

4 1 8 5 8 5

P.-55.281

Pos. A3GW31671



MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:

D 06 FM

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de AKZO NV

entidad holandesa

establecida en IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA TRATAR ULTERIORMENTE
HILOS DE POLIURETANO"

(Clase Internacional D01f)

11.10.73

- 1 -

418585



El invento concierne a un procedimiento para la producción de hilos de poliuretano, en el cual los hilos de poliuretano, después de la hilatura, son tratados ulteriormente con poliisocianatos, eventualmente con simultánea deformación por tracción, y luego son sometidos a un tratamiento térmico a temperaturas elevadas.

Es sabido producir hilos de poliuretano de acuerdo con diferentes procedimientos de hilatura. Así, pueden moldearse poliuretanos para formar hilos de acuerdo con el procedimiento de hilatura en fusión, por ejemplo utilizando un extrusor de tornillo sin fin. Es sabido además producir soluciones a partir de los poliuretanos y a partir de éstas formar hilos de acuerdo con un procedimiento de hilatura en seco o un procedimiento de hilatura en húmedo. Se conocen también los llamados procedimientos de hilatura con reacción, también denominados hilatura química, en los que un producto de partida capaz de reaccionar es extruído a través de hileras dentro de un baño de hilatura, que contiene un componente capaz de reaccionar, el cual reacciona con el producto extruído en el baño de hilatura, formándose el hilo.

Procedimientos para la producción de hilos de poliuretano se describen por ejemplo en la

11.10.73

418585



5 memoria de patente alemana 1.161.007. No obstante,
esta memoria de patente concierne sólo a la utiliza
ción de poliuretanos muy especiales, que se derivan
de hidrazina o de hidrazinas sustituidas. Los hilos
obtenidos de acuerdo con la enseñanza de esta paten-
te tienen una serie de desventajas; así, por ejemplo,
estos hilos son muy sensibles frente a la acción de
hipoclorito de sodio, que es un agente blanqueador
conocido. También deja mucho que desear la capacidad
10 de absorción de fuerza de estos hilos en los márgenes
inferiores de alargamiento.

En la memoria de patente de los Esta-
dos Unidos 3.164.439 se describe un procedimiento en
el cual en primer término a partir de un poliuretano
15 formador de hilos ya acabado, usual, se prepara una
solución, a partir de esta solución se obtienen lue-
go hilos, los cuales después de su acabado son trata-
dos con una solución de un poliisocianato orgánico.
Los hilos tratados de este modo pueden ser sometidos
20 luego a un tratamiento térmico a temperaturas de 100
hasta 120°C. Es desventajoso en este procedimiento
publicado en la antedicha memoria de patente, entre
otras cosas, el hecho de que el subsiguiente trata-
miento térmico se extiende a lo largo de un período
25 de tiempo relativamente largo.



418585

Finalmente, en la memoria de patente de los Estados Unidos 3.630.657 se describe un procedimiento en el cual hilos de poliuretano elastómeros son tratados con un diisocianato orgánico. En el método descrito en esta memoria de patente se obtienen, no obstante, sólo hilos que tienen un alargamiento muy reducido, a saber un alargamiento de como máximo 200 a 300%.

Por consiguiente, todavía existe una necesidad de hilos de poliuretano mejorados, que, especialmente en lo que se refiere a influencias hidrolíticas y acciones de gases tales como gases nitrosos, tengan una mayor estabilidad, y al mismo tiempo posean un buen comportamiento de alargamiento. Es misión del presente invento poner a disposición hilos de poliuretano con propiedades mejoradas, así como procedimientos adecuados con los cuales se pueda llegar con rapidez y de manera sencilla a dichos hilos.

Se ha encontrado ahora que se llega de manera especialmente ventajosa a hilos de poliuretano con mejores propiedades mediante tratamiento ulterior de hilos de poliuretano con poliisocianatos, eventualmente con simultánea deformación por tracción y con subsiguiente tratamiento a temperaturas elevadas, si los tratamientos se llevan a cabo con hilos de poli

418585



uretano que tienen por lo menos 100, y preferiblemen
te por lo menos 200, miliequivalentes/kg de grupos
terminales amino primarios y/o secundarios. Los hi-
los de poliuretano, con los cuales se llevan a cabo
5 los tratamientos, deberán tener en general como máxi
mo 700, y preferiblemente como máximo 500, miliequi-
valentes/kg de grupos terminales amino. Es muy favo
rable que se utilicen hilos de poliuretano que tengan
200 a 400 miliequivalentes/kg de grupos terminales
10 amino. Son apropiados especialmente hilos a base de
poliuretanos con grupos terminales amino alifáticos.
Durante el tratamiento con poliisocianato los hilos
pueden ser deformados por tracción en 10 hasta 130%.
El tratamiento térmico que sigue al tratamiento con
15 poliisocianato se lleva a cabo del mejor de los modos
a 140 hasta 190°C, preferiblemente a 160 hasta 180°C.
Se ha mostrado que para el tratamiento ulterior de
los hilos son especialmente apropiados diisocianatos
alifáticos. Los hilos pueden ser tratados con ejemplo
20 con soluciones orgánicas desde 0,05 hasta 1,5 N de un
diisocianato: No obstante, son posibles también otras
concentraciones, y asimismo el tratamiento se puede
llevar a cabo con diisocianatos muy concentrados o con
diisocianato puro.. En calidad de diisocianato se ha
25 manifestado como muy apropiado el hexametilendiisocia

