

314792



AGL. 1968

No. 314.792

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

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

RESIDENCIA: Wilmington, Delaware 19898, EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA
FIBRA ELASTICA".

Prioridad: Patentes estadounidenses n.º 379.358 del 30-6-64 y
467.091 del 25-6-65.



1 Esta invención se relaciona con filamentos elásticos for-
mados a partir de polímeros segmentados. Estos polímeros segmentados
se preparan convenientemente a partir de diisocianatos terciarios -
y/o diaminas retardados.

5 Los polímeros elásticos y segmentados que se preparan a
partir de glicoles polímeros, diisocianatos aromáticos y varios ex-
tensores de cadena son bien conocidos para la formación de fibras -
spandex que poseen buenas propiedades fibrosas, tales como un eleva-
do módulo elástico ("fuerza reactiva" elástica). Debido a los dii-
10 socianatos aromáticos convencionalmente empleados, los productos tie-
nen tendencia a amarillarse tras su exposición a la luz, humos áci-
dos y cloro. Las fibras spandex de diisocianatos alifáticos se sabe
que son resistentes a tal amarilleamiento, pero desgraciadamente tie-
nen una fuerza reactiva elástica inferior en comparación con las -
15 fibras spandex derivadas de los diisocianatos aromáticos. Hasta aho-
ra, no han resultado totalmente satisfactorios los esfuerzos realiza-
dos para obtener en un solo polímero elástico la combinación muy de-
seable de resistencia a la decoloración y una adecuada fuerza retrac-
tiva elástica.

20 Esta invención proporciona filamentos elásticos que po-
seen una combinación única de elevada retención de la blancura y una
elevada fuerza reactiva elástica. Esta invención proporciona tam-
bién polímeros segmentados que poseen buena solubilidad en disolven-
tes comerciales, permitiendo así la preparación de soluciones de ele-
25 vada concentración para el hilado de filamentos spandex.

 Como es bien sabido en la industria textil, el término -
"spandex" se aplica a fibras elásticas en las que por lo menos un 85%
en peso del material polímero formador de la fibra es un poliuretano
segmentado de cadena larga. Más específicamente, las moléculas políme-
30 ras del poliuretano segmentado pueden, de acuerdo con la definición -

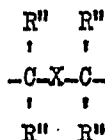
314792

- 3 -



AUG 1968

1 clásica, considerarse como consistentes esencialmente en el 50 al 95%
 en peso de segmentos amorfos o "blandos" recurrentes y del 5 al 50 %
 en peso de segmentos denominados "duros" recurrentes, sirviendo los
 enlaces uretanos para unir los segmentos entre sí en las moléculas -
 5 polímeras. Los segmentos amorfos se definen cada uno de ellos como -
 el residuo que permanece después de la separación de los grupos funcio-
 nales terminales de un polímero amorfo de un punto de fusión infe-
 rior a 60°C y un peso molecular superior a 600. Los segmentos duros
 comprenden el resto de las moléculas polímeras que se extienden en-
 10 tre los enlaces uretanos y contienen por lo menos una unidad repeti-
 da de un polímero que contiene nitrógeno, que en su gama de pesos mo-
 leculares formadores de fibras tiene un punto de fusión superior a
 200°C aproximadamente. En una versión preferida de la presente inven-
 ción, se establece una forma perfeccionada de fibra spandex, de -
 15 acuerdo con esta definición, en la que por lo menos un 12% en peso -
 de los radicales que comprenden los segmentos duros de las moléculas
 de poliuretano segmentadas son radicales divalentes de fórmula:



20

en la que dichos radicales divalentes están fijados, cada uno de -
 ellos, a NH, R'' es un radical alquilo inferior seleccionado de la -
 clase consistente en metilo, etilo y n-propilo. De acuerdo con la -
 presente invención el radical X puede ser:

25

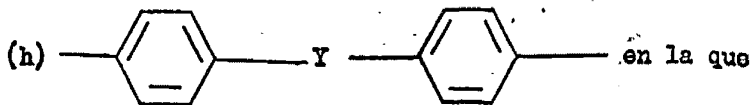
- (a) p-fenileno
- (b) p-xilileno
- (c) 1,4-ciclohexileno
- (d) 4,4'-bifenileno
- (e) 1,4-naftileno
- (f) 1,5-naftileno

30



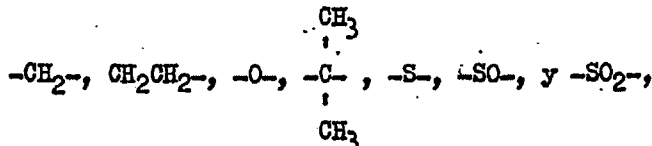
1

(g) 2,6-naftileno



5

-Y- es seleccionado de la clase consistente en



10

(i) radicales como se definen en (b), (d), (e), (f), (g) y

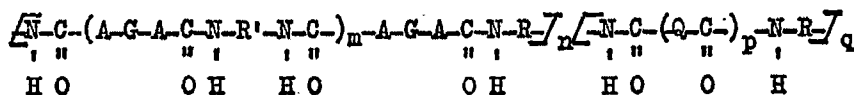
(h) hidrogenados en el anillo, y

(j) radicales como se definen en (a), (b), (c), (d), (e),

(f), (g), (h) e (i) que tienen sustituido en el anillo por lo menos un sustitutivo de la clase consistente en metilo, metoxi, y etilo.

15

Las fibras elásticas de la invención pueden describirse más generalmente como comprendiendo un polímero segmentado consistente esencialmente en unidades recurrentes de fórmula:



20

en la que G es un radical polímero de cadena larga libre de sustitutos reactivos con isocianato y de un peso molecular de 600 por lo menos, A es seleccionado de la clase consistente en O y NH, R' es un radical orgánico que contiene más de un átomo de carbono y está libre de sustitutos reactivos con isocianato, Q es un radical obtenido mediante la separación de un átomo de hidrógeno de cada uno de

25

dos grupos funcionales de un compuesto polifuncional seleccionado de la clase consistente en poliaminas orgánicas que contienen por lo menos dos grupos NH₂, cada uno de ellos fijado a átomos de carbono separados que no forman parte de un anillo bencenoide, polioles orgánicos que contienen por lo menos 2 grupos hidroxilos alcohólicos; hi

30

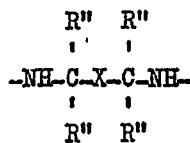
314792

- 5 -

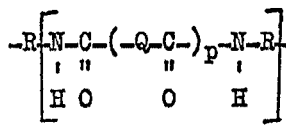


AUG. 1968

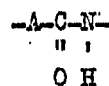
1 drazina, hidrazidas que contienen por lo menos dos grupos $-NHNH_2$ fi-
 jados a un carbonilo y piperazinas que contienen 2 grupos $>NH$ ó dos
 grupos $>N-NH_2$; R es un radical orgánico que contiene más de un át-
 5 mo de carbono y está libre de sustitutivos reactivos con isocianato,
 siendo por lo menos un 80% del mismo en las citadas unidades recu- -
 rrentes radicales divalentes que terminan en átomos de carbono que -
 están fijados a los átomos de nitrógeno adyacentes de la citada uni-
 dad recurrente y que no forman parte de un anillo bencenoide; m es -
 un número entero seleccionado de la clase consistente en cero y núme-
 10 ros enteros positivos pequeños, es decir de 1 a 8 aproximadamente; n
 y q son números enteros positivos pequeños, es decir de 1 a 3 aproxi-
 madamente; p es un número entero seleccionado de la clase consisten-
 te en cero y 1; con la condición de que por lo menos un 33% molar de
 la suma de los radicales $-Q-$ y $-NH-R-NH-$ son radicales de fórmula:



15 En la anterior fórmula los segmentos duros pueden repre-
 sentarse, cada uno de ellos, por la siguiente porción:



20 Estos se conectan entonces a través de enlaces de fórmula



25 a los segmentos blandos que comprenden los radicales $-G-$ más
 cualesquiera radicales intermedios. Cuando A es oxígeno y/o cuando Q
 deriva de un poliol, puede aludirse adecuadamente a las fibras del -
 polímero como fibras spandex. Sin embargo, la invención considera -
 también fibras de polímeros de urea, es decir en los que A en la fór-
 mula es NH y el radical Q termina en N o NH.

