

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 202**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/70** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09150763 .2**

96 Fecha de presentación: **30.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **2042623**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

54 Título: **Fibra monofilamento o cinta elástica de TPU hilado en estado fundido**

30 Prioridad:  
**30.06.2003 US 483826 P**  
**29.06.2004 US 879433**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.07.2012**

73 Titular/es:  
**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.**  
**9911 BRECKSVILLE ROAD**  
**CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:  
**Vedula, Ravi R.;**  
**Eckstein, Yona;**  
**Xia, Yinbing y**  
**Nerderman, Stanley J.**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 384 202 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 monofilamento o cinta elástica de TPU hilado en estado fundido.

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una fibra de poliuretano termoplástico (TPU) hilado en estado fundido que tiene un tamaño mayor de 100 denier y a una cinta elástica.

### Antecedentes de la invención

10 La cinta elástica confeccionada con poliuretano termoplástico (TPU) tiene muchos usos, incluyendo su utilización en aplicaciones para las prendas de vestir, tales como las cintas elásticas para la cintura, los tirantes de sujetadores y productos similares. Los antiguos métodos para confeccionar cinta elástica comprenden la extrusión de una lámina ancha de TPU y el devanado de la lámina en una bobina, sometiendo la bobina a una operación de cortado en la que la lámina ancha es cortada hasta la anchura deseada y la cinta fina es enrollada en bobinas individuales para posteriores usos finales. Este antiguo método comprende múltiples fases, las cuales añaden un coste adicional a la cinta elástica.

15 Otro antiguo método para la confección de cinta elástica es la extrusión del TPU en las dimensiones deseadas de la cinta. Este método presenta también limitaciones en cuanto a la velocidad a la que puede ser producida la cinta. La cinta elástica puede ser confeccionada también por medio de la disolución del TPU en disolvente, transformando la solución en cinta por medio de moldeado por disolvente. Este método presenta la desventaja de utilizar disolvente.

20 Es conocida la producción de fibras de TPU por medio del método de hilatura en seco o a través del método de hilatura en fundido. El método de hilatura en seco es el método más usual utilizado comercialmente hoy en día. El método de hilatura en seco precisa de disolvente y de una gran inversión inicial de capital. El método de hilatura en fundido es más respetuoso con el medio ambiente y precisa de una menor inversión de capital. Ambos procesos de hilatura, el de hilatura en seco y el de hilatura en fundido, son utilizados a la hora de confeccionar una fibra de TPU de denier fino, usualmente con un tamaño de 10 a 70 denieres. El tamaño de la fibra es expresado en denieres, que es el peso en gramos de 9.000 metros en longitud de la fibra. De esta forma, una fibra de 20 denieres sería una fibra donde 9.000 metros de longitud de fibras pesarían 20 gramos.

30 En la hilatura habitual en seco o en fundido de fibras, después de que la fibra abandona el pezón hilador, ésta viaja a través de una serie de rodillos que forman un festón vertical, con el fin de que las fibras puedan ser enfriadas al aire antes de ser devanadas en bobinas. Este método funciona bien para un tamaño de fibra pequeño. Cuando son producidas en este tipo de equipo fibras con denier mayor, tal como fibras con denieres de 100 a 10.000, las fibras calientes se combarán o deformarán cuando pasen a través del enfriador por aire del festón vertical. El peso de las fibras es demasiado grande para que éstas sean colocadas en una posición vertical sin que se deformen, y las fibras de tamaño mayor son más lentas de enfriar, incrementando de esta manera el problema.

35 Si se desea una fibra con un denier mayor, actualmente es confeccionada devanando juntos distintos filamentos de fibra con denier más fino para conseguir un tamaño mayor, por ejemplo, como es realizado con cordeles y cuerdas. El hilo multifilamento puede crear problemas a la hora de coser prendas de vestir que contienen fibras con denier grande.

Sería deseable tener una cinta elástica y fibras monofilamento de denier grande.

### Sumario de la invención

40 La presente invención se refiere a una fibra monofilamento de poliuretano termoplástico hilado en estado fundido que tiene un tamaño mayor de 100 denier, o una cinta elástica, en el que dicha fibra o dicha cinta comprende el producto de reacción de:

(a) al menos un intermediario terminado en hidroxilo;

(b) al menos un extendedor de cadena, en el que dicho extendedor es una mezcla de bencenglicol e hidroxiletal resorcinol;

45 (c) al menos un poliisocianato; y

(d) al menos un agente reticulante.

Se desprenden de las reivindicaciones anexadas las realizaciones preferidas de la invención.

### Descripción detallada de la invención

50 El tipo de polímero de TPU utilizado en esta invención puede ser cualquier polímero de TPU convencional conocido en este campo y en la literatura relacionada existente, siempre que el polímero de TPU posea un peso molecular

adecuado. Por lo general, el polímero de TPU es preparado haciendo reaccionar un poliisocianato con un intermediario, como un poliéster terminado en grupo hidroxilo, un poliéter terminado en grupo hidroxilo, un policarbonato terminado en grupo hidroxilo o mezclas de los mismos, con uno o más extendedores de cadena, todos ellos de sobra conocidos para aquellos expertos en la materia.

