



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

450.112

10 ES	11 12 13	NUMERO 450.112	14 AT
		FECHA DE PRESENTACION 23-7-76	

90 PROPIEDADES: 91 NUMERO 599,014	92 FECHA 24-7-75	93 PAIS ESTADOS UNIDOS
---	---------------------	---------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D01F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PERPARACION DE UN FILAMENTO DE UN POLIMERO ELASTOMERICO.

71 SOLICITANTE (ES)

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

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wilmington, Delaware 19898 - Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

Karl Altau y Roy Thomas Stiehl, Jr.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

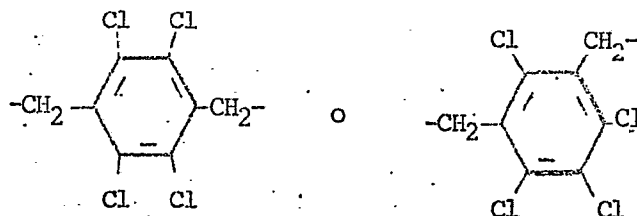
1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Filamentos spandex elastoméricos segmentados de poliéster poliuretano-urea con mayor resistencia a la degradación por la radiación ultravioleta y por los blanqueadores clorados, en los que los segmentos duros contienen grupos ureileno unidos a radicales funcionalmente no aromáticos, de los cuales por lo menos 25 moles por ciento son

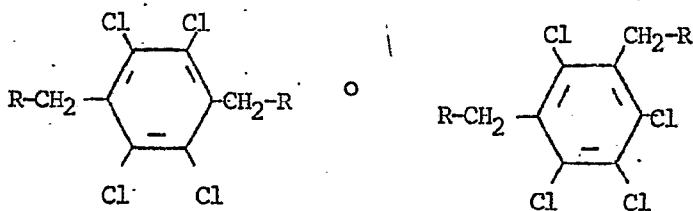
10



15

así como un procedimiento para su preparación a partir de un polímero formado con un poliéster-glicol, un diisocianato funcionalmente no aromático y una diamina funcionalmente no aromática. Se hace reaccionar una cantidad suficiente del diisocianato y/o diamina de estructura .

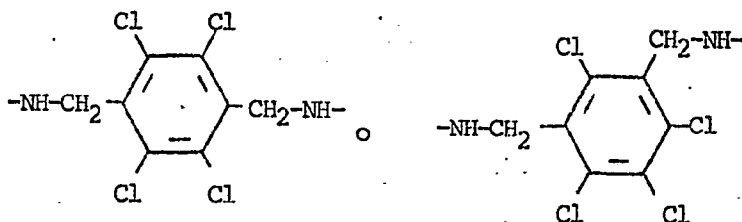
20



25

donde R es -NCO o -NH<sub>2</sub> para obtener por lo menos 25 moles por ciento de la suma de los restos diisocianato y diamina en el segmento duro, con la siguiente estructura

30

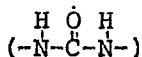


COMPENDIO DE LA INVENCION

1  
5  
Esta invención se refiere a hilos y filamentos spandex preparados a partir de un polímero formado con una diamina prolongadora de cadena, un diisocianato y un poliéster-glicol.

10  
15  
Es sabido que los filamentos spandex comerciales se decoloran en presencia del cloro y de la luz y que son degradados por las lejías cloradas y por la radiación ultravioleta. También es sabido que los polímeros spandex preparados a partir de diisocianatos en los que los grupos NCO están unidos a un radical alifático son más resistentes a la decoloración por la luz y por los blanqueadores clorados. No obstante, estos polímeros son degradados por la radiación ultravioleta y por los blanqueadores clorados con el resultado de que se deterioran sus propiedades físicas. Los aditivos y estabilizantes utilizados para combatir la degradación del polímero mediante la radiación ultravioleta contribuyen con frecuencia a su degradación por los blanqueadores clorados.

20  
25  
Ahora se ha encontrado que puede conseguirse una mayor resistencia a la degradación por los blanqueadores clorados y por la radiación ultravioleta en los filamentos spandex de polímeros elastoméricos poliéster poliuretano-urea que contienen segmentos duros y blandos en los que los segmentos duros están constituidos por grupos ureileno

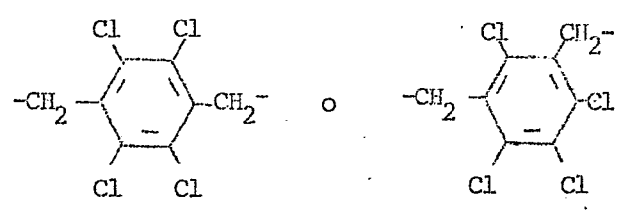


30  
unidos por radicales funcionalmente no aromáticos; es decir, cada nitrógeno del grupo ureileno está unido a un átomo de carbono que no forma parte de un anillo aromático y por lo menos el 25 % de los radicales funcionalmente no aromáticos

1

presentan la estructura clave

5



o mezclas de las mismas.