30 Como se describe anteriormente, por lo menos un 80% mo-



1968

1 lar de los radicales R tienen átomos de carbono terminales que están
 fijados a los átomos de nitrógeno adyacentes de la cadena molecular
 de la unidad recurrente y que no forman parte de un anillo aromático.
 La presencia de anillos aromáticos inmediatamente adyacentes a estos
 5 átomos de nitrógeno incrementaría sustancialmente la susceptibilidad
 de las fibras para amarillearse tras su exposición a la luz, humos -
 ácidos y cloro, de tal manera que todas las ventajas de esta inven-
 ción dejarían de conseguirse. Por esta razón, tales radicales aromá-
 ticos deberán evitarse por completo o emplearse en proporciones meno-
 10 res. Se comprenderá que los radicales que contienen anillos aromáti-
 cos pero que terminan en átomos de carbono que no forman parte del -
 anillo aromático, pueden emplearse. Así, radicales típicos que pueden
 ser representados por R, son:

- 15
- $$(1) \begin{array}{c} R'' \quad R'' \\ | \quad | \\ -C-X-C- \\ | \quad | \\ R'' \quad R'' \end{array}$$
- (2) -alq-Ar-alq-,
- (3) -cic-,
- (4) -alq-cic-alq-,
- 20 (5) -cic-cic-,
- (6) -alq-cic-cic-alq-,
- (7) -cic-alq-cic-,
- (8) -alq-cic-alq-cic-alq-,
- (9) radicales alquilenos que contienen de 2 a 6
 25 átomos de carbono, aproximadamente,

donde Ar representa un anillo bencénico, alq representa un radical -
 alquileno que contiene de 1 a 3 átomos de carbono y cic representa -
 un anillo cicloalifático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono en
 el anillo.

30 Como se indica anteriormente, y a fin de obtener fibras -

314792-7-



1968

1 de fuerza reactiva satisfactoria, por lo menos un 80% molar de los
radicales R están ventajosamente libres de radicales alquilenos que
contienen más de 6 átomos de carbono en una cadena intralineal recta
por ejemplo con exclusión de ramificación. Un radical alquileno en -
5 combinación con uno o más anillos cic ó Ar contendría no más de 3 áto
mos de carbono en una cadena intralineal recta.

Los filamentos elásticos de esta invención comprenden po
límeros segmentados que se preparan convenientemente reaccionando en
tre sí un polímero polifuncional de baja fusión, un poliisocianato -
10 orgánico y un compuesto polifuncional hidrogenado activo que sirve -
de agente extensor de cadena. Preferiblemente, cada uno de estos com
puestos es difuncional, de manera que el polímero es sustancialmente
lineal. Sin embargo, el uso de ciertos componentes trifuncionales y
tetrafuncionales para obtener cierto grado de enlaces transversal en-
15 tra también en el ámbito de la invención, como resultará evidente -
por la siguiente descripción.

Como puede verse por la fórmula anteriormente presentada
los polímeros segmentados constan de primeros y segundos segmentos -
alternantes. El primer segmento contiene el residuo G que permanece
20 después de la separación de grupos hidroxilos o aminos terminales de
un polímero terminado en hidroxilo o en amina que funde por debajo -
de 60°C y tiene un peso molecular superior a 600. El segundo segmen
to comprende por lo menos una unidad repetida de un polímero que con
tiene nitrógeno, tal como urea, uretano o polímero de bis-ureileno,
25 que tenga un punto de fusión superior a 200°C aproximadamente en su
gama de pesos moleculares formadores de fibras (es decir superior a
10.000). Como se explica adicionalmente más adelante, los polímeros
segmentados se obtienen de acuerdo con técnicas de polimerización -
convencionales reaccionando primeramente un polímero difuncional que
30 tenga un peso molecular comprendido entre 600 y 5.000 aproximadamen-



1 te y un exceso molar de un componente poliisocianato. Se forma así -
un polímero terminado en isocianato, que se extiende ulteriormente -
en su cadena mediante reacción con un compuesto que contenga más de
5 un átomo de hidrógeno activo. El componente poliisocianato o exten-
sor de cadena o ambos, incluye por lo menos en parte uno o más de -
ciertos compuestos terciarios retardados.

En la preparación de los polímeros segmentados, el polí-
mero difuncional es preferiblemente un glicol polímero HO-G-OH que -
tiene un peso molecular de 600 por lo menos. Estos glicoles políme-
10 ros incluyen los poliésteres terminados en hidroxilo, poliésteres, co
polieter-ésteres, poliacetales, polisiloxanos y poliuretanos N-alqui-
lados, todos los cuales son bien conocidos en el arte. Pueden emplear-
se mezclas de estos glicoles polímeros. Desde un punto de vista de -
la disponibilidad comercial, los preferidos glicoles polímeros para
15 esta invención son los glicoles poliésteres, glicoles poliésteres y -
mezclas de ellos.

El grupo principal de poliésteres adecuados es el de los
ésteres polialquilénicos, tales como el glicol polietilénico, glicol
éter polipropilénico, glicol éter politetrametilénico, glicol éter -
20 poliexametilénico, etc. Pueden emplearse mezclas de compuestos monó-
meros para preparar copoliésteres. Algunos de los radicales alquiléni-
cos del poliéter pueden sustituirse por radicales arílicos o cicloa-
lifáticos divalentes. El preferido glicol poliéter es el glicol éter
politetrametilénico.

25 Los glicoles poliésteres pueden prepararse mediante reac-
ción de ácidos dibásicos, ésteres o haluros ácidos con un exceso mo-
lar de glicol monómero, como es bien sabido, en el arte. Adecuados -
glicoles son los glicoles polimetilénicos, tales como etileno, trime-
tileno, pentametileno, exametileno, decametileno; glicoles polimeti-
30 lénicos sustituidos, tales como glicol propilénico y 2-etil-2-metil-



1 propanodiol; y glicoles cíclicos, tales como ciclohexanodiol. Estos -
glicoles pueden reaccionarse con la adecuada relación molar de áci--
dos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus derivados formado
5 res de ésteres para producir polímeros de bajo peso molecular. Ade--
cuados ácidos para preparar poliésteres y/o copoliésteres incluyen a
los ácidos carbónico, adípico, sebácico, tereftálico y exahidroteref
tálico. También pueden emplearse mezclas de glicoles y/o mezclas de
ácidos o derivados ácidos para formar copoliésteres. Los derivados -
alquil-sustituídos y halógeno sustituídos de estos ácidos también -
10 pueden emplearse. Puede utilizarse un glicol que contenga éter, tal
como el glicol trietilénico, para producir glicoles polietésteres.
Resultará evidente que los glicoles poliésteres derivados de las lac
tonas o ácidos hidroxílicos pueden emplearse también.

Aunque son preferidos los glicoles polímeros para su em-
15 pleo en la presente invención, el polímero difuncional (en lugar de
tener grupos hidroxilos terminales) puede tener grupos terminales -
NH₂, por ejemplo puede ser de fórmula NH₂-G-NH₂, como en las copolia
midas, copoliuretanos y polihidrocarburos de baja fusión y termina--
dos en aminas, por ejemplo diaminopolisopreno, como se enseña en la
20 patente estadounidense nº 3.044.989. Se comprenderá que los políme--
ros terminados en hidroxilos o en aminas y de baja fusión pueden con
tener algunos grupos terminales carboxilos, como es sabido en el ar
te. Sin embargo, la proporción de éstos debe ser pequeña a fin de que
el polímero segmentado consista esencialmente en unidades recurren--
25 tes tal como anteriormente se define.

Los glicoles polímeros o diaminas que tienen la deseada
combinación de peso molecular y bajo punto de fusión pueden obtener--
se mediante el empleo de copolímeros o interrumpiendo la cadena polí
mera con otros grupos de enlace. Por ejemplo, puede producirse conve
30 nientemente un polímero interrumpido con uretano reaccionando un gli

314792

- 7 AG



1 col polímero, tal como un glicol poliéter o un glicol poliéster, con una deficiencia molar de un diisocianato. En tales casos, puede emplearse como agente de acoplamiento diisocianato asimétrico convencional OCN-R'-NCO del arte anterior, tal como diisocianato de tolueno, en lugar de los diisocianatos terciarios retardados aquí descritos. En el caso en que no se emplee ningún diisocianato de acoplamiento, m en la fórmula tendrá un valor de cero. En los casos en que se emplea tal diisocianato, R' deriva de este diisocianato y m tendrá un valor superior a cero. Otros poliisocianatos que pueden proporcionar el radical R' incluyen al diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de p,p'-metilendifenilo, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de exametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo, diisocianato de 1,5'-tetrahidronaftileno y triisocianato de benceno. Para el máximo grado de retención de blancura en los productos de esta invención, es preferible que el diisocianato de acoplamiento, si lo hay, esté libre de grupos NCO fijados a un núcleo aromático. Los diisocianatos terciarios retardados descritos más adelante con mayor detalle pueden emplearse también como agentes de acoplamiento.

El glicol polímero o diamina se dota de grupos isocianatos terminales mediante una reacción de "cubrimiento" con un exceso estequiométrico de un componente poliisocianato $R(NCO)_y$, donde y es de 2 a 4, que preferiblemente incluye por lo menos en parte uno o más de ciertos diisocianatos terciarios retardados. Como se indica anteriormente, por lo menos un 80% molar de los radicales R derivados del diisocianato "cobertor", ha de ser de tipos especificados. Estos incluyen, además de los radicales terciarios retardados más adelante descritos, varias combinaciones de radicales alquilenos y

314792



1

cicloalifáticos en los que el residuo alquileno no contiene más de 6 átomos de carbono. Estos radicales pueden contener uno o más halógenos o alquilo sustitutivos, pudiendo contener en la cadena átomos heterogéneos o grupos libres de hidrógeno activo, por ejemplo -O-, -S-, -N-, éster, carbonato, uretano y amida. Cualesquiera anillos aromáticos presentes no se fijan directamente a los grupos isocianatos. Hasta un 20% molar del diisocianato "cobertor" puede ser diisocianato, que no entre dentro de las clases antes especificadas.

