



328326

No. 328.326

328326

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

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

Domicilio: Wilmington, Delaware, ESTADOS UNIDOS.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
UN POLIMERO SEGMENTADO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadouni-
dense No. 467. 092 del 25 Junio 1.965

IG.

23



328326

1 Este invento se refiere a polímeros segmentados y
a filamentos elásticos formados a partir de los mismos.
Estos polímeros segmentados se preparan adecuadamente
a partir de di-isocianatos terciarios impedidos y 1,3-
5 diaminociclohexano.

Los polímeros segmentados elásticos preparados a
partir de glicoles poliméricos, di-isocianatos aromáti-
cos y diversos extendedores de cadena son conocidos en
la formación de fibras spandex con buenas propiedades
10 de la fibra tales como elevado módulo elástico ("poder"
elástico). A causa de los di-isocianatos aromáticos nor-
malmente utilizados, los productos tienen tendencia a
amarillear cuando se exponen a la acción de la luz, va-
pores ácidos y cloro. Se sabe que las fibras spandex de
15 di-isocianatos alifáticos son resistentes a este amari-
lleamiento, pero tienen un poder elástico inferior com-
parado con el de las fibras spandex derivadas de los di-
isocianatos aromáticos. Hasta ahora, los esfuerzos rea-
lizados para conseguir en un solo polímero elástico la
20 utilísima combinación de resistencia a la decoloración
y adecuado poder elástico no han tenido un éxito comple-
to.

Este invento proporciona polímeros segmentados
que, en forma de filamentos elásticos, presentan una
25 combinación única de elevada conservación de la blancu-

328326.23



1 ra y elevado poder elástico. Estos polímeros segmenta-
dos presentan buena solubilidad en los disolventes co-
merciales, permitiendo con ello la preparación de solu-
ciones de gran concentración para el hilado de filamen-
5 tos spandex.

El término "spandex" en el sentido utilizado aquí se refiere a fibras elásticas en las cuales por lo menos el 85 % en peso del material polimérico formador de la fibra es un poliuretano segmentado de cadena larga. Más
10 específicamente, las moléculas poliméricas del poliuretano segmentado pueden considerarse, de acuerdo con la definición clásica, como formadas esencialmente por el 50 al 95 % en peso de segmentos periódicos amorfos o "blandos", como son llamados, y del 5 al 50 % en peso de
15 segmentos periódicos llamados "duros", utilizándose para unir entre sí los segmentos en las moléculas poliméricas uniones de uretano. Los segmentos amorfos se definen como el resto que queda después de separar los grupos funcionales terminales de un polímero amorfo cuyo
20 punto de fusión es inferior a 60°C y cuyo peso molecular es superior a 600. Los segmentos duros constituyen el resto de las moléculas poliméricas que queda entre las uniones de uretano y contienen por lo menos una unidad repetida de un polímero nitrogenado que en su intervalo
25 de pesos moleculares formador de fibras tiene un punto

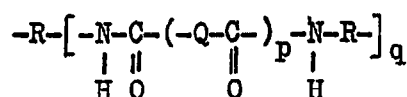
328326

23



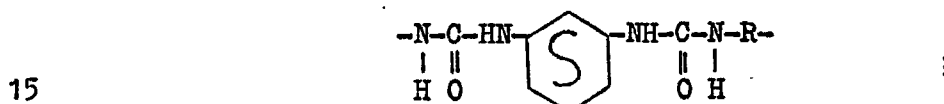
1 de fusión superior a unos 200°C.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona una forma mejorada de poliuretano segmentado en la cual los segmentos duros de las moléculas de poliuretano segmentado tienen la fórmula:



donde

Q es un radical obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno de cada uno de los dos grupos funcionales de un compuesto polifuncional, estando seleccionados Q y p de forma que por lo menos el 90 % en moles de los radicales dentro de los corchetes tengan la fórmula:



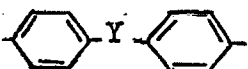
R es un radical orgánico que contiene más de un átomo de carbono y está exento de sustituyentes que reaccionen con el isocianato, siendo por lo menos el 55 % en moles de los radicales R de fórmula:



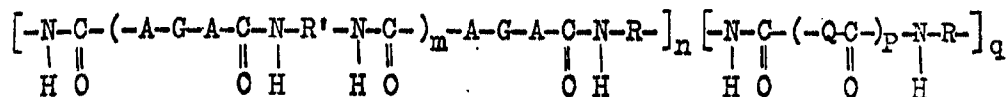
donde

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



- 1 X es un radical seleccionado entre
- (a) p-fenileno,
- (b) p-xileno,
- (c) 1,4-ciclohexileno,
- 5 (d) 4,4'-bifenileno,
- (e) 1,4-naftileno,
- (f) 1,5-naftileno,
- (g) 2,6-naftileno,
- (h)  donde -Y- se selec-
- 10 ciona entre la clase formada por $-\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$ y $-\text{SO}_2-$,
- e (i) radicales como los definidos en (a), (b), (c),
 (d), (e), (f), (g) y (h) teniendo en el anillo
 por lo menos un sustituyente de la clase forma-
 15 da por metilo, metoxi y etilo;
- q es un número entero positivo de 1 a 8 aproximada-
 mente; y
- p es cero o 1.

20 Los polímeros segmentados de la invención pueden ser descritos más generalmente como formados esencialmen-
 te por unidades periódicas de fórmula:



25 donde

328326

23 JUN 1951



1 G es un radical polimérico de cadena larga que no
contiene sustituyentes que reaccionen con el isocianato y
con un peso molecular de 600 por lo menos;

A se selecciona entre O y NH;

5 R' es un radical orgánico que contiene más de un
átomo de carbono y no contiene sustituyentes que reaccio-
nen con el isocianato;

m es un número entero que puede ser cero o números
enteros positivos de 1 a 8 aproximadamente;

10 n es un número entero positivo de 1 a 8 aproxima-
mente; y

Q, R, p y q son los definidos anteriormente.

Los segmentos duros, de la fórmula descrita más
arriba, están conectados mediante uniones de fórmula

15 $\begin{array}{c} -A-C-N- \\ || \quad | \\ O \quad H \end{array}$ a los segmentos blandos que comprenden los ra-
dicales -G- más los radicales intermedios. Cuando A es
oxígeno, las fibras del polímero pueden ser denominadas
apropiadamente fibras spandex. No obstante, la invención
20 también considera los polímeros de urea y las fibras de
los mismos, es decir cuando en la fórmula A es NH.

