

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 698**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/94** (2006.01)

**D03D 15/00** (2006.01)

**D03D 15/08** (2006.01)

**C08F 8/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08777147 .3**

96 Fecha de presentación: **11.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2157215**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.02.2010**

54 Título: **FIBRA ELÁSTICA DE POLIURETANO.**

30 Prioridad:  
**12.06.2007 JP 2007155236**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2012**

73 Titular/es:  
**ASAHI KASEI FIBERS CORPORATION  
2-6 DOJIMAHAMA 1-CHOME, KITA-KU  
OSAKA-SHI, OSAKA 530-8205, JP**

72 Inventor/es:  
**KOJIMA, Junichi y  
IWANAMI, Taisuke**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 376 698 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Fibra elástica de poliuretano.

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a fibras elásticas de poliuretano, y más específicamente se refiere a fibras elásticas de poliuretano con capacidad de teñido uniforme, que tienen bajo grado de irregularidad y desigualdad de color durante el teñido con colorantes ácidos, al igual que alta solidez de color, y que tienen propiedades de teñido profundo equivalentes a las fibras de poliamida y similares, que se usan como fibras convencionales teñibles con colorantes ácidos.

**Antecedentes de la invención**

15 Las fibras elásticas compuestas de polímeros que comprenden poliuretano o urea-poliuretano como la principal unidad estructural (denominadas en lo sucesivo como "fibras elásticas de poliuretano") muestran excelente rendimiento que incluyen propiedades elásticas y de resistencia química, y son por tanto tejidas y tricotadas en combinación con fibras de poliamida o fibras de poliéster y se usan ampliamente como materiales estirables en numerosos tipos de ropa, que incluyen prendas de ropa interior, calcetines, medias pantalón y ropa deportiva. En años recientes, ha sido un objetivo aumentar el contenido de fibras elásticas de poliuretano en tejidos, con la finalidad de mejorar aún más su función de flexibilidad como ropa.

25 Sin embargo, puesto que las fibras elásticas de poliuretano no tienen sitios de unión al colorante eficaces para colorantes ácidos en las moléculas de los polímeros de poliuretano o en los polímeros de urea-poliuretano (denominados en lo sucesivo como "polímeros basados en poliuretano") que lo componen, cuando los tejidos de punto o telas tejidas que se forman en combinación con fibras de poliamida se tiñen con colorantes ácidos, las fibras elásticas de poliuretano tienen mala capacidad de teñido en comparación con las fibras de poliamida que tienen numerosos sitios de teñido, lo que da como resultado una condición en la que las fibras simplemente retienen el colorante, o en otras palabras "tan sólo" se manchan con el colorante. Como resultado, no sólo es imposible asegurar una propiedad de teñido profundo equivalente a la de las fibras de poliamida, sino que también tiende a desteñir durante el lavado, lo que causa "desigualdades" y "reflejos" que disminuyen significativamente la calidad visual del producto final. Esta tendencia es particularmente evidente en productos de colores fuertes, lo que causa una reducida calidad visual debido a la falta de claridad de los colores fuertes, es decir, profundidad de color del tejido en el caso de la ropa, y dependiendo del propósito de uso, esto puede suponer restricciones en la relación de mezcla de las fibras elásticas de poliuretano. Otras clases de manchado de tejidos debidos a desprendimiento de color, pueden representar un problema significativo y pueden suponer restricciones en el uso de fibras elásticas de poliuretano.

40 Los métodos de añadir átomos de nitrógeno terciarios a las cadenas moleculares de los polímeros de poliuretano son conocidos como medios para resolver estos problemas (véase, los documentos de patente 1-4 y documento distinto a patente 1), pero cuando se emplean dichos métodos no es sólo difícil lograr el mismo nivel de propiedades de teñido profundo como en fibras de poliamidas, sino que también se ven afectadas en algunos casos las propiedades físicas de las fibras elásticas de poliuretano.

45 Asimismo, se han propuesto métodos para mezclar polímeros de poliuretano con mejoradores de afinidad del colorante que unen los colorantes ácidos a las fibras (véase, los documentos de patente 5-7), pero dichos métodos no han sido capaces de producir propiedades de teñido profundo y alta solidez al lavado en tejidos de punto.

50 Adicionalmente, también se han propuesto (véase, el documento de patente 8), "filamentos coloreados en la pasta" donde se colorea la fibra de poliuretano propiamente dicha, pero no son adecuados para diferentes tipos de tonalidades de color y su uso ha sido por tanto limitado.

55 También, se ha desarrollado un método para mejorar la propiedad de teñido profundo mediante la adición de un polímero con una estructura de maleimida, que contiene un nitrógeno terciario como mejorador de teñido (véase, el documento de patente 9), pero puesto que algunas aminas reactivas, tales como las porciones sin reaccionar de las diaminas como uno de los materiales de partida, están presentes en polímeros conocidos que comprenden estructuras de maleimida que contienen nitrógenos terciarios, el colorante en las fibras elásticas de poliuretano que contiene dicho polímero, tiende a migrar a tejidos blancos de nailon durante el lavado en conjunto con los mismos tras el teñido. También, se ha encontrado que los mejoradores de teñido usado en dichos polímeros pueden causar coloración y gelificación con los cambios diarios. Dichas coloración y gelificación afectan el tono o estabilidad de hilatura de las fibras.

65 [Documento de patente 1] patente japonesa examinada publicada nº 39-23097.  
 [Documento de patente 2] patente japonesa examinada publicada nº 47-51645.  
 [Documento de patente 3] patente japonesa examinada publicada nº 59-12789.  
 [Documento de patente 4] patente japonesa examinada publicada nº 61-7212.

[Documento de patente 5] patente japonesa no examinada publicada nº 64-52889.  
 [Documento de patente 6] patente japonesa no examinada publicada nº 2000-313802.  
 [Documento de patente 7] patente japonesa no examinada publicada nº 2001-40587.  
 [Documento de patente 8] patente japonesa no examinada publicada nº 2004-60062.  
 [Documento de patente 9] patente japonesa no examinada publicada nº 3-6177.

[Documento distinto a patente 1] *Journal of the Society of Rheology*, Japan, 2001, vol. 29, p. 191.  
 Las solicitudes de patentes japonesas JP-A-62-045650 y JP-A-2003-201683 describen composiciones de poliuretano que comprenden otro componente polimérico que tiene una estructura de maleimida que incluye unidades de isobutileno.