418585



nato. Como disolvente para los isocianatos, con los cuales son tratados los hilos, ha de aconsejarse de modo especial el tolueno.

En una forma de realización especial

5 del procedimiento de acuerdo con el invento se utilizan para los tratamientos posteriores hilos de poliuretano, que se han obtenido por extrusión de un prepolímero de poliuretano que tiene grupos terminales NCO en un baño de hilatura que contiene diamina. En este

10 caso se utilizan de modo preferible hilos de poliuretano que se han obtenido mediante extrusión del prepólímero en un baño de hilatura que contiene diamina alifática. El baño de hilatura utilizado puede consistir en una solución desde 0,3 hasta 3 N de la diamina en un hidrocarburo aromático. Preferiblemente en

15 calidad de baño de hilaturas se utiliza una solución desde 0,5 hasta 2,5 N de etilendiamina en tolueno. Como prepolímero de poliuretano es especialmente apropiado un compuesto que se ha obtenido por reacción de un polímero que tiene grupos hidroxilo en posición terminal

20 con un exceso de toluendiisocianato. Es muy apropiado un prepolímero de poliuretano que se ha obtenido como producto de reacción de un poliéster que tiene grupos hidroxilo en posición terminal y de un poliisocianato.

25 En este caso, para la reacción se utilizan preferible-

11.10.73

418585



mente toluendiisocianato y un poliéster que tiene grupos hidroxilo en posición terminal, el cual se ha obtenido por reacción de glicoles, ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres y 0,2 hasta 1,5
5 por cien en moles de un alcohol trivalente. Preferiblemente, la producción de los hilos y las medidas de tratamiento ulterior se llevan a cabo de modo continuo en una sola etapa de trabajo.

Para la realización del procedimiento de
10 acuerdo con el invento, es decir para la realización de los tratamientos con los hilos de poliuretano, en primer término se producen hilos a partir de los correspondientes poliuretanos. La preparación de poliuretanos es de por sí conocida. Estos pueden obtenerse, por ejemplo,
15 por reacción de compuestos con hidrógeno activo y poliisocianatos. Compuestos con átomos de hidrógeno activos pueden ser por ejemplo glicoles, diaminas o también sustancias polímeras con hidrógeno activo, así como mezclas de tales sustancias. Para que los poliuretanos
20 resultantes tengan la cantidad necesaria de grupos terminales amino, es necesario que durante la reacción esté presente una cantidad suficiente de compuestos polivalentes con grupos amino primarios y/o secundarios. En la preparación de los poliuretanos, que deben experimentar
25 en forma de hilos el tratamiento de acuerdo con

11.10.73

418585



nales hidroxilo son hechos reaccionar luego con poliisocianatos, preferiblemente con diisocianatos. En este caso se utiliza en general un exceso del diisocianato, resultando un prepolímero que tiene grupos terminales hidroxilo. La reacción del polímero con el diisocianato se lleva a cabo la mayor parte de las veces en masa fundida. El peso molecular del polímero que tiene grupos terminales hidroxilo. se encuentra en general entre 500 y 5.000. En calidad de diisocianato que es empleado para la reacción con el polímero es apropiado especialmente toluendiisocianato. Habitualmente se usa un exceso de 50 a 250%, preferiblemente de 50 a 200% del poliisocianato.

Este prepolímero que contiene grupos NCO terminales es hecho reaccionar luego con compuestos que tienen hidrógeno activo, resultando el poliuretano. Para que los poliuretanos resultantes tengan la necesaria cantidad de grupos terminales amino primarios y/o secundarios en posición terminal, es necesario emplear la correspondiente cantidad de compuestos polivalentes que tienen grupos terminales amino primarios y/o secundarios. Para ello son apropiadas especialmente las diaminas primarias tales como 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,4-diamino-ciclohexano, 3,3'-diaminopropiléter, piperazina, N.N'-dimetiletilen

11.10.73

418585



diamina. Es especialmente apropiada la etilendiamina. La cantidad de diamina a emplear depende del peso molecular del prepolímero utilizado. Preferiblemente se emplea una cantidad de diamina tal que todos los grupos terminales NCO del prepolímero han sido convertidos por reacción con la diamina en un grupo de urea y en lugar de un grupo terminal NCO tienen ahora un grupo terminal amino primario o secundario.

