0,0223 gramomol.) de diisocianato de 1,6-exano y añadiendo 1,0 gramomol. por ciento de cada una, diamina de trietileno y dilaurato de estaño dibutílico, basado en las gramomoléculas de diisocianato. La reacción se agitó bajo



nitrógeno a la temperatura del ambiente local durante una hora y entonces se calentó en un baño de agua a 55° C. durante 3 horas. Después de añadir 5 ml. de formamida de N,N-dimetilo anhidro agitando mientras se calentaba por otra hora y cuarto
5 se añadieron 55 ml. de formamida de N,N-dimetilo y la reacción se enfrió en un baño de hielo. La reacción se retuvo en el baño de hielo mientras se añadía 1,583 gr. (0,01115 gramomol.) de diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano (50,5 % cis y 49,5 % trans) en 50 moles de formamida de N,N-dimetilo durante
10 un período de 1,75 hora. La solución de polímero se mezcló con 110 ml. más del disolvente de más arriba. Se hilaron fibras de la emulsión de polímero que dieron las siguientes propiedades: tenacidad 0,62 gr./den., alargamiento a máquina de 740 %, recuperación de 99,2 % de alargamiento de 400 %. La fibra tenía
15 un punto de flujo de 156° C.

Ejemplo 25 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN),
diisocianato de p-xilileno y oxamida de N,N'-bis
(3-amino-2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutilo).

20 La oxamida de N,N'-bis(3-amino-2,2,4,4-tetrametilociclobutilo) se hizo preparando primero una solución de 965 gr. (6,8 gramomol.) de diamina de 2,2,4,4-tetrametilociclobutano en 3,8 l. de éster etílico absoluto que fué agitado vigorosamente y enfriado a una temperatura de 2 a 4° C. Se añadió gota a gota
25 oxalato dimetílico (160 gr. 1,36 gramomol.) en 2,6 l. de éter dietílico absoluto durante un período de 7 horas. El producto se precipita según se forma. La pasta acuosa resultante se agitó durante 19 horas más mientras la temperatura se dejó subir hasta 25° C. El sólido se filtró, lavó con 600 ml. de éter, y
30 secó a 25° C. bajo vacío. El producto crudo pesó 315 gr.



Este material se echó en 2 l. de ácido clorhídrico al 10 % a una temperatura de menos de 40° C. Esta pasta acuosa entonces se filtró para remover el material insoluble. El filtrado se rindió básico con un ligero exceso de hidróxido de sodio y el
5 producto precipitado fué aislado por filtración. El sólido se lavó con agua hasta que los lavados eran apenas básicos. Este material se secó (pesó 250 gr.) y se recristalizó con formamida de dimetilo caliente. El producto seco final pesó 181 gr. (36 % de rendimiento basado en el oxalato dimetilico) y tenía
10 un punto de fusión de 197-203° C.

Se preparó un glicol de copoliéster de un peso molecular de 2069, de tetrahidrofurano y 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano que contenía 6 gramomol. por ciento del último. El macro-diisocianato se preparó reaccionando bajo nitrógeno 16,6 gr. (0,0802 gramomol.) del glicol de copoliéster de más arriba con 3,016 gr. (0,01604 gramomol.) de diisocianato de p-xilileno a 86° C. durante 3 horas con agitación. Este producto se disolvió en 30 ml. de formamida de N,N-dimetilo anhidro y se enfrió en un baño de hielo. Un segmento de copoliamida terminado con grupos de amina,
15 preparado como se ha descrito más arriba, reaccionando oxalato de dimetilo con un exceso grande de diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano, se disolvió en 150 ml. de formamida de N,N-dimetilo anhidro caliente y se añadió al macro-diisocianato durante un período de 1,5 hora usando un embudo goteador. Fué
20 necesario mantener caliente la solución para impedir la precipitación. El baño de hielo fué eliminado y la reacción se dejó calentar a la temperatura del local. Se obtuvo una emulsión de polímero sumamente viscoso que pudo hilarse fácilmente húmedo para sacar filamentos. Los filamentos tenían las siguientes pro-
25 piedades: tenacidad de 0,78 gr./den., recuperación elástica de



98,2 % de una extensión de 400 %, alargamiento manual de 570 %.

Ejemplo 26 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 8,7 % OBN),
diisocianato de p-xilileno y oxamida de N,N'-bis
3-amino-2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutilo)

5

Se preparó un copoliéster como se describió en el Ejemplo 25 pero tenía un peso molecular de 3964 y contenía 8,7 gramo-
mol. por ciento de 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano. Este glicol de
copoliéster (26,78 gr.) fué reaccionado con 2,54 gr. de diiso-
10 cianato de p-xilileno a 85° C. con agitación bajo nitrógeno du-
rante 3 horas. A este producto se añadió 40 ml. de formamida de
N,N-dimetilo anhídrido y la solución se enfrió en un baño de hie-
lo. Se preparó un segmento de copoliamida terminado en amina
como se describió en el Ejemplo 25, del exceso de diamina de
15 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano y oxalato de dimetilo y
tenía un equivalente neutro de 199,2. Después de disolver 2,283
gr. del segmento de copoliamida terminado en amina en 100 ml.
de formamida de N,N-dimetilo anhídrido, se añadió a la solución
de macro-diisocianato fría durante un período de tiempo de 1
20 hora. El baño de hielo fué eliminado y se añadió 25 ml. de for-
mamida de N,N-dimetilo a la solución de polímero. La solución
de polímero sumamente viscosa fué hilada húmeda para sacar fi-
lamentos que tenían las siguientes propiedades: tenacidad de
0,55 gr./den., recuperación de 98,5 % de 400 % de alargamiento,
25 alargamiento a máquina de 612 %.

