

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 316**

51 Int. Cl.:  
**D01F 6/70** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/54** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**D01F 1/10** (2006.01)  
**C08G 18/64** (2006.01)  
**C08L 75/04** (2006.01)  
**D01F 6/94** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07859810 .9**  
96 Fecha de presentación: **13.12.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2093316**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Hilo elástico de poliuretano y procedimiento de producción del mismo**

30 Prioridad:  
**15.12.2006 JP 2006337892**  
**18.06.2007 JP 2007159781**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.08.2012**

73 Titular/es:  
**Invista Technologies S.à.r.l.**  
**Zweigniederlassung St. GallenKreuzackerstrasse**  
**9**  
**9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:  
**TANAKA, Toshihiro;**  
**INOUE, Hirokuni;**  
**HARA, Masashi y**  
**KANBAYASHI, Tatsuaki**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 386 316 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

Hilo elástico de poliuretano y procedimiento de producción del mismo

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un hilo elástico de poliuretano que tiene una alta resistencia al estirado, alta resistencia, resistencia al álcali, resistencia a diversos agentes químicos, alta resistencia al calor y la capacidad de teñirse con tintes catiónicos con color sólido, y a un procedimiento de producción del mismo.

**Antecedentes de la tecnología relacionada**

Las fibras elásticas encuentran una amplia aplicación como material industrial y material para tejidos estirables que, debido a sus excelentes características de estirado, se usan para medias, ropa interior y ropa deportiva, etc.

10 La alta resistencia al estirado, alta resistencia, alta resistencia química, alta resistencia al calor y solidez de color de los tintes se requieren de tales fibras elásticas, especialmente hilos elásticos de poliuretano. En particular, en el área de la resistencia química, las mezclas de tejidos que usan combinaciones con hilo de poliéster han experimentado una fuerte demanda, y el procesamiento de tales poliésteres para hacerles más ligeros de peso y resistentes a manchas requiere resistencia a compuestos químicos tales como álcalis, sales de amonio cuaternario, ácidos grasos insaturados, etc.

15 La tecnología convencional que se ha usado para conferir tal resistencia química implica incluir fluoruro de polivinilideno en una solución de hilado de poliuretano. Véase la Patente Japonesa N° Sho 60-44406.

20 Sin embargo, tal hilo elástico de poliuretano que incluye fluoruro de polivinilideno presenta una elasticidad y resistencia al calor inadecuadas y, especialmente, cuando se usa en tejidos combinados con hilo de poliéster que experimenta reducción de peso o procesamiento de impermeabilizado a manchas, la resistencia química del tejido resultante es insuficiente, lo que puede limitar su uso.

25 Otra de estas tecnologías implica la inclusión de sulfonato de alcohol polivinílico modificado o taninos sintéticos de compuestos de sulfona en la solución de hilado de poliuretano. Véase la Patente de Estados Unidos N° 6.635.347 y la Patente Japonesa N° Hei 7-68657. Sin embargo, incluso cuando los compuestos que contienen grupos sulfonato están incluidos, su baja proporción de contenido también provoca niveles insatisfactorios de resistencia química, especialmente en tejidos combinados con poliéster que requieren un procesamiento de impermeabilizado a manchas. Adicionalmente, en el caso de este último, los propios compuestos presentan un color marrón oscuro, que se adhiere fuertemente al hilo resultante, limitando de esta manera su uso.

30 Adicionalmente, el hilo elástico de poliuretano se fabrica a partir de una amplia diversidad de materias primas, y se usa en un intervalo cada vez más amplio de combinaciones, no solo con fibras sintéticas tales como nylon o poliéster, sino también con fibras naturales tales como algodón, lana y fibras semi-sintéticas. Por consiguiente, cuando los productos estirables se tiñen, puede requerirse también una buena solidez del color, dependiendo de la aplicación.

35 En productos estirables convencionales, cada una de las materias primas se tiñe independientemente, lo que conduce a una buena solidez del color, pero puesto que tal solidez del color buena no puede conseguirse en las fibras de poliuretano, normalmente se dejan sin teñir. Las razones para esto radican en la estructura química, en que el polímero de poliuretano no tiene suficientes grupos funcionales para la adsorción del tinte y, adicionalmente, debido a su bajo grado de cristalización, una vez teñido, no puede retener el tinte de una manera sólida. Por consiguiente, en tejidos que contienen un hilo elástico de poliuretano, la única manera de conseguir un grado práctico de solidez del color es mediante el lavado repetido del tejido para retirar el tinte que no se ha adsorbido químicamente. Sin embargo, el lavado repetido del tinte que se adsorbe inicialmente en el tejido no solo supone un uso antieconómico de grandes cantidades de agua y energía, sino que da como resultado una mala reproducibilidad del color entre los diferentes lotes teñidos.

45 Sin embargo, si el hilo elástico de poliuretano se deja sin teñir, cuando un tejido se estira, el hilo elástico de poliuretano interno llega a la superficie, lo que afecta a la estética y la profundidad de color del tejido, dejando una demanda de combinaciones de materias primas de fibra que puedan teñirse del mismo color y esta demanda es especialmente destacada para colores oscuros, tales como negro, usados en productos fibrosos. Adicionalmente, existe una demanda adicional de maneras para cambiar el color de los productos fibrosos, tal como teñir las materias primas en combinaciones usando hilo elástico de poliuretano de diferentes colores.

50 Una tecnología conocida en la técnica anterior para teñir fibras elásticas implica añadir pigmentos a la solución centrifugada de poliuretano para producir un hilo hilado-teñido. Véase la Solicitud de Patente no Examinada Japonesa N° 2000-73233. Aunque tal hilo elástico de poliuretano que contiene pigmentos presenta una excelente solidez del color, el número de colores que puede usarse está limitado y es muy costoso, lo que limita sus aplicaciones.

Otra tecnología de tinción convencional implica la adición de una amina a los hilos elásticos tal como poliuretano, y el uso de adsorción de los tintes ácidos o tintes que contienen metal. Sin embargo, en los casos en los que el peso del radical del grupo terminal es bajo, no puede conseguirse una densidad de color adecuada y, a la inversa, cuando el peso del radical del grupo terminal amina aumenta, debido a las diferentes propiedades de adsorción del tinte con las otras fibras tales como nylon que están en la combinación, cuando se tiñe con formulaciones de los tres colores primarios, se producen colores diferentes, lo que hace que el emparejamiento de color sea muy difícil.

Otra tecnología de tinción convencional implica el uso de dispersiones de tinte. Aunque los tintes dispersados producen una buena absorción en el hilo elástico de poliuretano, la resistencia de adsorción del tinte permanece débil, y es imposible obtener colores altamente densos, o colores de densidad media que permanezcan con un color sólido durante su uso. Véase la Patente Japonesa N° 3826377.

Adicionalmente, otra estructura de fibra implica el uso de una fibra elástica de copolímero de bloques de poliéter-poliéster que puede teñirse con tintes catiónicos. Sin embargo, debido a que la fibra elástica de copolímero de bloques de poliéter-poliéster tiene un menor grado de alargamiento y una resistencia al calor inferior en comparación con la fibra elástica de poliuretano, solo se usa raramente. Solicitud de Patente no Examinada Japonesa N° 2001-140167. El documento WO 03/089 700 desvela fibras elásticas y usos de las mismas. El documento JP 2002/249 930 desvela fibras de poliuretano elastoméricas.

### **Sumario de la invención**

El objetivo de la presente invención es resolver los problemas descritos anteriormente asociados con la técnica anterior mediante la provisión de un hilo elástico de poliuretano y un procedimiento de producción del mismo, que presenta resistencia al álcali, resistencia a diversos agentes químicos, alta resistencia, alta resistencia y alargamiento, alta resistencia al calor y la capacidad de ser teñido con tintes catiónicos con solidez de color y, adicionalmente, que proporciona tejidos altamente estéticos cuando se usan en combinaciones.

Los medios a continuación se han adoptado para conseguir los objetivos anteriores para el hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la presente invención.

El hilo elástico de poliuretano generalmente tiene los componentes estructurales principales de diol polimérico y diisocianato, incluyendo dicho hilo elástico de poliuretano un polímero que contiene grupos sulfonato, y la concentración molar del monómero que tiene los grupos sulfonato es al menos del 5% en moles.

Adicionalmente, en el procedimiento de producción del hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la presente invención, el polímero que contiene grupos sulfonato se añade a la solución de poliuretano que tiene los componentes estructurales principales de diol polimérico y diisocianato, y se realiza el hilado.

El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la presente invención es resistente al álcali, resistente a diversos agentes químicos, altamente resistente, presenta una alta resistencia y alargamiento, altamente resistente al calor y es capaz de ser teñido con tintes catiónicos con solidez de color, lo que hace al hilo elástico muy adecuado para su uso para fabricar prendas de vestir, a las suministra facilidad de poner y quitar, un buen ajuste, una sensación ceñida, resistencia al cambio de color y un aspecto de calidad. Adicionalmente, en combinaciones del hilo elástico de poliuretano de la presente invención con otros tipos de fibras que se pueden teñir con tintes catiónicos, cada una se tiñe del mismo color para proporcionar una profundidad de color excelente. Adicionalmente, cuando el hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la presente invención se combina con fibras que pueden teñirse con tintes ácidos, no solo no hay contaminación de los tintes ácidos y la consecución de una de solidez de color excelente, sino que usando tanto tintes ácidos como tintes catiónicos, es posible generar diferentes colores para producir productos que tienen una coloración única.

### **Descripción detallada**

La presente invención se define en y mediante las reivindicaciones adjuntas.

El poliuretano usado en la presente invención no está particularmente limitado siempre y cuando sus componentes estructurales principales sean un diol polimérico y diisocianato. Tampoco hay limitaciones especiales respecto al procedimiento para su síntesis.