Los poliuretanos son transformados luego en hilos. La producción de los hilos a partir de los poliuretanos se puede efectuar de manera de por sí conocida. Por lo tanto pueden prepararse soluciones que, de acuerdo con los métodos del procedimiento de hilatura en húmedo o del procedimiento de hilatura en seco, son moldeados a la forma de hilos. También es posible transformar los poliuretanos en hilos de acuerdo con el procedimiento de hilatura en fusión. En el caso de poliuretanos, que son especialmente sensibles frente a las influencias ambientales, se aconseja utilizar un gas protector. Los hilos que han de ser tratados de acuerdo con el invento tienen por lo menos 100 miliequivalentes/kg y preferiblemente por lo menos 200 miliequivalentes/kg de grupos terminales amino primarios y/o secundarios. Se aconseja ajustar el contenido de grupos terminales amino a como máximo 700,

11.10.73

418585



y preferiblemente a como máximo 500 miliequivalentes/
/kg. Los más apropiados son hilos de poliuretano que
tienen 200 a 400 miliequivalentes/kg de grupos termina
les amino. El número correspondiente de grupos termina
5 les amino puede ajustarse con facilidad mediante acom
dación de la proporción de la diamina empleada y de
las restantes sustancias de partida. El contenido de
grupos amino primarios y secundarios en posición ter
minal puede ser determinado mediante adecuados métodos
10 analíticos, que no abarcan los grupos amino terciarios
ni otros grupos tales como enlaces de urea. Se ha acre
ditado en este caso el siguiente procedimiento:
Hilos elastómeros a base de poliuretanos son desaviva
dos por agitación en éter de petróleo y son secados en
15 vacío. Una cantidad pesada con exactitud de hilos es
sometida luego durante 30 minutos a una atmósfera satu
rada de n-butilisocianato. En tal caso los hilos son
colgados dentro de un matraz de dos bocas provisto con
refrigerante y agitador magnético, el cual contiene
20 n-butilisocianato. Dicho matraz es calentado sobre un
baño María caliente a 80°C. A continuación los hilos
son secados durante 2 horas a 80°C en la pistola seca
dora con un vacío de bomba de aceite hasta obtener un
25 peso constante. Dentro del marco de este invento los
grupos terminales amino se determinaron con ayuda del

11.10.73

412585



método arriba citado.

Los hilos de poliuretano obtenidos por hilatura, que tienen la cantidad necesaria de grupos terminales amino, son sometidos luego, eventualmente
5 después de un secado previo, a tratamiento con un poliisocianato. El tratamiento ulterior de acuerdo con el invento son apropiados de modo especial diisocianatos alifáticos, de los cuales se ha manifestado como muy apropiado el hexametildiisocianato-(1,6). El tratamiento
10 puede realizarse por ejemplo rociando sobre los hilos de poliisocianato correspondiente. También es posible conducir los hilos a través de un baño que contiene el poliisocianato. Asimismo los hilos pueden ser conducidos sobre una galleta, en la que se encuentra
15 una película con suficiente espesor del agente de tratamiento. También puede ser conveniente emplear el poliisocianato con un disolvente adecuado, pero un disolvente no es indispensablemente necesario. La porción del disolvente puede variar en tal caso dentro
20 de amplios límites. No obstante, los hilos son tratados preferiblemente con una solución orgánica desde 0,05 a 1,5 N de un diisocianato. Además del tolueno, que se emplea de modo preferente, son muy apropiados como disolventes además benceno, xileno, bencina, etc.,
25 y di-n-butil-éter, tetracloroetileno y mezclas de di-

11.10.73

418585



chos compuestos. Los diisocianatos utilizados deben ser solubles en los disolventes y no reaccionar con el disolvente.

5 Se ha establecido como muy favorable que los hilos sean deformados por tracción durante su tratamiento con poliisocianatos. En este caso es muy ventajosa una deformación por tracción de los hilos de 10 a 130%. La deformación por tracción puede lograrse conduciendo a los hilos antes y después de la zona de tratamiento sobre rodillos cuyas velocidades se diferencian de modo adecuado.

10 Después del tratamiento con el poliisocianato, los hilos son sometidos a un tratamiento térmico a temperaturas elevadas. El margen de temperaturas puede ser hecho variar dentro de límites relativamente amplios. No obstante es aconsejable que la temperatura sea por lo menos de 100°C, y preferiblemente el tratamiento térmico se lleva a cabo a 140 hasta 190°C., siendo especialmente favorable el margen de temperaturas de 160 a 180°C. El tratamiento térmico dura en general sólo un tiempo muy corto, y se ha manifestado como muy útil una duración del tratamiento de aproximadamente 4 a 120 segundos, especialmente de 10 a 30 segundos. El tratamiento térmico se lleva a cabo en un dispositivo apropiado, tal

12.10.73

418585



5 como por ejemplo un tramo calefactor, en un horno tubular o en aparatos similares. El tratamiento térmico tiene lugar en general en aire normal. Para fines especiales ha de aconsejarse un tratamiento térmico en un gas inerte.