Ejemplo 27 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 2,8 % OBN),
diisocianato de p-xilileno y copoliamida terminada
en amina de ácido dimetilomalónico y diamina de
2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano.

30

La preparación del macro-diisocianato se llevó a cabo reac-



cionando 30 gr. del glicol de copoliéter descrito en el Ejemplo
20 con 5,64 gr. de diisocianato de p-xilileno con agitación ba-
jo nitrógeno a 86° C. durante 3 horas. Este producto se disol-
vió en 350 ml. de formamida de N,N-dimetilo anhidro y se enfrió
5 en un baño de hielo. Se preparó un segmento de copoliamida ter-
minado en amina reaccionando cloruro de malonilo dimetílico con
exceso de diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano. Des-
pués de la purificación mediante la recristalización, se añadió
5,7 gr. del segmento de copoliamida a la solución del macro-
10 diisocianato y la mezcla se agitó a fondo. El baño de hielo fué
eliminado y la reacción se dejó calentar a la temperatura del
ambiente local. Después de agitar durante 4 horas se obtuvo una
solución viscosa. De esta solución se sacó una película que te-
nía propiedades elásticas cuando se secó.

15

Ejemplo 28 - Copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN),
diisocianato de p-xilileno y diamina de 2,2,4,4-
tetrametilo-1,3-ciclobutano

Se preparó un macro-diisocianato de 635 gr. (0,167 gramo-
20 mol.) de un copoliéter (peso molecular de 3.800) preparado ca-
lentando una mezcla de tetrahidrofurano conteniendo 6 gramomo-
léculas por ciento de 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano y 63,5 gr.
(0,337 gramomol.) de diisocianato de p-xilileno durante dos
horas a 90° C. Este macro-diisocianato (651 gr., 0,156 gramo-
25 mol.) se disolvió en 5320 ml. de acetamida de N,N-dimetilo se-
ca, la solución se enfrió a 10° C., y se disolvieron 20,7 gr.
de la diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano en 100 ml.
del disolvente bajo agitación vigorosa. El resto de la diamina
(1,4 gr. total 22,1, 0,156 gramomol.) se disolvió en 100 ml. del
30 disolvente y entonces se añadió gota a gota con agitación vigo-



rosa durante un período de tiempo de 30 minutos. La solución se cuajó rápidamente y la reacción se terminó con la adición de 30 ml. de anhídrido acético para destruir cualesquiera grupos no reaccionados de amino. La emulsión final tenía una viscosidad Brookfield de 137 poises a la temperatura del local, y el polímero contenía 7,65 % de segmento duro. Después de añadir 7,2 gr. (1 % por peso del polímero) de 2,6-didodecilo-p-cresol y 3,6 gr. (0,5 % por peso del polímero) de 3,3'-tio di propionato de dilaurilo como un sistema antioxidante, la emulsión se hiló mojada en un baño de agua caliente precipitador a 50° C. Se obtuvieron propiedades de la fibra mientras se hilaba el hilo y del hilo después de cocerlo por una hora en agua. Este tratamiento del hilo "mientras se hilaba" fué escogido para probar los cambios en las propiedades del hilo durante su elaboración de tejidos donde son sometidos a tal tratamiento a fin de remover lubricantes del hilo y contaminantes grasosos etc. Además, los tejidos que contienen hilos elastoméricos tienen que ser capaces de soportar las condiciones existentes en los lavados caseros, es decir, temperaturas de 60-100° C. en la presencia de gran humedad y/o agua. Por consiguiente, la ebullición de una hora en agua sirve para probar las fibras elastoméricas.

	<u>Propiedad de la fibra</u>	<u>Hilo Mientras hilado</u>	<u>Hilo cocido</u>
25	Tenacidad, gr./den.	0,51-0,53	0,40-0,46
	% alargamiento	605-630	615-670
	% Recobro elástico de alargamiento 400 %	99,3	99,3
	Fuerza a alargamiento de 400 % primer ciclo gr./den.	0,225	0,140
	Fuerza a alargamiento de 400 % segundo ciclo gr./den.	0,200	0,105

30 Es claro que el tratamiento con agua caliente redujo la



fuerza o potencia de la fibra elástica.

Generalmente, los diisocianatos alifáticos son mucho menos reactivos que los aromáticos. Por consiguiente, la reacción entre el glicol de poliéter y el diisocianato alifático es difícil de completar. Además, los isocianatos alifáticos tienen una tendencia a formar dímeros y trímeros que no reaccionan con el glicol de poliéter. La adición subsiguiente de diamina produce poliureas indisolubles de alta fusión que tienen que eliminarse antes de que se puedan usar fibras y películas satisfactoriamente. El empleo de sistemas catalizadores como la diamina de trietileno con dilaurato de dibutiloestaño ha proporcionado un medio de efectuar la completa reacción entre los diisocianatos alifáticos y los glicoles de poliéter sin emplear calor excesivo.