25 Preferiblemente, por lo menos el 80 % en moles de
los radicales R poseen átomos de carbono terminales que
están unidos a átomos de nitrógeno adyacentes de la ca-
dena molecular de la unidad periódica y que no forman

328326

23



1 parte de un anillo aromático. La presencia de anillos
aromáticos inmediatamente adyacentes a estos átomos de
nitrógeno aumentaría sustancialmente la susceptibili-
dad del polímero, y por lo tanto de las fibras y pelí-
5 culas formadas a partir del mismo, al amarilleamiento
por exposición a la luz, vapores ácidos y cloro, de for-
ma que no se obtendrían plenamente las ventajas de esta
invención. Por esta razón tales radicales aromáticos de-
ben ser evitados o empleados en proporciones mínimas.
10 Debe entenderse que pueden emplearse radicales que con-
tengan anillos aromáticos pero que terminen en átomos de
carbono que no formen parte del anillo aromático.

Como puede observarse en la fórmula presentada más
arriba, los polímeros segmentados constan de un primero
15 y un segundo segmentos alternados. El primer segmento
contiene el resto G que queda después de separar los gru-
pos terminales hidroxilo o amina de un polímero termina-
do en hidroxilo o en amina que funde por debajo de 60°C
y cuyo peso molecular sea superior a unos 600. El segun-
do segmento consta de una unidad repetida por lo menos
20 de una poliurea con un punto de fusión superior a unos
200°C en el intervalo de pesos moleculares formador de
fibras (es decir, por encima de 10.000). Los polímeros
segmentados se obtienen siguiendo las técnicas de poli-
25 merización habituales, haciendo reaccionar primero un

328326

23



1 polímero difuncional con un peso molecular comprendido
entre 600 y 5000 aproximadamente y un exceso en moles
de un poli-isocianato. Así se forma un polímero termi-
nado en un grupo isocianato cuya cadena se extiende des-
5pués por reacción con un compuesto que contenga más de
un átomo de hidrógeno activo. El componente poli-isocia-
nato contiene, por lo menos en parte, uno o más de de-
terminados compuestos terciarios impedidos y el extende-
dor de cadena es, por lo menos en parte, 1,3-diaminoci-
10clohexano.

En la preparación de los polímeros segmentados el
polímero difuncional es preferentemente un glicol polimé-
rico HO-G-OH con un peso molecular de 600 por lo menos.
Estos glicoles poliméricos incluyen los poliéteres, poli-
15ésteres, copoliéter-ésteres, poliacetales, polisiloxanos
y poliuretanos N-alquilados terminados en un grupo hidro-
xilo. Pueden emplearse mezclas de estos glicoles polimé-
ricos. Desde el punto de vista de la disponibilidad comer-
cial, los glicoles poliméricos preferidos para esta inven-
20ción son los poliéter-glicoles, poliéster-glicoles y mez-
clas de éstos.

El grupo principal de poliéteres adecuados son los
éteres polialquilénicos, tales como polietilenglicol, po-
lipropilén-éter-glicol, politetrametilén-éter-glicol y
25polihexametilén-éter-glicol. Pueden emplearse mezclas de

328326

23



1 compuestos monómeros para preparar copoliésteres. Algunos
de los radicales alquilénodel poliéter pueden ser susti-
tuídos por radicales arileno o cicloalifáticos divalen-
tes. El poliéter-glicol preferido es el politetrametilén-
5 éter-glicol.

Los poliéster-glicoles pueden prepararse haciendo
reaccionar ácidos dibásicos, ésteres o haluros de ácido
con un exceso en moles de glicol monómero. Los glicoles
adecuados son los polimetilén-glicoles, tales como etilén-
10 glicol, trimetilén-glicol, pentametilén-glicol, hexameti-
lén-glicol y decametilén-glicol; polimetilén-glicoles sus-
tituidos, tales como propilén-glicol y 2-etil-2-metilpro-
panodiol; y glicoles cíclicos, tales como ciclohexanodiol.
Estos glicoles pueden hacerse reaccionar con la propor-
15 ción molar adecuada de ácidos alifáticos, cicloalifáticos,
o aromáticos o sus derivados formadores de ésteres, para
producir polímeros de bajo peso molecular. Los ácidos ade-
cuados para preparar poliésteres y/o copoliésteres son los
ácidos carbónico, adípico, sebácico, tereftálico y hexahi-
20 drotereftálico. También pueden emplearse mezclas de gli-
coles y/o mezclas de ácidos o derivados de ácido para for-
mar copoliésteres. Pueden emplearse también alquil-deriva-
dos y derivados halogenados de estos ácidos. Para produ-
cir poliéter-éster-glicoles puede emplearse un glicol que
25 contenga la función éter, tal como el trietilén-glicol.

328326



1 También pueden emplearse poliéster-glicoles derivados
de las lactonas o de hidroxí-ácidos.

Aunque en esta invención se prefieren los glico-
les poliméricos, el polímero difuncional puede tener
5 (en lugar de grupos hidroxilo terminales) grupos NH_2
terminales, ésto es puede tener la fórmula $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$,
como en las copoliamidas, copoliuretanos y polihidrocar-
buros, por ejemplo diaminopoliisopreno, de bajo punto
de fusión, terminados en un grupo amino, como se descri-
10 be en la patente estadounidense nº 3.044.989. Aunque los
polímeros de bajo punto de fusión terminados en hidroxí-
lo o amina pueden contener algunos grupos carboxilo ter-
minales, la proporción de éstos debe ser pequeña para
que el polímero segmentado conste esencialmente de uni-
15 dades periódicas como las definidas anteriormente.

Los glicoles o diaminas poliméricos con la deseada
combinación de peso molecular y bajo punto de fusión
pueden obtenerse empleando copolímeros o interrumpiendo
la cadena polimérica con otros grupos de unión. Por ejem-
20 plo, puede prepararse adecuadamente un polímero interrumpido
con unidades de uretano haciendo reaccionar un gli-
col polimérico, tal como un poliéter-glicol o un poliés-
ter-glicol, con una cantidad en defecto, en moles, de un
di-isocianato. En tales casos, puede emplearse como agen-
25 te de unión un di-isocianato no simétrico corriente

328326



1 OCN-R'-NCO, tal como di-isocianato de toluileno, en lu-
gar de los di-isocianatos terciarios impedidos descritos
aquí. En el caso en que no se emplee di-isocianato de
unión, m en la fórmula valdrá cero. En los casos en que
5 se emplee tal di-isocianato, R' deriva de este di-isocia-
nato y m tendrá un valor mayor de cero. Otros poli-isocia-
natos que pueden proporcionar el radical R' son di-isocia-
nato de m-fenileno, di-isocianato de 4,4'-bifenileno, di-
isocianato de p,p'-metilendifenilo, di-isocianato de 4-
10 cloro-1,3-fenileno, di-isocianato de 1,5-naftileno, di-
isocianato de tetrametileno, di-isocianato de hexametele-
no, di-isocianato de decametileno, di-isocianato de ci-
clohexileno, di-isocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo,
di-isocianato de 1,5-tetrahidronaftileno y tri-isociana-
15 to de benceno. Para obtener el máximo grado de conserva-
ción de la blancura en los productos de esta invención,
es preferible que el di-isocianato de unión, si existe,
esté exento de grupos NCO unidos a un núcleo aromático.
También pueden emplearse como agentes de unión los di-
20 isocianatos terciarios impedidos descritos con más deta-
lle más adelante.