10

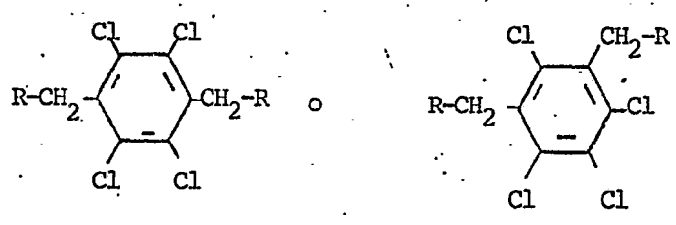
Las ventajas de esta invención se consiguen especialmente cuando la estructura clave constituye por lo menos el 40 % y preferiblemente por lo menos el 50 % en moles de la porción no ureilénica del segmento duro del polímero spandex y los mejores resultados se consiguen cuando la porción no ureilénica del segmento duro contiene 100 moles por ciento de la estructura clave. La resistencia a la degradación aumenta a medida que aumenta la concentración de la estructura clave en el polímero.

15

20

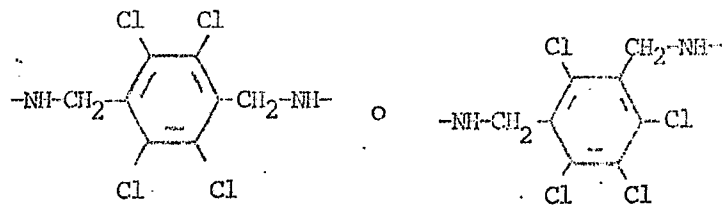
En la preparación de estos filamentos spandex por hilatura de un polímero preparado a partir de un poliéster-glicol, un diisocianato y una diamina, en la que el diisocianato y la diamina contienen ambos grupos funcionales alifática o cicloalifáticamente combinados, la mejora de esta invención consiste en hacer reaccionar un diisocianato y/o una diamina de estructura:

25



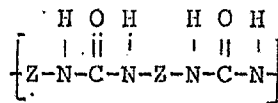
30

donde R es -NCO o -NH<sub>2</sub>, en cantidades tales que por lo menos el 25 % en moles de la suma de restos diisocianato y diamina en el segmento duro tienen la estructura



5 o mezclas de las mismas.

El segmento duro está constituido por unidades periódicas de fórmula



donde Z es aportado por el di-isocianato y Z' es aportado por la diamina. Aunque parte del diisocianato pasa a formar parte del segmento blando, todo el prolongador de cadena utilizado permanece en el segmento duro junto con una cantidad estequiométricamente equivalente de diisocianato.

15 Se sobreentiende que el segmento duro puede contener mezclas de las estructuras clave de esta invención y que estas mezclas pueden ser obtenidas utilizando mezclas de tetracloro-(meta y para)-xililendiamina (TClMXD o TClPXD) o mezclas de tetracloro-(meta y para)-xililen-diisocianato (TClMXDI o TClPXDI) o mezclas de estas mezclas. También puede utilizarse el tetracloro-meta-xililen-diisocianato con tetracloro-para-xililendiamina o el isómero para-diisocianato puede ser utilizado con el isómero meta-diamina.

25 Los resultados conseguidos mediante la puesta en práctica de esta invención son especialmente sorprendentes a la vista de la descripción de la patente estadounidense 3.600.358, concedida el 17 de Agosto de 1971 a Taub. En esta referencia se afirma que las composiciones elastoméricas de poliuretano-urea que se preparan a partir de diaminas cloradas prolongadoras de cadena tienen muy poca estabilidad hidro

30

1 lítica cuando se mide mediante la resistencia a la trac-  
ción de los polímeros. Por consiguiente, cabría esperar que  
el polímero se degradara al ser lavado, se utilizara o no  
un blanqueador conteniendo cloro. De hecho, sin embargo, se  
5 consigue el resultado opuesto con los filamentos preparados  
a partir de las diaminas cloradas de esta invención. En rea-  
lidad, cuando la diamina, el diisocianato o ambos contienen  
sustituyentes cloro en el núcleo bencénico de acuerdo con  
esta invención, no se produce ningún detrimento sustancial  
10 de las propiedades iniciales del filamento en comparación  
con un filamento de la misma estructura polimérica pero  
sin cloro. Además, la resistencia del filamento a la degra-  
dación por el cloro y por la luz ultravioleta es aumentada.  
Sin embargo, se prefieren las diaminas de esta invención  
15 ya que los polímeros preparados con ellas son más solubles  
y menos costosos que los polímeros preparados empleando los  
diisocianatos clorados aquí descritos.