Se ha hallado que la preparación de elastómeros de poliéter uretanos de diaminas alifáticas y/o diisocianatos alifáticos, presenta mucho más dificultades que cuando se usan diisocianatos aromáticos y diaminas aromáticas. Las diaminas alifáticas son mucho más básicas por naturaleza que las diaminas aromáticas y, por consiguiente, catalizan reacciones laterales que dejan como resultado la formación de jalea indisoluble de enlace cruzado. El polímero que queda en solución es útil, pero el rendimiento de polímero es más bajo y el problema de remover completamente la jalea indisoluble es difícil de resolver.

Como lo demuestra el aspecto de la presente invención que se describió en los Ejemplos 20-27, uno tiene muy poca dificultad en preparar elastómeros de poliéter-uretano-urea si la diamina que usa tiene su grupo de amino espacialmente obstruido por grupos de alquilo cercanos.

La polimerización rápida ocurre para rendir polímeros diso-



lubles esencialmente lineales sin la formación de jalea indisoluble de enlace cruzado. Esta actitud inesperada provee un medio ventajoso de obtener polímeros elastoméricos de excelentes propiedades físicas que no amarillean a la exposición de gas atmosférico.

El uso de temperaturas inesperadamente altas para llevar a cabo la polimerización, como se describió en los ejemplos de más arriba, se ilustra especialmente en los Ejemplos 15, 16 y 17 donde la temperatura final es de 86° C. Véanse los ejemplos siguientes:

Ejemplo 29 - Procedimiento para copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN), diisocianato de p-xilileno y diamina de p-xilileno

Se preparó un macro-diisocianato copolimerizado tetrahidrofurano conteniendo 6 gramomol. por ciento de 8-oxabicyclo [4,3,0]nonano. Este copoliéster terminado en hidroxilo, de 204,8 gr., peso molecular de 4450, (0,046 gramomol.) y 17,30 gr. (0,092 gramomol.) de diisocianato de p-xilileno, se agitó bajo nitrógeno y calentó a 94° C. durante cuatro horas. Este macro-diisocianato glutinoso (60,06 gr. 0,01245 gramomol.) se disolvió en 425 ml. de acetamida de N,N-dimetilo seca. La solución se agitó vigorosamente bajo nitrógeno y se trató con una solución de 1,7 gr. (0,01245 gramomol.) de diamina de p-xilileno y 0,45 gr. (0,025 gramomol.) de agua en 100 ml. de acetamida de N,N-dimetilo que se añadió gota a gota durante un período de veinte minutos. Durante esta adición, la temperatura de la solución se elevó gradualmente de la temperatura del local a un valor final de 60° C. durante la adición de la última mitad.

Esta solución viscosa de copolímero segmentado se trans-



portó inmediatamente a un receptáculo precalentado de un aparato de hilar. La emulsión se bombeó por una hilera a un baño de agua caliente a 60° C. Las fibras elásticas así obtenidas contenían 6,46 % de segmento duro y tenían una tenacidad de 0,4-5 0,6 gr./den., un alargamiento de 600 % y una recuperación elástica de 98,2 % de un alargamiento de 400 %.

Ejemplo 30 - Procedimiento para copolímero segmentado de copoli(THF + 6 % OBN), diisocianato de p-xilileno y diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano

Se preparó un prepolímero calentando una mezcla de 2 gramomoléculas de diisocianato de p-xilileno y 1 gramomolécula del copoliéter de peso molecular de 3.800 derivado de una mezcla de 15 tetrahidrofurano conteniendo 6 gramomol. por ciento de 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano.

Este prepolímero (57,5 gr. 0,014 gramomol.) se disolvió en 300 ml. de acetamida de N,N-dimetilo y la solución se calentó bajo nitrógeno a una temperatura de 40° C. La solución se agitó 25 vigorosamente y se añadió durante un período de 25 minutos, 1,99 gr. (0,014 gramomol.) de diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano disuelta en 100 ml. de disolvente. Durante esta adición, la temperatura se dejó subir a 98° C. y durante la última mitad de la adición la temperatura era de unos 60° C. La 25 emulsión final se trató con 1,5 ml. de anhídrido acético para impedir mayor polimerización y se hiló mojado a 60° C. en un baño de agua también a 60° C. Las fibras elásticas así obtenidas tenían una tenacidad de 0,7 gr./den., un alargamiento de 550 % y una recuperación elástica de 98,0 de un alargamiento 30 de 400 %.

314754



En solución, el polímero segmentado puede tener una viscosidad inherente de no más de 2,0 aunque podría ser mucho más alta. Sin embargo, cuando se forma en un filamento su viscosidad inherente puede ser mayor en algunos casos. Es preferido
5 que el valor final en forma de filamento u otro objeto formado, sea por lo menos de 3,0. Este aumento puede deberse a la continuidad de la polimerización, como por ejemplo, debido a la presencia de agua durante el hilado húmedo de las fibras e mientras las fibras hiladas están expuestas a una atmósfera que contiene
10 un por ciento de humedad relativa significativo.