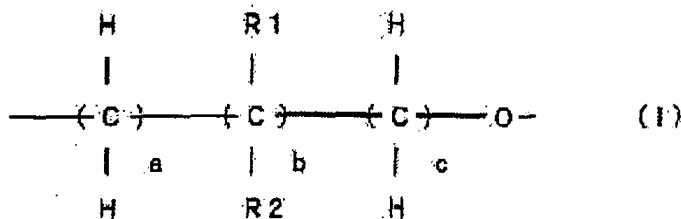
Por ejemplo, un poliuretano que comprende un diol polimérico, un diisocianato y una diamina de bajo peso molecular pueden usarse; o un poliuretano que comprende un diol polimérico, diisocianato y un diol de bajo peso molecular también pueden usarse. Un poliuretano que usa compuestos que contienen grupos hidroxilo o grupos amino como agentes de prolongación de cadena puede usarse también. Es adicionalmente preferible usar un glicol multifuncional, isocianato, etc. con tres o más grupos funcionales en cantidades que no se verán afectadas por los efectos de la presente invención.

Para los fines de la presente invención, lo que se entiende por "componentes estructurales principales" son los componentes que constituyen el 50% en peso o mayor de los componentes estructurales usados cuando se forma el poliuretano.

En el presente documento se describirá una unidad estructural típica que constituye el poliuretano usado en la presente invención.

5 Los dioles poliméricos preferidos de las unidades estructurales que comprenden el poliuretano son glicoles de tipo poliéter, glicoles de tipo poliéster, policarbonato dioles, etc. Adicionalmente, desde la perspectiva de añadir propiedades de elasticidad y alargamiento al hilo, el uso de glicol tipo poliéter se prefiere especialmente.

De esta manera, es preferible que el glicol tipo poliéter incluya un compuesto de diol copolimérico que contiene la unidad estructural mostrada en la fórmula general (I).



10 En la fórmula I, a y c son números enteros de 1-3, b es un número entero de 0-3, R1 y R2 son H o un grupo alquilo con de 1 a 3 átomos de carbono.

15 Los ejemplos específicos de tales compuestos de diol basado en poliéter incluyen polietilenglicol, polietilenglicol modificado, polipropilenglicol, politrimetilen éter glicol, politetrametilen éter glicol (en lo sucesivo en el presente documento abreviado PTMG), PTMG modificado que es un copolímero de tetrahidrofurano (en lo sucesivo en el presente documento abreviado THF), y 3-metil-3-THF, PTMG modificado que es un copolímero de THF y 2,3-dimetil-THF, PTMG modificado que es un copolímero de THF de neopentil glicol, un copolímero de THF y óxido de etileno y/u óxido de propileno copolimerizados aleatoriamente en una matriz irregular y así sucesivamente. Un solo tipo de tales glicoles basados en poliéter o combinaciones de dos o más tipos de los mismos pueden usarse en forma de mezclas o copolímeros. Entre ellos los preferidos son PTMG y PTMG modificado.

20 Adicionalmente, desde la perspectiva de mejorar la resistencia del hilo de poliuretano a la abrasión y la luz, es preferible usar un glicol basado en poliéster tal como poliéster diol con cadenas laterales producidas mediante la polimerización por condensación de una mezcla de butileno adipato, policaprolactona diol, 3-metil-1,5-pentano diol y polipropileno polioli con ácido adípico, etc.; o policarbonato diol que tiene unidades éster de ácido dicarboxílico derivadas de los componentes de ácido dicarboxílico que comprende dióxido de 3,8-dimetil decano y dióxido de 3,7 dimetil decano.

25 Adicionalmente, dicho diol polimérico puede usarse en solitario, o en mezclas o copolímeros de dos o más tipos.

Para obtener los niveles deseados de alargamiento, resistencia, resistencia al calor y similares de las fibras elásticas, el peso molecular del diol polimérico usado en la presente invención debería variar entre 1000 y 8000, preferentemente entre 1800 y 6000. Usando un diol polimérico dentro de este intervalo de peso molecular permite la consecución de un alargamiento, resistencia, recuperación elástica y resistencia al calor excelentes.

30 A continuación, los ejemplos de unidades estructurales de diisocianato aromático que constituyen el poliuretano, que especialmente permiten que el poliuretano sintetizado presente una alta resistencia al calor y solidez, incluyen diisocianatos aromáticos como diisocianato de difenil metano (en lo sucesivo en el presente documento abreviado MDI), diisocianato de trileno, 1,4-diisocianato benceno, diisocianato de xileno, diisocianato de 2,6-naftaleno, etc. Los ejemplos de diisocianatos alicíclicos incluyen metileno bis(ciclohexil isocianato), diisocianato de isoforona, ciclohexano-2,4-diisocianato de metilo, ciclohexano-2,6 diisocianato de metilo, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de hexahidroxileno, diisocianato de hexahidrotolileno, diisocianato de octahidro-1,5-naftaleno, etc. Los diisocianatos alifáticos pueden usarse también, que son eficaces para suprimir el amarilleamiento en el hilo de poliuretano. Estos diisocianatos pueden usarse en solitario o en combinaciones de dos o más tipos.

35 A continuación, se prefiere adicionalmente usar al menos un tipo de una diamina de bajo peso molecular o un diol de bajo peso molecular como agente de prolongación de cadena en las unidades estructurales del poliuretano. También es posible usar compuestos tales como etanol amina que tienen grupos hidroxilo y amino en sus moléculas.

40 Los ejemplos de aminas de bajo peso molecular preferidas incluyen etilendiamina (en lo sucesivo en el presente documento abreviado EDA), 1,2-propano diamina, 1,3-propano diamina, hexametildiamina, p-fenilendiamina, p-xililendiamina, m-xililendiamina, p,p'-metileno dianilina, 1,3-ciclohexil diamina, hexahidro metafenilendiamina, 2-metil pentametildiamina, óxido de bis (4-aminofenil) fosfina, etc. Es preferible usar uno o más tipos de entre este grupo, siendo la etilendiamina especialmente preferida. El uso de etilendiamina permite conseguir un hilo que tenga un alargamiento, recuperación elástica y resistencia al calor excelentes. A estos agentes de prolongación de cadena es posible añadirles adicionalmente un compuesto de triamina tal como dietilentriamina, que puede formar una estructura reticulada, en cantidades que no restarán méritos a los efectos.

Adicionalmente, los ejemplos típicos de dioles de bajo peso molecular incluyen etilenglicol (en lo sucesivo en el presente documento abreviado EG), 1,3-propano diol, 1,4-butano diol, bishidroxí etoxi benceno, bishidroxí etilen tereftalato, 1-metil-1,2-etano diol, etc. Uno o más de estos pueden usarse. Son especialmente preferidos entre ellos etilenglicol, 1,3-propano diol y 1,4 butano diol. Cuando se usan, puede obtenerse un hilo de poliuretano alargado por diol que presenta alta resistencia al calor y solidez.

Adicionalmente, desde la perspectiva de obtener fibras con buena longevidad y alta resistencia, el peso molecular del hilo elástico de poliuretano obtenido de la presente invención debería variar de un peso molecular promedio en número de 40.000 a 150.000. El peso molecular promedio en número se determina por mediciones de GPC y conversión en términos de poliestireno.

A partir de las perspectivas de obtener una buena capacidad de procesamiento, que no tiene problemas prácticos, y resistencia excelente a alto calor, son especialmente preferidos como el poliuretano que comprende el hilo elástico de la presente invención aquellos a partir de diol y diisocianato que tienen un punto de fusión en el lado de alta temperatura que varía de 150 °C a 300 °C. Aquí, lo que significa el punto de fusión del lado de alta temperatura es el punto de fusión del denominado cristal de segmento duro, punto de fusión de poliuretano o poliuretano urea cuando se mide por DSC.

Para ello, cuando se fabrica a partir de poliuretano que tiene un punto de fusión del lado alto de 150 °C a 300 °C usando PTMG con un peso molecular promedio en número de 1.000 a 8.000 como el diol polimérico, MDI como el diisocianato y un agente de prolongación de cadena seleccionado entre uno o más de etilenglicol, 1,3-propano diol, 1,4 butano diol, etilendiamina 1,2-propano diamina y 1,3-propano diamina, el hilo elástico presentará un alto grado de alargamiento y adicionalmente se suministrará una buena capacidad de procesamiento, no presentará problemas prácticos y proporciona excelente resistencia al calor como se ha descrito anteriormente.

El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la presente invención incorpora un polímero que contiene grupos sulfonato. Los polímeros que contienen grupos sulfonato tienen una carga aniónica que, en la solución de hilado, suministra una buena interacción con los grupos urea y los grupos uretano del poliuretano, que ayuda a prevenir la aglomeración de segmentos duros y reduce los cambios de viscosidad y gelificación en la solución de hilado. Adicionalmente, cuando el polímero que contiene dichos grupos sulfonato se incluye en el hilo elástico de poliuretano, cubre y protege los cristales que son principalmente segmentos duros, y sirve para evitar que las áreas no cristalinas, que son principalmente segmentos blandos, se oxiden, para de esta manera suministrar alta resistencia a los agentes químicos, alta elasticidad y alta resistencia al calor, así como hacer posible su enlace iónico con los tintes catiónicos posibilitando de esta manera que se tiña con tintes catiónicos con solidez de color. En contraste, cuando el hilo elástico de poliuretano no contiene polímero que tenga grupos sulfonato es difícil elevar su resistencia a los álcalis y agentes químicos, su recuperación, alta resistencia al estirado, resistencia al calor y capacidad de tinción con tintes catiónicos.

Lo que se pretende significar por polímero que contiene grupo sulfonato para los fines de la presente invención no se reduce a los compuestos obtenidos a partir de la polimerización de compuestos que contienen grupos sulfonato como monómeros; también es posible usar un compuesto que contiene grupos sulfonato como un monómero, y copolimerizarlo con otro monómero.