Puede emplearse cualquiera de los diisocianatos  
y diaminas con grupos funcionales alifática o cicloalifáti-  
camente combinados que son convencionalmente utilizados en  
20 la preparación de filamentos segmentados de poliuretano-urea  
en combinación con los diisocianatos y prolongadores de ca-  
dena utilizados en esta invención para producir el segmento  
duro de los polímeros de esta invención. Por ejemplo, puede  
25 utilizarse cualquiera de los descritos en la patente estado-  
unidense 3.507.834, concedida el 21 de Abril de 1970 a  
Wittbecker y similares así como cualquiera de los que se le  
ocurran al experto en la técnica. Si se desea, también pue-  
den emplearse pequeñas cantidades de diisocianatos y/o dia-  
30 minas conteniendo grupos funcionales aromáticamente combina-

1 dos. Sin embargo, a medida que aumenta el número de átomos  
de nitrógeno ureilónico en el segmento duro unido a los ani-  
llos aromáticos, el filamento se vuelve cada vez más sus-  
ceptible al amarilleamiento por exposición a la luz, a los  
5 humos ácidos, a la niebla industrial y a los blanqueadores  
que contienen cloro. Por esta razón, debe evitarse por com-  
pleto la presencia de radicales funcionalmente aromáticos o  
si no limitarla a cantidades tan pequeñas que se forme un  
filamento que no amarillee sustancialmente por exposición a  
10 la radiación ultravioleta o a los blanqueadores clorados.

El segmento blando de los polímeros utilizados en  
esta invención puede estar constituido por cualquier poli-  
éster-glicol con un peso molecular de 600 como mínimo, inclu-  
dos los descritos en la patente estadounidense 3.507.834 y  
15 cualquier otro que se le ocurra al experto en la técnica. Si  
se desea, también pueden utilizarse pequeñas cantidades de  
poliéter-glicoles con un peso molecular de 600 como mínimo.  
Sin embargo, como los ligandos éter son fácilmente escindidos  
por los blanqueadores que contienen cloro, el efecto perjudi-  
20 cial debido a la presencia de ligandos éter en el segmento  
blando puede compensar el efecto beneficioso de las estructu-  
ras clave de esta invención. Por esta razón, no deben utili-  
zarse en absoluto glicoles que contengan estos ligandos éter  
o si no deben utilizarse en cantidades tan pequeñas que la  
25 eficacia de la estructura clave de esta invención no sea sus-  
tancialmente alterada.

Para preparar e hilar el polímero pueden emplearse  
técnicas convencionales. Estas técnicas están descritas, por  
ejemplo, en la patente estadounidense 3.507.834. Los filamen-  
30 tos elásticos de esta invención están constituidos por polí-

1 meros segmentados con una estructura polimérica esencialmen-  
te lineal pero que pueden ser reticulados hasta cierto punto.  
El término "sustancialmente lineal" no pretende excluir los  
5 polímeros que presentan ramificaciones que se extienden des-  
de la cadena polimérica principal. Pueden obtenerse productos  
reticulados utilizando sustancias reaccionantes con una fun-  
cionalidad superior a 2, pero generalmente esto es menos sa-  
tisfactorio ya que un grado excesivo de reticulación interfiere  
10 directamente filamentos reticulados por el procedimiento de  
hilatura química utilizando sustancias reaccionantes con una  
funcionalidad superior a 2. Alternativamente, los filamentos  
sustancialmente lineales pueden ser reticulados por métodos  
convencionales después de su configuración, por ejemplo ca-  
15 lentando con un exceso de un diisocianato orgánico. Los reac-  
tivos típicos que pueden ser utilizados para proporcionar  
cierto grado de reticulación son, por ejemplo, dietilentriam-  
ina, trimetilolpropano y glicerina.

20 Los filamentos spandex resistentes al blanqueado  
por cloro y a la radiación ultravioleta de esta invención pue-  
den ser utilizados en cualquier aplicación en la que se sepa  
que son adecuadas las fibras spandex.

#### Procedimientos de ensayo

25 Las propiedades del filamento pueden ser deducidas  
de las propiedades de los filmes. Los filmes para ensayo se  
preparan depositando una delgada capa de solución de polímero  
sobre una base para filme de poli(tereftalato de etileno),  
secando durante 16 horas en una estufa de aire a unos 70°C,  
30 cortando el filme seco en delgadas tiras y separándole del  
filme de base. Por comodidad, en algunos de los ejemplos se

1 dan las propiedades determinadas sobre este filme en lugar de sobre filamentos.

5 Los términos  $P_{100}$  Y  $P_{200}$  se refieren a los valores de la tensión sin carga del quinto ciclo ("fuerza"), corregidos teniendo en cuenta el denier a los porcentajes de alargamiento indicados por los respectivos subíndices. El valor de estos términos y el alargamiento y la tenacidad son determinados en la forma indicada en la patente estadounidense 3.507.834, con la excepción de que la velocidad de alargamiento es de 1000 % por minuto.

10 El decremento de tensión es la pérdida de tensión de un filamento 30 segundos después de que ha sido alargado al 300 % en el quinto ciclo de la medida de  $P_{100}$ , expresado como porcentaje de la tensión máxima medida al 300 % de alargamiento.

15 La exposición a la niebla industrial se realiza durante 16 horas por el procedimiento descrito en la patente estadounidense 3.507.834. La decoloración por los blanqueadores clorados se determina en la forma descrita en la  
20 patente estadounidense 3.507.834 para la decoloración por cloro, utilizando un colorímetro diferencial Color Master modelo V y promediando las lecturas desde cada lado de la muestra.