Por ejemplo, cuando la solución del copolímero segmentado según se está preparando a 50° C. llega a una viscosidad óptima que es suficiente para hacer un hilado eficiente a la temperatura más baja predeterminada del hilado, la solución puede tener una viscosidad de 10.000 centipoise a 50° C. durante la última parte del procedimiento de polimerización, en la cual puede añadirse ventajosamente un estabilizador de viscosidad, la solución puede enfriarse y entonces hilarse a 25° C. y a esta temperatura la viscosidad de la solución puede ser de poco más
15 o menos 21.000 cp.

La viscosidad más ventajosa de la solución dependerá del procedimiento de hilar que se emplee, pero aquella está entre 10.000 y 125.000 cp.

Si bien el empleo de varios aditivos de acuerdo con esta
25 invención ya se ha ilustrado en algunos de los ejemplos de más arriba, se dan otros ejemplos como sigue:

Ejemplos 31A - 31K - Estabilización de copolímeros segmentados de copoli(THF+6 % OBN)†; diisocianato p-xilileno y diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano

30 Un copolímero segmentado fué preparado como se describió en



el Ejemplo 28, más arriba. A la emulsión final se añadió una solución del sistema antioxidante particular, que se estudiará, disuelto en acetamida N,N-dimetílica. También se añadió una dispersión de bióxido de titanio en acetamida N,N-dimetílica. La mezcla fué alisada durante por lo menos cuatro horas para hacer una mezcla homogénea, y entonces se hiló mojada del modo normal.

Las muestras de fibras entonces se pusieron en un horno a 125° C. Periódicamente se sacaron muestras y se determinó la tenacidad y alargamiento. La siguiente tabla es un resumen de los resultados. (MDPP - muy débil para probarse).

^THF - tetrahidrofurano; OBN - oxabicyclo[4,3,0]nonano.

Muestra	Sistema antioxidante	% TiO ₂ [^]	No. de hrs.	% del valor original	
				Tenacidad	Alargamiento
15	A	Ninguno	2	15	MDPP
	B	1 % 2,6-didodecilo-p-cresol 0,5 % tiodipropionato de dilaurilo	2	111	15
			159	MDPP	95
	C	2 % 2,6-didodecilo-p-cresol	2	159	34
20					173
	D	1 % 2,6-didodecilo-p-cresol 0,5 % tiodipropionato de dilaurilo 1 % poli(fosfito de pentaeritritol)	2	159	6
					56
	E	1 % 2,6-didodecilo-p-cresol 0,5 % poli TDP (P.M. 3000) 1 % poli(fosfito de pentaeritritol)	2	159	24
25					121
	F	2 % 2,6-bis(metileptadecilo)-p-cresol 0,5 % poli TDP (P.M. 1200) 1 % poli(fosfito de pentaeritritol)	2	159	6
					52
30					

^TiO₂ - bióxido de titanio

314754



Según puede verse, el uso de los estabilizadores fenólicos aumenta la duración de la fibra por un coeficiente de aproximadamente 7 (comparado con A y B). La adición del éster de fosfito provee más duración de la fibra (comparado con B y D). Poli-
5 TDP (muestras E y F) es un poliéster de bajo peso molecular preparado de ácido tiodipropiónico, 1,4-ciclohexanodimetanol terminado con alcohol de estearilo. Como lo demuestran las dos muestras, este material es equivalente o superior al tiodipropionato de dilaurilo en su acción sinérgica con los fenoles de tri-
10 alquilo.

Las fibras también se comprobaron en un Fade-Ometer, es decir, las fibras se expusieron a la luz de una lámpara de arco por varios períodos de tiempo. Esta prueba es realmente una combinación de estabilidad a la luz con una prueba de estabi-
15 lidad al horno ya que la temperatura de la recámara de probar muestra una temperatura de 150° F. (65° C.). Las fibras se examinaron después de 20, 40 y 60 horas de exposición. Las muestras no resultaron satisfactorias cuando desarrollaron una glutinosidad en la superficie y/o cuando las fibras se rompieron
20 bajo su propia tensión.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

314754



Muestra	Sistema antioxidante	% TiO ₂	Muestra falló en hr.
G	Ninguno	4	20
H	2 % didodecilo-p-cresol	4	60
5 I	2 % tiodipropionato de dilaurilo	4	20
J	1 % didodecilo-p-cresol 0,5 % tiodipropionato de dilaurilo	4	más de 60
10 K	2 % bis(metileptadecilo)- p-cresol 1 % tiodipropionato de dilaurilo 1 % poli(fosfito de pentaeritritol)	4	más de 60

Una comparación de las muestras G, H e I indicadas más arriba muestra que el fenol substituído, didodecilo-p-cresol, mejora notablemente la estabilidad de la fibra mientras que el éster de ácido tiodipropiónico solo no la mejora. La combinación del fenol de trialquilo y el éster de ácido tiodipropiónico (muestra J) proveen una fibra más estable que cualquiera de los estabilizadores solos. Esta es una indicación clara de acción sinérgica. La muestra K ilustra el uso de un segundo fenol substituído y el uso de un compuesto de fosfito con el sistema éster-tio-fenólico.

Ejemplos 32A - 32HH - Estabilización de copolímeros segmentados de copoli(THF + 6 % OBN), diisocianato p-xilileno y diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano (Polímero A) y 1,6-exanodiamina (Polímero B).