Los grupos isocianatos terminales pueden introdu-
cirse en el glicol o diamina poliméricos mediante una
reacción de "terminación" con un exceso sobre la canti-
25 dad estequiométrica de un poli-isocianato $R(NCO)_y$, don-

328326



1 de y es de 2 a 4, que preferiblemente incluye por lo me-
nos en parte uno o más de determinados di-isocianatos ter-
ciarios impedidos. No todo el isocianato utilizado para
la reacción de "terminación" tiene que ser del tipo ter-
5 ciario impedido. Pueden emplearse mezclas de di-isociana-
tos terciarios impedidos con hasta el 45 % en moles de
poli-isocianatos que no sean de este tipo y estas mezclas
se encuentran dentro de los límites del presente invento.
Otros poli-isocianatos que pueden ser utilizados en esta
10 mezcla son los ilustrados más arriba en relación con la
definición del radical R'. A medida que se usan proporcio-
nes mayores de los poli-isocianatos extraños, la mejora
en la conservación de blancura o en el poder elástico de
las fibras u otros artículos configurados se reduce.

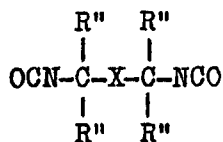
15 En los polímeros segmentados descritos anteriormen-
te, el componente di-isocianato terciario impedido es res-
ponsable en gran parte de la mejora de la conservación de
la blancura y del poder elástico. Utilizando 1,3-diamino-
ciclohexano como extendedor de cadena en combinación con
20 tal di-isocianato, el polímero segmentado resultante po-
see además un alto grado de solubilidad en los disolven-
tes orgánicos comerciales. La mayor solubilidad es parti-
cularmente beneficiosa en el hilado de fibras o en la co-
lada de películas.

25 Los di-isocianatos terciarios impedidos tienen la

328326



1 siguiente fórmula estructural:



5 donde R'' es metilo, etilo o n-propilo y X es el definido anteriormente. Los di-isocianatos de este tipo están descritos en la patente estadounidense nº 2.723.265 y en la patente francesa nº 1.299.557. En las fórmulas anteriores los grupos R'' pueden ser iguales o diferentes; no obstante, para obtener las mejores propiedades de la fibra es preferible que sean iguales. Son ejemplos de di-isocianatos terciarios impedidos adecuados los siguientes: di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xilileno, di-isocianato de α, α -dimetil- α', α' -dietil-p-xilileno y di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrapropil-p-xilileno. En la siguiente Tabla se resumen otros ejemplos específicos de di-isocianatos terciarios impedidos que responden a la fórmula anterior que pueden ser empleados:

	<u>Grupos R''</u>	<u>Radical X</u>	<u>Radical Y</u>
20	Todos metilo	p-fenileno	
	" "	1,4-naftileno	
	" "	1,5-naftileno	
	" "	2,6-naftileno	
	" "	1,4-ciclohexileno	
25	" "	4,4'-bifenileno	

328326



	<u>Grupos R"</u>	<u>Radical X</u>	<u>Radical Y</u>
1	Todos metilo		-CH ₂ -
	" "	" "	-CH ₂ -CH ₂ -
	" "	" "	-O-
5	" "	" "	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	" "	" "	-S-
	" "	" "	-SO-
10	" "	" "	-SO ₂ -
	" "		
	" "		
15	" "		

Como indica la fórmula anterior de los di-isocianatos, la posición relativa de los grupos isocianato impedidos es importante para obtener las propiedades mejoradas de la fibra. Por ejemplo, el di-isocianato de tetrametil-*m*-xilileno da una fibra de propiedades marcadamente inferiores a las de una fibra producida a partir del correspondiente isómero para.

Entre los ejemplos específicos de di-isocianatos distintos de los di-isocianatos terciarios impedidos y



1 adecuados para constituir el poli-isocianato total de
"terminación" se encuentran el di-isocianato de p,p'-
fenilendietilo (p-bis-isocianatoetilbenceno), di-isocia
nato de m-xilileno, di-isocianato de hexahidro-m-xilile-
5 no, di-isocianato de hexahidro-p-xilileno, di-isocianato
de 1,3-ciclohexileno, di-isocianato de 1,2-ciclobutilen-
dimetilo, di-isocianato de 1,4-ciclohexileno, di-isocia-
nato de 3,3'-diciclohexileno, di-isocianato de 4,4'-dici-
clohexileno, di-isocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo,
10 4,4'-bis-(metilisocianato)-biciclohexilo, 4,4'-bis-(me-
tilciclohexilisocianato)-metano, di-isocianato de tetra-
metileno, di-isocianato de pentametileno y di-isocianato
de hexametileno.

Pueden emplearse mezclas de di-isocianatos que res-
15 pondan a la fórmula de di-isocianatos impedidos dada más
arriba. Esto dará lugar a productos en los que los grupos
X y/o los grupos R" en la fórmula de la molécula polimé-
rica pueden diferir. Es preferible que los grupos X sean
todos iguales entre sí y que los grupos R" también sean
20 todos iguales entre sí.

Cuando la reacción de terminación implica la reac-
ción de los poli-isocianatos con un glicol polimérico,
es conveniente emplear un catalizador para reducir el
tiempo de reacción. Entre los catalizadores habituales
25 que aceleran la reacción de los isocianatos con los gru-

328326

23



1 pos hidroxilo se encuentran las aminas terciarias, tal
 como la trietilendiamina, y diversos compuestos órgano-
 metálicos, tal como dilaurato de dibutilestaño. Pueden
5 emplearse mezclas de glicoles poliméricos, obteniéndose
 con ello un producto en el que los grupos G de la fórmu-
 la serán diferentes.