25 La degradación ultravioleta (UV) se determina por exposición durante el número establecido de horas a un aparato Weather-Ometer modelo 60-W (Atlas Electric Devices Co., Chicago, Ill.). Las muestras de filamento se montan sobre un cartón negro y se exponen a 15" (38 cm) de una lámpara Xenon. La entrada de energía se ajusta para compensar  
30 la edad de la lámpara como sigue: 0-100 horas, 5500 wátios;

1 100-500 horas, 5750 vatios; 250 vatios adicionales por cada  
500 horas adicionales. La temperatura en el Weather-Ometer se  
5 mantiene a 63°C. Se determina la tensión  $P_{100}$  (fuerza sin  
carga) de la muestra antes y después de la exposición. El por-  
centaje retenido de fuerza original después de la exposición  
indica el grado de resistencia a la degradación ultravioleta.

La degradación por un blanqueador clorado se deter-  
mina sumergiendo los filmes o filamentos durante el número es-  
tablecido de ciclos en una solución acuosa preparada mezclan-  
do 33,0 ml de Clorox <sup>®</sup> comercial (contiene 5,25 % de hipoclo-  
10 rito sódico o alrededor de 4 % de cloro activo), 2960 ml de  
agua desionizada, 6,0 g de Tide <sup>®</sup> (detergente aniónico) y  
ácido clorhídrico 0,1N suficiente para dar un pH de  $8,0 \pm 0,3$   
medido a 25°C. Esta solución contiene 0,2 % de Tide <sup>®</sup> y  
15 alrededor de 500 partes por millón de cloro activo. Un ciclo  
consiste en sumergir el filme o los filamentos, elevar la  
temperatura desde la ambiente a 70°C dentro de un periodo de  
10 minutos y mantenerla a 70°C durante 60 minutos. Después  
se saca la muestra y se enjuaga bien con agua fría, Se utili-  
za una solución limpia para cada ciclo subsiguiente. Después  
20 del ciclo final, la muestra se enjuaga y se seca durante la  
noche al aire a la temperatura ambiente. Se determina la ten-  
sión  $P_{100}$  (fuerza sin carga) de la muestra antes y después  
de su exposición a la solución de cloro. El porcentaje de fuer-  
za original retenido después de la exposición indica el grado  
de resistencia a la degradación por el blanqueador clorado.

La fluencia en caliente y mojado se determina midien-  
do una longitud original ( $L_0$ ) de un filme o filamento, esti-  
rándola hasta tres veces su longitud original en un bastidor  
y sumergiéndola en estado estirado durante 60 minutos en un  
30

1       baño de agua a 97-100°C. Después se saca el bastidor del  
baño, se afloja la tensión y la muestra se deja relajar a  
la temperatura ambiente durante 30 minutos antes de medir  
la longitud final (L). La fluencia en caliente y mojado se  
5       calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{fluencia en caliente y mojado, \%} = \left( \frac{L - L_0}{2 \times L_0} \right) \times 100$$

10       Se determina la temperatura de resistencia cero  
colocando una muestra de filme de unos 3 mm (1/8") de anchu-  
ra a través de la superficie superior limpia y plana de un  
bloque metálico calentado eléctricamente, de unos 5 cm (2")  
de diámetro y a través de dos varillas metálicas adyacentes,  
cada una de ellas de unos 6 mm (1/4") de diámetro, de manera  
15       que los extremos de la película cuelguen sobre las varillas  
a cada lado del bloque. Cada varilla se coloca a unos 2,5 cm  
(1") del borde del bloque y a la misma altura que la super-  
ficie superior del mismo. A cada extremo del filme se une un  
peso de 5 g. Se coloca de pie un peso de latón cilíndrico  
de 500 g (4,0 cm de diámetro) sobre el filme para asegurar  
20       un buen contacto con el bloque. La temperatura de resisten-  
cia cero del filme es la temperatura a la cual se rompe cuan-  
do el bloque se calienta desde la temperatura ambiente a una  
velocidad uniforme (3-5°C por minuto). Se emplea el mismo  
procedimiento para medir la temperatura de resistencia cero  
de los filamentos a excepción de que se une un peso de 1 g a  
25       cada extremo del filamento.

30       La invención es ilustrada además pero no limitada  
por los siguientes ejemplos en los que todas las partes y por-  
centajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

1

EJEMPLO 1

5

Se combina bien una mezcla de 240 g de un copoliéster de ácido adípico y etilenglicol/tetrametilenglicol (relación molar 61:39) con un peso molecular de 3400 determinado por análisis de los grupos terminales y 1260 g del mismo copoliéster con un peso molecular de 1650 aproximadamente, determinado por análisis de los grupos terminales, para formar un copoliéster con un peso molecular calculado de 1800 aproximadamente.

10

A 540 g (0,3 moles) del copoliéster de peso molecular 1800 se añaden 126 g (0,48 moles) de 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato conteniendo 20 % del isómero trans-trans.