**Descripción de la invención**

Problemas a resolver por la invención

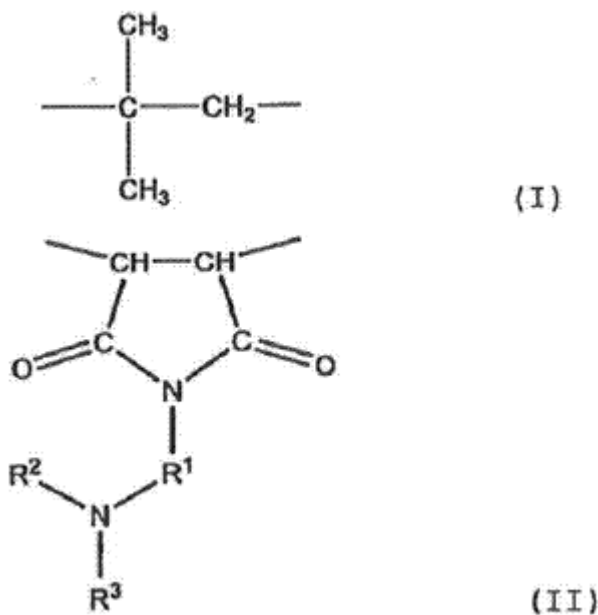
Teniendo en cuenta los problemas mencionados antes de la técnica anterior, es un objeto de la presente invención proporcionar fibras elásticas de poliuretano que, cuando sean teñidas con colorantes ácidos, muestren una propiedad de teñido profundo y alta solidez de color equivalente a las de fibras de poliamida usadas como material acompañante en tejidos de punto y telas tejidas mixtas, al mismo tiempo que también muestren excelente estabilidad de hilatura.

Medios para resolver los problemas

Los autores de la presente invención han encontrado que las fibras elásticas de poliuretano que comprenden un polímero con una específica estructura de maleimida, tienen una propiedad de teñido profundo equivalente a la de fibras de poliamida y alta solidez de color mientras que también permiten hilatura estable, y sobre esta base los autores han realizado esta invención.

La presente invención es como sigue:

1. Fibras elásticas de poliuretano que comprenden de 0,2 a 10% en peso de un polímero con estructura de maleimida, que comprende una unidad de isobutileno representada por la siguiente fórmula (I) y una unidad de maleimida representada por la siguiente fórmula (II) (en la que R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo C<sub>2-6</sub> de cadena lineal o ramificada, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> de cadena lineal o ramificada) con un valor Blue L de 20-50 tras lavado, según el método JIS L0844 A2 para teñir un tejido de punto tubular de lazada simple con un específico colorante ácido azul, y que tiene un grado de manchado de nivel 3,5 o superior en tejidos de nailon, en que el polímero que contiene estructura de maleimida tiene un contenido de amina reactiva no superior a 5,0 x 10<sup>-2</sup> miliequivalentes por gramo de polímero.



en que el valor Blue L se evalúa según se describe en el párrafo dedicado a la evaluación de valor Blue L y grado de manchado posterior al lavado.

2. Fibras elásticas de poliuretano según el punto 1, en las que la densidad de los sitios de tñido para el colorante ácido son al menos  $7,0 \times 10^{-3}$  miliequivalentes y no superior a  $3,5 \times 10^{-1}$  miliequivalentes por gramo de fibras.

5 3. Fibras elásticas de poliuretano según el punto 1 ó 2, en las que el peso molecular medio ponderal Mw del polímero que contiene estructura de maleimida es 80.000-150.000, y Mw/Mn (Mn = peso molecular medio numérico) no es superior a 3,5.

10 4. Un tejido mixto que comprende fibras elásticas de poliuretano según uno cualquiera de los puntos 1 a 3, y otra fibra teñible con colorante ácido.

5. Un tejido mixto según el punto 4, en el que la otra fibra teñible con colorante ácido es una fibra de poliamida.

15 6. Un tejido mixto que comprende fibras elásticas de poliuretano según uno cualquiera de los puntos 1 a 3, y otra fibra no teñible con colorante ácido.

7. Un tejido mixto según el punto 6, en el que la otra fibra no teñible con colorante ácido es una fibra de poliéster.

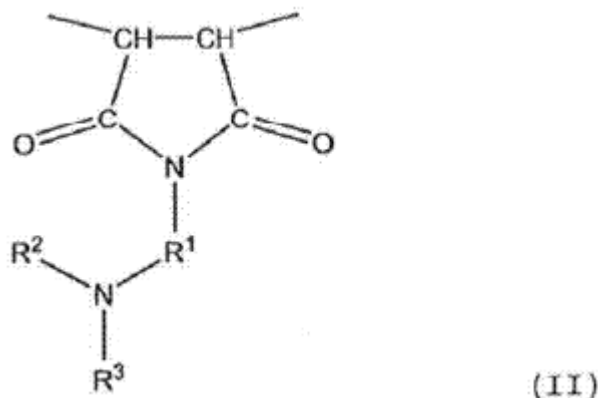
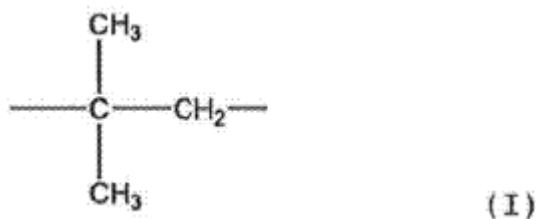
Efecto de la invención

20 Según la invención, es posible lograr alta solidez de color sin desprendimiento de color sobre otras superficies de fibras, puesto que el componente colorante en el colorante ácido es un polímero de alto peso molecular. Además, debido a la alta afinidad del colorante por la fibra, la calidad de tñido se puede mejorar y las fibras se pueden usar adecuadamente en diversos tejidos de punto y telas tejidas mixtas con fibras de poliamida y fibras de poliéster, que incluyen prendas de ropa interior, calcetines, medias pantalón y ropa deportiva. Asimismo, puesto que el  
25 componente colorante es resistente a la gelificación, las fibras elásticas de poliuretano de la invención se pueden suministrar de manera estable.