Los datos de las pruebas de las muestras en la siguiente tabla ilustran la estabilización de copolímeros segmentados de



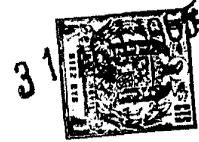
copoli(THF + 6 % OBN), diisocianato p-xilileno y diamina de
2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano (Polímero A preparado como
en el Ejemplo 28 de más arriba) y el copolímero segmentado del
copoli(THF + 6 % OBN), diisocianato p-xilileno y 1,6-exanodiami-
5 na (Polímero B preparado como en el Ejemplo 16, más arriba).

Todas las muestras (A hasta HH) se mantuvieron blancas después
de haber sido sometidas a tres ciclos en el Método Standard de
Prueba No. 23-1962 como se describió en la página B-73 de la
Parte II del Manual Técnico de la AATCC Volumen XXXIX, 1963.

10 Las muestras A y B del Ejemplo 32 presentan datos compara-
tivos con respecto a los resultados obtenidos con el uso de es-
tabilizadores de acuerdo con esta invención. Las muestras C
hasta CC ilustran la efectividad particular de varias combina-
ciones de las cinco clases de aditivos. El uso de una amina
15 alifática de elevado peso molecular (aditivo de la Clase 4),
es especialmente eficaz cuando se usa un colorante premetaliza-
do como el Isolan amarillo GSA (Verona Dyestuff, Union, N.J.,
U.S.A.) para teñir la fibra (compárese la Muestra D con la E
y la Muestra U con la V). Las Muestras X y G ilustran la efec-
20 tividad completa de los fenoles trialquilatados de la presente
invención en combinación con una amina alifática, un tioéster
y/o un éster de fosfito. Estas combinaciones poseen una exce-
lente estabilidad al horno y la duración en el Fade-Ometer es
inesperadamente ventajosa para ambas muestras, la teñida y la
25 no teñida.

De los datos para el Ejemplo 32 es evidente que en situa-
ciones donde no existe una exposición a la luz solar, el resul-
tado es un sistema inesperadamente ventajoso cuando estos fenos-
les trialquilatados se usan conjuntamente con un éster de tio-
30 dipropionato (véase las Muestras N y O) y/o un éster de fosfito

(véase las Muestras E y L).



La patente norteamericana 2.999.841 contiene una lista como de veintiocho estabilizadores de fenol para elastómeros curados de poliuretano. Muchos de estos estabilizadores fenólicos como el fenol de 2,2'-metilenobis(6-butilo terciario-4-metilo), sulfito de 4,4'-bis(2-butilo-terciario-5-metilfenol), fenol de 2-butilo-terciario-4-(4-butilofenilo-terciario) y compuestos similares no son satisfactorios porque son propensos a amarillearse con gas. Sin embargo, en la patente norteamericana 2.999.841 hay anotados unos cuantos compuestos fenólicos que no son propensos a amarillearse con gas. Estos tienen un valor dudoso para la estabilización de los elastómeros de esta invención como se ha demostrado con los datos obtenidos de las Muestras DD, EE, FF, GG y HH del Ejemplo 32.

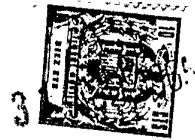
(Véase tablas en las páginas 49, 50, 51, 52).

314754



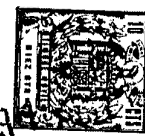
Ejemplos 32A-32HH (Léase horizontal con pág. 50, 51, 52)

Muestra	Aditivos (%)					Ten. inic. g/d
	TiO ₂ ^s	Fenólico	DMAM ^t	Fos- fito	Tio éster	
A	4	-	-	-	-	0,42
B	-	-	-	-	-	0,49
C	4	4 EMHPC ^q	5,0	2 ^d	1,0 ^a	0,38
D	4	4 "	2,5	2 ^d	1,0 ^a	0,29
E	4	4 "	-	2 ^d	1,0 ^a	0,42
F	4	4 "	2,5	1 ^f	-	0,46
G	4	4 "	2,5	1 ^c	1,0 ^e	0,38
H	4	4 "	5,0	-	-	0,43
I	4	4 "	2,5 ^g	-	-	0,45
J	8	4 "	2,5	-	-	0,43
K	16	4 "	2,5	-	-	0,40
L	4	2 "	-	1 ^c	1,0 ^b	0,45
M	12	1 DDFC ^r	-	-	0,5 ^a	0,39
N	8	1 "	-	-	0,5 ^a	0,44
O	4	1 "	-	-	0,5 ^a	0,48
P	-	1 "	-	-	0,5 ^a	0,45
Q	4	2 "	-	-	-	0,48
R	2	1 "	-	-	0,5 ^b	0,47
S	2	2 "	-	-	0,5 ^b	0,50
T	4	2 "	-	1 ^d	1,0 ^a	0,45
U	4	1 "	2,5	-	-	0,42
V	4	2 "	-	-	-	0,42
W	4	2 "	2,5	-	1,0 ^a	0,40
X	4	2 "	2,5	-	1,0 ^b	0,56
Y	4	2 "	5,0	-	1,0 ^a	0,50
Z	4	2 BMDPC ^h	2,5	1 ^c	1,0 ^b	0,52