5

10

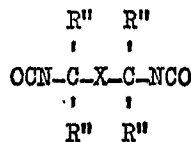
15

20

Las ventajas de la invención se consiguen mediante el empleo de radicales terciarios retardados. Ordinariamente, los radicales retardados derivan del diisocianato. Cuando se emplea un extensor de cadena diamino, se satisfacen los requisitos si el extensor de cadena diamino por sí solo es del tipo terciario retardado. En tal caso, el diisocianato cobertor puede ser no retardado. Como variante, los radicales retardados pueden distribuirse entre el diisocianato y la diamina en cualquier proporción deseada, siempre que por lo menos un tercio del diisocianato y diamina totales sea del tipo terciario retardado aquí especificado. Naturalmente, si más de un tercio de este total está constituido por radicales del tipo terciario retardado, se obtendrán productos superiores. Si el extensor de cadena no es una diamina, entonces por lo menos un 50% molar del diisocianato "cobertor" ha de ser del tipo terciario retardado.

Los diisocianatos terciarios retardados tienen la siguiente fórmula estructural:

25


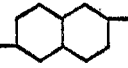
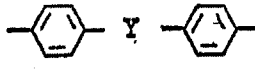

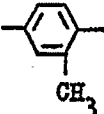


30

en la que R'' es metilo, etilo o n-propilo y X tiene el significado anteriormente indicado. Los diisocianatos de este tipo se describen en la patente estadounidense nº 2.723.265 y en la patente francesa -



1 nº 1.299.557. Se comprenderá que en las anteriores fórmulas los gru-
 5 pos R'' pueden ser iguales o diferentes; sin embargo para las mejo-
 res propiedades de las fibras, es preferible que sean análogos. Ejem-
 10 plos de adecuados diisocianatos terciarios retardados son el diiso-
 cianato de alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil-p-xilileno, diisocia-
 nato de alfa, alfa-dimetil, alfa'-alfa'-dietil-p-xileno, y diisocia-
 nato de alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrapropil-p-xilileno. Ejemplos es-
 pecíficos de otros diisocianatos terciarios retardados incluidos en
 la anterior fórmula, que pueden emplearse, se resumen en la siguien-
 te tabla:

	<u>Grupos R''</u>	<u>Radicales X</u>	<u>Radicales Y</u>
	Metil cada uno	p-fenileno	
	" " "	1,4-cicloexileno	
	" " "	4,4'-bifenileno	
15	" " "	1,4-naftileno	
	" " "		
	" " "	1,5-naftileno	
	" " "	2,6-naftileno	
	" " "		
20	" " "	 Y 	-CH ₂ -
	" " "	" "	-CH ₂ -CH ₂ -
	" " "	" "	-O-
	" " "	" "	CH ₃
25	" " "	" "	-C-
	" " "	" "	CH ₃
	" " "	" "	-S-
	" " "	" "	-SO-
	" " "	" "	-SO ₂ -
30	" " "		

314792

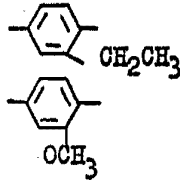
- 13 -



1

Grupos R''Radicales XRadicales Y

Metil cada uno



" " "

5

10

Como se indica con la anterior fórmula de los diisocianatos, la posición relativa de los grupos isocianatos retardados es esencial para unas perfeccionadas propiedades de las fibras. Por ejemplo, el diisocianato de tetrametil-m-xilileno produce una fibra de propiedades -
marcadamente inferiores en comparación con una fibra producida a partir del correspondiente isómero para.

15

20

Ejemplos específicos de isocianatos aparte de los diisocianatos terciarios retardados, adecuados para constituir por lo menos un 80% del componente poliisocianato "cobertor" total, son el -
diisocianato de p,p'-fenilenodietilo (p-bis-isocianatoetilbenceno), diisocianato de m-xilileno, diisocianato de exahidro-m-xilileno, diisocianato de exahidro-p-xilileno, diisocianato de 1,3-ciclohexileno, diisocianato de 1,2-ciclobutilenodimetilo, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianatos de 3,3'- y 4,4'-diciiclohexileno, diisocianato de 4,4'-metilenodiciiclohexilo, 4,4'-bis(isocianatometil)biciiclohexilo, 4,4'-bis(isocianatometilciclohexil)metano, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno y diisocianato de exametileno.

25

30

Pueden emplearse mezclas de diisocianatos dentro de la fórmula de diisocianatos retardados anteriormente indicada. Esto dará lugar a productos en los que los grupos X y/o R'' de la fórmula de la molécula polímera pueden diferir. Es preferible que los grupos X sean todos ellos análogos y que los grupos R'' sean también análogos. Además, como se indica anteriormente, no todo el diisocianato empleado para la reacción de "cobertura" necesita ser de la clase terciaria retardada. Todos los poliisocianatos que son útiles en el acopla



1 miento, como se ilustra anteriormente en relación con la definición
del radical Rⁿ, pueden emplearse para cubrir, sujetos a las limita-
ciones especificadas. Naturalmente, al emplearse mayores proporci-
5 nes de los poliisocianatos extraños, se disminuye la mejora en la re-
tención de la blancura y fuerza retractiva elástica de los productos
filamentosos.

10 Cuando la reacción de cobertura implica la reacción de -
los poliisocianatos con un glicol polímero, es útil un catalizador -
para acortar el tiempo de reacción, pero no es esencial en la prácti-
ca de esta invención. Catalizadores convencionales que aceleran la -
reacción de isocianatos y grupos hidroxilos incluyen aminas tercia-
15 rias, tales como diamina trietilénica, y varios compuestos organome-
tálicos, tales como dilaurato de dibutilestaño. Mezclas de glicoles
polímeros pueden emplearse también, dando lugar a un producto en el
que los grupos G de la fórmula serán diferentes.

20 El polímero terminado en isocianato se reacciona con un
extensor de cadena para la preparación del polímero segmentado. Las
clases principales de adecuados extensores de cadenas son (a) las -
diaminas orgánicas no arilas, tales como diamina etilénica, bis-(4-
aminocicloexil)metano, m-xililenediamina; (b) hidrazina; (c) dihidra-
zidas, tales como carbohidrazida y las dihidrazidas de ácidos oxáli-
co y adípico; (d) glicoles orgánicos, tales como glicol etilénico, -
glicol tetrametilénico y 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano; (e) agua;
25 y (f) piperazinas, tales como piperazina, 2,5-dimetilpiperazina y 1,4-
diaminopiperazina. Las diaminas, dihidrazidas y glicoles orgánicos -
pueden contener heteroátomos y otros grupos funcionales que sean me-
nos reactivos con NCO que el hidroxilo. Cuando se emplea agua como -
extensor de cadena, p en la fórmula es cero; de lo contrario, p tie-
ne un valor de 1. Preferiblemente, el extensor de cadena se elige de
30 tal modo que en una reacción separada con el poliisocianato empleado

314792

-7

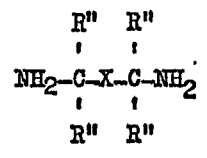


1 en la reacción de cobertura, produzca un polímero conteniendo nitrógeno y con un punto de fusión superior a unos 200°C, en su gama de pesos moleculares formadores de fibras. Los preferidos polímeros segmentados tendrán unidades recurrentes que contienen aproximadamente

5 del 50 al 95% en peso de segmentos blandos y del 5 al 50% en peso de segmentos duros, tal como anteriormente se definen.

Los preferidos extensores de cadena para la presente invención son las diaminas orgánicas. Diaminas retardadas útiles son las diaminas orgánicas de fórmula:

10



15

por ejemplo alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil-p-xililenodiamina u otras diaminas correspondientes a los diisocianatos terciarios retardados antes mencionados. Puede emplearse una serie de extensores de cadena. En tales casos, los compuestos pueden reaccionarse con el polímero terminado en isocianato como una mezcla, o bien los extensores de cadena pueden reaccionarse sucesivamente en cualquier orden, según se desee. Los grupos Q de la fórmula pueden diferir cuando se

20 emplea más de un extensor de cadena.

20

Resultará evidente que la longitud del segmento que contiene al extensor de cadena puede regularse añadiendo cantidades adicionales de diisocianato monómero junto con el extensor de cadena durante la reacción de extensión de cadena. Cuando no se halla presente ningún diisocianato monomérico sin reaccionar durante la prolongación

25 de cadena, la longitud de este segmento será mínima y q en la fórmula será 1. Cuando el extensor de cadena es una diamina orgánica, no necesita hallarse presente ningún catalizador durante la reacción de extensión de cadena. Si el extensor de cadena es agua o un glicol orgánico, pueden emplearse catalizadores de los tipos mencionados para -

30

25

30



1 acortar el tiempo de reacción. Si se ha empleado un catalizador para
la reacción de cobertura, generalmente no es necesaria ninguna canti-
dad adicional para la reacción de extensión de cadena. A fin de obte-
ner el deseado peso molecular del polímero segmentado, puede incluir-
5 se también una pequeña cantidad de un terminador de cadena, por ejem-
plo dietilamina, en la reacción de extensión de cadena, como es bien
sabido por los expertos en el arte.