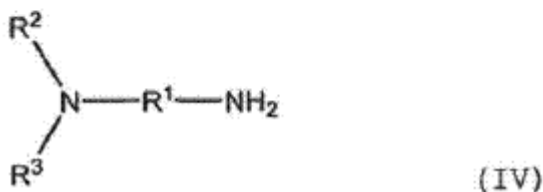
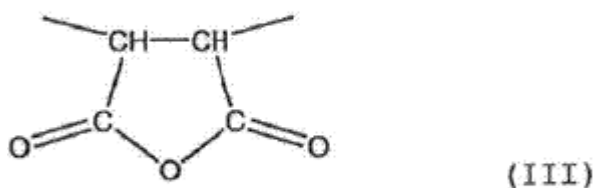
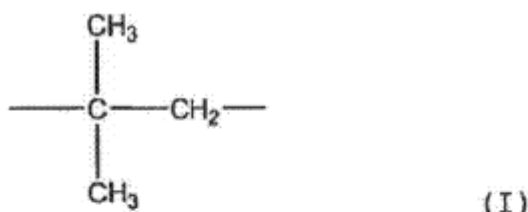
El mejor modo de realizar la invención

30 A continuación, se explicará con detalle la invención. Las fibras elásticas de poliuretano de la invención, se caracterizan por comprender un polímero que contiene una estructura de maleimida.

35 Los polímeros con una estructura de maleimida para usar en la invención, incluyen polímeros que comprenden una unidad de isobutileno representada por la siguiente fórmula (I) y una unidad de maleimida representada por la siguiente fórmula (II) (en la que R<sup>1</sup> representa un grupo alquileo C<sub>2-6</sub> de cadena lineal o ramificada, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> de cadena lineal o ramificada) y tiene preferiblemente una unidad de isobutileno y una unidad de maleimida en repetición alternada.



El polímero con una estructura de maleimida según la invención, se puede obtener fácilmente por una reacción de condensación deshidratante de un polímero, que comprende una unidad de isobutileno representada por la siguiente fórmula (I) y una unidad de anhídrido maléico representada por la siguiente fórmula (III), con una diamina representada por la siguiente fórmula (IV). Los polímeros que comprenden isobutileno y anhídrido maléico se pueden producir con diferentes proporciones de monómeros, mediante la selección del método de polimerización y relación de monómero, aunque desde el punto de vista de facilitar la producción y reducir los costes, se prefiere un polímero con una relación monomérica de 1 y copolimerizado de manera alternada, un ejemplo del cual es ISOBAN 04 (producto de Kuraray Co., Ltd.).



La diamina usada para la formación de maleimida puede ser una cualquiera de manera que la estructura de maleimida formada satisfaga la fórmula (II) mencionada antes, y sus ejemplos preferidos incluyen 2-dimetilaminoetilamina, 2-dietilaminoetilamina, 2-di-n-propilaminoetilamina, 2-diisopropilaminoetilamina, 2-di-n-butilaminoetilamina, 2-diisobutilaminoetilamina, 2-di-ter-butilaminoetilamina, 2-di-n-pentilaminoetilamina, 2-di-n-hexilaminoetilamina, 3-dimetilaminopropilamina, 3-dietilaminopropilamina, 3-di-n-propilaminopropilamina, 3-diisopropilaminopropilamina, 3-di-n-butilaminopropilamina, 3-diisobutilaminopropilamina, 3-di-ter-butilaminopropilamina, 3-di-n-pentilaminopropilamina, 3-di-n-hexilaminopropilamina, 4-dimetilaminobutilamina, 4-dietilaminobutilamina, 4-di-n-propilaminobutilamina, 4-diisopropilaminobutilamina, 4-di-n-butilaminobutilamina, 4-diisobutilaminobutilamina, 4-di-ter-butilaminobutilamina, 4-di-n-pentilaminobutilamina, 4-di-n-hexilaminobutilamina, 2-dimetilamino-2-metilpropilamina, 2-dietilamino-2-metilpropilamina, 2-di-n-propilamino-2-metilpropilamina, 2-diisopropilamino-2-metilpropilamina, 2-di-n-butilamino-2-metilpropilamina, 2-diisobutilamino-2-metilpropilamina, 2-di-ter-butilamino-2-metilpropilamina, 2-di-n-pentilamino-2-metilpropilamina, 2-di-n-hexilamino-2-metilpropilamina, 2-dimetilamino-1,1-dimetiletilamina, 2-dietilamino-1,1-dimetiletilamina, 2-di-n-propilamino-1,1-dimetiletilamina, 2-diisopropilamino-1,1-dimetiletilamina, 2-di-n-butilamino-1,1-dimetiletilamina, 2-diisobutilamino-1,1-dimetiletilamina, 2-di-ter-butilamino-1,1-dimetiletilamina, 2-di-n-pentilamino-1,1-dimetiletilamina, 2-di-n-hexilamino-1,1-dimetiletilamina, 5-dimetilaminopentilamina, 5-dietilaminopentilamina, 5-di-n-propilaminopentilamina, 5-diisopropilaminopentilamina, 5-di-n-butilaminopentilamina, 5-diisobutilaminopentilamina, 5-di-ter-butilaminopentilamina, 5-di-n-pentilaminopentilamina, 5-di-n-hexilaminopentilamina, 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropilamina, 3-dietilamino-2,2-dimetilpropilamina, 3-di-n-propilamino-2,2-dimetilpropilamina, 3-diisopropilamino-2,2-dimetilpropilamina, 3-di-n-butilamino-2,2-dimetilpropilamina, 3-diisobutilamino-2,2-dimetilpropilamina, 3-di-ter-butilamino-2,2-dimetilpropilamina, 3-di-n-pentilamino-2,2-dimetilpropilamina, 3-di-n-hexilamino-2,2-dimetilpropilamina, 6-dimetilaminohexilamina, 6-dietilaminohexilamina, 6-di-n-propilaminohexilamina, 6-diisobutilaminohexilamina, 6-di-n-butilaminohexilamina, 6-diisobutilaminohexilamina, 6-di-ter-butilaminohexilamina, 6-di-n-pentilaminohexilamina, 6-di-n-hexilaminohexilamina, y mezclas de los mismos, con 2-dietilaminoetilamina, 3-dibutilaminopropilamina y 3-dietilaminopropilamina siendo especialmente preferido.