 El polímero terminado en grupos isocianato se hace
 reaccionar con un extendedor de cadena para preparar el
 polímero segmentado. Se consiguen las ventajas de la in-
10 vención utilizando un di-isocianato terciario impedido,
 como el descrito más arriba, en combinación con 1,3-dia-
 minociclohexano como extendedor de cadena. Por lo menos
 el 90 % en moles, aunque preferiblemente todos, de los
 radicales Q en las fórmulas anteriores derivan de esta
15 diamina. Con cantidades menores de 1,3-diaminociclohexa-
 no no se consigue al máximo la mejora del poder elásti-
 co. Cuando se emplean pequeñas cantidades de otros exten-
 dedores de cadena, los radicales Q en la fórmula serán
 diferentes. Las principales clases de estos otros exten-
20 dedores de cadena que pueden emplearse en pequeñas canti-
 dades son: (a) las 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
25 oxálico y adípico; (d) glicoles orgánicos, tales como

3283262



1 etilenglicol, tetrametilenglicol y 1,4-bis-(hidroxime-
til)-ciclohexano; (e) agua; y (f) piperazinas, tales co
mo piperazina, 2,5-dimetilpiperazina y 1,4-diaminopipera
zina. Las diaminas, dihidrazidas y glicoles orgánicos
5 pueden contener heteroátomos y otros grupos funcionales
que sean menos reactivos frente al grupo NCO que el hi-
droxilo. Cuando se emplea agua como extendedor de cadena,
p en la fórmula es cero en un pequeño número de casos; de
otro modo, p vale 1. En cualquier caso, preferiblemente
10 el extendedor de cadena se elige de tal forma que en una
reacción separada con el poli-isocianato utilizado en la
reacción de terminación produzca un polímero nitrogenado
que tenga un punto de fusión superior a unos 200°C en el
intervalo de pesos moleculares utilizado para formar fi-
15 bras. Los polímeros segmentados preferidos contendrán uni-
dades periódicas que contengan del 50 % al 95 % en peso
aproximadamente de segmentos blandos y del 5 al 50 % en
peso de segmentos duros, como se ha definido anteriormen
te.

20 La utilización de 1,3-diaminociclohexano en combi-
nación con los di-isocianatos terciarios impedidos da
lugar a polímeros con propiedades de solubilidad marcada
mente mejoradas. Como resultado de ello, estos polímeros
son adecuados para el hilado en húmedo y en seco de fila-
25 mentos. Se ha hallado que otra ventaja más es que pueden

328326



23 JUN

1 obtenerse fibras con mejores propiedades de termofijado
y de poder elástico si el 1,3-diaminociclohexano exten-
dedor de cadena contiene del 25 al 50 % del isómero
trans. Es especialmente preferida para este fin la utili-
5 zación como extendedor de cadena de una mezcla de isóme-
ros que contenga del 30 al 45 % de isómero trans.

La longitud del segmento que contiene el extende-
dor de cadena puede regularse añadiendo cantidades adi-
cionales de di-isocianato monómero junto con el extende-
10 dor de cadena durante la reacción de extensión. Cuando
no se encuentra presente durante la extensión de cadena
di-isocianato monómero sin reaccionar, la longitud de
este segmento será mínima y q en la fórmula será 1. Ge-
neralmente los catalizadores son innecesarios con los ex-
15 tendedores de cadena del tipo diamina. Para obtener el
peso molecular deseado del polímero segmentado, puede
incluirse en la reacción de extensión de cadena una pe-
queña cantidad de terminador de cadenas, por ejemplo
diethylamina.

20 Los polímeros segmentados de esta invención pue-
den prepararse mediante técnicas de polimerización co-
nocidas. Preferiblemente se preparan por polimerización
en solución, que implica disolver las sustancias reaccio-
nantes, es decir el polímero terminado en isocianato y
25 el extendedor de cadena, en porciones distintas de un

328326

23 JUN



1 disolvente adecuado que también sirve como disolvente del
polímero segmentado resultante. Las dos soluciones se
mezclan a continuación y se agitan durante un período de
tiempo que va de unos pocos minutos a varias horas, a
5 una temperatura comprendida entre unos 0° y unos 100°C.
Durante este tiempo la viscosidad aumenta y el polímero
puede ser separado y purificado siguiendo métodos conoci-
dos. Entre los disolventes adecuados para la reacción de
polimerización se encuentran la N,N-dimetilformamida,
10 N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, hexametilfos-
foramida, dimetilsulfóxido y tetrametilsulfona. Alter-
nativamente, los polímeros de esta invención pueden pre-
pararse siguiendo otras técnicas de polimerización, como
se describe en la patente norteamericana nº 2.957.852 de
15 Frankenburg et al.

Una ventaja de preparar los polímeros en un disol-
vente es que puede utilizarse directamente la solución
para el hilado de filamentos elásticos. Los filamentos
pueden obtenerse por los procedimientos habituales, que
20 incluyen el hilado en seco y en húmedo. También pueden
combinarse en una sola etapa las operaciones de configu-
rado y polimerización mediante el procedimiento descrito
en la patente estadounidense rehabilitada nº 24.689 de
Koller y conocido generalmente como hilado químico. Las
25 propiedades de los filamentos pueden mejorarse mediante

328326



1 una operación de estirado en frío, por ejemplo a relaciones de estirado comprendidas entre 2X y 10X aproximadamente.

5 Los polímeros segmentados más útiles para las aplicaciones de los filamentos elásticos son los que poseen una viscosidad inherente superior a 0,5. La viscosidad inherente se refiere al valor de la expresión

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

10

donde η es la viscosidad de una solución diluida del polímero a 25°C, η_0 es la viscosidad del disolvente (hexametilfosforamida) en las mismas unidades y a la misma temperatura y c es 0,5, la concentración en gramos de polímero por 100 ml de solución.

15

Los polímeros segmentados de este invento pueden tener una estructura polimérica esencialmente lineal o pueden estar reticulados hasta cierto grado. Con el término "esencialmente lineal" no se pretende excluir los polímeros que tengan ramificaciones en la cadena polimérica principal. Pueden obtenerse productos reticulados utilizando sustancias reaccionantes con una funcionalidad mayor de 2, pero esto generalmente es menos satisfactorio puesto que un grado excesivo de reticulación perjudica el configurado de los filamentos. Pueden prepararse filamentos reticula-

25

328326 2^a



1 dos directamente por el procedimiento de hilado químico
utilizando sustancias reaccionantes con una funcionalidad
mayor de 2, por ejemplo por el procedimiento descrito
5 en la mencionada patente rehabilitada de Koller. Alternativamente,
los filamentos esencialmente lineales pueden ser reticulados
por métodos convencionales después de configurados, por ejemplo
calentando con un exceso de di-isocianato orgánico. Entre las
sustancias reaccionantes típicas que por ejemplo pueden ser
10 utilizadas como parte del extendedor de cadena para dar cierto
grado de reticulación se encuentran la dietilentriamina,
trimetilolpropano y glicerina. Los productos preferidos de
la invención no tendrán más de un enlace transversal por cada
porción de peso molecular 2000 de la cadena polimérica para
15 poder conseguir los beneficios de este invento.