<u>% Tenacidad retenida después</u>			<u>Fade-Ometer</u> <u>horas</u>		<u>Clase</u> <u>de polí-</u> <u>mero</u>
<u>15 hrs.</u>	<u>63 hrs.</u>	<u>111 hrs.</u>	<u>Sin teñir</u>	<u>Teñidas</u>	
10(1 hr.)	-	-	<10	<10	B
5(1 hr.)	-	-	<10	<10	F
100	50	25	50	50	A
105	50	13	50	50	A
103	95	38	40	10	B
91	10	MDPP	60	30	B
100	48	22	60	<40	A
95	22	MDPP	60	<40	B
87	25	MDPP	60	<30	F
92	18	MDPP	60	<40	B
105	25	MDPP	60	40	B
88	85	66	60	<20	A
-	92	72	60	<20	A
-	91	80	60	<20	A
-	93	39	60	<10	A
-	102	50	20	<10	A
-	63	5	60	<20	B
-	100	17	40	<20	A
-	86	76	40	<20	B
-	85	66	60	<20	A
-	75	40	60	40	B
-	75	20	60	<10	B
-	105	90	60	40	B
-	100	95	60	40	A
-	100	70	60	40	A
-	40	10	60	30	B

314754



AA	4	2 BMPPC ⁱ	2,5	1 ^d	1,0 ^e	0,56
BB	4	2 TMPPC ^j	2,5	1 ^d	1,0 ^e	0,48
CC	4	2 BMNDPC ^k	2,5	-	1,0 ^e	0,45
DD	4	2 DBPC ^l	-	-	1,0 ^e	0,52
EE	4	2 BBPC ^m	-	1 ^d	1,0 ^e	0,61
FF	4	2 DMPC ⁿ	-	-	1,0 ^e	0,47
GG	4	2 BHT ^o	-	-	1,0 ^e	0,46
HH	4	2 BPFC ^p	-	-	1,0 ^e	0,48

- a - tiodipropionato de dilaurilo
- b - Poli(éster de tiodipropionato) de 1,4-cicloexanodimetanol (P.M. 700-800)
- c - Poli(fosfito de pentaeritrol)
- d - difosfito de pentaeritrol diestearílico
- e - Poli(éster de tiodipropionato) de 1,4-cicloexanodimetanol (P.M. 2500-2800)
- f - "Rosin Amine D" (amina de dihidroabietilo)
- g - Polietilenoimina
- h - 2,6-Bis(metilodecilo)-p-cresol
- i - 2,6-Bis(metilopentadecilo)-p-cresol
- j - 2,4,6-Tris(metilopentadecilo)-p-cresol
- k - 2,6-Bis(metilononadecilo)-p-cresol
- l - 2,6-Dibenzilo-4-metilofenol
- m - 2-Benzilo-6-butilo-terc-4-metilofenol
- n - 2,4-Dimetilo-6-(1-metilo-1-cicloexilo)fenol
- o - 2,6-Di-butilo-terc-4-metilofenol
- p - 2,6-Di-butilo-terc-4-(4-butilofenilo terc)fenol
- q - 2,6-Bis(metiloheptadecilo)-p-cresol
- r - 2,6-Didodecilo-p-cresol
- s - Rutilo "TiPure" 610
- t - Poli(metacrilato de dimetilaminoetilo)



-	55	20	60	40	B
-	85	41	60	40	B
-	95	78	60	40	B
30	MDPP	-	< 20	10	B
25	MDPP	-	< 20	10	B
10	MDPP	-	< 20	10	B
28	MDPP	-	< 20	10	B
35	MDPP	-	20	< 20	B

314754



Ejemplo 33 - Estabilización del Polímero B (Véase Ejemplo 32)
usando pigmento de óxido de cinc.

Además del uso de TiO_2 como se ha ilustrado en los Ejemplos 31 y 32, otro pigmento que se puede emplear es el óxido de cinc como se ilustra por los siguientes datos referentes a muestras sin teñir.

Muestra	% aditivos			Fade-Ometer horas
	ZnO	DDPC	DLTDP	
A	4	2	0,5	40
B	10	2	0,5	60

El mejoramiento logrado por el Ejemplo 33, Muestras A y B, se puede demostrar con respecto a la Muestra P comparativa del Ejemplo 32 que tuvo una duración de sólo 20 horas en el Fade-Ometer. Entre los descubrimientos inesperados cubiertos por esta invención, se ha hallado que el 2,2-di-n-dodecilo-p-cresol (DDPC) provee inesperadamente buena estabilidad aun cuando se emplee como el estabilizador solo. Esto es particularmente aplicable a su uso como un estabilizador térmico. Cuando la estabilidad a la luz es especialmente conveniente, es ventajoso emplear el DDPC en una combinación sinérgica con un tioéster, un pigmento inorgánico como el TiO_2 o ZnO y una amina polimérica alifática.

Si bien los estabilizadores se prestan para un propósito valioso, debe tenerse en cuenta que los copolímeros segmentados de esta invención son inherentemente estables en varios aspectos incluyendo su resistencia natural a causar amarillez en uso normal en las telas que se prestan para hacer ropas.