10 Son especialmente apropiados dentro del marco del invento hilos de poliuretano que se han obtenido por extrusión de un prepolímero de poliuretano que tiene grupos terminales NCO en un baño de hilatura que contiene diamina. El prepolímero puede ser preparado en este caso de manera similar a como ya se describió arriba con ocasión de la preparación del poliuretano acabado. El prepolímero que contiene grupos terminales NCO es desgasificado después de su preparación y es introducido en un reactor de hilatura provisto con una bomba. La bomba es conectada con la hilera, que a su vez se sumerge en el baño de hilatura. La hilera tiene en general de 4 a 44 orificios, cuyos diámetros se encuentran entre 120 y 240 μ . Son especialmente apropiados orificios de hilera con un diámetro de 150 a 180 μ . Como material para la hilera se utiliza en general acero V4A. También son apropiadas hileras a base de aleaciones de platino/iridio. El prepolímero es extruído dentro del baño de hilatura, el hilo resultante es hecho pasar a través del baño de hilatura

15

20

25

12.10.73

418585



La longitud del baño de hilatura es en general de 10 a 300 cm., preferiblemente de 20 a 80 cm; como tiempo de permanencia de los hilos en el baño de hilatura es apropiado por ejemplo un tiempo de 0,5 a
5 1,5 segundos.

La concentración de la diamina en el baño de hilatura ha de ser ajustada de modo tal que mediante la reacción con el prepolímero que tiene grupos terminales NCO resulte un producto con el número correspondiente de grupos amino. Convenientemente se utiliza un
10 baño de hilatura que consiste en una solución desde 0,3 hasta 3 normal de la diamina en un hidrocarburo aromático. Son especialmente apropiadas soluciones desde 0,3 hasta 3 normales de etilendiamina en tolueno. Evidentemente
15 no es indispensablemente necesario que el disolvente, que se utiliza en el tratamiento ulterior con poliisocianato, sea el mismo que el disolvente que se emplea como líquido del baño de hilatura. No obstante, de modo preferente, en las formas de realización especiales del
20 procedimiento de acuerdo con el invento son idénticos el disolvente del baño de hilatura y el disolvente que se utiliza en el tratamiento ulterior con poliisocianato. Como prepolímeros de poliuretano, que son extruídos en un baño de hilatura que contiene una diamina adecuada,
25 son apropiados de modo especial los compuestos que se

12.10.73

418585



del mejor de los modos con una velocidad de aproximadamente 25 a 150 metros/minuto, preferiblemente de 50 a 100 metros minuto. A esto corresponde en el caso de una hilera que tiene una sección transversal global de $32 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ una velocidad de transporte de aproximadamente 8 a $32 \text{ cm}^3/\text{minuto}$. El baño de hilatura contiene preferiblemente un disolvente orgánico tal como por ejemplo benceno, orto-, meta- o para-xileno, etilbenceno, bencina con un punto de ebullición mayor de 90°C, ciclohexano, mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos; también pueden emplearse alcoholes que sean poco reactivos con respecto al isocianato, tales como por ejemplo isopropanol, sec.-butanol o ter.-butanol. Especialmente apropiados como disolvente para el baño de hilatura son los hidrocarburos aromáticos, de los cuales se ha acreditado como muy bueno el tolueno. Como diamina se emplean preferiblemente diaminas alifáticas, tales como 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,4-diaminociclohexano, 3,3'-diaminopropiléter, piperazina, N,N'-dimetiletildiamina. Como diamina es especialmente apropiada la etilendiamina. También pueden utilizarse otras diaminas primarias y secundarias alifáticas de punto de ebullición relativamente bajo. Las diaminas citadas pueden ser empleadas aisladamente o en mezclas entre sí.

12.10.73

418585

19



han obtenido por reacción de un polímero que tiene grupos hidroxilo en posición terminal con un exceso de toluendiisocianato. Como polímero que tiene grupos terminales hidroxilo se utilizan preferiblemente poliésteres. Es especialmente apropiado un poliéster que se ha obtenido por reacción de glicoles, ácidos dicarboxílicos o derivados formadores de éster de los mismos y 0,2 a 1,5 % en moles de un alcohol trivalente. En calidad de alcoholes trivalentes pueden utilizarse por ejemplo glicerina o trimetilolpropano. De este modo se favorece la formación de un hilo apto para ser retirado, el cual ya tiene suficiente resistencia mecánica para los subsiguientes tratamientos.