- 5 El intermediario de poliéster terminado en grupo hidroxilo es, por lo general, un poliéster lineal poseyendo un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de 500 a 10.000, deseablemente de 700 a 5.000 y, preferiblemente, de 700 a 4.000, y un número ácido inferior a 1,3 y, preferiblemente, inferior a 0,8. El peso molecular es determinado por medio del análisis de los grupos funcionales terminales y está relacionado con el peso molecular medio en número. Los polímeros son producidos por medio de (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos, o (2) por medio de reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Son preferidos ratios molares generalmente en exceso de más de uno mol de glicol en relación con el ácido, con el fin de obtener cadenas lineales presentando una preponderancia de grupos terminales hidroxilo. Los intermediarios poliésteres adecuados incluyen también distintas lactonas, tales como la policaprolactona, preparada usualmente con  $\epsilon$ -caprolactona y un iniciador bifuncional, como el dietilenglicol.
- 10 Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden ser utilizados individualmente o en mezclas, tienen, por lo general, un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: el succínico, el glutárico, el adípico, el pimélico, el subérico, el azelaico, el sebácico, el dodecanodioico, el isoftálico, el tereftálico, el dicarboxílico ciclohexano y similares. Pueden ser utilizados también anhídridos de los anteriores ácidos dicarboxílicos, tales como el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrahidroftálico o similares. El ácido preferido es el ácido adípico. Los glicoles que son hechos reaccionar para formar un intermediario poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos, y poseen un total de átomos de carbono de 2 a 12, e incluyen el etilenglicol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,3-butanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, el decametilenglicol, el dodecametilenglicol y similares, siendo el glicol preferido el 1,4-butanodiol.
- 25

- Los intermediarios poliéter terminados en grupo hidroxilo son poliéter polioles derivados de un diol o poliol poseyendo un número total de átomos de carbono de 2 a 15, preferiblemente un alquil diol o glicol que es hecho reaccionar con un éter comprendiendo un óxido de alquileo poseyendo de 2 a 6 átomos de carbono, usualmente el óxido de etileno o el óxido de propileno, o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el poliéter hidroxilo funcional puede ser producido haciendo primeramente reaccionar el propilenglicol con óxido de propileno, seguido de la posterior reacción con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios resultantes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, por ello, son los preferidos. Los poliéter polioles comercialmente útiles incluyen el poli(etilenglicol), comprendiendo óxido de etileno hecho reaccionar con etilenglicol; el poli(propilenglicol), comprendiendo óxido de propileno hecho reaccionar con propilenglicol; y el poli(tetrametil glicol), comprendiendo agua hecha reaccionar con tetrahydrofurano (PTMEG). El politetrametileno éter glicol (PTMEG) es el intermediario poliéter preferido. Los poliéter polioles incluyen adicionalmente aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, el aducto de etilenodiamina, comprendiendo el producto de reacción de la etilenodiamina y el óxido de propileno; el aducto de dietilenoetriamina, comprendiendo el producto de reacción de la dietilenoetriamina con el óxido de propileno; y poliéter polioles de tipo poliamídico similares. Pueden ser también utilizados en la presente invención los copoliéteres. Los copoliéteres usuales incluyen el producto de reacción del THF y del óxido de etileno, o del THF y del óxido de propileno. Éstos se encuentran disponibles en BASF como *Poly THF B*, un copolímero en bloque, y *poly THF R*, un copolímero aleatorio. Los distintos intermediarios poliéter poseen, por lo general, un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) conforme es determinado por medio de ensayo de los grupos funcionales terminales, el cual es un peso molecular medio superior a 700, por ejemplo de 700 a 10.000, deseablemente de 1.000 a 5.000 y, preferiblemente, de 1.000 a 2.500. Un intermediario poliéter especialmente deseable es una mezcla de dos o más poliéteres con diferente peso molecular, como por ejemplo una mezcla de PTMEGs de 2.000  $M_n$  y 1.000  $M_n$ .
- 30
- 35
- 40
- 45

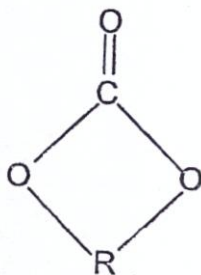
- La realización más preferida de esta invención utiliza una mezcla de dos o más intermediarios poliéter, presentando uno de los poliéteres un peso molecular superior al otro. El poliéter con un peso molecular inferior tendrá un peso molecular  $M_n$  de 700 a 1.500 daltons, mientras que el poliéter con peso molecular superior poseerá un  $M_n$  de 1.500 a 4.000 daltons, preferiblemente de 1.800 a 2.500 daltons. La mezcla debe tener una media ponderada de peso molecular superior a 1.200 daltons, preferiblemente superior a los 1.500 daltons. Por ejemplo, una muestra de 1.000 gramos de una mezcla con un 70% en peso de un poliéter con un  $M_n$  de 2.000 y un 30% en peso de un poliéter con un  $M_n$  de 1.000 presentará una media ponderada de un  $M_n$  de 1.538 daltons de los dos componentes en la mezcla de 1.000 gramos. El componente poliéter con un  $M_n$  de 2.000 tendría 0,35 moles ( $1.000 \times 0,7/2.000$ ). El componente poliéter con  $M_n$  de 1.000 tendría 0,3 moles ( $1.000 \times 0,3/1.000$ ). Los moles totales serían 0,65 ( $0,35 + 0,3$ ) moles en la muestra de 1.000 gramos, presentando una media ponderada de  $M_n$  de ( $1.000/0,65$ ) o 1.538  $M_n$ .
- 50
- 55

- La proporción en peso en la mezcla del primer intermediario poliéter terminado en grupo hidroxilo en relación con el segundo intermediario terminado en grupo hidroxilo es de 60:40 a 90:10 y, preferiblemente, de 70:30 a 90:10. La cantidad del primer intermediario poliéter es superior a la cantidad del segundo intermediario.
- 60

La resina de poliuretano con base de policarbonato es preparada por medio de la reacción de un diisocianato con una mezcla de un policarbonato terminado en grupo hidroxilo y un extendedor de cadena. El policarbonato terminado en grupo hidroxilo puede ser preparado haciendo reaccionar un glicol con un carbonato.