La invención se ha descrito con lujo de detalle con referencia especial a formas preferidas de la misma, pero se hace



constar que es posible hacerle variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención como hasta aquí se ha descrito y como se define en las reivindicaciones que acompañan esta especificación.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 29 de junio de 1964, bajo los números 379.002, 379.020, 378.950, 379.019 y 378.963, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O 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:

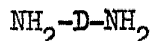
1.- Un procedimiento para preparar artículos configurados, en particular fibras, filamentos, películas y similares, compuestos esencialmente de un copolímero segmentado que tiene una estructura esencialmente lineal y es un copolímero segmentado de urea/uretano/HOPOH, en el cual P representa el residuo polimérico de un polímero terminado en hidroxilo de baja fusión escogido del grupo que consiste en poliéteres, poliésteres, poli-(éster-éteres), y oligómeros de enlace uretano relacionados, copolímero segmentado que tiene una temperatura de fusión polimérica sobre 150° C. y una viscosidad inherente de por lo menos 3,0 cuando se disuelve en 60 % de fenol y 40 % de tetracloroetano, que comprende moldear, mientras se encuentra en estado fundido un copolímero que consiste esencialmente en un sinnúmero de segmentos de urea que contienen por lo menos una



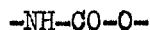
unidad repetidora de una poliurea formadora de fibra, unidad repetidora que tiene la fórmula:



en la cual -A- es el radical orgánico bivalente de un diisocianato funcionalmente alifático que tiene la fórmula:



poliurea, como polímero formador independiente de fibra, tiene un punto de fusión de por lo menos 200° C. en la escala de peso molecular formador de fibra sobre alrededor de 10.000 y esencialmente todos los segmentos de dicha urea están conectados a dichos residuos poliméricos mediante enlaces uretanos de la fórmula:



donde -NH- de dicho enlace uretano está adherido al radical terminal -A- de dicho segmento de urea y el -CO- de dicho enlace uretano está adherido al átomo terminal -O- de dichos residuos poliméricos, residuos poliméricos que son los radicales que quedan después de la remoción de los grupos de hidroxilo terminal de un polímero que consiste esencialmente en un miembro escogido del grupo que consiste en (1) una serie lineal terminada en hidroxilo de grupos de hidrocarburos divalentes a la cual se ha unido por lo menos un miembro escogido del grupo que consiste en enlaces intralineales de oxi y carboxi, y (2) oligómeros de dicha serie a los cuales se ha unido de uno a diez enlaces intralineales -CO-NH-A-NH-CO-, en los cuales A se ha definido más arriba, polímero que tiene un punto de fusión de menos de 60° C. y un peso molecular en la escala de 600 a alrededor de 12.000, segmentos de urea que constituyen (a) como 2 % a alrededor de 9 % por peso de dicho copolímero cuando dicha diamina es inobstruída, y (b) de poco más o menos



5 a 25 % cuando dicha diamina es obstruída.

2.- Un procedimiento como se describió en la reivindicación 1, en el que las fibras no son susceptibles de ponerse amarillas y tienen mejor resistencia a la degradación, y en el que el copolímero contiene como máximo cerca de 15 % por peso de aditivos de todas las clases (1), (2), (3) y (4) siguientes y 45 % como máximo de todas las cinco clases de los siguientes aditivos: (1) De 0,1 % a 10 % por peso del copolímero segmentado, de un estabilizador de 2,4,6-trialquilfenol donde la suma de los átomos de carbono en los tres radicales de alquilo es de 20 a 60; (2) opcionalmente, de 0,1 % a 5 % de un tioéster que es un éster de alcohol mono o dihidrico de ácido tioótopropiónico o ácido tiodibutírico en el cual los radicales de alcohol monohídrico están presentes en ésteres sencillos como radicales de alquilo que tienen de 12 a 20 átomos de carbono, y los radicales de alcohol dihidrico están presentes en poliésteres como radicales alquilenos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, poliésteres que tienen por lo menos dos unidades repetidoras y un peso molecular de poco más o menos 400 a alrededor de 4000; (3) opcionalmente, de 0,1 % a 2 % de un fosfito orgánico que tiene por lo menos 2 radicales orgánicos cada uno de los cuales tiene de 1 a 40 átomos de carbono, especialmente radicales orgánicos compuestos de átomos de carbono, átomos de hidrógeno, y que opcionalmente pueden incluir átomos -O- o -S- intralíneales entre los átomos de carbono, fosfitos que son monoméricos o poliméricos en estructura molecular; (4) opcionalmente, de 1 % a poco más o menos 15 % de una amina alifática que tiene un peso molecular sobre alrededor de 280; (5) opcionalmente, de 1 % a 30 % de un pigmento inorgánico.

30 3.- El procedimiento de la reivindicación 2, donde dicho



65

diisocianato se ha escogido del grupo que consiste en diisocianato de meta y para-xilileno, diamina que se ha escogido del grupo que consiste en diamina de m-xilileno y p-xilileno y alcanodiaminas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, polímero
5 terminado en hidroxilo, de bajo punto de fusión, que comprende un polímero de glicol de tetrametileno.

4.- Un procedimiento para preparar artículos configurados según la reivindicación 1, que comprende (1) formar una solución del copolímero segmentado de la reivindicación 1 disuelto
10 en un disolvente orgánico y (2) pasar la solución por un orificio a un material que no es disolvente para el copolímero segmentado, o a una atmósfera donde se forman las fibras.