Mediante el procedimiento de acuerdo con el invento se llega de manera especialmente sencilla a hilos de poliuretano con sobresalientes propiedades. Los tratamientos ulteriores se pueden llevar a cabo de manera muy fácil. No necesitan de ningún elevado gasto en aparatos. Sobre todo, pueden llevarse a cabo en tiempo cortísimo y pueden seguir directamente a la operación de hilatura, de manera que se puede llegar con mucha rapidez a los hilos con las propiedades necesarias. Esto significa que el procedimiento de acuerdo con el invento es especialmente apropiado para procesos en los cuales se trata de obtener un elevado rendimiento

12.10.73

418585



y una circulación rápida de los materiales. También es extraordinariamente pequeño el espacio necesitado para los tratamientos ulteriores, dado que tanto el tratamiento ulterior con poliisocianatos como también el subsiguiente tratamiento térmico se pueden llevar a cabo a temperaturas elevadas en un espacio extraordinariamente pequeño. Los hilos obtenidos de acuerdo con el invento se caracterizan por una estabilidad mejorada frente a la hidrólisis al mismo tiempo que poseen sobresalientes propiedades mecánicas. En especial los hilos tienen una elevada longitud hasta la rotura y tienen un pequeño alargamiento remanente. La elasticidad del material filamentososo obtenido es muy buena. Los hilos son muy estables frente a gases nitrosos y a la acción del calor. Además, en comparación con hilos de poliuretano conocidos, se caracterizan por una tendencia disminuida a colorearse. Por lo tanto, ya no es necesario añadir estabilizadores, que deben impedir por ejemplo una coloración por causa de la luz ultravioleta. Esto es especialmente ventajoso, dado que mediante el procedimiento de acuerdo con el invento se tiene acceso también a hilos estables a base de composiciones de poliuretano, que sin adición de algún estabilizador no pueden ser empleadas o sólo pueden ser empleadas en grado muy limitado.

418585



Ha de hacerse resaltar de modo especial la capacidad de absorción de fuerza mejorada de los hilos producidos de acuerdo con el invento en los márgenes inferiores de alargamiento. Así, la absorción de fuerza de los hilos obtenidos de acuerdo con el invento en el margen de alargamiento hasta de 150% es esencialmente mejor que la de los hilos conocidos comparables. Es muy favorable además el hecho de que es extraordinariamente pequeña la variación relativa de los datos tecnológicos de los hilos tras tratamientos tales como lavado, secado a temperaturas elevadas, etc., de manera que un género textil producido a partir de estos hilos es muy estable dimensionalmente y sus propiedades de soporte son constantes durante largo tiempo. Es muy ventajoso el hecho de que con el procedimiento de acuerdo con el invento puedan producirse hilos en un gran margen de títulos. Especialmente son accesibles hilos con muy buenas propiedades en el margen de títulos más finos, tales como por ejemplo dtex 78f4 o dtex 56f4.

El invento es explicado con mayor detalle por medio de Ejemplos:

El llamado ensayo NO citado en los Ejemplos se llevó a cabo del siguiente modo:

Sobre una pequeña tarjeta fija con un

12.10.73

418585



5 formato de 4 x 6,5 cm aproximadamente, que tiene un orificio cerca del borde superior, se enrolla el hilo elastómero que ha de ser ensayado con ayuda de un motor agitador con pinza de sujeción de tarjetas de 4 cm. de anchura.

El material de la pequeña tarjeta es cartón, que había sido impregnado con un barniz claro a base de un precondensado de fenol-formaldehido que contiene TiO_2 , y luego había sido calentado a $150^{\circ}C$.

10 La pequeña tarjeta con el hilo elastómero es suspendida durante 10 minutos en un baño de éter de petróleo bien agitado mediante un agitador magnético y a continuación es secado en corriente de aire durante aproximadamente 15 minutos en un desecador bajo débil vacío. Con ayuda de un fotómetro espectral de remisión se mide el grado de remisión R_v referido a la superficie de color blanco mate ideal, con luz de una longitud de onda de 460 nm.

20 Luego, la pequeña tarjeta es fijada en un soporte de muestras, es colocada verticalmente dentro de un desecador y es sometida durante 30 minutos a la acción de óxido de nitrógeno gaseoso. El desecador tiene un volumen de aproximadamente 6 litros y una inserción de porcelana provista con muchos pequeños orificios, 25 y durante el tratamiento con gas está abierto el grifo

12.10.73

418585



de ventilación en la tapa del desecador.

Después del tratamiento con gas se determina el grado de remisión R_n .

5 Para el desprendimiento de óxido de nitrógeno se mezclaron rápidamente antes de cada ensayo 20 ml de solución acuosa al 1% en peso de nitrito de sodio con 20 ml de ácido clorhídrico al 10% en peso en una cubeta plana de evaporación, y se colocaron en la parte inferior del desecador

10

$R_Q = \frac{R_n}{R_v}$ es decir el cociente de R_n , el grado de remisión después del tratamiento con óxidos de nitrógeno gaseosos, y R_v , el grado de remisión antes del tratamiento con gas, constituye una medida de la estabilidad de la muestra.