El peso molecular medio ponderal  $M_w$  del polímero con una estructura de maleimida en las fibras elásticas de poliuretano de la invención es preferiblemente 80.000-150.000, y  $M_w/M_n$  ( $M_n$  = peso molecular medio numérico) no es preferiblemente superior a 3,5. Más preferiblemente,  $M_w$  es 90.000-120.000 y  $M_w/M_n$  no es superior a 3. Si el peso molecular es muy bajo, el desprendimiento del polímero de la superficie tiende a causar pérdidas de polímero, mientras que si el peso molecular es muy alto el polímero no se dispersa fácilmente de manera regular en la disolución de hilatura. Si la distribución del peso molecular es muy alta, también, se puede producir el mismo fenómeno por parte de algunos de los componentes de bajo peso molecular o componentes de alto peso molecular.

Aunque el peso molecular indicado en la presente invención se describirá con más detalle a continuación, es el peso molecular en términos de PMMA y se puede determinar por GPC (cromatografía de permeación en gel).

El polímero que contiene una estructura de maleimida según la invención, tiene un contenido de amina reactiva no superior a  $5,0 \times 10^{-2}$  miliequivalentes por gramo de polímero. Preferiblemente, no es superior a  $4,5 \times 10^{-2}$  miliequivalentes, más preferiblemente no superior a  $4,0 \times 10^{-2}$  miliequivalentes y lo más preferible no superior a preferiblemente  $3,0 \times 10^{-2}$  miliequivalentes. Incluir dichos polímeros puede mejorar la solidez de color de las fibras elásticas de poliuretano teñidas con colorantes ácidos, y especialmente las propiedades de manchado en tejidos de nailon blancos.

La amina reactiva se compone principalmente de aminas primarias del compuesto de partida. El contenido de amina reactiva, es el contenido de grupos amina sin reaccionar distintos a los del armazón del polímero en el polímero con una estructura de maleimida, y se puede medir en un ensayo de valoración ácido-base, como se explica a continuación. Un contenido de amina reactiva por gramo de polímero de  $3,0 \times 10^{-2}$  miliequivalentes es el límite de detección para operación experimental.

Un polímero que tiene una estructura de maleimida y un contenido de amina reactiva no superior a  $5,0 \times 10^{-2}$  miliequivalentes por gramo de polímero según la invención, se puede obtener adecuadamente mediante un método de reducción de miliequivalentes de diaminas, en comparación con los del polímero compuesto de isobutileno y anhídrido maléico en los compuestos de partida, o mediante destilación para eliminar los componentes volátiles residuales por calentamiento a presión reducida tras terminar la reacción.

La viscosidad por cizalla del polímero con una estructura de maleimida en las fibras elásticas de poliuretano de la invención, está preferiblemente en el intervalo de 6 a 30 Pa.s, más preferiblemente en el intervalo de 8 a 30 Pa.s, aún más preferiblemente en el intervalo de 8 a 20 Pa.s, y lo más preferible en el intervalo de 9 a 20 Pa.s, en una disolución de dimetilacetamida al 50%, desde el punto de vista de estabilidad de hilatura. Una viscosidad por cizalla en este intervalo evita la gelificación. También, la viscosidad por cizalla es preferiblemente de 6 a 40 Pa.s, cuando la disolución polimérica se deja reposar a 55°C durante 20 días. Si el polímero tiene un contenido de amina reactiva no superior a  $5,0 \times 10^{-2}$  miliequivalentes, la disolución polimérica tendrá una excelente estabilidad. La viscosidad por cizalla indicada en la presente invención se describirá con más detalle a continuación, y se puede medir usando un viscosímetro Brookfield.

Mediante la adición de polímero con una estructura de maleimida a un polímero basado en poliuretano, en una cantidad de 0,2-10% en peso, es posible aumentar la afinidad del colorante y solidez de color de las fibras elásticas de poliuretano. El contenido es más preferiblemente de 0,5-10% en peso. A menos de 0,2% en peso la afinidad del colorante mostrada no será suficiente, y a más de 10% en peso el excesivo teñido profundo da como resultado desigualdad y mala solidez del color.

Las fibras elásticas de poliuretano de la invención tienen una propiedad de teñido profundo similar a la de las fibras de poliamida. Específicamente, se caracterizan por tener un valor Blue L de 20-50 tras lavado según el método JISLO844 A2, cuando un tejido de punto tubular de lazada simple formado por fibras elásticas de poliuretano es teñido con un específico colorante ácido azul. El valor es más preferiblemente de 20-35. Como se explicará con más detalle a continuación, el valor Blue L es la claridad de un tejido de punto tubular teñido en azul y se puede medir con un espectrofotómetro. Un valor Blue L más alto indica un color más claro, mientras que un valor más bajo indica un color más oscuro. En la mayoría de los casos, el valor Blue L para fibras de poliamida es de 28-32. Un valor Blue L superior a 50, da como resultado un color más claro de las fibras elásticas de poliuretano y por tanto, tiende a causar desigualdades de color en tejidos de punto mixtos con fibras de poliamida y similares. En cambio, un valor inferior a 20 da como resultado una excesiva coloración oscura, causando predominancia del color de las fibras elásticas de poliuretano en la superficie del tejido y afecta el equilibrio de color del tejido en su totalidad.

Puesto que las fibras elásticas de poliuretano de la invención, contienen un polímero con una específica estructura de maleimida como se mencionó antes, se mantiene una afinidad del colorante suficientemente profunda por la fibra incluso hasta después del lavado, mientras que la solidez del color al lavado es excelente y el grado de manchado en tejidos de nailon blancos es de nivel 3,5 o superior, basado en la solidez del color al lavado (JIS LO844 A2). Un insuficiente grado de manchado puede producir desprendimiento de color y consecuentemente manchado de otros tejidos. Como se explica a continuación en la presente invención, el grado de manchado se evalúa mediante la observación del grado de manchado de las fibras teñibles con ácido.

Mediante la adición de polímero con una estructura de maleimida, las fibras elásticas de poliuretano de la invención contienen sitios de teñido para colorantes ácidos. El número de sitios de teñido es preferiblemente de al menos  $7,0 \times 10^{-3}$  miliequivalentes, y no superior a  $3,5 \times 10^{-1}$  miliequivalentes por gramo de fibras elásticas de poliuretano. Un "sitio de teñido" significa un sitio amina con una basicidad valorable con un ácido, tal como ácido clorhídrico.