15

La mezcla se calienta con agitación en atmósfera de nitrógeno en presencia de catalizador de dilaurato de dibutilestano (alrededor de 0,02 %) durante hora y media a 70°C para dar un poliéster terminado en isocianato que contiene 2,03 % de NCO. Se forma una solución disolviendo 150 g del poliéster terminado en isocianato en 279 g de N,N-dimetilacetamida

20

seca. A esta solución se añaden con agitación a la temperatura ambiente (25°C) y en atmósfera de nitrógeno 188 ml de una solución de tetracloro-p-xililendiamina como prolongador de cadena. Esta solución se obtiene disolviendo 5,48 g de tetracloro-p-xililendiamina (con un punto de fusión de 134-136°C)

25

en dimetilacetamida suficiente para llegar a 100 ml (0,2 molar). Para aumentar la viscosidad de la solución, se añaden poco a poco 45,5 g del poliéster terminado en isocianato y 63 ml de la solución de tetracloro-p-xililendiamina para llegar al punto de viraje del indicador azul de bromofenol. La viscosidad inherente del polímero spandex así producido es

30

0,78, medida a una concentración del 0,5 % en dimetilacetamida

1 a 25°C.

La solución de polímero spandex se calienta a 44°C y se hila de una hilera de 5 agujeros en una célula de hilatura en seco calentada a 225°C. Los filamentos se unen mediante un torcedor de chorro de aire en la forma habitual y se arrollan a 231 m/minuto. Los filamentos poseen las siguientes propiedades físicas: denier 87; tenacidad, 0,52 gramos por denier (gpd); alargamiento, 618 %; P<sub>100</sub>, 0,023 gpd; P<sub>200</sub>, 0,055 gpd; decremento de la tensión, 21,3 %; temperatura de resistencia cero 177°C; fluencia en caliente y mojado 56 %.

Los filamentos presentan una resistencia a la degradación desusadamente buena por exposición a blanqueadores de cloro y luz ultravioleta, como indican los siguientes datos:

15

	Valores P <sub>100</sub>		
	Antes de la exposición	Después de la exposición	Porcentaje retenido
Degradación con blanqueador clorado (3 ciclos)	0,023	0,020	87
Degradación ultravioleta (80 horas)	0,023	0,007	30

20

Los filamentos presentan buena retención de la blancura por exposición a los humos industriales y al blanqueador clorado, como indican los siguientes datos:

25

	Valores "b"		
	Antes de la exposición	Después de la exposición	Δb
Decoloración por humos industriales (16 horas)	0,3	3,8	3,5
Decoloración por blanqueador clorado (10 ciclos)	1,0	3,7	2,7

30

1

EJEMPLO 2

5

10

15

20

25

30

Siguiendo los procedimientos indicados en el Ejemplo 1, se utilizan los prolongadores de cadena dados en la siguiente tabla, a unas relaciones molares de copoliéster de peso molecular 1800 a diisocianato a prolongador de cadena de 1:1,6:0,6 para las Operaciones 1-3 y el mismo copoliéster del Ejemplo 1 pero con un peso molecular de 3160 a unas relaciones molares de 1:1,75:0,75 para las Operaciones 4-5. La Operación 1, en la que se utiliza para-xililendiamina (PXD) es un control. Como indican las Tablas IA y IB, los filamentos presentan mayor estabilidad a la degradación ultravioleta y por blanqueadores clorados sin sacrificio significativo de otras propiedades. La estabilidad frente a la degradación por los blanqueadores clorados se mantiene incluso después de repetidos ciclos de exposición.

Como indican los datos de las Operaciones 2 y 3, los mejores resultados se obtienen cuando se emplean las diaminas cloradas como únicos prolongadores de cadena.



TABLA I-A

Op.	Prolongador de cadena	Viscosidad inherente	Denier	Fluencia en ra de re-caliente y sistencia mojado, %	Temperatu ra de re- exposicón, (°C)	Después de la exposicón		Degradación ultra violeta (2)	
						P <sub>100</sub> re-tenido (%)	P <sub>100</sub> re-tenido (%)	P <sub>100</sub> re-tenido (%)	P <sub>100</sub> re-tenido (%)
1	PXD	0,84	118	100	119	0,020	0	0	0
2	TCLPXD/80/20 moles por 100) etilen-diamina	0,72	91	63	176	0,025	0,017	68	0,008
3	TCLPXD	0,78	87	56	177	0,023	0,020	87	0,011
4	TCLMXD	0,92	109		164	0,018	0,007	39	0,006
5	TCLPXD	0,81	67		173	0,017	0,008	47	0,008

(1) Después de tres ciclos del ensayo de degradación por blanqueador clorado

(2) Después de 40 horas de exposicón

(3) Desintegrado al cabo de dos ciclos.

1

5

10

15

20

25

30

1

5

Op.	Prolongador de cadena	Viscosidad inherente	Denier	Flu cal r
1	PXD	0,84	118	
2	TC1PXD/(80/20 moles por 100) etilendiamina	0,72	91	
3	TC1PXD	0,78	87	
4	TC1MXD	0,92	109	
5	TC1PXD	0,81	67	

10

- (1) Después de tres ciclos del ensayo de degradación
- (2) Después de 40 horas de exposición
- (3) Desintegrado al cabo de dos ciclos.