25

Ejemplo 1.

A partir de 3 partes de etilenglicol, 1,5 partes de propilenglicol, 0,1 partes de glicerina y 10 partes de ácido adípico se constituye un poliéster que tiene un peso molecular de 3.700 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 35. Este poliéster es mezclado con 1,4 partes de toluendiisocianato y es mantenido durante 1/2 hora a 90°C. Luego la mezcla es calentada durante 1½ horas más a 95°C. De este modo resulta un

25

12.10.73

418585



producto con una viscosidad de 220 poises a 50°C, que se compone de un macrodiisocianato o un macrotriisocianato y en parte de un toluendiisocianato que todavía no ha reaccionado.

5 Este producto es extruído a 60°C utilizando una hilera de acero inoxidable con 16 orificios de 0,16 mm de diámetro en un baño de hilatura de 38°C. El baño de hilatura consiste en una solución al 3% de etilendiamina en tolueno.

10 Tras el secado y el endurecimiento total en un horno con una longitud de 18 metros a una temperatura de 160°C, el hilo que ha sido hilado de este modo, el cual posee un contenido de grupos terminales amino de 200 miliequivalentes/kg, es conducido a través de un baño de tratamiento ulterior de 60 cm de longitud, el cual contiene una solución al 5% de hexa metilendiisocianato en tolueno.

15 El hilo es conducido a través de un segundo horno de 18 metros de longitud a 170°C y a continuación es enrollado con una velocidad de 112 metros minuto.

20 En la siguiente Tabla se comparan las propiedades de este hilo de poliuretano con los datos de los hilos que, después de haber abandonado el baño de hilatura a 160°C o a 205°C, habían sido endurecidos

12.10.73



418585

y no habían sido tratados ulteriormente con poliisocianato.

		Hilos elastómeros Endurecimiento total a 160°C y tratamiento ulterior con hexametilendiisocianato	Hilos elastómeros Endurecimiento total a 160°C sin tratamiento ulterior con hexametilendiisocianato	Hilos elastómeros Endurecimiento total a 205°C sin tratamiento ulterior con hexametilendiisocianato.
5				
10	Título dtex	520 (545)	531 (596)	535 (570)
	Resistencia a la rotura, km. hasta la rotura	7,5 (7,2)	2,8 (1,4)	5,4 (4,1)
15	Alargamiento en la rotura, %	570 (580)	596 (630)	700 (730)
	Absorción de fuerza con 300 % de alargamiento 5ª tracción, p/tex.	1,06 (0,90)	0,34 (0,23)	0,50 (0,38)
15	Alargamiento remanente, %	18 (15)	26 (25)	24 (24)
25	Ensayo NO Cociente de grados de remisión	0,65	0,73	0,25
12.10.73	$R_Q = \frac{R_n}{R_v} = \frac{\text{Grado de remisión después del tratamiento NO}}{\text{Grado de remisión antes del tratamiento NO}}$			

418585



Los valores entre paréntesis son medidos después de un tratamiento de hidrólisis. El ensayo de hidrólisis consiste en un lavado en ebullición durante una hora de los hilos en una solución de 3 g/l de Blankit (ditiocarbato de sodio) y 2 g/l de Foryl D (un agente de lavado que contiene sulfonato) en agua.

Ejemplo 2.

El hilo producido de acuerdo con el Ejemplo 1, en lugar de ser sometido al tratamiento ulterior con hexametilditiocarbato, es conducido a través de un baño de 60 cm de longitud a la temperatura ambiente, el cual baño contiene una solución de 6% de para-xililendiocarbato en tolueno. Después de tratamiento a 170°C y enrollamiento a 112 m/minuto se obtiene un hilo elastómero con las siguientes propiedades:

20	Resistencia a la rotura, km hasta la rotura	6,3 (6,0)
	Alargamiento en la rotura, %	550 (500)
	Absorción de fuerza con 300% de alargamiento, 5ª tracción, p/tex.	0,80 (0,68)
	Alargamiento remanente, %	20 (19)
25	Ensayo NO. Cociente de grados de remisión R_q	0,55

12.10.73



19

418585

Ejemplo 3.

El hilo producido de acuerdo con el Ejemplo 1, en lugar de ser sometido al tratamiento ulterior con hexametilendiisocianato, es conducido a un baño de 60 cm de longitud a la temperatura ambiente, el cual baño contiene una solución de 7% de isoforondiisocianato en tolueno. Después de tratamiento a 170°C y enrollamiento a 112 m/minuto se obtiene un hilo elastómero con las siguientes propiedades:

10

Resistencia a la rotura, km hasta la rotura	6,3 (6,1)
Alargamiento en la rotura, %	570 (600)
Absorción de fuerza con 300% de alargamiento, 5ª tracción, p/tex	0,81 (0,71)
15 Alargamiento remanente, %	21 (19)
Ensayo NO. Cociente de grados de remisión	0,56

Ejemplo 4.