Desde la perspectiva de obtener un hilo de poliuretano que tenga una alta resistencia a agentes químicos y una alta resistencia y alargamiento, la concentración molar del monómero que contiene el grupo sulfonato debería ser al 5% en moles o mayor. Cuando tal concentración molar es del 5% en moles o mayor para el monómero que contiene el grupo sulfonato en el hilo elástico de poliuretano, pueden conseguirse propiedades anti-oxidación similares a aquellas conseguidas con un antioxidante de tipo fenol, junto con alta resistencia al envejecimiento por calor. Preferentemente, esta concentración debería ser del 10% en moles o mayor, siendo especialmente preferido un 20% en moles o mayor. El límite superior puede ser incluso del 100% en moles, siempre y cuando no afecte a las propiedades de hilado o el alargamiento del hilo elástico de poliuretano.

También, desde la perspectiva de conseguir altas velocidades de hilado y suprimir la reducción de peso por volatilización, el peso molecular promedio en número del polímero que contiene los grupos sulfonato debería variar de 2.000 a 500.000.

Desde las perspectivas de conseguir buenas propiedades de hilado, un buen equilibrio entre propiedades mecánicas y resistencia al calor, la cantidad de polímero que contiene los grupos sulfonato con respecto a la del hilo elástico de poliuretano de la presente invención preferiblemente está dentro de un intervalo del 0,5% en peso al 50% en peso, y desde la perspectiva de reducir la caída en la elasticidad elástica del hilo de poliuretano, es preferible que esté dentro de un intervalo del 1% en peso al 30% en peso. Para añadir más detalle, la concentración de SO<sub>3</sub>H en las fibras debería variar del 0,12% en peso al 3,6% en peso.

Los sulfonatos aromáticos y sulfonatos de vinilo son ejemplos de compuestos que contienen grupos sulfonato. Desde esta perspectiva de obtención de hilo de poliuretano con alta resistencia y alargamiento, es preferible usar un sulfonato aromático. Entre ellos, sulfonato de benceno y sulfonato de fenol son especialmente preferibles debido a su capacidad para conseguir eficazmente una alta elasticidad, alta resistencia al calor y capacidad de ser teñidos

con tintes catiónicos con solidez de color.

Cuando se forman los copolímeros con polímeros que contienen grupos sulfonato, no hay restricciones particulares sobre las proporciones molares de los otros monómeros constitutivos, aunque los otros monómeros constitutivos deberían seleccionarse apropiadamente a partir de la perspectiva de su estabilidad y compatibilidad con poliuretano.

5 Los compuestos que contienen grupos sulfonilo son ventajosos para estabilidad. Aquí, lo que se entiende por compuestos que tienen grupos sulfonilo son los que no incluyen ácido sulfónico.

10 Tales compuestos que contienen grupos sulfonilo (excluyendo ácido sulfónico) deberían ser unos altamente compatibles con el poliuretano y que no impidan la cristalización de los segmentos duros en el poliuretano; son preferibles compuestos voluminosos para alcanzar propiedades de alta resistencia y alargamiento para el poliuretano. Para ello, los compuestos que tienen anillos aromáticos tales como sulfonas aromáticas son adecuados. Especialmente preferidos entre ellos son los bis-fenoles tales como dihidroxi difenil sulfona. Cuando se usa un bis fenol tal como dihidroxi difenil sulfona, es posible aceptar drásticamente las propiedades anti-oxidación mejoradas y también contribuye a una alta resistencia al calor y capacidad de ser teñido con tintes catiónicos con solidez de color.

15 Los ejemplos de polímeros que contienen grupos sulfonato incluyen un polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de benceno, un polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de fenol, un polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de fenol y cresol, un polímero de adición de sulfonato de etileno y estireno, un polímero de adición de sulfonato de propileno y estireno, un polímero de adición de sulfonato de estireno y estireno, un polímero de adición de sulfonato de benceno y divinil benceno, un polímero de adición de sulfonato de fenol y divinil benceno, un polímero de adición de sulfonato de benceno y sulfonato de divinil benceno, un polímero de adición de sulfonato de fenol y sulfonato de divinil benceno, un polímero de adición de sulfonato de benceno y divinil sulfona, un polímero de adición de sulfonato de fenol y divinil sulfona, un polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de benceno y 4,2'-dihidroxi difenil sulfona, un polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de fenol y 4,2'-dihidroxi difenil sulfona, un polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de benceno y 4,4'-dihidroxi difenil sulfona, un polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de fenol y 4,4'-dihidroxi difenil sulfona, etc. Entre ellos, los polímeros de condensación de formaldehído son preferibles debido a la alta elasticidad y la transparencia y color del hilo después del hilado.

30 No hay restricciones particulares respecto al procedimiento de polimerización usado para producir los polímeros que contienen el grupo sulfonato; pueden producirse usando polimerización por condensación tal como el formaldehído obtenido de la polimerización por adición usando sulfonatos basados en vinilo tales como (a) derivados de estireno que tienen grupo sulfonato tales como sulfonato de estireno, sulfonato de  $\alpha$ -metil estireno; (b) sulfonatos de olefina tales como sulfonato de etileno, sulfonato de propileno, sulfonato de butileno; y (c) sulfonatos de dieno tales como sulfonato de butadieno. Para proteger los grupos sulfonato, que proporcionan las características aniónicas del polímero, es preferible seleccionar un monómero de partida así como un precursor, tal como un sulfonato o sulfonamida apropiados, y polimerizar esta sustancia de partida, antes de que estos últimos deriven en grupos de sulfonato en todo o en parte por intercambio de iones usando un ácido. Adicionalmente, en el caso de polimerización por condensación por reticulación de formaldehído, puede preferirse producir un tipo Novolac por polimerización por condensación de formaldehído en presencia de un catalizador ácido o producir un tipo resol en presencia de un catalizador alcalino. Desde la perspectiva de la estabilidad del polímero que contiene grupos sulfonato, en otras palabras, controlando su viscosidad y cambios de color, es preferible añadir y reaccionar agentes de protección terminal de monoamina tales como dimetil amina, diisopropil amina, etilmetil amina, dietil amina, butilmetil amina, dibutil amina, diamil amina etc. en cantidades equivalentes al  $\text{SO}_3\text{H}$ .

45 Entre los preferidos, desde las perspectivas de estabilizar la viscosidad de la solución de materia prima para el hilado del hilo de poliuretano, obtener buenas características de hilado y obtener alta resistencia a los agentes químicos, el polímero que contiene el grupo sulfonato debería ser un copolímero aleatorio o alterno a partir de un compuesto que contiene el grupo sulfonato y un compuesto que contiene grupo sulfonilo (excluyendo ácido sulfónico). Adicionalmente, desde la perspectiva de conseguir unas propiedades mecánicas en el hilo de poliuretano, es preferible que el copolímero se produzca a partir de monómeros de un compuesto que contiene grupos sulfonato y un compuesto que contiene grupos sulfonilo (excluyendo ácido sulfónico). Los ejemplos que incluirían polímeros de condensación de formaldehído de sulfonato de benceno y 4,4'-dihidroxi difenil sulfona y polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de fenol y 4,4'-dihidroxi difenil sulfona.

55 El polímero que contiene grupo sulfonato usado en la presente invención es altamente reactivo con tintes catiónicos y presenta la capacidad de ser teñido con tintes catiónicos con solidez de color, aunque pueden añadirse adicionalmente grupos aniónicos distintos de los grupos sulfonato para mejorar adicionalmente la capacidad de tinción con tintes catiónicos.

60 Tales grupos aniónicos incluyen grupos nitro, grupos carboxilo, grupos fosfato o aquellos en los que los extremos están protegidos con una sal metálica, etc., que es un contra catión. Los grupos carboxilo son especialmente preferidos como el grupo aniónico. Empleándolos es posible reducir la cantidad de polímero que contiene grupo sulfonato que se añade. Cuando los grupos carboxilo tienen que introducirse al polímero que contiene grupos sulfonato, los monómeros que pueden proporcionar los grupos carboxilo incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico,

ácido maleico, monoésteres de ácido maleico, ácido itacónico, monoésteres de ácido itacónico etc.

5 En general, puesto que los grupos sulfonato o sus sales se introducen en la estructura del polímero de fibras a teñir con tintes catiónicos (fibras de poliéster que pueden teñirse con tinte catiónico, fibras acrílicas etc.), para conseguir un comportamiento de adhesión similar entre los tintes, cuando se teñe con un tinte catiónico fibras de poliéster que pueden teñirse o fibras acrílicas con una mezcla de tintes catiónicos, es preferible también añadir los mismos tipos de grupos aniónicos o sus sales.

10 La cantidad de compuesto que contiene grupos aniónicos requerida por los grupos sulfonato en el hilo elástico de poliuretano de la presente invención puede conseguirse añadiendo la cantidad de grupos terminales para generar una buena coloración del tinte, pero considerando las propiedades de estirado, es preferible que la cantidad varíe del 0,1% al 50% en peso. Cuando la cantidad de los grupos aniónicos requeridos por los grupos sulfonato en el polímero para el hilo elástico de poliuretano supera el 50% en peso, las propiedades de hilado pueden deteriorarse.

15 Adicionalmente, la cantidad de grupos sulfonato en el grupo elástico de poliuretano que se requiere para generar una coloración de tinte adecuada debería variar de 10 milimoles/kg a 500 milimoles/kg, preferentemente 20 milimoles/kg a 300 milimoles/kg. Si la cantidad es demasiado baja, la absorción del tinte sería inadecuada y si se usa demasiado, incluso aunque no haya problemas en la coloración del tinte como resultado, puede ocurrir saturación del tinte y las propiedades de hilado y otras pueden verse afectadas negativamente.

20 Por otro lado, si la proporción molar de los grupos sulfonato es demasiado baja con respecto al compuesto que contiene el grupo aniónico que se requiere por los grupos sulfonato en el polímero, la cantidad de polímero en el hilo elástico de poliuretano puede ser al 50% en peso o mayor para conseguir los 10 milimoles/kg de los grupos sulfonato en el hilo elástico de poliuretano que, como se ha mencionado previamente, pueden afectar negativamente a las propiedades de hilado. Por consiguiente, si el objetivo primario es realizar la tinción usando tintes catiónicos, es mejor limitar el contenido de este polímero en el hilo elástico de poliuretano, desde la perspectiva de las propiedades de hilado.