Los nuevos polímeros de la invención pueden combinarse con
los aditivos comunes tales como tintes, pigmentos, antioxidantes,
deslustradores, agentes antiestáticos y estabilizadores ultravioleta.
20 En la producción de fibras, estos productos pueden mezclarse con
el polímero antes de la formación de la fibra o pueden ser
incorporados mediante otros tratamientos adecuados. Aunque el
componente formador del filamento de las fibras elásticas u
25 otros productos deben, de preferencia, estar formados



328326

1 esencialmente por polímeros que contengan unidades pe-
riódicas como los definidos en las fórmulas anteriores,
la invención considera también el empleo de mezclas po-
liméricas que incluyan, en parte, otros polímeros conven-
5 cionales.

En los siguientes ejemplos ilustrativos las partes
y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo
contrario.

10 Los términos P_{100} y P_{200} se refieren a los valores
de la tensión, en el quinto ciclo, sin carga, ("poder")
a los alargamientos indicados por los respectivos subíndi-
ces, después de recorrer los ciclos siguientes: el hilo
recorre cinco ciclos entre cero y 300 % de extensión a
una velocidad de alargamiento constante, por ejemplo
15 800 % por minuto. La muestra se mantiene a la máxima ex-
tensión durante medio minuto después del quinto ciclo pa-
ra permitir la disminución de la tensión. Se mide la ten-
sión al descargar esta última extensión y se expresa en
gramos por denier al alargamiento indicado por el respec-
20 tivo subíndice. Al final del quinto ciclo se mide la lon-
gitud del hilo después de haberle dejado recuperarse du-
rante medio minuto y se utiliza en la determinación del
"alargamiento residual" descrito más adelante. Antes del
ensayo, se mide la longitud del hilo entre dos marcas si-
25 tuadas en el mismo. Se utiliza esta técnica para evitar

328326



1 el error producido por el deslizamiento de la muestra
del hilo en las mordazas del aparato de ensayo.

5 El término "alargamiento residual" se refiere al
aumento de longitud experimentado por la muestra como
resultado del ensayo en cinco ciclos descrito anterior-
mente y se expresa como porcentaje de la longitud ori-
ginal. Los términos "alargamiento" y "tenacidad" se re-
fieren, respectivamente, al porcentaje de alargamiento
a la ruptura y a la tensión medida en gramos a la ruptu-
10 ra, estando dividida esta tensión por los deniers de la
fibra inicial antes de someterla a los ciclos de exten-
sión.

15 El grado de amarilleamiento, denominado en los
ejemplos índice "b", se determina a partir de los datos
colorimétricos obtenidos analizando muestras de filamen-
to continuo en agregados de 3 pulgadas cuadradas (19,3
cm²) aproximadamente. Se miden las relaciones de reflec-
tancia de las muestras en las posiciones verde y azul
del filtro de un colorímetro, utilizando el aparato Co-
20 lor Master Differential Colorimeter, Modelo IV, fabrica-
do por Manufacturing Engineering and Equipment Company,
Hatboro, Pennsylvania y calibrado frente a las placas pa-
trón de referencia del fabricante y frente a las placas
de reflectancia con certificado del National Bureau of
25 Standards. Se toman tres lecturas de cada una de las



23

328326

1 muestras, realizando una de las medidas haciendo girar
la muestra un ángulo de 90° con respecto a la posición
de la primera lectura. Los índices "b" se calculan en-
tonces a partir de la media de tres lecturas, utilizan-
5 do la fórmula siguiente:

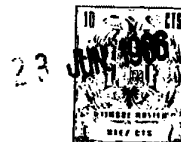
$$b = 42,34(V^{1/3} - A^{1/3})$$

donde V representa la relación de reflectancia con el
filtro verde y A representa la relación de reflectancia
con el filtro azul.

10 El ensayo de decoloración por nieblas industria-
les se realiza arrollando las muestras de filamentos con-
tínuos sobre un bastidor metálico y exponiéndolas duran-
te 4 horas a una atmósfera sintética que contiene aire,
dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y 2-penteno, du-
15 rante cuyo tiempo las muestras se irradian con una combi-
nación de luz ultravioleta y luz visible. Se mide el color
de las muestras antes y después de ser expuestas a estas
condiciones.

20 El ensayo de decoloración por el cloro se realiza
arrollando los filamentos en un bloque de politetrafluor-
etileno, midiendo el color de las muestras y a continuación
sumergiéndolas durante cinco períodos de 45 minutos en una
solución acuosa que contiene 150 partes por millón de clo-
ro activo a 70°C. Las muestras se aclaran con agua fría,
25 se secan por completo y se mide de nuevo su color.

328326



1

EJEMPLO 1

Una mezcla de 215,7 partes de politetrametilén-
éter-glicol con un peso molecular de 2000 aproximadamen
te y 51,30 partes de di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -te-
trametil-p-xilileno se calienta con agitación a unos 80°C
hasta que se hace homogénea. Se enfría la mezcla a 55°C
y se añaden 0,06 partes de dilaurato de dibutilestaño. A
continuación se calienta la mezcla durante 40 minutos a
90°C para dar un poliéter terminado en isocianato que con
tiene el 3,49 % de NCO. Se prepara una solución disolvien
do 112,8 partes del poliéter terminado en isocianato en
418 partes de N,N-dimetilacetamida seca. Sobre esta solu
ción se añaden con agitación, a la temperatura ambiente,
57 partes de una solución obtenida disolviendo 8,17 partes
de 1,3-diaminociclohexano (proporción de isómeros cis/trans
= 70/30) en 85,75 partes de dimetilacetamida. La solución
viscosa de polímero segmentado obtenida contiene el 20 %
de sólidos. El polímero segmentado tiene una viscosidad
inherente de 1,51.

Sobre la solución viscosa de polímero segmentado
se añaden 1,2 partes de 2,4,6-tri-(3,5-di-terc-butyl-4-
hidroxibencil)-mesitileno ("Ionox" 330). Esta solución
se hila en seco en la forma usual para producir filamen
tos elásticos. Los filamentos se hierven en estado rela
jado durante 1 hora y se dejan secar a la temperatura am

328326

23



1 biente. Los filamentos poseen las siguientes propieda-
des físicas: deniers - 72; tenacidad - 0,93 gpd; alar-
gamiento - 650 %; alargamiento residual - 12 %; P_{100} -
0,042 gpd; P_{200} - 0,085 gpd; disminución de la tensión
5 - 18 %.