Los polímeros segmentados de esta invención pueden prepa-
rarse por conocidas técnicas de polimerización. Se preparan preferi-
blemente mediante polimerización de solución, que implica la disolu-
10 ción de los reactivos, es decir el polímero terminado en isocianato y
el extensor de cadena, en porciones separadas de un adecuado disolven-
te que sirve también de disolvente para el resultante polímero seg-
mentado. Luego se mezclan las dos soluciones y se agitan durante un
15 periodo de tiempo que oscila entre varios minutos y varias horas a -
una temperatura comprendida entre 0 y 100°C aproximadamente. Durante
este tiempo aumenta la viscosidad y el polímero puede separarse y pu-
rificarse de acuerdo con métodos conocidos. Disolventes adecuados pa-
ra la reacción de polimerización incluyen la N,N-dimetilformamida,
20 N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, exametilfosforamida, sulfó-
xido dimetílico y sulfona tetrametilénica. Como variante, los políme-
ros de esta invención pueden prepararse por otras técnicas de polime-
rización, como describen Frankenburg y colaboradores en la patente -
estadounidense número 2.957.852. Por ejemplo, los polímeros segmenta-
dos de esta invención pueden prepararse a partir de diaminas y bis-
25 cloroformatos de glicoles. En tales casos, los radicales terciarios
retardados aquí descritos se obtendrían a partir de las diaminas.

Una ventaja de la preparación de los polímeros en un di-
solvente consiste en que la solución puede emplearse directamente pa-
30 ra el hilado de filamentos elásticos. Los filamentos pueden obtener-



1 se por procedimientos convencionales, incluyendo el hilado en seco y
 el húmedo; también pueden combinarse la configuración y polimeriza-
 ción en una sola operación por el procedimiento descrito en la paten-
 te estadounidense de Koller n° Re.24.689, y generalmente conocido -
 5 por Hilado químico. Las propiedades de los filamentos pueden mejorar-
 se durante una operación de estirado en frío, por ejemplo con rela-
 ciones de estirado desde 2X a 10X aproximadamente.

Los polímeros segmentados más útiles para aplicaciones -
 en filamentos elásticos son los que tienen una viscosidad inherente
 superior a 0,5. La viscosidad inherente se refiere al valor de la ex-
 10 presión:

$$\frac{\ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)}{c}$$

en la que η es la viscosidad de una solución diluida del polímero
 15 a 25°C, η_0 es la viscosidad del disolvente (exametilfosforamida) en
 las mismas unidades y a la misma temperatura, y c es 0,5, la concen-
 tración en gramos del polímero por 100 ml de solución.

Los filamentos elásticos de esta invención se componen -
 de polímeros segmentados que pueden tener una estructura polímera -
 20 sustancialmente lineal o pueden estar enlazados transversalmente en
 cierto grado. El término "sustancialmente lineal" no pretende excluir
 polímeros que tengan ramificaciones extendidas fuera de la cadena po-
 límera principal. Los productos enlazados transversalmente pueden ob-
 tenerse empleando reactivos con una funcionalidad superior a 2, pero
 25 esto es generalmente menos satisfactorio puesto que un excesivo gra-
 do de enlace transversal obstaculiza la configuración de los filamen-
 tos. Pueden prepararse filamentos transversalmente enlazados directa-
 mente mediante el procedimiento de hilado químico usando reactivos -
 que tengan una funcionalidad superior a 2, por ejemplo por el proce-
 30 dimiento descrito en la citada patente de Koller reexpedida. Como va



314792

1 riante, los filamentos sustancialmente lineales pueden enlazarse -
transversalmente por métodos convencionales después de la configura-
ción, tal como calentando con un exceso de diisocianato orgánico. -
Reactivos típicos que pueden emplearse, por ejemplo, como parte o la
5 totalidad del extensor de cadena para proporcionar cierto grado de -
enlace transversal, incluyen a la triamina dietilénica, propoxo tri-
metilol y glicerina. Los productos preferidos de la invención no ten-
drán más de un enlace transversal por cada porción de peso molecular
de 2.000 de la cadena polímera, a fin de conseguir los beneficios de
10 esta invención.

Entre las numerosas y posibles modificaciones, resultará
evidente que las fibras elásticas de la invención pueden proporcio-
narse de manera que contenga aditivos comunes tales como tintes, pig-
mentos, antioxidantes, deslustrantes, agentes antiestáticos, estabi-
15 lizadores a la luz ultravioleta y similares mediante inclusión de -
los mismos con el polímero antes de la formación de las fibras o que
sean incorporados mediante otros adecuados tratamientos. Se compren-
derá además que aunque el componente formador de los filamentos de las
fibras elásticas deberá consistir preferiblemente de modo esencial -
20 en polímeros dotados de unidades recurrentes tal como se definen en
las anteriores fórmulas, la invención considera no obstante el uso -
de mezclas polímeras que incluyen, en parte, otros polímero convencio-
nales.

Esta invención se ilustrará adicionalmente, pero sin pre-
25 tender limitarla, mediante los siguientes ejemplos, en los que las -
partes y porcentajes son en peso salvo indicación en contrario. Los
términos P_{100} y P_{200} se refieren a los valores de descarga, en quin-
to ciclo, de tensión ("fuerza reactiva") en los alargamientos indi-
cados por los respectivos números subscritos, después de un ciclo co-
30 mo sigue: Se circula el hilo 5 veces con extensión comprendida entre

314792

- 19 -



1 el 0 y el 300% a un ritmo constante de alargamiento, es decir del -
800% por minuto. La muestra se mantiene en una extensión máxima du-
rante medio minuto después de la quinta extensión para permitir una
degeneración de la tensión. Esta última, tras la descarga de la ex-
5 tensión últimamente citada, se mide y expresa en términos de gramos
por denier en el alargamiento indicado por el respectivo número sub-
crito. Al término del 5º ciclo, se mide la longitud del hilo después
de haberse dejado recuperar durante medio minuto, y se emplea en la
determinación del "ajuste" descrito más adelante. Se mide la longitud
10 del hilo entre dos marcas colocadas en el mismo antes del ensayo. Es-
ta técnica se emplea para evitar el error causado por deslizamiento
de la muestra de hilo en las abrazaderas del instrumento de ensayo.

El término "ajuste" se refiere al incremento de longitud
de la muestra como resultado del ensayo de 5 ciclos anteriormente -
15 descritos y se expresa como porcentaje de la longitud original. Los
términos "alargamiento" y "tenacidad" se refieren, respectivamente,
al porcentaje de alargamiento en el punto de rotura y a la tensión -
medidos en gramos en el punto de rotura, cuya tensión se divide -
por el denier inicial de la fibra antes del ciclo.

20 El grado de amarillez, al que se hace referencia en los
ejemplos por valor "b", se determina a partir de datos colorimétri-
cos obtenidos mediante análisis de muestras de filamentos continuos
en agregados que tienen aproximadamente 3 pulgadas cuadradas (19,35
cm²). Las relaciones de reflectancia de las muestras en los ajustes
25 de filtros verdes y azules de un colorímetro se miden empleando un -
colorímetro diferencial Color Master modelo IV, fabricado por Manu-
facturing Engineering and Equipment Co. de Hatboro (Pensilvania) y -
calibrado contra las placas de referencia standard del fabricante y
las placas de reflectancia certificadas de la Oficina Nacional de Pe-
30 sas y Medidas. Se toman tres lecturas sobre cada una de las muestras

314792



1

efectuándose una de las mediciones de las muestras de filamento con giro de la muestra de 90° respecto a la posición de la primera lectura. Luego se calculan los valores "b" a partir del promedio de las tres lecturas, empleando la siguiente fórmula:

5

$$b = 42,34 G^{1/3} B^{1/3}$$

en la que G representa la relación de reflectancia con el filtro verde y B representa la relación de reflectancia con el filtro azul.

10

En ensayo sobre decoloración por niebla ahumada se efectúa enrollando muestras de filamentos continuos sobre un armazón metálico y exponiéndolas a una atmósfera sintética que contiene aire, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y 2-penteno, durante 2 horas a lo largo de cuya exposición, las muestras son irradiadas mediante una combinación de luz ultravioleta y visible. Las muestras se miden para la determinación del color antes y después de la exposición.

15

El ensayo sobre decoloración por cloro se realiza enrollando los filamentos sobre un bloque de politetrafluoroetileno, midiendo las muestras en cuanto a su color y sumergiéndolas luego durante 5 periodos de 45 minutos en una solución acuosa que contiene 150 partes por millón de cloro activo a 70°C. Las muestras se enjuagan con agua fría, se secan minuciosamente y se miden de nuevo para la determinación de su color.

20

25

El ensayo sobre decoloración por luz ultravioleta se efectúa exponiendo las muestras enrolladas sobre cartulinas a los rayos de un arco de xenon durante 24 horas. La fuente de luz es una lámpara de corriente alterna "Osram" de 6 KV a elevada presión, con pantalla de cuarzo y refrigerada con agua, adquirida en la Macbeth Corporation de Newburgh (Nueva York). La temperatura de exposición es de un promedio de 65°C. Se miden las muestras para la determinación del color antes y después de la exposición.