25 En ese caso, un procedimiento para aumentar la cantidad de grupo sulfonato en el polímero es usar un polímero de adición en el que un sulfonato basado en vinilo, cuyo peso molecular del monómero es relativamente bajo el monómero de sulfonato aromático se usa como un material de partida.

30 Adicionalmente, desde las perspectivas del polímero que contiene el grupo sulfonato usado en la presente invención que se dispersa o disuelve rápidamente en el poliuretano, conseguir las características diana en las fibras de poliuretano producidas obteniendo poliuretano que tiene un grado apropiado de transparencia y evitando que el polímero que contiene el grupo sulfonato disminuya de contenido, estando afectado por el calor durante el procedimiento de hilado y decoloración, es preferible realizarlo en una solución al 20% en peso de N,N'-dimetil acetamida (en lo sucesivo en el presente documento abreviada DMAc) o N,N'-dimetil formamida (en lo sucesivo en el presente documento abreviada DMF) con una viscosidad entre 10 cP y 10.000 P a 20 °C para prevenir o reducir la decoloración del propio polímero.

35 Es adicionalmente preferible que el poliuretano usado en la presente invención use uno o más tipos de agente de protección terminal en su preparación. Los agentes de protección terminal preferibles incluyen monoaminas tales como dimetil amina, diisopropil amina, etilmetil amina, dietil amina, metilpropil amina, isopropil metil amina, diisopropil amina, butilmetil amina, isobutil metil amina, isopentil metil amina, dibutil amina, diamil amina; mono-oles tales como etanol, propanol, butanol, isopropanol, alcohol alílico, ciclopentanol; y monoisocianatos tales como isocianato de fenilo.

40 Una diversidad de estabilizadores y pigmentos pueden incorporarse también en el hilo elástico de poliuretano o en la solución de hilado de poliuretano. Los ejemplos incluyen fotoiniciadores, antioxidantes, agentes de fenol con impedimentos tales como 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) y "Sumilizer-GA-80<sup>TM</sup>" de Sumitomo Chemical Industries, KK.; diversos tipos de benzotriazoles tales como Cinubin<sup>TM</sup> de Ciba Geigi; agentes de benzofenona, agentes de fósforo tales como "Sumilizer-P-16"<sup>TM</sup>; diversos tipos de aminas con impedimentos, pigmentos tales como óxido de hierro y óxido de titanio; sustancias inorgánicas tales como óxido de cinc, óxido de cerio, óxido de magnesio y negro de humo; resinas en polvo basadas en flúor y basadas en silicona, jabones metálicos tales como estearato de magnesio o esterilizadores, desodorantes etc. que contienen plata, cinc o compuestos de los mismos; lubricantes tales como silicona y agente mineral; y diversos agentes antiestáticos tales como sulfato de bario, óxido de cerio betaínas, tipos de fosfatos etc. que pueden añadirse o hacerse reaccionar con el polímero. Es adicionalmente preferible aumentar la resistencia a la luz y diversos óxidos de nitrógeno, usando un aceptor de óxido de nitrógeno tal como HN-15, fabricado por Nippon Hydrazine, Co. Ltd.

55 Adicionalmente, pueden añadirse partículas finas de óxidos metálicos tales como óxido de titanio y óxido de cinc para conseguir un aumento de las velocidades de hilado durante el procedimiento de hilado en seco. Adicionalmente, las sustancias inorgánicas o material poroso inorgánico (tal como carbón de bambú, carbón de madera, negro de humo, barro poroso, arcilla, tierras de sílice, cáscara de coco, carbono activado, carbono activado de carbón, zeolita, perlita, etc.) pueden añadirse en cantidades que no se ven afectadas por los efectos de la invención para mejorar la resistencia al calor y las propiedades mecánicas.

Estos así como otros aditivos pueden añadirse a la solución de poliuretano, agentes modificadores para ajustar la solución de hilado o pueden añadirse de antemano a la solución o dispersión de poliuretano. La cantidad contenida de tales aditivos debería determinarse apropiadamente en base a los objetivos para su adición.

5 A continuación, se explicará en detalle el procedimiento de producción de hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la presente invención.

10 Cuando se prepara el poliuretano con los componentes estructurales principales del diol polimérico y diisocianato en un hilo elástico de poliuretano de acuerdo con el procedimiento de producción en la presente invención, el polímero mencionado anteriormente que contiene grupo sulfonato debe incorporarse. Dicho polímero que contiene grupo sulfonato puede añadirse en la fase de polimerización de poliuretano pero para los fines de la presente invención se añade mejor si después de prepararlo en primer lugar la solución de poliuretano.

15 La producción de la solución de poliuretano o el poliuretano que es la sustancia disuelta en esta solución puede conseguirse por procedimientos de polimerización estado fundido o polimerización en solución, o por otros procedimientos. Sin embargo, la polimerización en solución es preferible. En el caso de usar polimerización en solución, no se producen geles u otras materias extrañas en el poliuretano, lo que hace el hilado más fácil y facilita la producción de un hilo de poliuretano de pocas fibras. El uso de la polimerización en solución tiene la ventaja adicional de eliminar la etapa de crear una solución.

20 Un poliuretano preferido para su uso en la presente invención es uno que usa PTMG con un peso molecular promedio en número que varía de 1.000 a 8.000 como el polioliol, MDI como el diisocianato y adicionalmente al menos un tipo de agente de prolongación de cadena seleccionado entre 1,3-propano diol, 1,4-butano diol, etilendiamina, 1,2-propano diamina y 1,3-propano diamina, de los cuales el punto de fusión en el lado de alta temperatura está en el intervalo de 200 °C a 300 °C.

25 Dicho poliuretano puede sintetizarse con las materias primas mencionadas anteriormente en un disolvente compuesto principalmente de DMAc, DMF, dimetil sulfóxido, N-metil pirrolidona, etc. Por ejemplo, los procedimientos preferidos incluyen añadir las diversas materias primas al disolvente y disolver, seguido de calentamiento a una temperatura apropiada y hacer reaccionar para producir el poliuretano usando el procedimiento denominado de una sola etapa, un procedimiento con el cual el diol polimérico y el diisocianato se hacen reaccionar en primer lugar en estado fundido, después el producto de reacción se disuelve en un disolvente y se hace reaccionar con el diol mencionado anteriormente para producir el poliuretano.

30 Cuando un diol de usa como un agente de prolongación de cadena, un procedimiento típico para producir un poliuretano con un punto de fusión del lado de alta temperatura entre 150 °C y 300 °C sería para controlar los tipos y las proporción entre el diol polimérico, el MDI y el diol. Por ejemplo, cuando se usa un diol polimérico de bajo peso molecular, es posible que usando una proporción relativamente mayor de MDI, pueda obtenerse un poliuretano con un punto de fusión en el lado de alta temperatura mayor. Análogamente, cuando se usa un diol de bajo peso molecular, la cantidad relativa del diol polimérico puede reducirse para obtener un poliuretano con punto de fusión en el lado de alta temperatura mayor. Cuando el peso molecular promedio en número del diol polimérico es 1.000 o mayor, la proporción molar (el número de moles de MDI)/(número de moles de diol polimérico) debe ser 1,5 o mayor para conseguir un punto de fusión en el lado de alta temperatura de 150 °C o mayor.

35 Cuando se sintetizan tal poliuretano, uno o más tipos de catalizador basado en amina o catalizador organometálico podrían emplearse.

40 Los ejemplos de catalizadores basados en amina incluyen N,N-dimetil ciclohexil amina, N,N-dimetil bencil amina, trietil amina, N-metil morfolina, N-etil morfolina,

45 N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propano diamina, N,N,N',N'-tetrametil hexano diamina, bis-2-dimetil aminoetil éter, N,N,N',N',N'-pentametil dietilentriamina, tetrametil guanidina, trietilendiamina, N,N'-dimetil piperazina, N-metil-N'-dimetil aminoetil piperazina, N-(2-dimetil aminoetil)morfolina, 1-metil imidazol, 1,2-dimetil imidazol, N,N-dimetil aminoetanol, N,N,N'-trimetil aminoetil etanol amina, N-metil-N'-(2-hidroxiethyl)piperazina, 2,4,6-tris(dimetil aminometil) fenol, N,N-dimetil aminohexanol, trietanol amina, etc.

Los ejemplos de catalizadores organometálicos incluyen octanoato de estaño, dilaurato de dibutil estaño, octanoato de dibutil plomo, etc.

50 Es preferible que la concentración de la solución de poliuretano obtenida de esta manera esté en el intervalo del 30% en peso al 80% en peso.

55 Es preferible adicionalmente en la presente invención añadir el polímero que contiene grupos sulfonato descrito anteriormente a la solución de poliuretano. Cualquier procedimiento deseado puede usarse para realizar esta adición. Los procedimientos típicos incluyen el procedimiento de mezcla estática, el procedimiento de mezcla, el procedimiento de homogeneización o el uso de una extrusora de doble eje. Aquí, desde la perspectiva de realizar una adición uniforme a la solución de poliuretano, añadir un polímero que contiene grupo sulfonato en forma de solución es lo más deseable.



Hay casos en los que realizar esta adición del polímero que contiene grupo sulfonato a la solución de poliuretano provoca que la viscosidad de la solución de poliuretano aumente por encima de su viscosidad de pre-adición y, desde la perspectiva de evitar esto, es preferible añadir uno o más tipos de agentes de protección terminal, incluyendo una mono-amina, tal como dimetil amina, diisopropil amina, etilmetil amina, dietil amina, metilpropil amina, isopropilmetil amina, diisopropil amina, butilmetil amina, isobutilmetil amina, isopentilmetil amina, dibutil amina, diamil amina, etc.; un mono-ol tal como etanol, propanol, butanol, isopropanol, alcohol amílico, ciclohexanol, etc. o un monoisocianato tal como isocianato de fenilo, etc.