5 El documento U.S.-A-4.131.731 revela policarbonatos terminados en grupo hidroxilo y su preparación. Tales policarbonatos son lineales y poseen grupos terminales hidroxilo con la exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados son seleccionados de entre dioles cicloalifáticos y alifáticos conteniendo de 4 a 40 y, preferiblemente, de 4 a 12 átomos de carbono, y de entre polioxialquilenglicoles conteniendo de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula, conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados para su utilización en la presente invención incluyen los dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono, tales como el butanodiol-1,4, el pentanodiol-1,4, el neopentil glicol, el hexanodiol-1,6, el 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, el decanodiol-1,10, el dilinoleilglicol hidrogenado, el dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como el ciclohexanodiol-1,3, el dimetilolciclohexano-1,4, el ciclohexanodiol-1,4, el dimetilolciclohexano-1,3, el 1,4-endometileno-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano, y los polialquilenglicoles. Los dioles utilizados en la reacción pueden ser un único diol o una mezcla de dioles, dependiendo de las propiedades deseadas en el producto final.

Los intermediarios de policarbonato, con grupos terminales hidroxilo, son por lo general aquéllos conocidos en este campo y en la literatura existente. Los carbonatos adecuados son seleccionados de entre alquilenos carbonatos compuestos por un anillo de 5 a 7 miembros, presentando la siguiente fórmula general:



20 donde R es un radical divalente saturado, conteniendo de 2 a 6 átomos de carbono lineales. Los carbonatos adecuados para su uso aquí incluyen el etileno carbonato, el trimetileno carbonato, el tetrametileno carbonato, el 1,2-propileno carbonato, el 1,2-butileno carbonato, el 2,3-butileno carbonato, el 1,2-etileno carbonato, el 1,3-pentileno carbonato, el 1,4-pentileno carbonato, el 2,3-pentileno carbonato y el 2,4-pentileno carbonato.

25 Son también adecuados aquí los dialquilcarbonatos, los carbonatos cicloalifáticos y los diarilcarbonatos. Los dialquilcarbonatos pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y ejemplos específicos de los mismos son el dietilcarbonato y el dipropilcarbonato. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente los carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y puede haber de una a dos de tales estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otro lado, si uno de los grupos es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Ejemplos preferidos de diarilcarbonatos, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son el difenilcarbonato, el ditolilcarbonato y el dinaftilcarbonato.

35 La reacción es llevada a cabo haciendo reaccionar un glicol con un carbonato, preferiblemente un alquileno carbonato, en el rango molar de 10:1 a 1:10, pero preferiblemente de 3:1 a 1:3, a una temperatura de 100°C a 300°C, y con una presión en el rango de 13,3 Pa a 40 kPa (de 0,1 a 300 mm de mercurio) en presencia o ausencia de un catalizador para el intercambio de éster, al tiempo que se eliminan los glicoles con un bajo punto de ebullición por medio de destilación.

Más específicamente, los policarbonatos terminados en grupo hidroxilo son preparados en dos fases. En la primera fase, un glicol es hecho reaccionar con un alquileno carbonato para formar un policarbonato terminado en grupo hidroxilo con bajo peso molecular. El glicol con punto de ebullición bajo es eliminado por medio de destilación a una temperatura de 100°C a 300°C, preferiblemente de 150°C a 250°C, bajo condiciones de presión reducida de 1,33 kPa a 4 kPa (de 10 a 30 mm de Hg), preferiblemente de 6,67 a 26,7 kPa (de 50 a 200 mm de Hg). Es utilizada una columna de fraccionamiento para separar el subproducto glicol de la mezcla de reacción. El subproducto glicol es retirado de la parte superior de la columna, y el alquileno carbonato sin reaccionar y el reactivo glicol son devueltos al recipiente de reacción como reflujo. Puede ser utilizada una corriente de gas inerte o un disolvente inerte para facilitar la eliminación del subproducto glicol cuando se forma. Cuando la cantidad de subproducto glicol obtenida indica que el grado de polimerización del policarbonato terminado en grupo hidroxilo se encuentra en el rango de 2 a 10, la presión es reducida gradualmente a de 13,3 Pa a 1,3 kPa (de 0,1 a 10 mm de Hg) y son retirados el glicol sin reaccionar y el alquileno carbonato. Esto marca el comienzo de la segunda fase de la reacción, durante la cual el

5 policarbonato terminado en grupo hidroxilo con bajo peso molecular es condensado por medio de destilación del glicol cuando éste se forma a una temperatura de 100°C a 300°C, preferiblemente de 150°C a 250°C, y a una presión de 13,3 Pa a 1,3 kPa (de 0,1 a 10 mm de Hg) hasta que es obtenido el peso molecular deseado del policarbonato terminado en grupo hidroxilo. El peso molecular (Mn) de los policarbonatos terminados en grupo hidroxilo puede variar de 500 a 10.000, pero en una realización preferida, dicho peso se encontrará en el rango de 500 a 2.500.