Los filamentos son casi incoloros y presntan una
conservación de la blancura desusadamente buena cuando
se expone a la acción de las nieblas industriales y del
cloro, como demuestran los datos siguientes:

10

	<u>Valores del índice "b"</u>		
	<u>Recien pre-</u> <u>parados</u>	<u>Después de</u> <u>exposición</u>	<u>Δ b</u>
Decoloración por niebla industrial	1,7	4,9	3,2
15 Decoloración por cloro	1,8	2,6	0,8

15 Con fines comparativos se prepara un polímero seg-
mentado similar en cuya preparación se utilizan cantida-
des equivalentes de un di-isocianato corriente, di-isocia-
nato de p,p'-metilendifenilo, y una diamina corriente,
m-xililendiamina, en lugar de di-isocianato de $\alpha, \alpha',$
20 α' -tetrametil-p-xilileno y 1,3-diaminociclohexano. To-
dos los restantes ingredientes y condiciones se mantie-
nen invariables en la preparación. Con el polímero con-
vencional los valores de la decoloración son los siguien-
25 tes:

328326

23



Valores del índice "b"			
	Recien pre- parados	Después de exposición	Δb
1 Decoloración por niebla industrial	0,7	10,2	9,5
5 Decoloración por cloro	2,0	13,1	11,1

EJEMPLO 2

Una mezcla de 1020 partes de etilenglicol, 1270 partes de trimetilenglicol y 2000 partes de ácido adípico se calienta en atmósfera de nitrógeno durante 4 horas, a 180-185°C, a la presión atmosférica y después durante 4 horas a 210-220°C a vacío. Se obtiene un copoliéster que funde por debajo de la temperatura ambiente y tiene un peso molecular de 2400 aproximadamente.

Una mezcla de 125,0 partes del copoliéster mencionado y 25,50 partes de di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xilileno se agita y calienta a 80°C hasta que se hace homogénea.

La mezcla se enfría a 65°C y se añade 0,02 partes de dilaurato de dibutilestaño. A continuación se calienta la mezcla durante 40 minutos a 90°C para producir un copoliéster terminado en isocianato que contiene 2,53 % de NCO. Se prepara una solución disolviendo 145,7 partes en 400 partes de dimetilacetamida. A esta solución se añaden después con agitación, a la temperatura ambiente, 57,5 partes de una solución preparada disolviendo 21,40

328326

23



1 partes de 1,3-diaminociclohexano (proporción de isómeros
cis/trans = 70/30) en 213,6 partes de dimetilacetamida.
La solución viscosa de polímero segmentado obtenida con-
tiene 25 % de sólidos y tiene una viscosidad de 70 poises.
5 Sobre esta solución se añaden 2,0 partes de copoliéster
terminado en isocianato preparado haciendo reaccionar 2
moles de di-isocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (que
contiene el 26 % de isómero trans-trans) con 1 mol del
copoliéster descrito en el primer párrafo de este ejemplo.
10 En este punto la solución contiene una pequeña cantidad
de grupos NCO sin reaccionar. Se añade lentamente una so-
lución de 1,3-diaminociclohexano hasta que la solución
de polímero segmentado se conserva permanentemente básica
frente al indicador azul de bromofenol. En este momento
15 la solución de polímero segmentado tiene una viscosidad
de 230 poises.

A continuación se añade sobre esta solución una sus-
pensión de dióxido de titanio en una solución del elastó-
mero segmentado del Ejemplo 1 en dimetilacetamida y una
20 solución de 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butyl-5'-metilfenil)-
5-cloro-benzotriazol y "Ionox" 330 en dimetilacetamida
tal que la mezcla final contenga 5,3 %, 0,5 % y 1,1 % res-
pectivamente de cada aditivo, sobre los sólidos de polí-
mero segmentado del párrafo anterior. La solución viscosa
25 de polímero segmentado que contiene estos aditivos se hi-

328326

23



1 la en seco para producir filamentos de buena elasticidad, en la forma acostumbrada.

EJEMPLO 3

5 Se prepara una solución de elastómero segmentado en la forma descrita en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se añade "Ionox" 330. En esta preparación el polímero segmentado tiene una viscosidad inherente de 1,22. Se hila en seco en la forma habitual para producir filamentos elásticos que poseen las siguientes propiedades físicas después de hervidos: deniers - 78; tenacidad - 0,70 gpd; alargamiento - 577 %; alargamiento residual - 10 %; P_{100} - 0,036 gpd; P_{200} - 0,072 gpd; disminución de la tensión - 21 %.

10

15 En la exposición a la acción de las nieblas industriales y del cloro se obtienen los siguientes resultados:

Valores del índice "b"			
	Recien pre- parados	Después de exposición	Δb
20 Decoloración por niebla industrial	2,0	3,7	1,7
Decoloración por cloro	3,2	0,3	-2,9

EJEMPLO 4

25 Una mezcla de 148 partes de politetrametilen-éter-glicol con un peso molecular de 964, 850 partes de politetrametilen-éter-glicol con un peso molecular de 1556 y

328326 23 JUN 1964



1 256 partes de diisocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xilileno se calienta con agitación a unos 80°C hasta que la mezcla se hace homogénea. Se enfría la mezcla a 55°C y se añaden unas 0,02 partes de dilaurato de dibutylestano. Se calienta la mezcla durante 60 minutos a $70-80^{\circ}\text{C}$ dando un poliéter terminado en isocianato que contiene el 2,07 % de NCO. Sobre una solución de 600 partes del poliéter terminado en isocianato en 1900 partes de dimetilacetamida se añade con agitación, a la temperatura ambiente, 110 partes de una solución obtenida disolviendo 40,0 partes de 1,3-diaminociclohexano (proporción de isómeros cis/trans = 70/30) en 250 partes de dimetilacetamida. La viscosidad inherente del polímero es 1,60.

5

10

15. Sobre la solución viscosa del polímero se añaden 90,0 partes de una suspensión preparada a partir de 29,2 partes de dimetilacetamida, 30,5 partes de dióxido de titanio, 6,5 partes de "Ionox" 330, 0,08 partes de pigmento azul ultramar, 18,3 partes de poli(metacrilato de N,N-dietilaminoetilo) y 3,22 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol. La mezcla se calienta a 82°C y después se hila en seco, dando filamentos elásticos que después de hervir durante 1 hora en estado relajado y secados a la temperatura ambiente presentan las siguientes propiedades: deniers - 70; tenaci-

20

25

328326 23



1 dad - 0,45 gpd; alargamiento - 549 %; alargamiento re-
 residual - 12 %; P₁₀₀ - 0,039 gpd; P₂₀₀ - 0,087 gpd; dis-
 minución de la tensión - 17 %.

EJEMPLOS 5 - 12

5 En los siguientes ejemplos los polímeros segmenta-
 dos se preparan realizando las reacciones de polimeriza-
 ción en hexametilfosforamida o en dimetilacetamida en
 condiciones semejantes a las empleadas en los preceden-
 tes ejemplos. Los respectivos glicoles poliméricos, di-
 isocianatos y extendedores de cadena utilizados están in-
 10 dicados en la siguiente Tabla.