20

El prepolímero preparado de modo correspondiente al Ejemplo 1 es extraído a 60°C, utilizando hileras de acero inoxidable con 8 orificios de 0,16 mm de diámetro, dentro de un baño de hilatura a 37°C. El baño de hilatura consiste en una solución al 4% en peso de etilendiamina en tolueno. Los hilos

25

12.10.73

412525



resultantes son retirado continuamente del baño de hilatura con un rodillo de acero, que se mueve con una velocidad de 61,0 metros minuto, y es introducido en un horno de 18 metros de longitud y caliente a 160°C.

5 El transporte a través de este horno se efectúa con ayuda de una banda o cinta que se mueve a una velocidad de 63,0 m/minuto. El hilo que ha sido hilado de este modo, el cual tiene un contenido de grupos terminales amino de 225 miliequivalentes/kg es conducido,

10 tras abandonar el horno a través de un baño de tratamiento ulterior que contiene una solución al 6% en peso de hexametilendiisocianato (HD I) en tolueno. El tramo de inmersión es de 50 cm. Con ayuda en cada caso de dos rodillos, que están colocados delante y detrás del baño de tratamiento ulterior, los hilos son

15 deformados por tracción durante el proceso de inmersión en un 70%. A continuación los hilos se desplazan a través de un segundo horno, también de 18 metros de longitud, que está calentado a 160°C.

20 Finalmente los hilos son enrollados con una velocidad de 70 metros/minuto.

En la siguiente Tabla se comparan los datos tecnológicos textiles de estos hilos de poliuretano con los datos de los hilos sin tratamiento ulterior con hexametilendiisocianato.

25

12.10.73

418585



		Hilos elastómeros con endurecimiento total a 160°C y con tratamiento ulterior con HDI.	Hilos elastómeros con endurecimiento total a 205°C sin tratamiento ulterior con HDI
5	Título, dtex	181 (191)	180 (200)
	Resistencia a la rotura, km hasta la rotura	8,3 (7,3)	6,0 (4,2)
	Alargamiento en la rotura, %	560 (580)	590 (630)
10	Absorción de fuerza con 300% de alargamiento después de la 5ª tracción, p/tex	1,02 (0,94)	0,83 (0,55)
	Alargamiento remanente, %	19 (19)	25 (25)
15	Ensayo NO (cociente de grados de remisión)	0,64	0,26

Los valores entre paréntesis han sido medidos después del tratamiento de hidrólisis (acerca de la prescripción del tratamiento de hidrólisis véase en el Ejemplo 1).

Ejemplo 5.

El prepolímero preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 y los hilos que han sido hilados de acuerdo con el Ejemplo 4 son retirados con una velocidad de 87 metros/minuto y son endurecidos totalmente a 180°C

12.10.73

418585



en el primer horno de reacción.

El tratamiento ulterior se efectúa tal como se describe en el Ejemplo 4, pero con una deformación por tracción de 50% en el baño de HDI. En el
5 segundo horno los hilos son tratados ulteriormente a 180°C y enrollados con 100 m/minuto. Se obtienen los siguientes datos tecnológicos textiles.

		Endurecimiento a 160°C con tratamiento ulterior con HDI.
10	Título, dtex.	174 (192)
	Resistencia a la rotura, km hasta la rotura	8,6 (6,9)
	Alargamiento en la rotu ra %	570 (610)
15	Absorción de fuerza con 300 % de alargamiento, después de la 5ª trac- ción, p/tex	0,90 (0,75)
	Alargamiento remanente %	19 (19)
	Ensayo NO (cociente de grados de remisión)	0,60

20

Ejemplo 6.

El prepolímero preparado de modo correg
pondiente al Ejemplo 1 y los hilos hilados de acuerdo
con el Ejemplo 4 son humedecidos con ayuda de una gale
25 ta, que se sumerge en hexametildiisocianato puro.

12.10.73



418585

Durante el proceso de humedecimiento los hilos elastómeros son deformados por tracción en un 70%.

Se obtienen los siguientes datos tecnológicos textiles:

5	Título, dtex	176	(189)
	Resistencia a la rotura, km hasta la rotura	8,8	(7,8)
	Alargamiento en la rotura %	570	(580)
10	Absorción de fuerza con 300 % de alargamiento después de la 5ª tracción, p/tex	0,98	(0,83)
	Alargamiento remanente %	17	(17)
	Ensayo NO (cociente de grados de remisión)	0,52	

15 Ejemplo 7.

El prepolímero producido de acuerdo con el Ejemplo 1 es extruído a 60°C utilizando hileras de acero inoxidable con 4 orificios de 0,2 mm de diámetro en un baño de hilatura de 35°C. El baño de hilatura
20 consiste en una solución al 6% en peso de etilendiami na en tolueno.