El segundo ingrediente necesario para preparar el polímero de TPU de esta invención es un poliisocianato.

10 Por lo general, los poliisocianatos presentan la fórmula  $R(NCO)_n$ , donde el valor de n es, generalmente, de 2 a 4, siendo lo más preferido que sea 2, en la medida en que la composición es un termoplástico. De esta forma, los poliisocianatos que presentan una funcionalidad de 3 o 4 son utilizados en cantidades en peso muy pequeñas, por ejemplo, inferiores al 5% y, deseablemente, inferiores al 2%, basándose en el peso total de todos los poliisocianatos, en la medida en que éstos causan reticulación. R puede ser aromático, cicloalifático y alifático, o combinaciones de los mismos, poseyendo, por lo general, un total de 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados incluyen el difenil metano-4,4'-diisocianato (MDI), el H<sub>12</sub>MDI, el m-xilileno diisocianato (XDI), el m-tetrametil xilileno diisocianato (TMXDI), el fenileno-1,4-diisocianato (PPDI), el 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) y el difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato (TODI). Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen el isoforona diisocianato (IPDI), el 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI), el hexametileno diisocianato (HDI), el 1,6-diisocianato-2,2,4,4-tetrametil hexano (TMDI), el 1,10-decano diisocianato y el trans-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI). Un diisocianato muy preferido es el MDI conteniendo menos del 3% en peso del isómero orto-para(2,4).

20 El tercer ingrediente necesario para preparar el polímero de TPU de esta invención es el extendedor de cadena.

El bencenglicol se utiliza en combinación con hidroxil etil resorcinol (HER) como el extendedor de cadena aromático preferido y, específicamente, incluye la hidroquinona, es decir, el bis(beta-hidroxiethyl)éter, también conocido como 1,4-di(2-hidroxiethoxy)benzeno. Para fibras y cinta elástica con alta resistencia térmica, se utiliza el bencenglicol (HQEE) en combinación con hidroxil etil resorcinol (HER) para obtener excelentes resultados.

25 Para aplicaciones a altas temperaturas, el hidroxil etil resorcinol (HER) es muy efectivo como co-extendedor de cadena. Cuando es utilizado un co-extendedor de cadena, el nivel utilizado de porcentaje molar es de 2 a 50, preferiblemente de 10 a 30, de los moles totales del extendedor de cadena y del co-extendedor de cadena.

Los tres ingredientes necesarios anteriormente indicados (intermediario terminado en grupo hidroxilo, poliisocianato y extendedor de cadena) son hechos reaccionar preferiblemente en presencia de un catalizador.

30 Por lo general, puede ser utilizado cualquier catalizador convencional para hacer reaccionar el diisocianato con el intermediario poliéter o el extendedor de cadena, y el mismo es de sobra conocido en este campo y en la literatura existente. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen los diversos alquil éteres o alquil tiol éteres de bismuto o estaño, en donde la parte alquilo posee de 1 a 20 átomos de carbono, incluyendo los ejemplos específicos el octoato de bismuto, el laurato de bismuto y similares. Los catalizadores preferidos incluyen los distintos catalizadores de estaño, tales como el octoato estañoso, el dioctoato de dibutylestano, el dilaurato de dibutylestano y similares. La cantidad de tal catalizador es, por lo general, pequeña, por ejemplo de 20 a 200 partes por millón, basándose en el peso total de los monómeros formadores del poliuretano.

Los polímeros de TPU pueden ser preparados por medio de cualquiera de los métodos convencionales de polimerización de sobra conocidos en este campo y en la literatura existente.

40 Los poliuretanos termoplásticos son preparados preferiblemente por medio de un proceso "one shot" (de una fase), en donde todos los componentes son añadidos a la vez simultáneamente -o sustancialmente de forma simultánea- a un extrusor calentado y son hechos reaccionar para formar el poliuretano. El ratio de equivalencia entre el diisocianato y los equivalentes totales del intermediario terminado en grupo hidroxilo y el extendedor de cadena diol es, generalmente, de 0,95 a 1,10, deseablemente de 0,97 a 1,03 y, preferiblemente, de 0,97 a 1,00. La dureza Shore A del TPU formado debe ser de 65A a 95A y, preferiblemente, de 75A a 85A, con el fin de conseguir las propiedades más deseables del artículo final. Las temperaturas de reacción utilizando catalizador de uretano son, por lo general, de 175°C a 245°C y, preferiblemente, de 180°C a 220°C. El peso molecular (Pm) del poliuretano termoplástico es, generalmente, de 100.000 a 800.000, deseablemente, de 150.000 a 400.000 y, preferiblemente, de 150.000 a 350.000, según es medido por medio de GPC en relación con los estándares del poliestireno.