El polímero basado en poliuretano usado para la invención se puede producir por medio de una técnica conocida que implica, por ejemplo, hacer reaccionar un polímero de glicol que tiene un peso molecular medio numérico de 600 a 5.000 con un diisocianato orgánico para sintetizar un polímero intermedio de uretano para formar segmentos

blandos, y luego polimerizar segmentos duros con un extensor de cadena y sellar los extremos con un terminador de cadena. El uso de un diol de bajo peso molecular como extensor de cadena, producirá un polímero de poliuretano compuesto de enlaces uretano como el segmento duro, mientras que el uso de amina bifuncional producirá un polímero de urea-poliuretano compuesto de enlaces de urea como el segmento duro. Como ejemplos de polímeros de glicoles se pueden mencionar homopolíeter dioles, tales como polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, polioxitetrametilenglicol y polioxipentametilenglicol, copolímeros poliéter dioles compuestos de oxialquilenos con 2-6 átomos de carbono, poliéster dioles obtenidos de uno o más ácidos dibásicos, tales como ácido adípico, ácido sebásico, ácido maléico, ácido itacónico, ácido azelaico y ácido malónico, y uno o más glicoles, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, hexametilenglicol, dietilenglicol, 1,10-decanodiol, 1,3-dimetilolciclohexano y 1,4-dimetilolciclohexano, poliésteramida dioles, poliéster-éter-dioles, polilactona dioles, tales como poli- $\epsilon$ -caprolactona-diol y polivalerolactona-diol, policarbonato-diol, poliacrilo-diol, politioéter-diol, y politioéster-diol, o copolímeros o mezclas de estos dioles.

Como ejemplos de diisocianatos orgánicos se pueden mencionar metilen-bis(4-fenil-isocianato), metilen-bis(3-metil-4-fenil-isocianato), 2,4-tolilen-diisocianato, m- y p-xililen-diisocianato,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-xililen-diisocianato, m- y p-fenilen-diisocianato, 4,4'-dimetil-1,3-xililen-diisocianato, 1-alquilfenilen-2,4 y 2,6-diisocianato, 3-( $\alpha$ -isocianatoetil)fenil-isocianato, 2,6-dietilfenilen-1,4-diisocianato, difenil-dimetilmetano-4,4-diisocianato, difeniléter-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, 1,6-hexametilen-diisocianato, metilen-bis(4-ciclohexil-isocianato), 1,3- y 1,4-ciclohexilen-diisocianato, trimetilen-diisocianato, tetrametilen-diisocianato, pentametilen-diisocianato, hexametilen-diisocianato, isoforona-diisocianato, y mezclas de los mismos.

Como ejemplos de extensores de cadena con átomos de hidrógeno activos polifuncionales se pueden usar hidracina, polihidracina, compuestos aromáticos o alicíclicos alifáticos de cadena lineal o ramificada de  $C_2$ - $C_{10}$  que contienen grupos amino con hidrógenos activos, tales como etilendiamina y 1,2-propilendiamina, las diaminas con grupos urea mencionadas en la patente japonesa no examinada publicada nº 5-155841, hidroxilamina, agua, y glicoles de bajo peso molecular, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, hexametilenglicol, dietilenglicol, 1,10-decanodiol, 1,3-dimetilolciclohexano y 1,4-dimetilolciclohexano. Etilendiamina y 1,2-propilendiamina son preferidas.

Como ejemplos de finalizadores de cadena con átomos de hidrógeno activos monofuncionales se pueden usar dialquilaminas, tales como dietilamina y alcoholes alquílicos, tales como etanol. Estos extensores de cadena y finalizadores de cadena se pueden usar solos, o en combinaciones de dos o más.

Además del polímero con estructura de maleimida según la invención, el polímero basado en poliuretano puede contener también otros compuestos añadidos, usados comúnmente en fibras elásticas de poliuretano, tales como absorbedores de rayos ultravioleta, antioxidantes, estabilizadores frente a la luz, agentes anti-cloro, estabilizadores impermeable a gases, agentes colorantes, agentes de deslustrado y cargas.

Al polímero basado en poliuretano obtenido de la manera descrita antes, se puede dar forma de fibras mediante procedimientos públicamente conocidos, tales como hilado en seco, hilado en húmedo e hilado en fundido, para producir fibras elásticas de poliuretano.

Las fibras elásticas de poliuretano obtenidas también se pueden usar con aceites que incluyen polidimetilsiloxanos, poliéster-silicio modificado, poliéter-silicio modificado, amino-silicio modificado, aceites minerales, partículas finas basadas en minerales, tales como sílice, alúmina coloidal o talco, polvos de sales metálicas de ácidos grasos superiores, tales como estearato de magnesio o estearato de calcio, ácidos carboxílicos alifáticos superiores, alcoholes alifáticos superiores, y ceras sólidas a temperatura normal, tales como parafinas y polietileno, bien sea solos o en cualquier combinación deseada como sea necesario.

Las fibras elásticas de poliuretano de la invención, tiene colorabilidad y solidez de color al lavado satisfactorios, y mínimas áreas de desigualdades de color, cuando se tiñen con colorantes ácidos en tejidos mixtos con fibras teñibles con colorantes ácidos. Como ejemplos de fibras teñibles con colorantes ácidos se pueden mencionar fibras de poliamida públicamente conocidas, que incluyen de manera especial fibras de nailon 6 y fibras de nailon 66.

Las fibras elásticas de poliuretano de la invención, incluso en tejidos mixtos con fibras no teñibles con colorantes ácidos, tienen las mismas propiedades de colorabilidad que la de las fibras no teñibles con colorantes ácidos en métodos en los que, por ejemplo, las fibras no teñibles con colorantes ácidos primero se tiñen con un colorante disperso o similar, y a continuación, las fibras elásticas de poliuretano se tiñen con colorante ácido, y presentan por tanto mínimas áreas desiguales y satisfactoria solidez de color, de manera que se obtienen tejidos mixtos de superior calidad. Se pueden mencionar fibras de poliéster conocidas como fibras no teñibles con colorantes ácidos. También se pueden usar en mezclas con otros materiales, dependiendo del propósito de uso, y los tipos, formas y fineza de los otros materiales, se pueden seleccionar apropiadamente sin ninguna restricción en particular. Como ejemplos se pueden nombrar, fibras naturales tales como algodón, seda, lana y cáñamo, rayón cupro, rayón viscosa, rayón acetato y similares.