30

EJEMPLO 1

314792

- 21 -



1 Se calienta con agitación a unos 80°C, una mezcla de
 215,7 partes de glicol éter politetrametilénico de un peso molecular
 de 2.000 aproximadamente, y 51,30 partes de diisocianato de alfa, al
 fa, alfa', alfa'-tetrametil-p-xilileno, hasta que se homogeneiza. Se
 5 enfría la mezcla a 55°C y se añade 0,06 parte de dilaurato de dibu-
 til-estaño. Luego se calienta la mezcla durante 40 minutos a 90°C pa-
 ra producir un polieter terminado en isocianato que contiene un 3,4%
 de NCO. Se forma una solución disolviendo 112,8 partes del polieter
 terminado en isocianato en 418 partes de N,N-dimetilacetamida seca.-
 10 A esta solución se añade, con agitación y a temperatura ambiente, 57
 partes de una solución obtenida disolviendo 8,17 partes de 1,3-diami-
 nociclohexano (relación 70/30 entre isómeros cis/trans) en 85,75 par-
 tes de dimetilacetamida. La solución viscosa de polímero segmentado
 obtenida contiene un 20% de sólidos. El polímero segmentado tiene
 15 una viscosidad inherente de 1,51.

A la solución viscosa de polímero segmentado se añaden -
 1,2 partes de 2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)mesitileno
 ("Tonox" 330). Esta solución es hilada en seco del modo habitual pa-
 ra producir filamentos elásticos. Los filamentos se hierven en condi-
 20 ción relajada durante 1 hora y se dejan secar a temperatura ambiente.
 Los filamentos poseen las siguientes propiedades físicas: denier, 72;
 tenacidad, 0,93 gpd; alargamiento, 650%; ajuste 12%; P₁₀₀, 0,042 gpd;
 P₂₀₀, 0,085 gpd; degeneración de la tensión, 18%.

Los filamentos son casi incoloros y muestran una reten- -
 25 ción de la blancura desusadamente, tras su exposición a la niebla -
 ahumada y al cloro, como se indica con los siguientes datos:

	Valores "b"		
	En su forma preparada.	Tras exposi- ción.	△ b
Decoloración por niebla ahu- mada	1,7	4,9	3,2
Decoloración por cloro	1,8	2,6	0,8

30

314792



1

EJEMPLO 2

Se prepara una solución disolviendo 108,4 partes del polieter terminado en isocianato preparado como se describe en el ejemplo 1, en 381 partes de dimetilacetamida. A esta solución se añaden con agitación y a temperatura ambiente 55 partes de una solución preparada por disolución de 9,90 partes de m-xilileno-diamina en 84,14 partes de dimetilacetamida. La solución viscosa así obtenida contiene un 21% de sólidos. El polímero segmentado tiene una viscosidad inherente de 1,58.

5

10

A la solución viscosa así preparada se añaden 1,2 partes de "Ionox" 330 y la solución se hila en seco del modo habitual para producir filamentos elásticos que poseen las siguientes propiedades después de su cocción: denier, 81; tenacidad, 0,95 gpd; alargamiento, 640%; ajuste, 14%; P₁₀₀, 0,040 gpd; P₂₀₀, 0,077 gpd; degeneración de la tensión, 18%.

15

Los filamentos elásticos muestran buena retención de la blancura en los ensayos sobre decoloración por niebla ahumada, cloro y luz ultravioleta, según se indica con los siguientes datos:

20

	Valores "b"		
	En su forma preparada.	Tras exposición.	Δ b
Decoloración por niebla ahumada.	1,4	6,6	5,2
Decoloración por cloro.	1,1	1,5	0,4
Decoloración por luz ultravioleta.	4,4	8,9	4,5

25

A efectos comparativos, se prepara un polímero segmentado similar en el que se emplean cantidades equivalentes de un diisocianato convencional, el diisocianato de p,p'-metilendifenilo, en la preparación del polímero, en lugar del diisocianato de alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil-p-xilileno. Todos los demás ingredientes y -

30

314792



1 condiciones se mantienen inalterados en la preparación. Con el polí-
mero convencional, los datos sobre decoloración son como sigue:

	Valores "b"		
	En su forma preparada.	Tras su exposición.	Δ b
5 Decoloración por niebla ahumada.	0,7	10,2	9,5
Decoloración por cloro.	2,0	13,1	11,1
Decoloración por luz ultravioleta.	2,8	15,2	12,4

10

EJEMPLO 3

Se calienta bajo nitrógeno durante 4 horas, a 180-185°C y a presión atmosférica, una mezcla de 1020 partes de glicol etilénico, 1270 partes de glicol trimetilénico y 2000 partes de ácido adípico y luego durante 4 horas a 210-220°C bajo vacío. Se obtiene un copoliéster que funde por debajo de la temperatura ambiente y tiene un peso molecular de 2400 aproximadamente.

15

Se agita y calienta a 80°C, hasta homogeneizarse, una mezcla de 125,0 partes del copoliéster anteriormente descrito y 25,50 partes de diisocianato de alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil-p-xilileno. Se enfría la mezcla a 65°C y se añade 0,02 partes de dilaurato de dibutil-estaño. Luego se calienta la mezcla durante 40 minutos a 90°C para producir un copoliéster terminado en isocianato que contiene un 2,58% de NCO. Se prepara una solución disolviendo 145,7 partes en 400 partes de dimetilacetamida. A esta solución se añaden luego con agitación y a temperatura ambiente 57,5 partes de una solución preparada disolviendo 21,40 partes de 1,3-diaminociclohexano (relación 70/30 entre isómeros cis/trans) en 213,6 partes de dimetilacetamida. La solución viscosa de polímero segmentado obtenida contiene un 25% de sólidos y presenta una viscosidad de 70 poises. A esta solución se añaden 2,0 partes de copoliéster terminado en isocianato -

20

25

30



314792

1 preparado por reacción de 2 moles de diisocianato de 4,4'-metileno-
 dicicloexilo (conteniendo un 26% de isómero trans/trans) con un mol
 de copoliéster descrito en el primer párrafo de este ejemplo. En es-
 te punto, la solución contiene una pequeña cantidad de grupos NCO -
 5 sin reaccionar. Se añade lentamente una solución de 1,3-diaminociclo-
 exano hasta que la solución de polímero segmentado permanece constan-
 temente básica para el indicador de azul de bromofenol. En este pun-
 to la solución de polímero segmentado tiene una viscosidad de 230 poi-
 ses.

10 A esta solución se añade luego una suspensión de dióxido
 de titanio en una solución del elastómero segmentado del ejemplo 1 -
 en dimetilacetamida y una solución de 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-me-
 tilfenil)-5-cloro-benzotriazol e "Ionox" 330 en dimetilacetamida, de
 tal manera que la mezcla final contenga un 5,3%, un 0,5% y un 1,1%,
 15 respectivamente, de cada aditivo, basado en los sólidos de polímero
 segmentado del párrafo precedente. La solución viscosa de polímero -
 segmentado que contiene a estos aditivos es hilada en seco del modo
 habitual para producir filamentos de buena elasticidad.

EJEMPLO 4

20 Se prepara una solución de elastómero segmentado como se
 describe en el ejemplo 1, con la excepción de que no se añade ningún
 "Ionox" 330. En esta preparación, el polímero segmentado tiene una -
 viscosidad inherente de 1,22. Se hila en seco del modo habitual para
 producir filamentos elásticos que presentan las siguientes propieda-
 25 des físicas después de su cocción: Denier, 78; tenacidad, 0,70 gpd;
 alargamiento, 577%; ajuste, 10%; P₁₀₀, 0,036 gpd; P₂₀₀, 0,072 gpd;
 degeneración de tensión, 21%.

Tras su exposición a niebla ahumada y cloro, se obtienen
 los siguientes resultados:

30 _____



314792

	Valores "b"		
	En su forma preparada.	Tras exposición.	Δ b
1 Decoloración por niebla ahumada.	2,0	3,7	1,7
5 Decoloración por cloro.	3,2	0,3	-2,9

EJEMPLO 5

Se prepara una solución disolviendo 126,9 partes de un poliéter terminado en isocianato que contiene 3,35% de NCO, preparado como se describe en el ejemplo 1, en 463 partes de dimetilacetamida. A esta solución se añaden con agitación y a temperatura ambiente 65 partes de una solución preparada disolviendo 5,55 partes de trimetilnodiamina en 86,8 partes de dimetilacetamida. La solución viscosa así obtenida contiene un 20% de sólidos. El polímero segmentado tiene una viscosidad inherente de 1,35.

A la solución viscosa así preparada se añaden 21 partes de una suspensión preparada con 29,2 partes de dimetilacetamida, 30,5 partes de dióxido de titanio, 6,5 partes de "Ionox" 330, 0,08 partes de pigmento azul ultramarino 18,3 partes de poli(metacrilato de N,N-dietilaminoetil) y 3,22 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol. La solución se hila en seco del modo habitual para producir filamentos elásticos que poseen las siguientes propiedades después de su cocción: Denier, 71; tenacidad 0,52 gpd; alargamiento, 542%; ajuste, 15,6%; P₁₀₀, 0,036 gpd; P₂₀₀, 0,080 gpd; degeneración de la tensión, 18%.