50 Los poliuretanos termoplásticos pueden ser también preparados utilizando un proceso prepolimérico. En la ruta con prepolímeros, el intermediario terminado en grupo hidroxilo es hecho reaccionar, generalmente, con un exceso equivalente de uno o más poliisocianatos, con el fin de formar una solución prepolimérica conteniendo en la misma poliisocianato libre o sin reaccionar. Generalmente, la reacción es llevada a cabo a temperaturas desde los 80°C hasta los 220°C y, preferiblemente, de 150°C a 200°C, en presencia de un catalizador de uretano adecuado. Seguidamente, es añadido un extendedor de cadena de tipo selectivo, conforme es indicado anteriormente, en una cantidad equivalente, por lo general igual a la de los grupos finales de isocianato, así como a la de cualquiera de los compuestos de diisocianato libres o sin reaccionar. El ratio de equivalencia total del diisocianato total en relación con el equivalente total del intermediario terminado en grupo hidroxilo y del extendedor de cadena es, de esta forma, de

0,95 a 1,10, deseablemente de 0,98 a 1,05 y, preferiblemente, de 0,99 a 1,03. El ratio de equivalencia del intermediario terminado en grupo hidroxilo en relación con el del extendedor de cadena es ajustado para proporcionar una dureza Shore de 65A a 95A, preferiblemente de 75A a 85A. La temperatura de reacción de la extensión de cadena es, por lo general, de 180°C a 250°C, siendo preferida de 200°C a 240°C. Usualmente, la ruta con prepolímero puede ser llevada a cabo en cualquier dispositivo convencional, siendo preferido un extrusor. De esta forma, el intermediario terminado en grupo hidroxilo es hecho reaccionar con un exceso equivalente de un diisocianato en una primera parte del extrusor, con el fin de formar una solución prepolimérica y, seguidamente, es añadido el extendedor de cadena a una parte aguas abajo del mismo, y hecho reaccionar con la solución prepolimérica. Puede ser utilizado cualquier extrusor convencional, estando equipados los extrusores con tornillos de barrera presentando una proporción entre longitud y diámetro de, al menos, 20 y, preferiblemente al menos, de 25.

Pueden ser utilizados aditivos útiles en cantidades adecuadas, e incluyen los pigmentos opacificantes, los colorantes, los rellenos minerales, los estabilizadores, los lubricantes, los absorbentes de UV, las ayudas al procesado y otros aditivos, conforme se desee. Los pigmentos opacificantes útiles incluyen el dióxido de titanio, el óxido de cinc y el titanato amarillo, mientras que los pigmentos de tintado útiles incluyen el negro carbón, los óxidos amarillos, los óxidos marrones, el tierra de siena o el ámbar, crudos o quemados, el óxido de cromo verde, los pigmentos de cadmio, los pigmentos de cromo y otras mezclas de pigmentos de óxidos metálicos y orgánicos. Los rellenos útiles incluyen la arcilla con tierra diatomacea (superfloss), el sílice, el talco, la mica, la wallostonita, el sulfato de bario y el carbonato cálcico. Si así se desea, pueden ser utilizados estabilizadores útiles, tales como los antioxidantes, e incluyen los antioxidantes fenólicos, mientras que los fotoestabilizadores útiles incluyen los fosfatos orgánicos y los tiolatos organo-estañosos (mercaptidas). Los lubricantes útiles incluyen los estearatos metálicos, los aceites de parafina y las ceras amidas. Los absorbentes de UV útiles incluyen los 2-(2'-hidroxifenol)benzotriazoles y las 2-hidroxibenzofenonas.

Pueden ser utilizados también de forma ventajosa los aditivos plastificantes, con el fin de reducir la dureza sin afectar las propiedades.

Durante el proceso de hilatura en fundido, el polímero de TPU anteriormente descrito es reticulado ligeramente con un agente reticulante. El agente reticulante es un pre-polímero de un intermediario terminado en grupo hidroxilo, que es un poliéter, un poliéster, un policarbonato, una policaprolactona, o una mezclas de los mismos, que es hecho reaccionar con un poliisocianato. Un poliéster o un poliéter son los intermediarios terminados en grupo hidroxilo preferidos para preparar el agente reticulante. El agente reticulante, pre-polímero, presentará una funcionalidad isocianato superior a 1,0, preferiblemente de 1,0 a 3,0 y, más preferiblemente, de 1,8 a 2,2. Es particularmente preferido si ambos extremos del intermediario terminado en grupo hidroxilo se encuentran cerrados con un isocianato, presentando, de esta forma, una funcionalidad isocianato de 2,0.

El poliisocianato utilizado para preparar el agente reticulante es el mismo que el descrito más arriba a la hora de preparar el polímero de TPU. Un diisocianato, como el MDI, es el diisocianato preferido.

Los agentes reticulantes poseen un peso molecular medio en número (Mn) de 1.000 a 10.000 daltons, preferiblemente de 1.200 a 4.000 y, más preferiblemente, de 1.500 a 2.800. Los agentes reticulantes con un Mn por encima de 1.500 proporcionan mejores propiedades.

El porcentaje en peso del agente reticulante utilizado con el polímero de TPU es de un 2,0% a un 20%, preferiblemente de un 8,0% a un 15% y, más preferiblemente, de un 10% a un 13%. El porcentaje de agente reticulante utilizado es un porcentaje en peso basado en el peso total del polímero de TPU y del agente reticulante.