La hilatura de los hilos se efectúa de igual modo a como se indica en el Ejemplo 4, pero el hilo, antes del tratamiento ulterior con diisocianato,
25 tiene un contenido de grupos terminales amino de 275

12.10.73

418585



miliequivalentes/kg. El tratamiento ulterior con hexa
metilendiisocianato puro se efectúa de modo correspon-
diente al Ejemplo 6. Durante el proceso de humedeci-
miento los hilos son deformados por tracción en un
5 50%.

Los datos tecnológicos textiles de los
hilos obtenidos son:

	Título, dtex	170	(189)
10	Resistencia a la rotura, km hasta la rotura	8,7	(7,7)
	Alargamiento en la rotura, %	550	(585)
	Absorción de fuerzas con 300 % de alargamiento después de la 5ª tracción, p/tex	1,04	(0,89)
	Alargamiento remanente, %	18	(18)
15	Ensayo NO (cociente de grados de remisión)	0,52	

La presente solicitud que corresponde
a la presentada en República Federal Alemana, con fecha
18 de Noviembre de 1.972, bajo el número P 22 56 664.9
20 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente
Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

12.10.73

418585



= REIVINDICACIONES =
=====

5 Los puntos de invención propia y nueva
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para tratar ulte-
riormente hilos de poliuretano con poliisocianatos,
eventualmente con deformación por tracción con subsi-
guiente tratamiento a temperaturas elevadas, caracteri-
zado porque los tratamientos se llevan a cabo con hilos
de poliuretano que tienen por lo menos 100, preferible-
mente por lo menos 200, miliequivalentes/kg de grupos
15 terminales amino primarios y/o secundarios.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, caracterizado porque se utilizan hilos de poliu-
retano que tienen como máximo 700 y preferiblemente co-
mo máximo 500 miliequivalentes/kg de grupos terminales
amino.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, caracterizado porque se utilizan hilos de po-
liuretano, que tienen 200 a 400 miliequivalentes/kg de
grupos terminales amino.

4ª.- Procedimiento según las reivindi-

12.10.73

418585

19



caciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utilizan hilos a base de poliuretanos con grupos terminales amino alifáticos.

5 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque durante el tratamiento con poliisocianato se lleva a cabo una deformación por tracción de los hilos de 10 hasta 130%.

10 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el subsiguiente tratamiento térmico se lleva a cabo a 140 hasta 190°C, preferiblemente a 160 hasta 180°C.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque los hilos son tratados ulteriormente con diisocianatos alifáticos.

15 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se utiliza hexametilendiisocianato-(1,6).

20 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque los hilos son tratados con una solución orgánica desde 0,05 hasta 1,5 N de un diisocianato.

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque en calidad de disolvente para el isocianato se utiliza tolueno.

25 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones

12.10.73

418585



5 ciones 1ª a 10ª, caracterizado porque se utilizan hilos de poliuretano que se han obtenido por extrusión de un prepolímero de poliuretano que tiene grupos terminales NCO en un baño de hilatura que contiene diamina.

10 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque se utilizan hilos de poliuretano, que se han obtenido por extrusión de un prepolímero de poliuretano que tiene grupos terminales NCO en un baño de hilatura que contiene una diamina alifática.

15 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 11ª y 12ª, caracterizado porque en calidad de baño de hilatura se utiliza una solución desde 0,3 hasta 3 N de la diamina en un hidrocarburo aromático.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque en calidad de baño de hilatura se utiliza una solución desde 0,3 hasta 3 N de etilendiamina en tolueno.

20 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 11ª a 14ª, caracterizado porque se utiliza un prepolímero de poliuretano que se ha obtenido por reacción de un polímero que tiene grupos hidroxilo en posición terminal con un exceso de toluendiisocianato.

25 16ª.- Procedimiento según las reivindi

12.10.73

418585

19



caciones 11^a a 15^a, caracterizado porque en calidad de prepolímero de poliuretano se utiliza el producto de reacción de un poliéster que tiene grupos hidroxilo en posición terminal y un poliisocianato.

5

17^a.- Procedimiento según la reivindicación 15^a, caracterizado porque para la reacción con toluendiisocianato se utiliza un poliéster que tiene grupos hidroxilo en posición terminal, que se ha obtenido por reacción de glicoles, ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres, y 0,2 a 1,5 % en moles de un alcohol trivalente.

10

18^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 17^a, caracterizado porque la preparación de los hilos y las medidas de tratamiento ulterior se llevan a cabo de modo continuo en una única etapa de trabajo.

15

19^a.- Procedimiento para tratar ulteriormente hilos de poliuretano.

20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

12.10.73

418585



Esta Memoria consta de treinta y cinco
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12.10.73

5

P.A. Fernando de Elizaburu
Por Poder.

12.10.73

JGM/.