Ejemplo nº	Glicol po- limérico	Di-isocianato	Extendedor de cadena
5	politetrame- tilén-éter- glicol (p.m. 2000)	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraetil- p-xilileno	1,3-diamino ciclohexano (cis/trans= 67/33)
6	"	α, α' -dimetil- α, α' - diethyl-p-xilileno	"
7	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	"
8	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	"
9	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"

328326

23



1	<u>Ejemplo nº</u>	<u>Glicol polimérico</u>	<u>Di-isocianato</u>	<u>Extendedor de cadena</u>
	10	politetrametilén-éter-glicol (p.m. 2000)	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xilileno/p-xilileno (75/25)	1,3-diaminociclohexano (cis/trans=67/33)
5	11	"	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xilileno/p,p'-metilendifenilo (90/10)	"
10	12	poliésteruretano-glicol a partir de 3 moles de policaprolactona (p.m. 740) y 2 moles de di-isocianato de to-lileno	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xilileno	"

Las soluciones poliméricas de los Ejemplos 5 a 12 pueden ser hiladas para dar filamentos resistentes, elásticos y que no se decoloran. Se consiguen fácilmente propiedades próximas a las de los filamentos colando, a partir de las soluciones poliméricas, películas que después se secan por completo y se cortan en tiras delgadas. Las respectivas muestras tienen las siguientes propiedades físicas:

20

25

328326 23



	Ej. n ^o	Disminución tensión (%)	Alargamiento residual (%)	P ₁₀₀ (gpd)	P ₂₀₀ (gpd)	Tenacidad (gpd)	Alargamiento (%)
1	5	18	11	0,035	0,065	0,59	616
	6	18	12	0,029	0,060	0,50	600
5	7	13	8	0,032	0,053	0,44	652
	8	18	19	0,022	0,048	0,46	729
	9	18	31	0,020	0,054	0,25	586
	10	15	13	0,036	0,065	0,43	569
	11	19	13	0,030	0,056	0,44	592
10	12	16	15	0,024	0,058	0,54	647

Preparación del monómero

(A) El di-isocianato del Ejemplo 6 se prepara en la forma siguiente: Se hace reaccionar 1 mol de p-diacetilbenceno con 2 moles de bromuro de etilmagnesio según una reacción de Grignard normal para dar el alcohol diterciario que corresponde al di-isocianato deseado. Este último alcohol se convierte entonces en el correspondiente dibromuro con HBr. Finalmente el dibromuro se hace reaccionar con cianato de plata para dar el di-isocianato indicado.

(B) El di-isocianato del Ejemplo 5 se prepara en la forma siguiente: Se hace reaccionar 1 mol de tereftalato de dimetilo con 4 moles de bromuro de etilmagnesio según una reacción de Grignard normal para dar el alcohol diterciario que corresponde al di-isocianato deseado. La conversión del alcohol en el dibromuro y después en el

328326 23



1 di-isocianato final se realiza como en (A).

(C) El di-isocianato del Ejemplo 8 se prepara en la forma siguiente: El compuesto diolefínico p,p'-di-isopropenilbifenilo se hace reaccionar con HCl en éter dietílico para dar el dicloruro que corresponde al di-isocianato deseado. El dicloruro se hace reaccionar con cianato de plata para dar el di-isocianato indicado.

(D) El di-isocianato del Ejemplo 9 se prepara en la forma siguiente: El dicloruro correspondiente al di-isocianato deseado se hace reaccionar con cianato de plata como en (A).

(E) El di-isocianato del Ejemplo 14 se prepara en la forma siguiente: Se hace reaccionar 1 mol de 2,6-naftalendicarboxilato de dimetilo con 4 moles de bromuro de metilmagnesio según una reacción de Grignard normal para dar el alcohol dterciario que corresponde al di-isocianato deseado. La conversión del alcohol en el dibromuro y después en el di-isocianato final se realiza como en (A).

20

EJEMPLO 13

Una mezcla de 1785 partes de politetrametilen-éter-glicol con un peso molecular de 2000 aproximadamente y 425 partes de di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xilileno se calienta con agitación a unos 80°C hasta que se vuelve homogéneo. La mezcla se enfría a 55°C y se

25

328326^{23 JUN}



1 añaden 0,02 partes de dilaurato de dibutilestano. A con-
tinuación se calienta la mezcla durante 60 minutos a unos
73°C para dar un poliéter terminado en isocianato que con-
tiene el 3,2 % de NCO. Se prepara una solución disolvien-
5 do 421 partes del poliéter terminado en isocianato en
1370 partes de N,N-dimetilacetamida. Sobre esta solución
se añaden con agitación, a la temperatura ambiente, 206
partes de una solución obtenida disolviendo 19,61 partes
de 1,3-diaminociclohexano (con las proporciones de isóme-
10 ros cis/trans indicadas más abajo) en 197 partes de dime-
tilacetamida. La solución viscosa de polímero segmentado
obtenida contiene el 22 % de sólidos. El polímero segmen-
tado tiene una viscosidad inherente de 1,37.

Sobre la solución viscosa así preparada se añaden 71
15 partes de una suspensión preparada a partir de 87,6 par-
tes de dimetilacetamida, 91,5 partes de dióxido de tita-
nio, 19,5 partes de "Ionox" 330, 0,24 partes de pigmento
azul ultramar, 54,9 partes de poli(metacrilato de N,N-
diethylaminoetilo) y 9,66 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-terc-
20 butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol. La solución
se hila en seco en la forma acostumbrada para producir
filamentos elásticos que poseen las siguientes propie-
dades físicas después de hilados:

25

3283236



1	Relación cis: trans de la diamina	Alargamien- to resi- dual (%)	P ₁₀₀ (gpd)	P ₂₀₀ (gpd)	Tenaci- dad (gpd)	Alarga- miento (%)
	97:3	20	0,034	0,085	0,68	438
	82:18	18	0,037	0,088	0,69	479
5	67:33	10	0,043	0,105	0,77	405
	55:45	14	0,040	0,095	0,60	414
	42:58	23	0,033	0,079	0,53	511

Aunque los valores dados del poder elástico, tenaci-
dad, alargamiento residual y alargamiento de todas estas
muestras son bastante buenos, los de las dos muestras que
utilizan una proporción de trans-1,3-diaminociclohexano
del orden del 25 al 50 % son excepcionales.