El proceso de hilatura en fundido preferido para preparar fibras monofilamento de TPU con denier pesado, cinta elástica y otros artículos de formas variadas comprende alimentar un extrusor con un polímero de TPU preformado, con el fin de fundir el polímero de TPU, siendo añadido el agente reticulante de forma continua aguas abajo cerca del punto por donde el fundido de TPU sale del extrusor, o después de que el fundido de TPU sale del extrusor. El agente reticulante puede ser añadido al extrusor con anterioridad a la salida del fundido del extrusor, o después de que el fundido sale del extrusor. Si es añadido después de que el fundido sale del extrusor, es necesario que el agente reticulante sea mezclado con el fundido de TPU utilizando mezcladoras estáticas o dinámicas, con el fin de asegurar una mezcla adecuada del agente reticulante con el fundido de polímero de TPU. Después de salir del extrusor, el polímero de TPU fundido junto con el agente reticulante fluye hasta un colector. El colector divide el flujo fundido en diferentes flujos, donde cada flujo alimenta una pluralidad de pezones hiladores. Usualmente, existe una bomba para fundido para cada diferente flujo que fluye del colector, alimentando cada bomba de fundido diversos pezones hiladores. El pezón hilador presentará una pequeña abertura, a través de la cual el fundido es forzado hasta su salida del pezón hilador en forma de una fibra monofilamento, una cinta elástica o un artículo con otra forma. El tamaño de la abertura en el pezón hilador dependerá del tamaño deseado (denier) de la fibra o cinta.

Una vez que el artículo de TPU hilado en fundido (fibra, cinta u otra forma) sale del pezón hilador, el TPU es enfriado en un aparato enfriador sustancialmente horizontal, preferiblemente un baño de agua. Aunque se prefiere y es más práctico que el aparato enfriador sea horizontal, puede ser tolerado un pequeño ángulo, como, por ejemplo, una inclinación con un ángulo inferior a 30 grados, preferiblemente inferior a 10 grados, siempre que no presente un ángulo lo suficientemente alto como para causar una deformación en el artículo. La temperatura del agua en el baño

es de 0°C a 35°C. Puede ser utilizada agua normal refrigerante de depósito, agua corriente o agua fría. Pueden ser utilizados otros medios de enfriamiento, tales como el aire, siempre que el artículo sea mantenido en una posición sustancialmente horizontal hasta su enfriamiento. El artículo es devanado en rollos adecuados o, si es una fibra, es devanada en bobinas para su uso posterior por los clientes. Una vez que el fundido de polímero sale de los pezones hiladores, debe ser puesto en contacto con el medio refrigerante tan rápido como sea posible. Esto puede ser llevado a cabo si se sitúa el baño refrigerante cerca de la salida del pezón hilador. Preferiblemente, el baño refrigerante estará situado de 2,54 cm a 61 cm (de 1,0 pulgadas a 2,0 pies) de la salida del pezón hilador, más preferiblemente, de 30 a 61 cm (de 1,0 a 2,0 pies). La etapa de enfriamiento es donde este proceso difiere del proceso conocido de hilado en fundido de fibras. Con artículos de gran peso, como los de esta invención, el proceso habitual de enfriamiento vertical de fibras de hilatura en fundido no es aceptable. Los artículos pesados se deformarían como resultado del proceso de enfriamiento vertical y no recibirían un nivel adecuado de enfriamiento con los procesos habituales de enfriamiento por aire.

Otra característica importante de este proceso es la alta velocidad a la que puede funcionar el mismo. Por ejemplo, en la confección de cintas elásticas la velocidad es de 200 a 800 metros por minuto, con una velocidad usual de 400 metros por minuto. El proceso de hilatura en fundido para la producción de cinta es mucho más rápido que la extrusión de una lámina, y la operación de cortado es evitada a través de la utilización del proceso de esta invención.

La abertura en el pezón hilador tendría forma circular si está siendo confeccionada una fibra con denier pesado, y sería un rectángulo si se está procesando una cinta elástica. La abertura podría presentar cualquier forma, dependiendo de la forma transversal del producto final deseado. Las cintas elásticas tienen formar rectangular y, usualmente, presentan una anchura de 0,254 a 5,08 cm (de 0,1 a 2,0 pulgadas), preferiblemente de 0,508 a 2,54 cm (de 0,2 pulgadas a 1,0 pulgadas), siendo un tamaño usual 0,635 cm (0,25 pulgadas). El grosor de la cinta puede ser de 0,0254 mm a 0,254 mm (de 0,001 a 0,010 pulgadas) de espesor, preferiblemente de 0,0762 mm a 0,127 mm (de 0,003 a 0,005 pulgadas) de espesor, siendo un tamaño usual 0,10 mm (0,004 pulgadas) de espesor.

Las fibras monofilamento de denier pesado tienen un denier de 100 a 10.000, preferiblemente superior a 140. El tamaño de denier preferido es un denier de 140 a 2.000. Pueden ser confeccionadas por medio de este proceso fibras con denier muy grande -superior a 2.000-, pero la aplicación comercial para tamaños tan grandes es limitada. Las fibras de TPU con denier pesado, confeccionadas por medio de esta invención, son fibras monofilamento. En los antecedentes de este campo, las fibras de TPU con denier pesado son fibras multifilamento, debido a la limitación del proceso conocido para confeccionar monofilamento en tamaños grandes. Las fibras multifilamento presentan algunas desventajas cuando son incorporadas a prendas de vestir.

Cuando las fibras son confeccionadas por medio del proceso de esta invención, son añadidos usualmente aditivos anti-adherencia, tales como aceites de acabado -un ejemplo de los cuales son los aceites de silicona-, a la superficie de las fibras después o durante el enfriamiento, y justo antes de ser devanadas en bobinas. Los aditivos anti-adherencia pueden ser añadidos también al baño de agua refrigerante y recubren la fibra cuando la fibra pasa a través del baño refrigerante.