## Ejemplos

La presente invención se explicará ahora con más detalle por medio de los siguientes ejemplos, entendiéndose que estos ejemplos de ningún modo limitan la invención. Los valores medidos en los ejemplos, se determinaron mediante los siguientes métodos de medición:

(1) evaluación de valor Blue L y grado de manchado posterior al lavado:

se usó una máquina tejedora circular de lazada simple (modelo CR-C de Koike Kikai Seisakujo, de 8,89 cm, 380 hebras) para producir un tejido de punto desnudo formado por las fibras de ensayo. El tejido de punto desnudo formado por las fibras de ensayo se pesó obteniéndose 1,2 g. Se preparó un tejido de punto de fibra de poliamida usando 4 filamentos de MIRACOSMO (nailon 6) (56 dtex/17 filamentos) de Toray Co., Ltd. en paralelo y tejido para formar un tejido de punto desnudo con una máquina tejedora circular de lazada simple (moledo TN-7 de Koike Kikai Seisakujo, de 8,89 cm, 200 hebras) y se pesó obteniéndose 4,8 g. El tejido de punto formado por las fibras de ensayo y el tejido de punto de fibra de poliamida se descruzaron a 80°C durante 20 minutos y luego se sometió a tratamiento de tinción durante 60 minutos a 90°C en el mismo baño en condiciones con 1% sobre peso de fibra, de colorante ácido débil (Telon Blue A2R, producto de DyStar), 0,6% sobre peso de fibra, de un agente colorante igualador (SeraGal N-FS, producto de DyStar), 4,0% sobre peso de fibra, de sulfato de amonio, y una relación de baño de 1:50.

El tejido de punto desnudo formado por las fibras de ensayo teñidas, se lavaron según el método JIS L0844 A2. Se usó nailon conforme al método JIS L0844 A2 como un tejido blanco añadido. El valor Blue L de una muestra secada al aire, en forma de tejido de punto tubular, se midió usando un espectrofotómetro (SQ 2000, producto de Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.). Se prefiere un valor L bajo, porque indica un estado de teñido más profundo. La manchas en el tejido blanco añadido se evaluó según el método JIS L0805, usando una escala de 5 niveles para determinar el grado de manchado, que va de 5 = ligero manchado a 1 = fuerte manchado. Se prefiere un nivel alto, puesto que indica menos manchado.

(2) Medición de sitios teñido:

Tras pesar con precisión aproximadamente 400 mg de una disolución de dimetilacetamida al 50% del polímero con una estructura de maleimida, se disolvió en 10 mL de dimetilacetamida, y se usó azul de bromofenol como indicador para valorar la neutralización con una disolución ácido clorhídrico-metanol (0,16 mol/L), para medir el valor de amina por gramo de polímero. El número de sitios de teñido por gramo de fibras elásticas de poliuretano, se calculó a partir de la cantidad de polímero con una estructura de maleimida añadida al polímero hilado, y el valor de amina.

(3) Medición del peso molecular medio ponderal y distribución de pesos moleculares:

Se ajustó el polímero con una estructura de maleimida a 1,0 mg/mL, y se usó la disolución como reactivo para la medición por GPC. Se usó un diluyente que comprendía LiBr disuelto en dimetilacetamida a 10 mmol/L.

(Condiciones de medición)

Procesamiento de datos: GPC-8020 de Tosoh Corp.

Columnas: dos columnas TSKgel  $\alpha$ -M (7,8 mm x 30 cm).

Temperatura del horno: 60°C.

Diluyente: 1,0 mL/min de dimetilacetamida (10 mmol/L de LiBr).

Cantidad de reactivo: 200  $\mu$ L.

Detector: RI

Curva de calibración: PMMA.

(4) Medición de contenido de amina reactiva:

Tras pesar con precisión aproximadamente 400 mg de una disolución en dimetilacetamida al 50% del polímero con una estructura de maleimida, se disolvió en 10 mL de dimetilacetamida, y se añadió 10  $\mu$ L de fenil isocianato antes de agitar a temperatura ambiente durante 10 minutos. A continuación, se añadió 1 mL de metanol y se continuó la agitación a temperatura ambiente durante 10 minutos. La disolución se sometió a valoración de neutralización con una disolución hidrócloruro-metanol (0,16 mol/L), usando azul de bromofenol como indicador, para medir el valor de amina por gramo de polímero sin las aminas reactivas. Puesto que el valor de amina medido en (2) es el valor total de amina para las aminas reactivas y aminas no reactivas, el contenido de amina reactiva por gramo de polímero se puede calcular como la diferencia entre ese valor y el valor medido en este punto.

(5) Medición de la viscosidad por cizalla:

Esta se midió usando un viscosímetro Brookfield (RE105U de Tokio Sangyo Co., Ltd.).

(Condiciones de medición)

Temperatura: 30°C.

Volumen de muestra: 0,5 mL.



Rotor: 3° x R14.

Velocidad de rotación: 10 rpm.

(6) Medición de resistencia a la tracción en rotura y alargamiento de rotura:

5 Se usó un instrumento de ensayo de tracción (modelo UTM-III 100, nombre comercial de Orientech Co., Ltd.) para medir la resistencia a la tracción en rotura y alargamiento de rotura de una muestra de 5 cm de longitud del filamento de ensayo a una velocidad de 50 cm/min, bajo unas condiciones de 20°C, 65% de humedad.

10 (7) desigualdad de teñido:

15 Se usó una sola máquina tejedora circular Okuma (76,2 cm, calibre 24), para paralelar dos filamentos de ensayo a través de una sola abertura de 1,7 y tres filamentos de nailon 6 (MIRACOSMO producto de Toray Co., Ltd) (56 dtex/17 filamentos) se usaron con una abertura por filamento, para paralelar con un total de cuatro aberturas para preparar un tejido de punto mixto. Tras descruzado durante 20 minutos a 80°C, se tiñó el tejido.