Los bloqueadores de luz descritos anteriormente, agentes anti-oxidación, otros reactivos o pigmentos pueden añadirse a la solución de poliuretano al mismo tiempo que se añade el polímero que contiene grupos sulfonato.

10 La solución de poliuretano con la composición descrita anteriormente puede hilarse después usando cualquier procedimiento de hilado en seco, procedimiento de hilado en húmedo o hilado en estado fundido para obtener el hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la presente invención. Entre los anteriores, se prefiere el procedimiento de hilado en seco debido a su estabilidad de hilado y la capacidad de obtener un hilo grueso o muy fino.

15 No hay limitaciones particulares respecto a la finura, el número de monofilamentos o la forma de la sección transversal del hilo elástico de poliuretano hilado de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, puede hilarse en una sola hebra monofilamento o en un hilo multifilamento comprendido por una pluralidad de filamentos. La forma de la sección transversal del hilo puede ser redonda o plana.

20 Adicionalmente, el procedimiento de hilado usado no está limitado a hilado en seco y las condiciones de hilado pueden seleccionarse apropiadamente de acuerdo con las características deseadas y el equipo de hilado para seleccionar el tipo de hilo hilado.

También, puesto que las características de deformación permanente (combado permanente) y características de relajación de tensión del hilo elástico de poliuretano de la presente invención se ven afectadas fácilmente por la relación de velocidad del rodillo de Godet y el carrete, están deben ajustarse apropiadamente para la aplicación. De esta manera, desde la perspectiva de obtener un hilo elástico de poliuretano con la deformación permanente y características de relajación de tensión deseadas, la relación de velocidad entre el rodillo de Godet y el carrete debería variar entre 1,15 a 1,65. Desde la perspectiva de conseguir una baja deformación permanente y una baja reactividad del hilo elástico de poliuretano, la relación de velocidad entre el rodillo de Godet y el carrete debería variar de 1,15 a 1,40, preferentemente de 1,15 a 1,35. Por otro lado, si se desean propiedades de alta deformación permanente y alta relajación de tensión en el hilo elástico de poliuretano, la relación de velocidad entre el rodillo de Godet y el carrete debería ajustarse entre 1,25 y 1,65, preferentemente entre 1,35 y 1,65.

Es posible adicionalmente usar una alta velocidad de hilado para mejorar la resistencia del hilo elástico de poliuretano y en términos prácticos una velocidad de hilado de 450 m/minuto o mayor producirá un nivel de resistencia deseado. Desde la perspectiva de productividad industrial, la velocidad debería variar de 450 a 1.000 m/minuto.

35 El hilo elástico de poliuretano obtenido de la manera descrita anteriormente puede combinarse con otras fibras para preparar un tejido estirable. No hay restricciones particulares sobre la forma del tejido estirable, su proporción de mezcla, las fibras en bruto con las que se combina y el procedimiento de combinación. Los medios conocidos de la técnica pueden usarse para preparar el tejido. El hilo elástico de poliuretano puede usarse también por sí mismo o puede revestirse con uno o más tipos de otras fibras sintéticas, tales como fibras de poliamida, fibras de poliéster o fibras acrílicas o con fibras naturales tales como algodón, cáñamo y lana usando procedimientos convencionales.

40 También, el tejido que contiene el hilo elástico de poliuretano de la presente invención puede combinarse preferentemente con otras fibras incluyendo nylon y otras fibras sintéticas de poliamida; con fibras sintéticas de copolímero de poliéster principalmente que contiene polietileno tereftalato, politrimetileno tereftalato, polibutileno tereftalato, etc.; con fibras sintéticas acrílicas, con fibras sintéticas de polipropileno, con fibras semi-sintéticas tipificadas por fibras de acetato o con fibras naturales tales como algodón o lana.

45 El hilo elástico de poliuretano de la presente invención tiene las propiedades que puede teñirse con tintes catiónicos, aunque es difícil de teñir con tintes ácidos. Otras fibras que se sabe que pueden teñirse con tintes catiónicos incluyen fibras acrílicas sintéticas, lana, fibras de poliéster que pueden teñirse con tinte catiónico, etc., que, cuando se combinan con el poliuretano en los tejidos combinados, hacen posible la tinción de dicho tejido usando un solo procedimiento de tinción. En las combinaciones con fibras que pueden teñirse con ácido tales como fibras de poliamida, seda o lana, puesto que los tintes ácidos no se adherirán al hilo elástico de poliuretano de la presente invención, el fenómeno de contaminación cruzada por tinción puede suprimirse, y puede conseguirse una tinción con solidez de color excelente usando procedimientos separados. Adicionalmente, es posible usar un color diferente de tinte catiónico que se usará para que el tinte ácido produzca diferentes colores en el tejido.

55 No hay limitaciones particulares al procedimiento de tinción; un procedimiento de tinción continuo puede usarse con una proporción de baño baja, o puede realizarse una tinción discontinua con una máquina de tinción con reflujos de líquido, una máquina de tinción tipo torniquete, una máquina de tinción tipo torno mecánico, una máquina de tinción tipo viga o una máquina de tinción tipo bobina cruzada. La tecnología de impresión convencional puede usarse

también para imprimir dibujos precisos sobre los tejidos.

Al teñir un hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la presente invención, los tintes catiónicos habituales pueden emplearse en el procedimiento de tinción. Hasta ahora, la temperatura de tinción podía variar entre 80 a 135 °C, preferentemente entre 100 a 130 °C con el uso de agentes de tinción uniformes, modificadores de pH, reblandecedores de baño y similares. Por ejemplo, al realizar la tinción sobre una fibra de poliéster que puede teñirse catiónica, deberían añadirse 2-3 g/l de sal de Glauber para evitar que disminuyera la resistencia. Después de la tinción, puede emplearse un tensioactivo en el procedimiento de lavado. No hay restricciones particulares sobre los tipos de tinte usados para los colores de tinción en su estructura química, pero desde la perspectiva de conseguir un balance en seco de colores de densidad media, es preferible usar un tinte catiónico tipo dispersión, y para colores oscuros tales como negros y azul marino, son preferibles los tintes catiónicos en bruto debido a sus excelentes propiedades de acumulación de color.

Cuando el hilo de elástico de poliuretano de la presente invención se va a teñir con un tinte catiónico negro,  $L^* \leq 20$  las propiedades de tinción se obtienen fácilmente.  $L^*$  es un valor de densidad de color basado en el sistema de coordenadas de color CIE1976 $L^*a^*b^*$ . Hay dos tipos de tintes catiónicos, los tintes catiónicos en bruto, que mantienen una densidad de color excelente, y los tintes catiónicos tipo dispersión que tienen propiedades de manipulación excelentes en el procedimiento de tinción. Los tintes catiónicos negros disponibles en el mercado que tienen una alta capacidad de tinción y son muy adecuados para la presente invención incluyen Negro CD-BLH, Negro SH200%, Negro MH, Negro KBH, Negro NH200%, Negro AWH Líquido, Negro BH Líquido de Hodogaya Chemicals Aizen Catilon™; Negro FDL Líquido, SW200%, Negro SW Líquido de Deister Co. Astrazon™; Negro ESL-N, Negro NSL-N200%, Negro CSL-N200%, Negro VS-N, Negro SWR-N Líquido de "Dyeacryl"™; Negro NP200, Negro NL de Nippon Kayaku Co. "Kayacryl"™, etc. Una selección de los tintes catiónicos negros anteriores suministraría una buena capacidad de tinción, y estos deberían usarse en cantidades del 5,0% en peso con respecto al tejido en bruto en un baño de tinte ajustado a pH 4,5 a 10 °C durante 60 minutos. En la tinción de tejidos real, pueden usarse los tintes catiónicos disponibles en el mercado distintos de los citados anteriormente; puede usarse un tinte catiónico tipo dispersión así como una pluralidad de tintes formulados juntos.

El polímero que contiene grupo sulfonato, dependiendo de los tipos de monómeros usados para prepararlo y su pureza, y el procedimiento de polimerización, puede conducir a coloración parda del sistema. Cuando se usa un polímero que contiene grupo sulfonato que está coloreado de esta manera, coloreará las fibras de poliuretano y, en ciertos casos, provocará que su uso se vea restringido. Por consiguiente, es preferible en la presente invención que los monómeros de sulfonato sean altamente puros y se seleccionen entre aquellas que provocan poca decoloración. El tiempo y temperatura de polimerización también necesitan ser considerados por adelantado. Específicamente, el valor b mostrado en un colorímetro tipo Hunter debería ser menor de 15, preferentemente menor de 3, de lo contrario habría demasiada decoloración parda. El valor b debería medirse con el colorímetro Hunter 24 horas después del hilado, y debería enrollarse ligeramente, bajo una pequeña carga, para que el color de la muestra de ensayo no se viera afectado.

### Ejemplos

Los ejemplos de la invención se presentarán para describirla con más detalle.

Los procedimientos de evaluación para el hilo elástico de poliuretano de la presente invención se describirán para la resistencia, grado de alargamiento, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia química, resistencia al álcali, resistencia al calor (reblandecimiento por calor y puntos de fusión), procedimiento de medición de color, así como la adhesión del tinte, solidez del color al lavado y aspecto del tejido teñido para un tinte catiónico negro.

#### Propiedades de deformación permanente (tasa de deformación permanente), relajación de tensión, resistencia y alargamiento

Se usó un aparato de ensayo de resistencia a la tracción Instron Modelo 4502 para medir las propiedades de deformación permanente, relajación de tensión, resistencia y grado de alargamiento hilo elástico de poliuretano.