EJEMPLO 14

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-isocianato-1-metiletil)-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 solu-
ción 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 hexame-
tilfosforamida. Sobre esta solución se añaden lentamente
con agitación, a la temperatura ambiente, 5,6 partes de

328326

23



1 una solución preparada disolviendo 11,4 partes de 1,3-
diaminociclohexano (proporción de isómeros cis/trans =
70/30) en 100 partes de hexametilfosforamida. Para re-
5 gular la viscosidad del polímero se añaden pequeñas can-
tidades de dietilamina. La solución del polímero obteni-
da contiene el 20 % de sólidos. El polímero segmentado
tiene una viscosidad inherente de 2,34. La solución poli-
mérica puede hilarse dando filamentos resistentes, elás-
ticos y que no se decoloran. Se obtienen propiedades pró-
10 ximas a las del filamento colando una película a partir
de la solución polimérica, película que después se seca
por completo y se corta en finas tiras que tienen las si-
guientes propiedades: tenacidad - 0,49 gpá; alargamiento
= 584 %; $P_{100} = 0,035$ gpá; $P_{200} = 0,064$ gpá; disminución
15 de la tensión - 17 %; alargamiento residual - 10 %.

Como puede verse en los ejemplos, los filamentos for-
mados a partir de los polímeros segmentados de esta inven-
ción unen a su excelente conservación de la blancura bue-
nas propiedades físicas. La presencia de los 4 grupos R"
20 en la estructura de los polímeros segmentados es un factor
crítico para conseguir el elevado poder elástico de los
filamentos. Los 4 grupos R" en combinación con el 1,3-di-
aminociclohexano contribuyen a obtener una buena solubili-
dad, facilitando con ello el hilado en solución de los fi-
25 lamentos. Los filamentos elásticos de los polímeros seguen

328326

23



1 tados, particularmente en estado desnudo o descubierto,
son útiles en la manufactura de géneros elásticos de to-
dos los tipos.

5

10

15

20

25

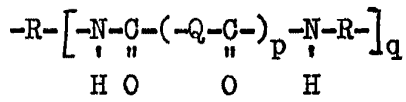


328326

1

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento de preparación de un polímero segmentado de cadena larga, formador de fibras, en el cual las moléculas de polímero constan esencialmente del 50 al 95% en peso de segmentos blandos periódicos y del 3 al 50% en peso de segmentos duros periódicos, estando unidos entre sí los segmentos blandos y duros mediante uniones de uretano, siendo los segmentos blandos el resto que queda después de separar los grupos funcionales terminales de un polímero amorfo con un punto de fusión inferior a 60°C y un peso molecular superior a 600, constituyendo los segmentos duros el resto de las moléculas poliméricas que queda entre las uniones de uretano y conteniendo por lo menos una unidad repetida de un polímero nitrogenado que en su intervalo de pasos moleculares formador de fibras tiene un punto de fusión superior a unos 200°C y en el cual los segmentos duros en las moléculas poliméricas tienen la fórmula:



20

donde

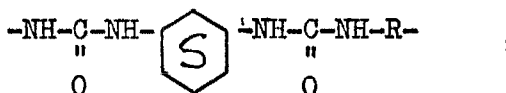
Q es un radical obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno de cada uno de los dos grupos funcionales de un compuesto polifuncional, estando seleccionados Q y p de forma que por lo menos el 90% en moles de los radicales dentro de los corchetes tengan la fórmula:

25

10
15
MAR 1967

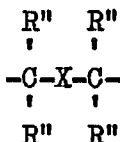
328326

1



5

R es un radical orgánico que contiene más de 1 átomo de carbono y está exento de sustituyentes que reaccionen con el isocianato, siendo por lo menos el 55% en moles de los radicales R de fórmula:



10

donde

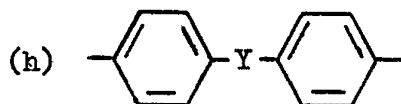
R'' está seleccionado entre el grupo formado por metilo, etilo y n-propilo,

X es un radical seleccionado entre

15

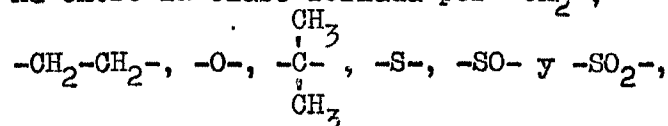
- (a) p-fenileno,
- (b) p-xilileno,
- (c) 1,4-ciclohexileno,
- (d) 4,4'-bifenileno,
- (e) 1,4-naftileno,
- (f) 1,5-naftileno,
- (g) 2,6-naftileno,

20



donde -Y- se seleccio-

na entre la clase formada por -CH₂-,



25

328326

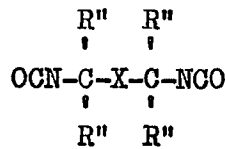
15 MAR 1967

- 1 e (i) radicales como los definidos en (a), (b), (c), (d),
(e), (f), (g) y (h) teniendo en el anillo por lo menos
un sustituyente de la clase formada por metilo, metoxi
y etilo;
- 5 q es un número entero positivo de 1 a 8 aproximadamente; y
p es cero o 1, CARACTERIZANDOSE DICHO PROCEDIMIENTO por ha-
cer reaccionar un polímero difuncional con un peso molecular
comprendido entre 600 y 5000 aproximadamente y una cantidad
en moles en exceso de un poli-isocianato, conteniendo dicho
10 poli-isocianato, por lo menos en parte, uno o más compuestos
terciarios impedidos, con un extendedor de cadena que contie-
ne, por lo menos en parte, 1,3-diaminociclohexano.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque el polímero difuncional es un glicol polímeri-
15 co HO-G-OH.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracte-
rizado porque el glicol polimérico se selecciona entre el
grupo formado por poliéteres, poliésteres, copoliéter-ésteres,
poliacetales, polisiloxanos y poliuretanos N-alquilados
20 terminados en grupos hidroxilo.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque el polímero difuncional es $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$.
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque los di-isocianatos terciarios impedidos tienen
25 la fórmula:

15 MAR 1967

328326

1



5

donde R'' es metilo, etilo o n-propilo y X es el radical definido anteriormente.

10

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque los di-isocianatos terciarios impedidos están seleccionados entre el grupo formado por di-isocianato de $\alpha, \alpha'; \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xilileno, di-isocianato de α, α' -dimetil- α', α' -dietil-p-xilileno, di-isocianato de α, α' -dimetil- α, α' -dietil-p-xilileno y di-isocianato de $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrapropil-p-xilileno.

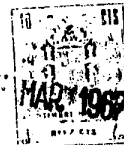
15

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se puede emplear hasta el 45% en moles de poliisocianatos distintos del tipo terciario impedido.

20

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear además del 1,3-diaminociclohexano, otros extendedores de cadena seleccionados entre (a) diaminas orgánicas no arílicas, tales como etilén-diamina, 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.

25



328326

1 9. Un procedimiento según la reivindicación 8 caracterizado porque por lo menos el 90% en moles de los radicales Q derivan del 1,3-diaminociclohexano.

5 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores además caracterizado porque el polímero segmentado presenta la forma de un filamento.

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN POLIMERO SEGMENTADO.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de Junio 1.966

15

BERNARDO UNGRIA
p.p.

20

25