15

20

25

30

TABLA I-A

Viscosidad inherente	Denier	Fluencia en caliente y mojado, %	Temperatura de resistencia cero (°C)	Antes de la exposición, P <sub>100</sub>	Después de la exposición			
					Blanqueador clorado (1) P <sub>100</sub>	Degradación ultravioleta (2) P <sub>100</sub>	P <sub>100</sub> retenido (%)	P <sub>100</sub> retenido (%)
0,84	118	100	119	0,020	0 (3)	0	0	0
0,72	91	63	176	0,025	0,017	68	0,008	32
0,78	87	56	177	0,023	0,020	87	0,011	48
0,92	109		164	0,018	0,007	39	0,006	33
0,81	67		173	0,017	0,008	47	0,008	47

del ensayo de degradación por blanqueador clorado  
exposición  
dos ciclos.

1

TABLA I-B

Op.	Decremento de la tensión(%)		Tenacidad (gpd)		Alargamiento a la ruptura (%)		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
1	18,6	(3)	0,33	(3)	738	(3)	
5	2	18,8	19,6	0,47	0,22	621	687
	3	21,3	20,2	0,52	0,30	618	645
	4	19,0	17,7	0,51	0,12	766	763
	5	16,0	10,6	0,34		756	

(1) Propiedad inicial del filamento

10

(2) Después de tres ciclos del ensayo de degradación con blanqueador clorado

(3) Desintegrado al cabo de dos ciclos.

EJEMPLO 3

15

Se sigue el procedimiento general del Ejemplo 1 con las siguientes modificaciones. Se mezclan 72 g de copoliéster-glicol de peso molecular 1800, 21,9 g de tetracloro-p-xililen-diisocianato (relación molar 1:1,7) y 47 g de dimetilacetamida seca, en atmósfera de nitrógeno a 62°C, para obtener una mezcla homogénea. Se añade 0,02 % de catalizador de dilaurato de dibutilestano a la mezcla y la reacción se lleva a cabo durante una hora a 70°C (NCO de la solución de glicol coronado = 1,63%). Se combinan 36 g de la solución de glicol terminado en isocianato, 169 g de dimetilacetamida y 27,0 ml de tetracloro-p-xilendiamina 0,2M en dimetilacetamida en una mezcladora de alto grado de cizallamiento para preparar una solución de polímero spandex (a unos 100°C). Los filamentos spandex se hilan en mojado sobre agua templada a partir de una solución al 4,5 % de sólidos en dimetilacetamida.

20

25

30

También se cuele un filme con un espesor de unas 4 mils (0,1 mm) después de seco a partir de una solución caliente

1 (100°C) al 12 % de sólidos del polímero en dimetilacetamida.  
La  $P_{100}$  (%) retenida al cabo de tres ciclos del ensayo de  
degradación con blanqueador clorado para la fibra es 90 y  
para el filme es superior a 80.

5 Se prepara un filamento spandex comercial a partir de  
un polímero comercial sin estabilizantes. El polímero se pre-  
para a partir del mismo copoliéster con un peso molecular de  
3400, 4,4'-metilen-difenil-diisocianato y etilendiamina. Este  
filamento, al cabo de tres ciclos del ensayo de degradación  
10 con blanqueador clorado, no retiene nada del valor  $P_{100}$  (%).

EJEMPLO 4

15 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de  
que se utilizan relaciones variables de TClPXD y etilendiami-  
na como se indica en la Tabla II y el polímero se cuele a par-  
tir de una solución al 20 % de sólidos en dimetilacetamida  
para formar un filme con un espesor seco de unas 6 mils (0,15  
mm). Las propiedades del filme al cabo de 0, 2, 3 y 4 ciclos  
del ensayo de degradación con blanqueador clorado se encuen-  
tran en la Tabla II.

20 Las relaciones dadas en la tabla, cuando se dividen por  
2, indican el porcentaje en moles de cada componente amínico  
en el segmento duro. Como señalan los resultados indicados en  
la Tabla II, cuando el segmento duro del polímero contiene  
solamente 20 moles por ciento de TClPXD, las propiedades del  
25 filme no son satisfactorias.



TABLA II

TCIPXD/etilendiamina (moles por ciento)	100/0				80/20				61/39				41/59			
	0	2	3	4	0	2	3	4	0	2	3	4	0	2	3	4
Viscosidad inherente			1,26				0,89				1,34				1,34	
Ciclos de blanqueo	0	2	3	4	0	2	3	4	0	2	3	4	0	2	3	4
<u>Propiedades</u>																
P100	0,025	0,018	0,015	0,010	0,025	0,016	0,012	0,008	0,026	0,010	0,008	0,006	0,021	0,003	0,002	(1)
P200	0,051	0,035	0,031	0,025	0,050	0,033	0,024	0,023	0,048	0,025	0,021	0,018	0,043	0,013	0,009	0,005
Tenacidad, gpd	0,49	0,30	0,22	0,15	0,44	0,21	0,11	0,10	0,36	0,15	0,10	0,09	0,42	0,07	0,12	(1)
Alargamiento a la ruptura	743	809	821	808	696	747	714	735	645	922	728	785	780	761	822	(1)
P100 retenido, %		72	60	40	64	48	32		38	31	23		14	10	10	(1)