Una muestra de ensayo de 5 cm de longitud (L1) se estiró a una velocidad de 50 cm/min., se repitió 5 veces hasta un alargamiento del 300%. Al alargamiento del 300%, se midió la tensión (G1). A continuación, el alargamiento al 300% se mantuvo durante 30 segundos y se tomó una segunda medición de tensión (G2). Después, se dejó que la muestra se recupera del alargamiento hasta que la tensión fue 0, y se tomó una segunda medición de longitud (L2). Después, la muestra se alargó una sexta vez hasta rotura. Se midieron la tensión (G3) en el momento de la rotura y la longitud de la muestra (L3) en el momento de la rotura. Las características anteriores se usaron para calcular las propiedades anteriores con las fórmulas indicadas a continuación.

$$\text{Resistencia (cN)} = (G3)$$

$$\text{Relajación de tensión (\%)} = 100 \times ((G1)-(G2))/(G1)$$

$$\text{Deformación permanente (\%)} = 100 \times ((L1)-(L2))/(L1)$$

## ES 2 386 316 T3

$$\text{Alargamiento (\%)} = 100 \times ((L3)-(L1))/(L1)$$

### Resistencia química

El hilo se fijó a un alargamiento del 100% y se sometió a tres tipos de procedimientos de exposición. En primer lugar, se sumergió en una solución al 5% en peso de ácido oleico en hexano durante una hora. A continuación, se sumergió durante dos horas en una solución de hipoclorito (concentración de cloro 500 ppm), seguido de una exposición de 2 horas a luz UV. La exposición a luz UV se realizó usando un medidor de desteñido tipo arco de carbono fabricado por Suga Corp, que se implementó a 63 °C y una humedad relativa del 60%. Después de implementar estos tratamientos de exposición dos veces, el hilo se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente y después se midió el alargamiento a rotura (G4), y el porcentaje de retención de las propiedades originales se usó para determinar la resistencia química.

$$\text{Resistencia química (\%)} = 100 \times (G4)/(G3)$$

### Resistencia al álcali 1

La resistencia al álcali del hilo de poliuretano se evaluó tratándolo en la manera en que se tratan las fibras de poliéster para reducción de peso, y la retención de la resistencia a rotura original se usó para la evaluación.

El hilo se fijó a un alargamiento del 100% y se selló en un recipiente a presión lleno con una solución acuosa que contenía un agente de reducción del peso catiónico (sal de amonio cuaternario, DXN-10 fabricado por Ippo Corp.) e hidróxido sódico (8,0% en peso cada uno). Después de tratarlo durante 120 minutos a 100 °C, el hilo se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente, y después se usó el procedimiento descrito anteriormente para medir la resistencia a rotura (G5). La tasa de retención de resistencia en comparación con la resistencia a rotura (G3) del hilo sin tratar se calculó como un porcentaje para la resistencia a rotura (G5) para evaluar su resistencia al álcali.

$$\text{Resistencia al álcali (\%)} = 100 \times (G5)/(G3)$$

### Resistencia al álcali 2

Como una medida de la resistencia al álcali del hilo de poliuretano, éste se trató suponiendo el tratamiento anti-tinción usado para las fibras de poliéster, y se evaluó en términos de retención de su retención de la resistencia original a rotura.

El hilo se fijó a un 100% de alargamiento y se sumergió en una solución acuosa de un agente de reducción del peso catiónico (8,0% en peso) (sal de amonio cuaternario, DXN-10 fabricada por Ippo Corp.) que contenía hidróxido sódico al 40%. Después de tratarlo durante 120 minutos a 100 °C, el hilo se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente y después se usó el procedimiento descrito anteriormente para medir la resistencia a rotura (G6). La tasa de retención de resistencia comparada con la resistencia a rotura (G3) del hilo sin tratar se calculó como un porcentaje para la resistencia a rotura (G6) para evaluar su resistencia al álcali.

$$\text{Resistencia al álcali (\%)} = 100 \times (G6)/(G3)$$

### Punto de reblandecimiento por calor

El punto de reblandecimiento por calor se midió para evaluar la resistencia al calor del hilo de poliuretano. Se usó un dispositivo de medición de la elasticidad dinámica RSA II de Rheometrics Co., con una velocidad de elevación del calor de 10 °C/min., para medir la dispersión de temperatura para la tasa de elasticidad almacenada dinámicamente E'. La curva de E' para el punto de reblandecimiento por calor se dibujó de 80 °C a 130 °C y el punto por encima de 160 °C donde E' cayó debido al reblandecimiento por calor se usó para determinar el valor. E' se representó en un eje logarítmico y la temperatura en un eje lineal.

### Tono de color del hilo elástico de poliuretano

Puesto que a menudo ocurre la decoloración amarronada, la medición del valor b se usó como el patrón. Las muestras de ensayo se pusieron en una placa de muestra de 5 x 5 cm durante 24 horas después de hilar el hilo con una carga mínima (1,05 en términos de tasa de arrastre) colocada sobre el mismo durante el bobinado para la determinación con precisión de cualquier efecto sobre el color. Las muestras se midieron junto con una superficie blanca convencional (JIS Z 8722:2005, párrafo 4.3.4), cuando se tendieron en plano de forma ceñida encima de una placa de vidrio, y se tomaron los valores medios.

La medición del valor b se realizó de acuerdo con el procedimiento de JIS L 1013:2005 C (procedimiento de Hunter) usando un colorímetro tipo Hunter y se calculó usando la ecuación a continuación. Se usó el promedio de 5 mediciones.

$$b=7,0 (Y-0,847Z)/Y^{1/2}$$

(en la que X, Y y Z se calcularon de acuerdo con JIS Z 8701:2005).

## ES 2 386 316 T3

Los resultados para b se clasificaron como A cuando estaba por debajo de 3, B cuando era de 3 a 15, C cuando era de 15 a 25 y D cuando era 25 o mayor.

### Adherencia de la tinción de un tinte catiónico negro

5 Una máquina de tricotado tubular con una sola abertura, de calibre 29 (equipada con un dispositivo de alimentación rotatorio para el hilo elástico de poliuretano) se usó para tricotar con un alargamiento del 50% para preparar un tejido tricotado de hilo elástico de poliuretano 100%. Para evitar el deshilachado, los extremos del tejido tricotado se tricotaron junto con una pequeña cantidad de filamento de nylon (78 decitex, 24 filamentos) fabricado por Toray (Ltd.), que no podían teñirse con tintes catiónicos.

10 A continuación, el tejido tricotado tubular se deformó permanentemente con calor en un estado no alargado calentándolo a 190 °C durante 60 segundos y después se terminó a una proporción de baño de 1:20 a 80 °C durante 20 minutos usando una solución al 0,1% en peso del agente de acabado WX24 de Sunmol™ (Nicca Chemical Co. Ltd.) para extraer los aceites de las fibras. Después del acabado, el tejido tricotado tubular se colocó en un recipiente de tinción de acero inoxidable de 300 cm<sup>3</sup> y se tiñó a una proporción de baño de 1:20, a 110 °C durante 60 minutos usando un 5% de un tinte catiónico negro (Astrazon™ fabricado por Deister KK, Negro FDL líquido, usando una máquina de tinción Mini-color fabricada por Tecsam Giken (Ltd.)). El baño de tinción se controló a un pH cercano a 4,5 usando ácido acético al 0,025% en peso y acetato sódico al 0,025% en peso. El tejido tricotado tubular teñido se lavó e hiló en seco, y después se secó a 160 °C durante 60 segundos antes de evaluar la adherencia del tinte.

20 El tejido tricotado tubular se plegó en plano en dos capas y se usó un espectrómetro (Modelo CM-3600d de Konica-Minolta (Ltd.)) para medir el color en el sistema de coordenadas de color CIE1976L\*a\*b\*, en el que cuanto menor sea valor L\*, más profundidad tendrá el color.

### Solidez de color con el lavado

Se usó el tejido tricotado tubular anterior usado para la evaluación de la tinción con un tinte catiónico negro y el procedimiento de JIS L-0848:2005 A-2 se siguió para la evaluación. El desteñido del color de la muestra de ensayo se evaluó usando una escala de grises.

### 25 Calidad de aspecto 1

Se preparó un tejido laminar sin revestimiento tricotando un hilo elástico de poliuretano de calibre 29 con una máquina de tricotado tubular de una sola abertura (equipada con un dispositivo de alimentación rotatorio para el hilo de poliuretano junto con las fibras de polímero de poliéster que pueden teñirse con tinte catiónico (56 decitex, 24 filamentos) fabricado por Toray (Ltd.) con el hilo elástico de poliuretano tricotado a un alargamiento del 50%.

30 A continuación, el tejido se deformó permanentemente por calor en un estado no estirado a 190 °C durante 60 segundos y, después se terminó a una proporción de baño de 1:20 a 80 °C durante 20 minutos usando una solución al 0,1% en peso del agente de acabado WX24 de Sunmol™ (Nicca Chemical Co. Ltd.) para extraer los aceites de las fibras.

35 Después las muestras acabadas se tiñeron en un recipiente de tinción de acero inoxidable con una capacidad de 300 cc a una proporción de baño de 1:20, a 110 °C durante 60 minutos usando un 5% de tinte negro de "Astrazon"™ fabricado por Deister, KK Negro FDL líquido) con una máquina de tinción Mini-color fabricada por Tecsam Giken (Ltd.). El baño de tinte se mantuvo en las proximidades de pH 4,5 usando un 0,025% en peso de ácido acético y un 0,025% en peso de acetato sódico. El tejido teñido se lavó con agua y se hiló en seco antes de secarlo a 160 °C durante 60 segundos para obtener las muestras de tejido tricotado tubular para la evaluación de la calidad del aspecto.

40 El aspecto del tejido tricotado tubular se evaluó mientras se tiraba del tejido para observar el color del hilo elástico de poliuretano. Cuando el color era similar al de las fibras de copolímero de poliéster teñidas catiónicas se clasificó como A (es decir, no había puntos de un color diferente (cuando el tejido combinado se estiró para poner de manifiesto el hilo elástico de poliuretano, tras lo cual se comparó con las otras fibras (poliéster, etc.) los diferentes colores del hilo elástico de poliuretano (tal como blanco) tendían a aparecer en forma de puntos (de color blanco) sobre la superficie del tejido); cuando los colores eran parecidos, se clasificó como B (desviación permisible); y cuando los colores eran diferentes, se clasificó como D (desviación no permisible).