Un aspecto importante del proceso de hilatura en fundido es la mezcla del fundido de polímero de TPU con el agente reticulante. Es importante una mezcla uniforme adecuada para conseguir propiedades uniformes de la fibra y para obtener una larga durabilidad sin que la fibra experimente rotura. La mezcla del fundido de TPU y del agente reticulante debe ser a través de un método que consiga un flujo continuo, es decir, el primero en entrar es el primero en salir. La mezcla adecuada puede ser conseguida con un mezclador dinámico o un mezclador estático. Los mezcladores estáticos son más difíciles de limpiar; por lo tanto, es preferido un mezclador dinámico. Un mezclador dinámico que posea un tornillo de dosificación y pines mezcladores es el mezclador preferido. El documento U.S. -A-6.709.147 describe un mezclador de este tipo y posee pines mezcladores que pueden rotar. Los pines mezcladores pueden encontrarse también en una posición fija, por ejemplo, unidos al tambor del mezclador y extendiéndose hacia la línea central del tornillo de dosificación. El tornillo de dosificación del mezclador puede encontrarse unido por medio de roscas al extremo del tornillo extrusor, y la caja del mezclador puede estar atornillada a la máquina extrusora. El tornillo de dosificación del mezclador dinámico debe presentar un diseño que haga avanzar el fundido de polímero de una forma progresiva, sin apenas nuevo mezclado, con el fin de conseguir un flujo continuo del fundido. La relación entre longitud y diámetro (L/D) del tornillo de dosificación debe ser superior a 3 e inferior a 30, preferiblemente de 7 a 20 y, más preferiblemente, de 10 a 12.

La temperatura en la zona de mezcla donde el fundido de polímero de TPU es mezclado con el agente reticulante es de 200°C a 240°C, preferiblemente de 210°C a 225°C. Estas temperaturas son necesarias para conseguir que tenga lugar la reacción, al tiempo que no se degrada el polímero.

El TPU formado es hecho reaccionar con el agente reticulante durante el proceso de hilatura en fundido, con el fin de proporcionar un peso molecular (Pm) del TPU en la forma final (por ejemplo, fibra o cinta) de 200.000 a 800.000, preferiblemente de 250.000 a 500.000, más preferiblemente de 300.000 a 450.000.

La temperatura de hilado (la temperatura del fundido de polímero en el pezón hilador) debe ser superior al punto de fusión del polímero y, preferiblemente, de 10°C a 20°C por encima del punto de fusión del polímero. Cuanto mayor

sea la temperatura de hilado que se pueda emplear, mejor será la hilatura. Sin embargo, si la temperatura de hilado es demasiado alta, el polímero puede degradarse. Por lo tanto, de 10°C a 20°C por encima del punto de fusión del polímero de TPU es la temperatura óptima para conseguir un balance en una buena hilatura sin que se dé degradación del polímero. Si la temperatura de hilado es demasiado baja, el polímero puede solidificarse en el pezón hilador y causar rotura en la fibra. La temperatura de hilado para las fibras o cintas resistentes a altas temperaturas, producidas por medio de esta invención, es superior a los 200°C y, preferiblemente, de 205°C a 220°C.

Las fibras y la cinta elástica pueden ser combinadas con otras fibras, tanto naturales como sintéticas, tales como algodón y poliéster, en distintas prendas de vestir. Las fibras de TPU son combinadas usualmente con otras fibras por medio de tejido o tricotado. Los tejidos resultantes contendrán, por lo general, de un 5 a un 40 por ciento de fibras de TPU y el resto serán otras fibras usuales. El nivel de fibras de TPU utilizado dependerá de la aplicación de uso final. La cinta elástica es adecuada para su uso en tirantes de sujetador, cintas elásticas para la cintura, cuellos, puños para perneras y mangas de prendas de vestir, tales como prendas interiores, jerséis, ropa deportiva y prendas similares. La cinta elástica de TPU y las fibras con denier pesado presentan la ventaja de ser capaces de ser termoselladas al tejido, a diferencia de la goma vulcanizada.

La invención será entendida mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

El Ejemplo 1 es presentado para mostrar una cinta elástica hilada en fundido, confeccionada con un polímero de TPU. El Ejemplo 2 es presentado para mostrar una fibra monofilamento con denier pesado hilada en fundido, confeccionada con TPU. El polímero de TPU utilizado en los Ejemplos fue preparado haciendo reaccionar una mezcla precalentada hasta los 120°C de: 54,8968 partes en peso de intermediario poliéter (PTMEG) con peso molecular ( $M_n$ ) de 2.000, 23,5272 partes en peso de intermediario poliéter (PTMEG) con peso molecular ( $M_n$ ) de 1.000, 8,2149 partes en peso de extendedor de cadena de bencenglicol (HQEE), 0,3 partes en peso de antioxidante y 0,3 partes en peso de estabilizador de UV. Esta mezcla fue hecha reaccionar a una temperatura de 200°C con 21,5760 partes en peso de MDI y 0,4 partes en peso de lubricante, en una co-extrusora rotadora de doble tornillo de 40 mm, en presencia de 50 ppm de octoato estañoso actuando como un catalizador. El polímero resultante fue pelletizado bajo el agua y recogido en un silo calentado a 105°C para secar el producto. El TPU resultante tenía un peso molecular ( $M_n$ ) de 150.000 daltons y fue utilizado en los Ejemplos 1 y 2 para preparar cinta elástica hilada en fundido (Ejemplo 1) y fibras con denier pesado hiladas en fundido (Ejemplo 2).