EJEMPLO 6

Se reacciona como se describe en el ejemplo 1, una mezcla de 354 partes de glicol éter politetrametilénico de un peso molecular de 2000 aproximadamente y, 80,0 partes de diisocianato de alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil-p-xilileno, para dar un poliéter terminado en isocianato que contiene un 2,86% de NCO. Se forma una solución disol-



1 viendo 376 partes del polieter terminado en isocianato en 1205 partes de dimetilacetamida. A esta solución se añaden con agitación y a temperatura ambiente 167 partes de una solución preparada disolviendo 22,8 partes de tetrametilenodiamina en 303 partes de dimetilacetamida. La solución viscosa así obtenida contiene un 22% de sólidos. -
5 El polímero segmentado tiene una viscosidad inherente de 1,19.

A la solución viscosa así preparada se añaden 62,5 partes de la suspensión descrita en el ejemplo 5. Se hila en seco la mezcla del modo habitual para producir filamentos elásticos que poseen las siguientes propiedades después de su cocción: Denier, 84; tenacidad, 0,63 gpd; alargamiento, 661%; ajuste, 13%; P_{100} , 0,031 gpd; P_{200} , 0,063 gpd; degeneración de la tensión, 18,4%.

EJEMPLO 7

15 Se calienta con agitación y a unos 80°C, una mezcla de 148 partes de glicol éter politetrametilénico de un peso molecular de 964,850 partes de glicol éter politetrametilénico de un peso molecular de 1556 y 256 partes de diisocianato de alfa, alfa, alfa'-, alfa'-tetrametil-p-xilileno, hasta que se homogeneiza la mezcla. Esta se enfría a 55°C y se añade aproximadamente 0,02 partes de dilaurato de dibutil-estaño. Se calienta la mezcla durante 60 minutos a 70-80°C y se produce un polieter terminado en isocianato que contiene un 2,07% de NCO. A una solución de 600 partes del polieter terminado en isocianato disueltas en 1900 partes de dimetilacetamida, se añaden -
20 con agitación y a temperatura ambiente 110 partes de una solución obtenida disolviendo 40,0 partes de 1,3-diaminociclohexano (relación 70/30 entre isómeros cis/trans) en 250 partes de dimetilacetamida. La viscosidad inherente del polímero es de 1,60.

A la solución polímera viscosa se añaden 90,0 partes de la suspensión descrita en el ejemplo 5. Se calienta la mezcla a 82°C y -
30 se hila luego en seco, produciendo filamentos elásticos que, después



314792

1 de su cocción durante una hora en condición relajada y secando a tem-
peratura ambiente, poseen las siguientes propiedades: denier, 70; te-
nacidad, 0,45 gpd; alargamiento, 549%; ajuste, 12%; P_{100} , 0,039 gpd;
 P_{200} , 0,087 gpd; degeneración de la tensión, 17%.

5 EJEMPLO 8

Se calienta con agitación a unos 80°C, hasta homogeneizar-
se, una mezcla de 226 partes de glicol éter politetrametilénico de -
un peso molecular de 2050 aproximadamente y 53,7 partes de diisocia-
nato alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil-p-xilileno. Se enfría la mez-
10 cla a 55°C y se añade aproximadamente 0,02 partes de dilaurato de di-
butil-estaño. Luego se calienta la mezcla durante 60 minutos a 70-80
°C para producir un poliéster terminado en isocianato que contiene un
3,57% de NCO. A una solución de 125 partes del poliéster terminado en
isocianato, disueltas en 443 partes de dimetilacetamida, se añaden -
15 con agitación y a temperatura ambiente 46,5 partes de una solución -
obtenida disolviendo 9,7 partes de 1,3-diaminociclohexano (70/30 en -
la relación de isómeros cis/trans) y 1,1 partes de 1,3-diaminopropa-
no en 100 partes de dimetilacetamida. El polímero segmentado tiene -
una viscosidad inherente de 1,50. A esta solución se añaden 21,6 par-
20 tes de la suspensión descrita en el ejemplo 5. La mezcla es hilada -
en seco, produciendo filamentos elásticos que, después de su cocción
y secado como en el ejemplo 7, poseen las siguientes propiedades fí-
sicas: Tenacidad, 0,86 gpd; alargamiento, 618%; ajuste, 12%; P_{100} ,
0,039 gpd; P_{200} , 0,081 gpd; degeneración de la tensión, 20%.

25 EJEMPLOS 9 a 41

En los siguientes ejemplos, se preparan polímeros segmen-
tados llevando a cabo las reacciones de polimerización en exametilfos-
foramida o en dimetilacetamida bajo condiciones similares a las em-
pleadas en los anteriores ejemplos. Los respectivos glicoles políme-
30 ros, diisocianatos y extensores de cadena empleados se indican en la



314792

1 siguiente tabla.

Ejem- plo nº	Glicol polímero	Diisocianato	Extensor de ca- dena
5	9 Glicol éter polite- trametilénico (p.m. 2000).	Alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil-p -xilileno.	Hidrazina.
	10 "	"	Piperazina.
	11 "	"	Tiobisetilamina.
	12 "	"	Glicol p-xililénico
	13 "	"	Agua
10	14 "	"	Carbohidrazida.
	15 "	"	1,4-diamino-pipera zina.
	16 "	p-xilileno.	alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil- p-xilileno-diamina.
15	17 Glicol éter polite- trametilénico (p.m. 2000).	2,5-diisopropil- p-xilileno.	alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil- p-xilileno-diamina.
	18 "	4,4'-metilenodi- cicloexilo	"
	19 "	1,4-cicloexileno	"
20	20 "	4,4-metilenodici- clohexilo	alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil- exahidro-p-xilile- nodiamina.
	21 "	1,4-cicloexileno	"
	22 "	alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil- p-xilileno/p-xili leno (50/50)	alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil-p -xilileno-diamina.
25	23 "	alfa, alfa, alfa', alfa'-tetraetil-p- xilileno	1,3-cicloexilenodia mina
	24 "	"	m-xililenodiamina.
	25 "	"	etilenodiamina.
	26 "	alfa, alfa'-dime- til-alfa, alfa'- dietil-p-xilileno	1,3-cicloexileno- diamina.
30	27 "	"	m-xililenodiamina



1968

Ejem- plo n°	Glicol polímero	Diisocianato	Extensor de ca- dena
1	28	alfa, alfa'-dime- til-alfa, alfa'- dietil-p-xilileno	Etilenodiamina
5	29	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	1,3-cicloexileno- diamina
	30	"	Etilenodiamina.
	31	"	m-xililenodiamina
10	32	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	1,3-cicloexileno- diamina.
	33	"	4,4'-metileno-dici- clo-exildiamina
	34	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	1,3-cicloexile- nodiamina.
15	35	"	p-xililenodiamina
	36	"	1,3-diaminoadamanta no
	37	alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil-p- xilileno/p-xilile- no (75/25)	1,3-cicloexilenodia- mina.
20	38	"	m-xililenodiamina
	39	alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil- p-xilileno/p,p'-me- tilenodifenilo (90 /10)	1,3-cicloexilenodia- mina
25	40	"	m-xililenodiamina
	41	alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrametil- p-xilileno.	1,3-cicloexilenodia- mina

Las soluciones polímeras de los ejemplos 9 a 41 pueden -
hilarse para producir filamentos fuertes, no decolorables y elásti-

30

314792



1 cos. Las propiedades de los filamentos tienen una fácil aproximación en las películas de fundición producidas a partir de las soluciones polímeras, que se secan luego minuciosamente y se cortan en delgadas tiras. Las respectivas muestras tienen las siguientes propiedades físicas:

5

Ejemplo n°	% degeneración de tensión	% ajuste	P100 (gpd)	P200 (gpd)	Tenacidad (gpd)	% alargamiento
9	17	23	0,034	0,068	0,43	609
10	18	26	0,030	0,068	0,32	540
11	17	20	0,026	0,058	0,44	652
12	17	58	0,007	0,029	0,10	706
13	19	22	0,032	0,069	0,36	495
14	22	11	0,022	0,047	0,25	534
15	16	13	0,021	0,044	0,45	653
16	18	13	0,028	0,053	0,53	692
17	17	12	0,035	0,067	0,41	546
18	22	19	0,031	0,072	0,59	572
19	18	10	0,034	0,060	0,55	589
20	24	18	0,026	0,051	0,67	601
21	20	16	0,026	0,048	0,53	609
22	17	18	0,030	0,060	0,37	580
23	18	11	0,035	0,065	0,59	616
24	20	13	0,030	0,062	0,36	546
25	16	11	0,035	0,065	0,45	593
26	18	12	0,029	0,060	0,50	600
27	17	12	0,030	0,060	0,38	579
28	17	12	0,032	0,059	0,35	578
29	13	8	0,032	0,053	0,44	652
30	15	12	0,036	0,059	0,52	662
30	11	8	0,025	0,047	0,28	652



Ejemplo n°	% degeneración de tensión	% ajuste	P ₁₀₀ (gpd)	P ₂₀₀ (gpd)	Tenaoidad (gpd)	% alargamiento	
1	32	18	19	0,022	0,048	0,46	729
	33	20	23	0,024	0,055	0,47	648
	34	18	31	0,020	0,054	0,25	586
5	35	19	32	0,024	0,062	0,31	580
	36	18	20	0,023	0,050	0,39	640
	37	15	13	0,036	0,065	0,43	569
	38	17	15	0,033	0,062	0,44	609
	39	19	13	0,030	0,056	0,44	592
10	40	18	18	0,027	0,051	0,48	673
	41	16	15	0,024	0,058	0,54	647

Preparación de los monómeros.