### Calidad de aspecto 2

50 Se usó el siguiente procedimiento para preparar una ondulación estirada, que se trató con el procesamiento de reducción de peso con álcali y procesamiento de tinción antes de evaluar el aspecto.

El procesamiento de revestimiento se implementó en primer lugar sobre el hilo elástico de poliuretano. El hilo de recubrimiento para las hebras de urdimbre era una fibra de poliéster regular, 168 decitex-48 filamentos, usando una máquina de recubrimiento en condiciones de recuento de hebras = 450 T/m, arrastre = 3,0 para preparar el hilo revestido. También, se preparó un hilo revestido similar usando fibras de poliéster regulares de 168 decitex-48 filamentos con una máquina de recubrimiento en condiciones de un recuento de hebras de 700 T/m, arrastre = 3,5.

A continuación, la ondulación de la urdimbre se realizó con una trama de 5100 hebras (con 1100 hebras de las hebras de urdimbre enrolladas en bruto) con una urdimbre pastosa usando un telar de espadín tramador.

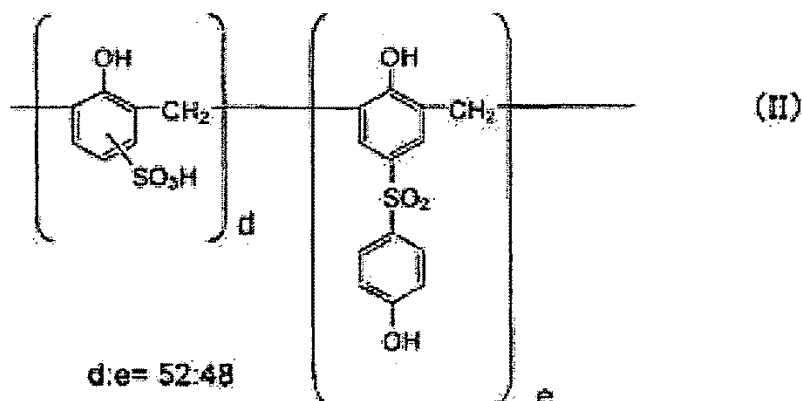
A continuación, se usaron procedimientos convencionales sucesivamente para: refinado, deformación permanente intermedia (185 °C), reducción del peso del álcali (procedimiento N), estampado (190 °C), tinción (130 °C), secado, procesamiento con agente de acabado, deformación permanente de acabado (180 °C a una velocidad del tejido de 20 m/min., con una zona de deformación permanente de 24 m).

La ondulación estirada resultante se evaluó visualmente.

### Ejemplo 1

Se usaron procedimientos convencionales para polimerizar poliuretano a partir de PTMG con un peso molecular promedio en número de 2900, MDI y etilenglicol en una solución al 35% en peso de DMAc para preparar la solución de polímero A1.

A continuación, el copolímero que contenía grupo sulfonato, sulfonato de fenol y 4,4'-dihidroxi difenil sulfona a una proporción molar de 52 a 48 correspondiente a la Fórmula Química (II) (concentración molar 52%) se usaron para preparar un polímero de condensación de formaldehído (b1) que se puso en una solución de DMAc.



Para preparar la solución de DMAc, se usó un molino horizontal, el DYNO-MIL KDL fabricado por Willy A. Bachofen Co. cargado con un 85% de perlas de zirconio y que funcionaban a un caudal de 50 g/minuto para producir una dispersión fina del 35% en peso del copolímero que contenía grupo sulfonato en DMAc.

Después, para el antioxidante, una mezcla 2:1 de (Dupont Methacrole™ 2462, c1) producida haciendo reaccionar t-butyl dietanolamina y metilen-bis-(4-ciclohexil isocianato) y Dupont Methacrole™ 2390, c2) producido por polimerización por condensación de p-cresol y divinil benceno, se prepararon en una solución de DMAc como un agente anti-oxidación (concentración 35% en peso) y ésta se añadió con otros aditivos a la solución C1 (55% en peso).

Se preparó una mezcla uniforme del 94% en peso, 35% en peso y 3% en peso respectivamente de la solución de polímero A1, la solución de copolímero B1 que contenía el copolímero de monómero que contiene grupo sulfonato y la solución C1 de otros aditivos, para preparar la solución de hilado D1.

El hilado en seco se realizó con esta solución de hilado con una proporción de velocidad de 1,4 entre el rodillo de Godet y el carrete a una velocidad de hilado de 540 m/min, para producir (200 g de hilo hilado) de poliuretano, que era hilo elástico monofilamento de 20 decitex que contenía un 3% en peso de un copolímero de los compuestos que contienen grupo sulfonato (la concentración molar de los grupos sulfonato en el monómero era del 52%).

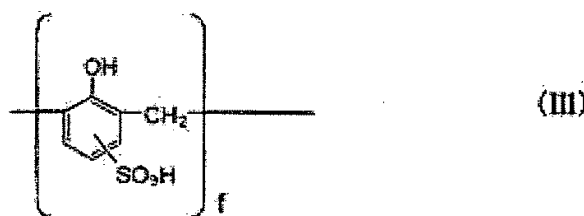
La composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano resultante es como se muestra en la Tabla 1. Adicionalmente, el peso molecular promedio en número del copolímero b1 de los compuestos que contienen el grupo sulfonato era de aproximadamente 80.000. También, el valor calculado para el contenido del grupo sulfonato era 61 milimoles/kg.

Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. La resistencia a rotura era mucho mayor que para el Ejemplo Comparativo 1 (descrito a continuación) en el que el copolímero b1 de los compuestos que contienen grupos sulfonato no estaba incluido. Adicionalmente, el color era excelente. También, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, los valores de resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química aumentaron en gran medida, en 2 veces, 3,7 veces y 2 veces, respectivamente. La temperatura de reblandecimiento por calor, que es una medida de la resistencia al calor, mejoró también respecto al Ejemplo Comparativo 1.

También, como resultado de la evaluación de la adherencia del tinte de un tinte catiónico negro sobre el hilo elástico de poliuretano, las propiedades de tinción fueron extraordinariamente buenas, y se consiguió una solidez de color buena con el lavado a una clase de desteñido de color 4-5. Cuando se evaluó la calidad de aspecto 1, el tono de color se parecía mucho al de las fibras de poliéster del copolímero teñidas con un tinte catiónico, y la resistencia al álcali 1 y resistencia al álcali 2 fueron excelentes, así como la calidad del aspecto.

### Ejemplo 2

El polímero de condensación de formaldehído (b2) de sulfonato de fenol como se muestra en la Fórmula Química (III) se usó como el copolímero que contiene grupo sulfonato. Se preparó como una dispersión fina en DMAc.



Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1 en la preparación de la dispersión fina, estando el polímero del compuesto que contiene grupo sulfonato dispersado en DMAc (35% en peso). La solución de hilado D2 se preparó mezclando 92% en peso, 5% en peso y 3% en peso, respectivamente, de la solución de polímero A1 del Ejemplo 1, la solución de polímero B2 de los compuestos anteriores que contienen grupos sulfonato y la solución de otros aditivos C1 como se preparó en el Ejemplo 1.

El hilo elástico de poliuretano (bobina de 200 g) se preparó hilando en seco la solución de hilado con una proporción de velocidad de 1,40 entre el rodillo de Godet y el carrete a una velocidad de hilado de 540 m/min, en un monofilamento de 20 decitex, que tenía un contenido del 5% del polímero del compuesto que contenía un grupo sulfonato (la concentración molar del monómero que contenía grupo sulfonato era 100% en moles).

La Tabla 1 muestra la composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano resultante. El peso molecular promedio en número del compuesto b2 fue de aproximadamente 40.000. Adicionalmente, el contenido de grupo sulfonato calculado fue de 194 milimoles/kg.

Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. El estirado a rotura era mayor que el del Ejemplo Comparativo 1 (descrito más adelante), y el grado de alargamiento era similar. La deformación permanente se redujo en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, y la elasticidad se mejoró. El color era bueno. En comparación con el Ejemplo Comparativo 1, la resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química eran mucho mayores, 2,2 veces, 4,3 veces y 2,8 veces, respectivamente. El punto de reblandecimiento por calor, como una medición de la resistencia al calor, era de 4 °C mayor que para el Ejemplo Comparativo 1.

Adicionalmente, como resultado de la evaluación de las propiedades de adherencia del tinte de este hilo elástico de poliuretano cuando se teñó con un tinte catiónico negro, se consiguió una adherencia de tinte excelente y la solidez de color después del lavado fue buena, a una clase de desteñido 5. El examen de la calidad de aspecto 1 puso de manifiesto que el color era similar al del copolímero que puede teñirse con tinte catiónico de fibras de poliéster y que su aspecto sin puntos desteñidos era excelente.

También, cuando la calidad de aspecto 2 se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, no se encontraron defectos cuando se estiró, y el aspecto era excelente.

### Ejemplo 3

El polímero de poliuretano (a2) se polimerizó usando procedimientos convencionales a partir de PTMG con un peso molecular promedio en número de 1800, MDI, etilendiamina y dietil amina como agente de protección terminal en una solución de DMAc (35% en peso) para obtener la solución de polímero (A2). A continuación, se preparó una

mezcla usando esta solución de A2 en DMAc, la solución de copolímero B1 con el compuesto que contenía grupo sulfonato que se preparó para el Ejemplo 1, y la solución de aditivo C1 de otros aditivos que se prepararon en el Ejemplo 1, en las cantidades del 92% en peso, 5,0% en peso, 3,0% en peso, respectivamente para preparar la solución de hilado D3.