20 El teñido del tejido se llevó a cabo tras pesar 6 g de tejido mixto. El tratamiento de teñido se llevó a cabo durante 60 minutos a 90°C, bajo condiciones con 1% sobre peso de fibras, de un colorante ácido débil (Telon Blue A2R, producto de DyStar), 0,6% sobre peso de fibra, de un agente colorante igualador (SeraGal N-FS, producto de DyStar), 4,0% sobre peso de fibra, de sulfato de amonio, y una relación de baño de 1:50.

25 Se estiró y examinó visualmente el producto (tejido) mixto teñido para determinar cualquier desigualdad de teñido, que se juzgó en una escala de niveles de 1 a 4. El nivel 4, se asignó por no haber absolutamente diferencia aparente en concertación de teñido entre las fibras elásticas de poliuretano y las fibras de poliamida, el nivel 3 se asignó por suficiente teñido de las fibras elásticas de poliuretano, pero con una ligera diferencia en concentración de teñido con respecto a las fibras de poliamida, el nivel 2 se asignó por teñido satisfactorio de las fibras elásticas de poliuretano, pero con una diferencia significativa en concertación de teñido con respecto a las fibras de poliamida, distinguiéndose claramente las fibras elásticas de poliuretano, y el nivel 1 se asignó por desigualdades de color que distinguieron claramente las fibras elásticas de poliuretano, que estaban esencialmente sin teñir.

30 Estabilidad de hilatura:

35 Se realizó hilatura en seco con una máquina hiladora de un solo extremo, a una velocidad de hilatura de 800 m/min y una temperatura de aire caliente de 325°C, para producir fibras de 44 dtex/4 filamentos. Se continuó la hilatura durante 1 hora y se realizó la evaluación según los siguientes criterios, (criterios de evolución)

40 A: Rotura de hilos  
B: 1-2 roturas de hilos.  
C: 3-5 roturas de hilos.  
D: 6 o más roturas de hilos (no-hilable)

### Ejemplo 1

45 Tras combinar 40 g de un copolímero alternante de isobutileno y anhídrido maléico con un peso molecular medio de aproximadamente 60.000 (ISOBAM 04 de Kuraray Co, Ltd.), 32,1 g de dietilaminopropilamina y 160 g de dimetilacetamida, se agitó la mezcla a 50°C durante 1 hora y a 100°C durante 1 hora bajo atmósfera de nitrógeno, y a continuación se calentó durante 4 horas con reflujo a 180°C mientras se eliminaba por destilación toda el agua generada. Los componentes volátiles residuales se eliminaron por destilación a presión reducida, y el polímero obtenido se disolvió en una disolución de dimetilacetamida al 50%. El polímero obtenido tenía un peso molecular medio en peso  $M_w$  de  $1,0 \times 10^5$ , una distribución de pesos moleculares  $M_w/M_n$  de 2,7, un valor de amina de 3,64 mmol/g y un contenido de amina reactiva no superior a  $3,0 \times 10^{-2}$  miliequivalentes. La viscosidad por cizalla de la disolución de dimetilacetamida al 50% fue 10,2 Pa.s. Tras dejar que la disolución reposara a 55°C durante 20 días, se midió la viscosidad por cizalla que fue de 14,5 Pa.s y no se observó virtualmente ninguna coloración.

55 Se agitó una mezcla de 1.500 g de politetrametilen-éter-glicol con un peso molecular medio en peso de 1.800 y 312 g de 4,4'-difenilmetano-diisocianato bajo una corriente de nitrógeno gaseoso a 60°C durante un periodo de 90 minutos por reacción, para obtener un prepolímero de poliuretano con grupos de isocianato en ambos extremos. A continuación, el prepolímero se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 2.700 g de dimetilacetamida para preparar una disolución de prepolímero de poliuretano.

60 Tras disolver 23,4 g de etilendiamina y 3,7 g de dietilamina en 1.570 g de dimetilacetamida seca, la disolución se añadió a la disolución de prepolímero mencionada antes a temperatura ambiente, para obtener una disolución polimérica de urea-poliuretano con una viscosidad de 220 Pa.s (30°C).

65

Con la disolución polimérica de urea-poliuretano se mezclaron 1,0% en peso de un producto de adición de isobutileno, como producto de poliadición de p-cresol y dicitopentadieno, 0,4% en peso de Sumilizer GA-80 (producto de Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 0,2% en peso de 2-(2H-benzotriazol-2-ilo)-4,6-bis(2-fenilpropan-2-ilo)fenol, 5,0% en peso de hidrotalcita y 1,0% en peso de los polímeros producidos previamente con estructura de maleimida (viscosidad por cizalla: 10,4 Pa.s), con respecto al contenido de poliuretano sólido, como disolución de hilatura.

La disolución de hilatura se hiló en seco a una velocidad de hilatura de 800 m/min y una temperatura de aire caliente de 325°C, para producir fibras de 44 dtex/4 filamentos. No se observó rotura de hilos y la estabilidad de hilatura fue satisfactoria. La resistencia por tracción a la rotura de las fibras se muestra en la Tabla 1. Una resistencia a la rotura de al menos 40 cN para fibras elásticas de 44 dtex es satisfactoria para uso práctico.

Se tiñó de azul un tejido de punto desnudo formado por las fibras elásticas de poliuretano obtenidas, y se evaluaron el valor Blue L y el grado de manchado tras lavado. Los resultados se muestran en la Tabla 1. También se preparó y tiñó un tejido de punto mixto que comprendía fibras elásticas de poliuretano y fibras de nailon 6, y se evaluó el grado de desigualdad de color. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 2

La hilatura se realizó en las mismas condiciones, usando la misma disolución de hilatura que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de adición del polímero con una estructura de maleimida fue 2,0% en peso. La estabilidad de hilatura fue satisfactoria. La resistencia por tracción a la rotura, el valor Blue L y el grado de manchado tras lavado y el grado de desigualdad de color, se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 3

La hilatura se realizó en las mismas condiciones, usando la misma disolución de hilatura que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de adición del polímero con una estructura de maleimida fue 4,0% en peso. La estabilidad de hilatura fue satisfactoria. La resistencia por tracción a la rotura, el valor Blue L y el grado de manchado tras lavado y el grado de desigualdad de color, se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo comparativo 1