### EJEMPLO 1

Se alimentó un extrusor individual, equipado con un tornillo presentando una relación L/D superior a 24, con pellas del TPU antes mencionado y las mismas fueron fundidas en el extrusor. Un mezclador dinámico fue alimentado con el TPU fundido, donde el agente reticulante (Hyperlast 5196) -cuando fue utilizado- fue mezclado con el TPU. Seguidamente, se alimentó un colector con el TPU, donde el flujo fue dividido, y los flujos divididos alimentaron múltiples pezones hiladores utilizando una bomba para fundido. El fundido fue hilado en cinta elástica presentando una anchura de 0,25 pulgadas (6 mm) y un grosor de 0,005 pulgadas (0,12 mm). La cinta fue enfriada inmediatamente en un baño de agua horizontal, mantenido a una temperatura de entre 18°C y 20°C. La cinta fue devanada en un rollo. Fueron sometidas a prueba las propiedades físicas de la cinta con un 0%, un 4%, un 6% y un 8% en peso de agente reticulante (Hyperlast 5196), junto con una cinta de TPU comercial, y los resultados son mostrados más abajo en la Tabla I.

TABLA I

Ligando X (%)	Coefic. 300% (psi)	Elong. (%)	Tenacidad (psi)	Deform. 1 <sup>er</sup> Ciclo (%)	Deform. 5 <sup>o</sup> Ciclo (%)
0	1069	743	3036	30	43
4	1571	652	5200	18	28
6	1861	583	5690	12	31
8	1676	607	5650	16	27
Cinta comercial *	911	742	4118	25	41

\* Cinta comercializada confeccionada por Nisshinbo de Japón



## ES 2 384 202 T3

De los resultados mostrados en la Tabla 1 se deduce que la cinta poseyendo el agente reticulante mezclado con el TPU mejoró en cuanto al porcentaje de deformación (inferior) en comparación con el de la cinta de TPU sin el agente reticulante, y tuvo un porcentaje de deformación inferior al de la cinta comercial (existente previamente en este campo). Asimismo, la cinta de esta invención presenta una tenacidad (*resistencia a la tracción*) superior y un coeficiente (*módulo*) superior al de la cinta sin agente reticulante y al de la cinta comercial.

### EJEMPLO II

El TPU utilizado en el Ejemplo I fue utilizado en este Ejemplo. Fue utilizado un 12% en peso de agente reticulante (Hyperlast 5196). Fue seguido el mismo proceso que en el Ejemplo 1, a excepción de que los pezones hiladores utilizaron un tinte para proporcionar una fibra monofilamento con denier de 1.400. Las propiedades de la fibra son mostradas en la Tabla II.

TABLA II

<u>Gramo/Denier</u>	<u>Propiedad</u>
	<u>1ª Carga Forzada (%)</u>
0,094	100
0,124	150
0,154	200
0,270	300
	<u>1ª Carga no Forzada (%)</u>
0,045	200
0,032	150
0,023	100
	<u>5ª Carga Forzada (%)</u>
0,037	100
0,054	150
0,076	200
0,218	300
	<u>5ª Carga no Forzada (%)</u>
0,046	200
0,032	150
0,021	100
26,0	% de deformación después de la 5ª carga
0,845	Carga de rotura gm/denier
523	Elongación de rotura (%)

Los datos muestran que tanto la cinta elástica como el monofilamento elástico con denier pesado presentan excelentes propiedades.

**REIVINDICACIONES**

1. Una fibra monofilamento de poliuretano termoplástico hilado en estado fundido que tiene un tamaño mayor de 100 denier, o una cinta elástica, comprendiendo dicha fibra o dicha cinta el producto de reacción de:
- 5 (a) al menos un intermediario terminado en hidroxilo;
- (b) al menos un extendedor de cadena, en el que dicho extendedor es una mezcla de bencenglicol e hidroxiletíl resorcinol;
- (c) al menos un poliisocianato; y
- (d) al menos un agente reticulante.
- 10 2. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 1, en donde dicho intermediario terminado en hidroxilo se selecciona entre el grupo que consiste en poliéter, poliéster, policarbonato, policaprolactona, o mezclas de los mismos.
3. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 2, en donde dicho intermediario terminado en hidroxilo es un poliéter.
4. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 1, en donde dicho intermediario terminado en hidroxilo es una mezcla de al menos dos poliéteres en donde dicho poliéter presenta diferente  $M_n$ .
- 15 5. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 4, en donde dichos dos poliéteres presentan un  $M_n$  promedio en peso mayor de 1.500 daltons.
6. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 5, en donde dicha fibra o dicha cinta presentan un  $P_m$  de 200.000 a 800.000 daltons, preferiblemente de 300.000 a 450.000 daltons.
7. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 1, en donde dicho poliisocianato es un diisocianato.
- 20 8. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 1, en donde dicho agente reticulante presenta un  $M_n$  de 1.000 a 10.000 daltons, preferiblemente de 1.500 a 2.800 daltons.
9. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 1, en donde dicha fibra tiene un tamaño mayor de 100 denier, preferiblemente mayor de 140 denier, más preferiblemente de 140 a 10.000 denier.
- 25 10. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 1, en donde dicha cinta presenta un grosor de 0,0254 mm a 0,254 cm (de 0,001 pulgadas a 0,10 pulgadas) y una anchura de 0,254 a 5,08 cm (de 0,1 a 2,0 pulgadas).
11. La fibra hilada en estado fundido o cinta de la reivindicación 1, en donde dicho agente reticulante es usado a un nivel del 2,0 al 20,0 por ciento en peso de dicha fibra o dicha cinta.