(1) Desintegrado

1

5

10

15

20

25

30

1

TC1PXD/etilendiamina  
(moles por ciento)

100/0

80/20

5

Viscosidad inherente

1,26

0,89

Ciclos de blanqueo

0

2

3

4

0

2

Propiedades

P<sub>100</sub>

0,025 0,018 0,015 0,010 0,025 0,016 0,

P<sub>200</sub>

0,051 0,035 0,031 0,025 0,050 0,033 0,

10

Tenacidad, gpd

0,49

0,30

0,22

0,15

0,44

0,21 0,

Alargamiento a la  
ruptura

743

809

821

808

696

747 71

P<sub>100</sub> retenido, %

72

60

40

64

4

(1) Desintegrado

15

20

25

30

TABLA II

100/0				80/20				61/39				41/59			
1,26				0,89				1,34				1,34			
2	3	4	0	2	3	4	0	2	3	4	0	2	3	4	
,018	0,015	0,010	0,025	0,016	0,012	0,008	0,026	0,010	0,008	0,006	0,021	0,003	0,002	(1)	
,035	0,031	0,025	0,050	0,033	0,024	0,023	0,048	0,025	0,021	0,018	0,043	0,013	0,009	0,005	
,30	0,22	0,15	0,44	0,21	0,11	0,10	0,36	0,15	0,10	0,09	0,42	0,07	0,12	(1)	
09	821	808	696	747	714	735	645	922	728	785	780	761	822	(1)	
72	60	40		64	48	32		38	31	23		14	10	(1)	

EJEMPLO 5

Se sigue el procedimiento general del Ejemplo 3 haciendo reaccionar 54,0 g del copoliéster-glicol con un peso molecular de 1800 y 15,1 g de tetracloro-p-xililen-diisocianato (TCLPXDI) en 34,6 g de dimetilacetamida (relación molar de diisocianato a copoliéster-glicol:1,5). La prolongación de la cadena se realiza utilizando 45,0 g de esta solución de poliéster terminado en isocianato, 55,0 g adicionales de dimetilacetamida y 5,7 ml de una solución 1M de p-xililendiamina en dimetilacetamida, empleando el procedimiento del Ejemplo 1. Se cuele a partir de la solución de polímero un filme con un espesor de unas 6 mils (0,15 mm) después de seco. También se prepara un filme comparativo obtenido a partir del mismo poliéster-glicol y diamina pero sustituyendo el tetracloro-p-xililen-diisocianato por p-xililen-diisocianato (PXDI). Se utiliza el procedimiento general del Ejemplo 1 para esta reacción a una relación molar de diisocianato a copoliéster-glicol de 1,6. La prolongación de cadena se realiza empleando 30 g del poliéster terminado en isocianato disueltos en 120 g de dimetilacetamida y 6,5 ml de solución 1M de p-xililendiamina. La Tabla III contiene las propiedades de los filmes al cabo de 0, 3 y 6 ciclos del ensayo de degradación con cloro.

TABLA III

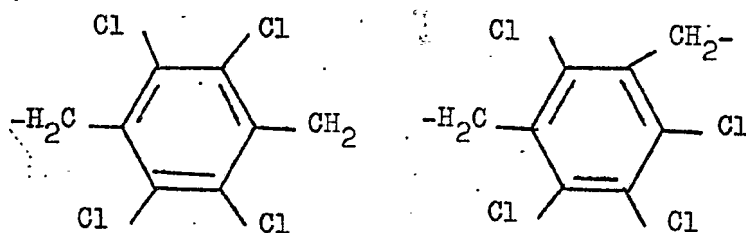
Diisocianato	PXDI			TCLPXDI		
	0	3	6	0	3	6
<u>Ciclos de blanqueo</u>						
P <sub>100</sub> (gpd)	0,023	0,003	0	0,010	0,003	0,002
Decremento de la tensión (%)	20,0	20,2	0	21,5	20,1	24,4
Tenacidad (gpd)	0,28	0,025	0	0,12	0,024	0,021
Alargamiento (%)	684	418	0	689	417	425
Viscosidad inherente	1,79			0,53		
P <sub>100</sub> retenido, %		13	0		30	20

1 Se sobreentiende que los ejemplos anteriores se dan  
para ilustrar la invención y que, cuando se emplea cualquier  
otro poliéster-glicol, diisocianato y diamina como se ha  
5 indicado aquí en sustitución de sus contrapartidas, cabe  
esperar resultados similares. Aunque la invención ha sido  
descrita con detalle considerable en lo que antecede, estos  
detalles se dan solamente con fines ilustrativos y los ex  
pertos en la técnica pueden introducir variaciones sin apar  
tarse del espíritu y alcance de esta invención.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