La hilatura se realizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió polímero con estructura de maleimida. La resistencia por tracción a la rotura, el valor Blue L y el grado de manchado tras lavado y el grado de desigualdades, se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo comparativo 2

La hilatura se realizó en las mismas condiciones, usando la misma disolución de hilatura que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de adición del polímero con una estructura de maleimida fue 15% en peso. Se produjo cierta rotura de hilos, y la estabilidad de hilatura fue ligeramente inestable. El valor Blue L y el grado de manchado tras lavado y el grado de desigualdad de color se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo comparativo 3

Siguiendo el método descrito en el documento de patente 9, se combinaron 40 g de ISOBAM 04, 33,8 g de dietilaminopropilamina y 160 g de dimetilacetamida que se usaron en el Ejemplo 1, la mezcla se agitó a 50°C durante 1 hora y a 100°C durante 1 hora bajo atmósfera de nitrógeno y a continuación se calentó durante 4 horas con reflujo a 180°C mientras se eliminaba por destilación toda el agua generada, y después se preparó una disolución de dimetilacetamida al 50% de un polímero con estructura de maleimida sin eliminar por destilación los componentes volátiles residuales. El contenido de amina reactiva del polímero fue  $5,5 \times 10^{-2}$  miliequivalentes y la viscosidad por cizalla fue 14 Pa.s. El polímero se usó para hilatura en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 y se evaluaron el valor Blue L y el grado de manchado tras lavado y el grado de desigualdad de color. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. Cuando se dejó que la disolución reposara a 55°C durante 20 días, la viscosidad por cizalla fue 55 Pa.s y se observaron coloración y gelificación.

**Tabla 1**

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Estabilidad de hilatura	A	A	A	A	C	A
Número de sitios de teñido (mmol/g)	$3,3 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-1}$	0	$4,9 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-2}$
Resistencia a la rotura (cN)	54,8	53,9	52,5	52,4	47,4	54,1
Alargamiento de rotura (%)	624	616	614	623	572	626
Valor Blue L tras lavado	35	28	25	73	18	36
Grado de manchado (nivel)	4,5	4,5	4,0	5,0	2,0	3,0
Desigualdad de color (nivel)	3,5	4,0	3,5	1,0	2,0	3,5

Los resultados de la Tabla 1, muestran que las fibras elásticas de poliuretano obtenidas conforme la invención mostraron afinidad de colorante y solidez de color satisfactorias, sin desigualdades, y por lo tanto, tienen alto valor comercial.

5

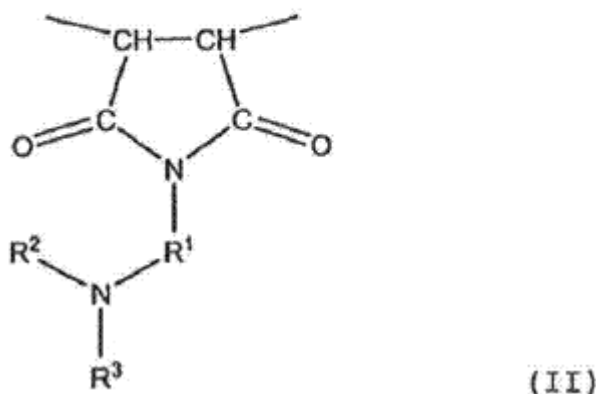
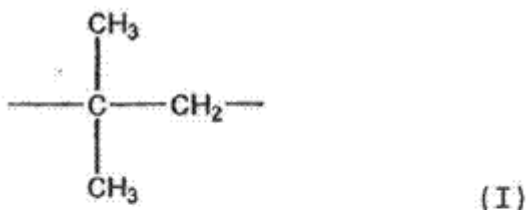
#### Aplicabilidad industrial

Las fibras elásticas de poliuretano de la invención tienen excelente estabilidad de hilatura, suficiente capacidad de teñido con colorantes ácidos y superior solidez de color tras lavado, y por tanto, se pueden obtener prendas de vestir hechas a partir de tejidos mixtos que contienen las fibras elásticas de poliuretano, sin defectos de color y con excelente calidad visual, y las fibras se pueden suministrar de manera estable.

10

## REIVINDICACIONES

1. Fibras elásticas de poliuretano que comprenden de 0,2 a 10% en peso de un polímero con estructura de maleimida, que comprende una unidad de isobutileno representada por la siguiente fórmula (I) y una unidad de maleimida representada por la siguiente fórmula (II) (en la que  $R^1$  representa un grupo alquileo  $C_{2-6}$  de cadena lineal o ramificada, y  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo  $C_{1-6}$  de cadena lineal o ramificada) con un valor Blue L de 20-50 tras lavado, según el método JIS L0844 A2 para teñir un tejido de punto tubular de lazada simple con un específico colorante ácido azul, y que tiene un grado de manchado de nivel 3,5 o superior en tejidos de nailon, en que el polímero que contiene estructura de maleimida tiene un contenido de amina reactiva no superior a  $5,0 \times 10^{-2}$  miliequivalentes por gramo de polímero.



en que el valor Blue L se evalúa según se describe en el párrafo dedicado a la evaluación de valor Blue L y grado de manchado posterior al lavado.

2. Fibras elásticas de poliuretano según la reivindicación 1, en las que la densidad de los sitios de teñido para el colorante ácido son al menos  $7,0 \times 10^{-3}$  miliequivalentes y no superior a  $3,5 \times 10^{-1}$  miliequivalentes por gramo de fibras.

3. Fibras elásticas de poliuretano según la reivindicación 1 ó 2, en las que el peso molecular medio ponderal  $M_w$  del polímero que contiene estructura de maleimida es 80.000-150.000, y  $M_w/M_n$  ( $M_n$  = peso molecular medio numérico) no es superior a 3,5.

4. Un tejido mixto que comprende fibras elásticas de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y otra fibra teñible con colorante ácido.

5. Un tejido mixto según la reivindicación 4, en el que la otra fibra teñible con colorante ácido es una fibra de poliamida.

6. Un tejido mixto que comprende fibras elásticas de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y otra fibra no teñible con colorante ácido.

7. Un tejido mixto según la reivindicación 6, en el que la otra fibra no teñible con colorante ácido es una fibra de poliéster.