15 (A) Se prepara el diisocianato de los ejemplos 26 a 28 - como sigue: Se reacciona un mol de p-diacetilbenceno con 2 moles de bromuro etilmagnésico mediante una reacción Grignard standard para producir el alcohol dterciario que corresponde al deseado diisocianato. Este último alcohol se convierte luego en el correspondiente - dibromuro con BrH. El dibromuro se reacciona finalmente con cianato de plata para dar el indicado diisocianato.

20 (B) Se prepara el diisocianato de los ejemplos 23 a 25 - como sigue: Se reacciona un mol de tereftalato dimetílico con 4 moles de bromuro etilmagnésico mediante una reacción Grignard standard para producir el alcohol dterciario que corresponde al deseado diisocianato. La conversión del alcohol en el dibromuro y luego en el - diisocianato final se efectúa como en (A) anterior.

25 (C) Se prepara el diisocianato de los ejemplos 32 y 33 - como sigue: Se reacciona el compuesto diolefínico, p,p'-diisopropenilbifenilo con ClH en un medio de éter dietílico para dar el dicloruro que corresponde al deseado diisocianato. El derivado dicloruro se reacciona con cianato de plata para dar el diisocianato indicado.

30



1 (D) Se prepara el diisocianato de los ejemplos 34 a 36 -
como sigue: Se reacciona el compuesto dicloruro correspondiente al -
deseado diisocianato con cianato de plata como en (A) anterior.

5 (E) El diisocianato del Ejemplo 43 se prepara en la for-
ma siguiente: Se hace reaccionar un mol de 2,6-naftalen-dicarboxilato
de dimetilo con 4 moles de bromuro de metilmagnesio según una reac-
ción de Grignard standard para dar el alcohol diterciario que co-
rresponde al diisocianato deseado. La conversión del alcohol en el
dibromuro y después en el diisocianato final se realiza como en (A).

10 EJEMPLO 42

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto par-
cialmente enlazado en sentido transversal. Se prepara una solución -
homogénea agitando conjuntamente a temperatura ambiente 18,7 partes
de un polieter terminado en isocianato, que contiene un 3,18% de NCO,
15 preparado como se describe en el ejemplo 1, 0,481 parte de pentaeri-
tritol y 15 partes de exametilfosforamida. A esta mezcla se añade 0,1
parte de dilaurato de dibutil-estaño y la solución viscosa se funde
en una película sobre una placa de vidrio. La película se coloca en
un horno a 70-80°C durante 24 horas, produciendo un polímero elásti-
co que es insoluble en exametilfosforamida y en dimetilacetamida, in-
dicando que la película está enlazada transversalmente. Después de
20 72 horas más a 70°C, se hierve la película durante una hora en condi-
ción relajada. Luego se seca a temperatura ambiente y se corta en -
delgadas tiras, que tienen las siguientes propiedades: Tenacidad,
25 0,09 gpd; alargamiento, 477%; P_{100} , 0,015 gpd; P_{200} , 0,041 gpd; dege-
neración de tensión, 15%; ajuste, 22%. Pueden producirse fibras elás-
ticas transversalmente enlazadas de propiedades comparables, median-
te hilado en húmedo o en seco de la composición polímera inmediata-
mente después de la adición del catalizador de estaño y antes de que
30 se haya producido una sustancial gelación.



1

EJEMPLO 43

(Cuaderno de notas L-308-73 de Wagner)

Una mezcla de 103,7 partes de politetrametilen-éter-glicol con un peso molecular de 2073 aproximadamente y 29,4 partes de 2,6-bis-(1-isocianatoetil-1-metil)naftaleno se calienta con agitación, en atmósfera de nitrógeno seco, a 70°C hasta que se vuelve homogéneo y se añaden 0,06 partes de dilaurato de dibutilestaño. La temperatura de la solución agitada se mantiene a 75°C durante 45 minutos para dar un poliéter terminado en isocianato que contiene 2,98 % de NCO. Se prepara una solución disolviendo 15,7 partes del poliéter terminado en isocianato en 60,4 partes de hexametilfosforamida. Sobre esta solución se añaden lentamente, agitando a la temperatura ambiente, 5,6 partes de una solución preparada disolviendo 11,4 partes de 1,3-diaminociclohexano (proporción de isómeros cis/trans = 70/30) en 100 partes de hexametilfosforamida. Para regular la viscosidad del polímero se adicionan pequeñas cantidades de dietilamina. La solución polimérica obtenida contiene el 20% de sólidos. El polímero segmentado tiene una viscosidad inherente de 2,34. La solución polimérica puede hilarse dando filamentos elásticos resistentes, que no decoloran. Se obtienen aproximadamente las mismas propiedades del filamento colando una película a partir de la solución polimérica, que después se seca por completo y se corta en tiras delgadas, que tienen las siguientes propiedades: tenacidad, 0,49 gpd; alargamiento, 584%; P_{100} , 0,035 gpd; P_{200} , 0,064 gpd; degeneración de tensión 17%; ajuste 10%.

25

30

Como puede verse por los ejemplos, los filamentos elásticos de esta invención presentan una combinación de excelente retención de la blancura y buenas propiedades físicas. La presencia de los 4 grupos R" en la estructura de los polímeros segmentados es un factor crítico en la consecución de una elevada fuerza reactiva en



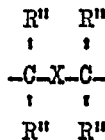
1968

1 los filamentos elásticos. Los 4 grupos Rⁿ contribuyen también a una -
buena solubilidad, facilitando así el hilado por solución de los fila-
mentos. Los filamentos elásticos de esta invención, particularmente -
en estado desnudo o sin cubrir, son útiles en la fabricación de teji-
5 dos elásticos de todos los tipos.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recae
rá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la preparación de una fibra elás-
10 tica en la cual por lo menos el 85% en peso del material polimérico -
formador de fibra es un poliuretano segmentado de cadena larga, donde
las moléculas de polímero constan esencialmente del 50 al 95% en peso
de segmentos blandos periódicos y del 5 al 50% en peso de segmentos -
duros periódicos, estando unidos entre sí dichos segmentos blandos y
15 duros a través de uniones de uretano, siendo dichos segmentos blandos
el resto que queda después de separar de los grupos funcionales termi-
nales de un polímero amorfo con un punto de fusión inferior a 60°C y
un peso molecular superior a 600, consistiendo los citados segmentos
duros el resto de las moléculas poliméricas que queda entre las unio-
20 nes de uretano y conteniendo por lo menos una unidad repetida de un -
polímero nitrogenado que en el intervalo de pesos moleculares forma-
dor de fibra tiene un punto de fusión superior a 200°C aproximadamen-
te; con la mejora de que por lo menos el 12% en peso del total de seg-
mentos duros en dichas moléculas poliméricas son radicales divalentes
25 de fórmula:



30 donde

dichos radicales divalentes están todos unidos a grupos NH₂



1968

1

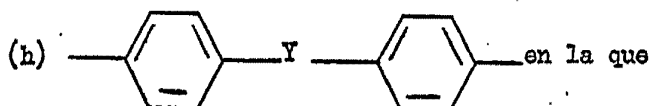
R^u es un radical alquilo inferior seleccionado entre el grupo formado por metilo, etilo, y n-propilo;

X es un radical seleccionado entre el grupo formado por

5

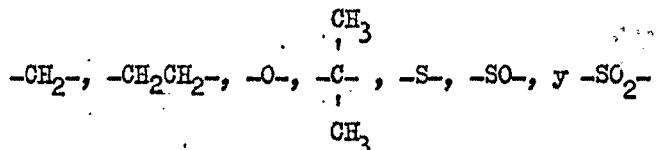
- (a) p-fenileno
- (b) p-xilileno
- (c) 1,4-ciclohexileno
- (d) 4,4'-bifenileno
- (e) 1,4-naftileno
- (f) 1,5-naftileno
- (g) 2,6-naftileno

10



-Y- es seleccionado de la clase consistente en

15



(i) radicales como se definen en (b), (d), (e), (f), (g) y (h) hidrogenados en el anillo, y

(j) radicales como se definen en (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) que tienen sustituido en el anillo por lo menos un sustitutivo de la clase consistente en metilo, metoxi y etilo; estando caracteri-

20

zando dicho procedimiento por hilar filamentos de un polímero segmentado preparado haciendo reaccionar un polímero con un peso molecular comprendidos entre 600 y 5.000 y un exceso en moles de un poli-isocianato y por extender la cadena del polímero terminado en isocianato con un extendedor de cadena que contiene más de un átomo de hidrógeno activo, conteniendo el poli-isocianato y/o el extendedor de cadena, por lo menos

25

30



1 en parte, uno o más compuestos terciarios impedidos -
seleccionados entre los di-isocianatos terciarios im-
pedidos de fórmula:



y diaminas terciarias impedidas.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado porque el polímero es un polímero difuncional.