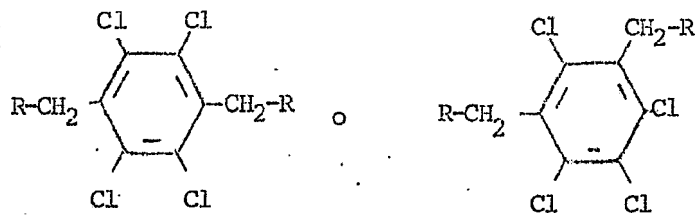
15 1.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la  
preparación de un filamento de un polímero elastomérico de  
poliéster poliuretano-urea con segmentos duros y blandos,  
en el que los segmentos duros están constituidos esencial-  
mente por grupos ureileno unidos por radicales funcionalmen  
te no aromáticos, de los cuales por lo menos el 25% en moles  
es un radical clorado de fórmula:



o mezclas de los mismos, a partir de un poliéster-glicol,  
un diisocianato y una diamina, donde el diisocianato y la  
diamina contienen grupos funcionales alifáticos o cicloalifá  
ticamente combinados, teniendo lugar la formación del fila  
mento durante o después de la reacción, caracterizadas di-  
30 chas mejoras porque se hace reaccionar un diisocianato y/o

1 una diamina que tienen las siguientes estructuras:

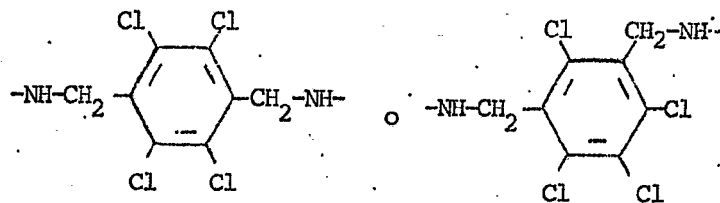
5



10

donde R es -NCO o -NH<sub>2</sub> en proporciones tales que por lo menos el 25% en moles de la suma de los restos diisocianato y diamina en el segmento duro tienen la siguiente estructura:

15



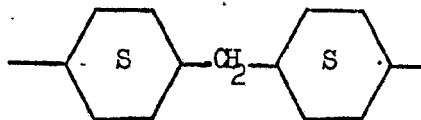
o mezclas de las mismas, para obtener dicho polímero de poliéster poliuretano-urea.

20

2.- Mejoras según la reivindicación 1, donde el radical clorado constituye por lo menos el 40% en moles de dichos radicales no aromáticos en los segmentos duros.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, donde por lo menos el 40% en moles de los radicales no aromáticos son

25

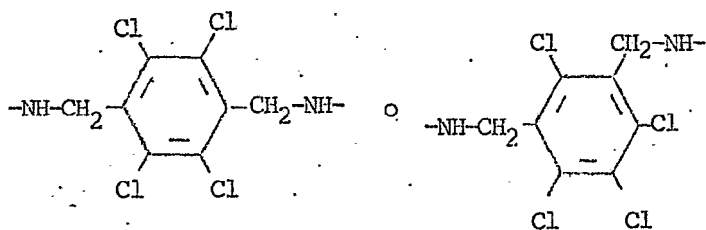


y por lo menos el 40% en moles son los radicales clorados.

30

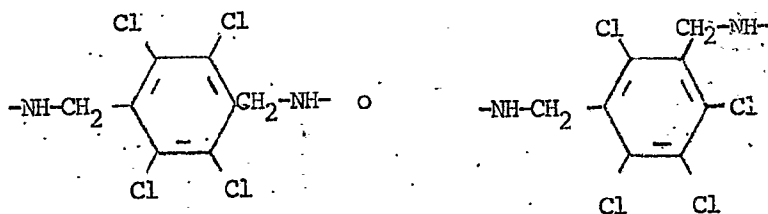
4.- Mejoras según la reivindicación 1, donde por lo menos el 50% en moles de la suma de los restos diisocianato

1 y diamina en el segmento duro tienen la estructura



o mezclas de las mismas.

10 5.- Mejoras según la reivindicación 1, donde el 100% en moles de los restos diisocianato y diamina en el segmento duro tienen la estructura



o mezclas de las mismas.

20 6.- Mejoras según la reivindicación 1, donde el diisocianato es tetracloro -(meta o para)-xililen-diisocianato.

7.- Mejoras según la reivindicación 1 donde la diamina es tetracloro-(meta o para)-xililen diamina.

8.- Mejoras según la reivindicación 1, donde la diamina es tetracloro-p-xililendiamina y el diisocianato es 4,4'-metilendiciclohexil-diisocianato.

25 9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN FILAMENTO DE UN POLIMERO ELASTOMERICO.

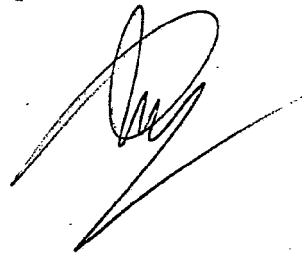
1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veintitres páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 23 Julio de 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30