5.- Un procedimiento mejorado para preparar una solución de un copolímero poliuretano segmentado capaz de formar fibras
15 elastoméricas que no causan amarillez, de mejor recuperación elástica, copolímero que tiene una estructura esencialmente lineal y es segmentado de urea/uretano/éter que tiene una temperatura de fusión polimérica sobre 150° C. y una viscosidad inherente de por lo menos 2,0 cuando se disuelve en 60 % de fenol
20 y 40 % de tetracloroetano, copolímero que consiste esencialmente en un sinnúmero de segmentos de urea que contienen por lo menos una unidad repetidora de una poliurea formadora de fibra, unidad repetidora que tiene la fórmula:

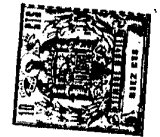


25 donde -A- es el radical orgánico bivalente de un diisocianato funcionalmente alifático que tiene la fórmula: $OCN-A-NCO$, donde -D- es el radical orgánico bivalente de una diamina funcionalmente alifática que tiene la fórmula: NH_2-D-NH_2 , poliurea, como polímero formador independiente de fibra, tiene un punto de fusión de por lo menos 200° C. en la escala de peso molecular
30



formador de fibra sobre alrededor de 10.000, y esencialmente todos los segmentos de dicha urea están conectados a residuos de poliéter mediante enlaces uretanos de la fórmula: $-NH-CO-O-$, en la cual $-NH-$ de dicho enlace uretano está adherido al radical terminal $-A-$ de dicho segmento de urea y el $-CO-$ de dicho enlace uretano está adherido al átomo terminal $-O-$ de dichos residuos de poliéter, residuos que son los radicales que quedan después de la remoción de los grupos de hidroxilo terminal de un glicol de poliéter que consiste esencialmente en un miembro escogido de un grupo que consiste en (1) una serie lineal terminada en hidroxilo de grupos de hidrocarburos divalentes a la cual se ha unido átomos intralineales de éter-oxígeno, y (2) oligómeros de dicha serie a los cuales se ha unido de uno a diez enlaces intralineales $-CO-NH-A-NH-CO-$, en los cuales A se ha definido más arriba, glicol de poliéter que tiene un punto de fusión de menos de $50^{\circ} C.$ y un peso molecular en la escala de 600 a alrededor de 12.000, segmentos de urea que constituyen (a) de 2 % a alrededor de 9 % por peso de dicho copolímero, cuando dicha diamina es inobstruída y (b) de 5 % a alrededor de 25 % cuando dicha diamina es obstruída, procedimiento mejorado que consiste en (I) formar un macro-diisocianato mezclando dicho diisocianato y dicho glicol de poliéter, en una proporción gramomolecular de por lo menos 1,3 a 1, (II) disolver dicho macro-diisocianato en un disolvente que también es disolvente para dicho copolímero, (III) añadir una solución en dicho disolvente de dicha diamina por cuanto la proporción de radicales de amina a radicales de isocianato es de poco más o menos 0,7 a poco más o menos 1, y por lo menos la última mitad de dicha adición a una temperatura de unos $60^{\circ} C.$ a cerca de $200^{\circ} C.$

30 6.- El procedimiento mejorado de la reivindicación 5, en



el cual el glicol de poliéter comprende un polímero de glicol de tetrametileno.

7.- El procedimiento mejorado de la reivindicación 6, en el cual dicho glicol de poliéter es un copolímero de tetrahydro-
5 furano y 8-oxabicyclo[4,3,0]nonano.

8.- El procedimiento mejorado de la reivindicación 6, donde la temperatura durante la última mitad de dicha adición en el paso III es alrededor de 75° C. a 150° C. y dicho diisocianato y dicha diamina son inobstruídos.

10 9.- El procedimiento mejorado de la reivindicación 3, donde dicho diisocianato es diisocianato de p-xilileno y dicha diamina es diamina de p-xilileno.

10.- El procedimiento mejorado de la reivindicación 3, donde dicho diisocianato es diisocianato de p-xilileno y dicha di-
15 amina es diamina de 2,2,4,4-tetrametilo-1,3-ciclobutano.

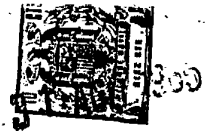
11.- El procedimiento mejorado de la reivindicación 3, donde dicho diisocianato es diisocianato de p-xilileno y dicha di-
amina es diamina de etileno.

12.- El procedimiento mejorado de la reivindicación 3, donde dicho diisocianato es diisocianato p-xilileno y dicha diamina es diamina de exametileno.

13.- El procedimiento mejorado de la reivindicación 3, donde dicho diisocianato es diisocianato de p-xilileno y dicha di-
amina es 1,4-ciclohexanobis(metiloamina).

25 14.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el que se obtiene dicho copolímero separando de dicha mezcla de reacción el disolvente utilizado por evaporación o por coagulación del polímero.

15.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende
30 una solución mejorada de polímeros para hilar fibras elastoméri-



cas.

16.- Un procedimiento para preparar artículos configurados, en particular fibras, filamentos, películas y similares.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, re-
5 presentado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 AGO. 1965

P.A.

Alberto de Blázquez
h. Blázquez

314754

A.F.A.

27.300