10 3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, ca-
racterizado porque el polímero difuncional es un glicol polimérico -
HO-G-OH.

15 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1-3, caracterizado porque el glicol polimérico está seleccio-
nado entre el grupo formado por poliésteres, poliésteres, copoliéster-
ésteres, poliacetales, polisiloxanos y poliuretanos N-alquilados ter-
minados en grupos hidroxilo.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracteri-
zado porque el polímero difuncional es $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$.

20 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1-5, caracterizado porque el radical impedido es un derivado
de di-isocianato.

25 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1-5 caracterizado porque el extendedor de cadena es una diami-
na terciaria impedida.

30 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1-7, caracterizado porque el di-isocianato terciario impedido
está seleccionado entre el grupo formado por p-xililén-di-isocianato
de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametilo, p-xililén-di-isocianato de α, α -dime-
til- α', α' -diestilo y p-xililén-di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetra-

314792



1 propilo.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el extendedor de cadena está seleccionado entre (a) diaminas orgánicas no arílicas tales como etilendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, y m-xililendiamina; (b) hidrazina; (c) dihidrazidas tales como carbohidrazida y las dihidrazidas de los ácidos oxálico y adípico; (d) glicoles orgánicos, tales como etilenglicol, tetrametilenglicol, y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano; (e) agua; y (f) piperazinas, tales como piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, y 1,4-diaminopiperazina.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R" es metilo y X es p-fenileno.

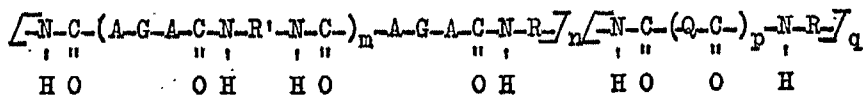
11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero amorfo es un polialquilén-éster-glicol.

12. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero amorfo es un poliéster-glicol.

13. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero amorfo es un polialquilén-éster-glicol interrumpido con unidades uretano.

14. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero amorfo es un poliéster-glicol interrumpido con unidades uretano.

15. Un procedimiento para la preparación de una fibra elástica de un polímero segmentado consistente esencialmente en unidades periódicas de fórmula:



donde

30 G es un radical polimérico de cadena larga exento de sus
tituyentes que reaccionen con el isocianato y con un peso molecular



314792

1 de 600 por lo menos;

A se selecciona entre el grupo formado por O y NH;

R' es un radical orgánico que contiene más de un átomo de carbono y no contiene sustituyentes que reaccionen con el isocianato;

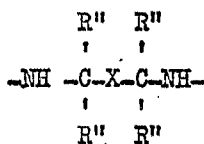
5 Q es un radical obtenido separando un átomo de hidrógeno de cada uno de los dos grupos funcionales de un compuesto polifuncional seleccionado entre el grupo formado por poliaminas orgánicas que contengan por lo menos dos grupos NH₂ unidos ambos a átomos de carbono distintos que no formen parte de un anillo bencénico, polioles orgánicos que contengan por lo menos dos grupos hidroxilo alcohólicos, hidrazina, hidrazinas, que contengan por lo menos dos grupos -NHNH₂ unidos a radicales carbonilo y piperazinas que contengan dos grupos
10 NH o dos grupos N-NH₂;

R es un radical orgánico que contiene más de un átomo de carbono, y está exento de sustituyentes que reaccionen con el isocianato, siendo por lo menos el 80% en moles del mismo en dichas unidades periódicas radicales divalentes que terminan en átomos de carbono que están unidos a átomos de nitrógeno adyacentes de las citadas unidades periódicas y que no forman parte de un anillo bencénico;

20 m es un número entero que puede ser 0 y números enteros positivos bajos;

n y q son números enteros positivos bajos;

p es un número entero seleccionado entre cero y 1; con la condición de que por lo menos el 33% en moles de la suma de los radicales -Q- y -NH-R-NH- sean radicales de fórmula:



donde

30 R'' es un radical alquilo inferior seleccionado entre el grupo formado por metilo, etilo y n-propilo;

314792



1

5

10

15

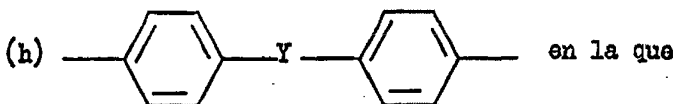
20

25

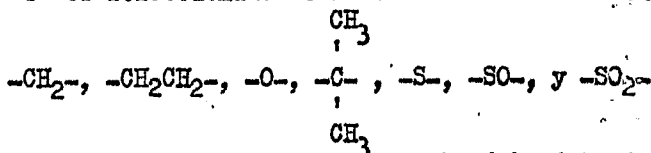
30

X es un radical seleccionado entre el grupo formado por:

- (a) p-fenileno
- (b) p-xilileno
- (c) 1,4-cicloexileno
- (d) 4,4'-bifenileno
- (e) 1,4-naftileno
- (f) 1,5-naftileno
- (g) 2,6-naftileno



-Y- es seleccionado de la clase consistente en



- (i) radicales como se definen en (b), (d), (e), (f), (g) y (h) hidrogenados en el anillo, y
- (j) radicales como se definen en (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) que tienen sustituido en el anillo por lo menos un sustitutivo de la clase consistente en metilo, metoxi y etilo.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el polímero es un polímero difuncional.

17. Un procedimiento según las reivindicaciones 15 ó 16, caracterizado porque el polímero difuncional es un glicol polimérico HO-G-OH.

18. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15-17, caracterizado porque el glicol polimérico está seleccionado entre el grupo formado por poliésteres, poliésteres, copoliéster-ésteres, poliacetales, polisiloxanos y poliuretanos N-alquilados terminados en grupos hidroxilo.

19. Un procedimiento según la reivindicación 16, caracte-

314792



1

rizado porque el polímero difuncional es $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$.

20. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15-19, caracterizado porque el radical impedido es un derivado del di-isocianato.

5

21. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15-19, caracterizado porque el extendedor de cadena es una diamina terciaria impedida.

10

22. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15-21, caracterizado porque el di-isocianato terciario impedido está seleccionado entre el grupo formado por p-xililen-di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametilo, p-xililen-di-isocianato de α, α -dimetil- α', α' -di-etilo y p-xililen-di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrapropilo.

15

23. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15-19, caracterizado porque el extendedor de cadena está seleccionado entre (a) diaminas orgánicas no arílicas, tales como etilendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano y m-xililendiamina; (b) hidrazina; (c) dihidrazidas, tales como carbohidrazida y las dihidrazidas de los ácidos oxálico y adípico; (d) glicoles orgánicos, tales como etilenglicol, tetrametilenglicol y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano; (e) agua; y (f) piperazinas, tales como piperazina, 2,5-dimetilpiperazina y 1,4-diaminopiperazina.

20

24. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque R'' es metilo y X es p-fenileno.

25

25. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque G es el radical que queda después de separar los grupos hidroxilo terminales de un polialquilén-éter-glicol.

30

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el polialquilén-éter-glicol es politetrametilén-éter-glicol.

314792

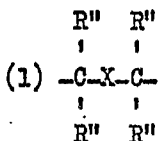


1

27. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque G es el radical que queda después de separar los grupos hidroxilo terminales de un poliéster-glicol.

5

28. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque por lo menos el 80% en moles de R está seleccionado entre el grupo formado por



10

(2) -alq-Ar-alq-,

(3) -cic-,

(4) -alq-cic-alq-,

(5) -cic-cic-,

(6) -alq-cic-cic-alq-,

15

(7) -cic-alq-cic-,

(8) -alq-cic-alq-cic-alq-,

(9) radicales alquileo que contengan de dos a unos seis átomos de carbono,

donde Ar representa un anillo bencénico,

20

alq representa un radical alquileo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

cic representa un anillo cicloalifático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo.

25

29. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque los radicales R son el resto que queda después de separar los radicales isocianato del p-xililén-di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametilo.

30

30. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque los radicales Q son el resto que queda después de separar un átomo de hidrógeno de cada grupo NH_2 de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrame

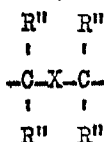
314792



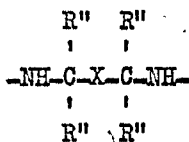
1 til-p-xililéndiamina.

31. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracte
rizado porque las unidades periódicas son esencialmente lineales.

5 32. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracte
rizado porque por lo menos el 80% en moles de R es



10 33. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracte
rizado porque por lo menos el 80% en moles de Q es



15 34. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha
de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO
PARA LA PREPARACION DE UNA FIBRA ELASTICA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presen
te Memoria descriptiva que constade cuarenta y dos páginas mecanogra
fiadas.

20 Madrid, 30 de Junio de 1.965

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30