- 5 El hilado en seco se realizó con esta solución de hilado D3 con una proporción de velocidad de 1,20 entre el rodillo de Godet y el carrete, a una velocidad de hilado de 600 m/min, para preparar (500 g/bobina), un hilo multifilamento tipo de doble filamento de hilo elástico de poliuretano de 20 decitex que contenía un 5% en peso del copolímero que tenía un compuesto que contenía grupo sulfonato (la concentración molar del monómero que contenía grupo sulfonato era del 50% en moles).
- 10 La composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano se muestra en la Tabla 1. Adicionalmente, el peso molecular promedio en número del compuesto b1 era de aproximadamente 80.000. El contenido de grupo sulfonato calculado era de 102 milimoles/kg.

Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. El estirado a rotura y resistencia a rotura eran ambos mayores que los del Ejemplo Comparativo 2 (descrito más adelante), que no incluye el copolímero b1 con el compuesto que contenía grupo sulfonato. La deformación permanente se redujo sobre la del Ejemplo Comparativo 1 y la recuperación mejoró. El tono de color era bueno.

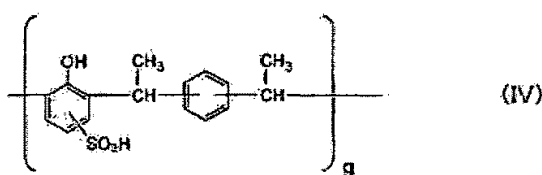
15 La resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química fueron mucho mejores que las del Ejemplo Comparativo 1, siendo 2,7 veces, 4,0 veces y 3,2 veces mayores, respectivamente. La temperatura de reblandecimiento por calor como una medición de la resistencia al calor, era 10 °C mayor que la del Ejemplo Comparativo 2.

La adherencia del tinte para teñir con un tinte catiónico negro se evaluó para el hilo elástico de poliuretano y se encontró que era muy buena; la solidez del color con el lavado era buena, a una clase 4-5 para desteñido. Los resultados de calidad de aspecto 1 mostraron un color similar al de las fibras de poliéster del copolímero teñidas con un tinte catiónico, y no hubo desteñido de puntos y presentó una calidad de aspecto excelente.

La calidad de aspecto 2 se evaluó como en el Ejemplo 1, y no se encontraron defectos en el tejido estirado; la calidad de aspecto fue excelente.

**Ejemplo 4 - Ejemplo de referencia**

- 30 El copolímero que contiene grupo sulfonato era el sulfonato de fenol y el polímero de adición de divinil benceno como se muestra en la Formula Química (IV) (fabricado con una concentración molar del 50% del monómero que contiene grupo sulfonato, b3) y se preparó una solución en DMAc del mismo.



35 El procedimiento del Ejemplo 1 se usó para preparar la solución de DMAc, y la solución de copolímero que contenía el compuesto que tenía grupos sulfonato B3 era (35% en peso).

La solución de hilado D4 se preparó mezclando la solución de polímero A2 preparada en el Ejemplo 3, la solución de copolímero B3 anterior que contenía el compuesto con grupos sulfonato y la solución de otros aditivos C1 preparada en el Ejemplo 1, en las cantidades de 82% en peso, 15% en peso y 3,0% en peso, respectivamente.

40 El hilo elástico de poliuretano (bobina de 500 g) se preparó a partir de la solución de hilado D4 usando una proporción de velocidad de 1,30, entre el rodillo de Godet y el carrete, y una velocidad de hilado de 600 m/min, para obtener un multifilamento tipo doble filamento de 20 decitex que contenía un 15% en peso del copolímero de un compuesto que contenía grupo sulfonato (la concentración molar del monómero con los grupos sulfonato era del 50% en moles).

45 La composición del hilo elástico de poliuretano resultante (% en peso) se muestra en la Tabla 1. El peso molecular promedio en número del compuesto b3 era de 120.000. El contenido de grupo sulfonato calculado era de 291 milimoles/kg.

Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este

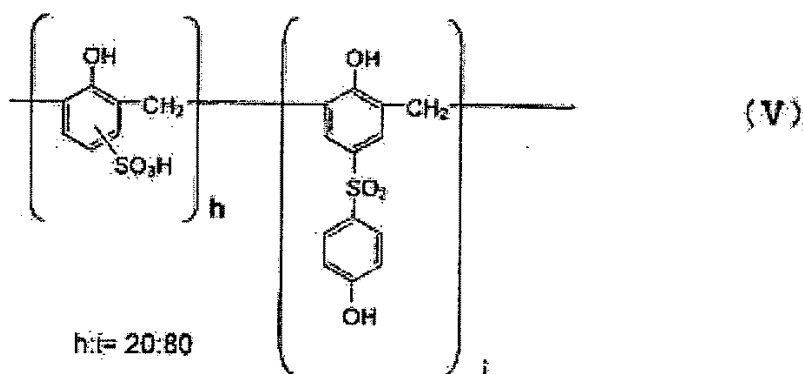
hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. La resistencia a rotura era mayor que la del Ejemplo Comparativo 2 (descrito a continuación) donde no estaba incluido el copolímero b3 que contenía el compuesto que tiene grupos sulfonato. El estirado a rotura era similar. La deformación permanente se redujo respecto a la del Ejemplo Comparativo 2 y la recuperación se mejoró. El tono de color era bueno. Hubo una gran mejora en comparación con el Ejemplo Comparativo 2 en la resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química, 3,0 veces, 4,4 veces y 3,1 veces mayor, respectivamente. El punto de reblandecimiento por calor como una medición de la resistencia al calor, era 13,0 °C mayor que para el Ejemplo Comparativo 2.

La adherencia del tinte catiónico negro de este hilo elástico de poliuretano era muy buena, y la solidez del color después del lavado era buena a una clase 5 de desteñido. Adicionalmente, cuando se evaluó la calidad de aspecto 1, el color era similar al de las fibras de poliéster del copolímero teñidas con un tinte catiónico sin desteñido de puntos y la calidad de aspecto era excelente.

Adicionalmente, cuando la calidad de aspecto 2 se evaluó como en el Ejemplo 1, no se encontraron defectos en el tejido estirado y la calidad de aspecto era excelente.

### Ejemplo 5

El sulfonato de fenol y 4,4'-dihidroxifenil sulfonato, a una proporción molar de 20:50, mostrado en la Fórmula (V) se usó para preparar el polímero condensando de formaldehído (b4) que se preparó en una solución en DMAc.



Se preparó una dispersión fina del polímero a partir de un compuesto que contenía grupos sulfonato en DMAc (35% en peso) para preparar la solución B4, usando un molino horizontal, modelo DYNO-MIL KDL de Willy A. Bachofen Co. cargado con un 85% de perlas de zirconio calentadas a reflujó a 50 g/min.

Se preparó una mezcla uniforme de la solución de polímero A1 preparada en el Ejemplo 1 y la solución B4 anterior del polímero que contiene un compuesto con grupos sulfonato, que comprendían un 97% en peso y 3% en peso, respectivamente, para preparar la solución de hilado C5. Esta solución de hilado C5 se hiló en seco con una proporción de velocidad de 1,4 entre el rodillo de Godet y el carrete, para preparar un hilo elástico de poliuretano monofilamento de 20 decitex (bobina de 200 g) que contenía un 3% en peso del copolímero a partir del compuesto con grupos sulfonato (la concentración molar del monómero que tenía los grupos sulfonato era del 20% en moles).

La composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano resultante es como se muestra en la Tabla 1. El peso molecular promedio en número del compuesto b4 era aproximadamente 20.000. Adicionalmente, el contenido calculado de grupo sulfonato era 24 milimoles/kg.

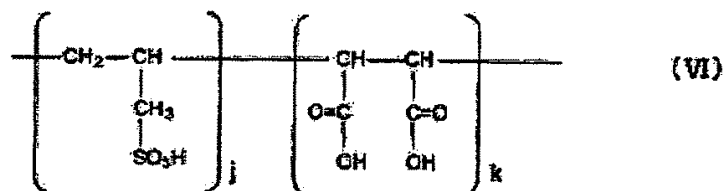
Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color de este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. La resistencia a rotura era mayor que la del Ejemplo Comparativo 1 (descrito más adelante) que no contenía copolímero b4 a partir de un compuesto que tenía grupos sulfonato. El estirado a rotura era similar entre los dos. La deformación permanente se redujo respecto a la del Ejemplo Comparativo 1 y la recuperación se mejoró. El tono de color también era bueno. La resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química mejoraron en gran medida respecto al Ejemplo Comparativo 1 1,7 veces, 3,0 veces y 1,9 veces respectivamente. El punto de reblandecimiento como una medida de la resistencia al calor, era 2 °C mayor que la del Ejemplo Comparativo 1.

Se obtuvieron propiedades de adherencia de tinte excelentes cuando se evaluó el hilo elástico de poliuretano teñido con el tinte catiónico negro. La solidez de color con el lavado era buena a una clase de desteñido 4. Adicionalmente, la evaluación de la calidad de aspecto 1 puso de manifiesto que el color era similar al de las fibras de poliéster de copolímero teñidas con un tinte catiónico, y el aspecto era excelente sin desteñido.



**Ejemplo 6 - Ejemplo de referencia**

El polímero mostrado en la Formula Química (VI) se usó como el compuesto que contiene grupo sulfonato (b5), que se preparó como una dispersión fina en DMAc.



$$j:k = 60:40$$

- 5 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 para preparar la dispersión final del polímero que contenía un compuesto con grupo sulfonato en DMAc para preparar la dispersión B5 (35% en peso).

La solución de polímero A2 preparada en el Ejemplo 3 se mezcló con la solución de polímero anterior B5 que contenía un compuesto con grupo sulfonato al 97,0% en peso y 3,0% en peso, respectivamente, para preparar la solución de hilado D6.

- 10 El hilo elástico de poliuretano (bobina de 200 g) que contenía un 3,0% en peso del polímero que contiene un compuesto con grupo sulfonato (la concentración molar del monómero con los grupos sulfonato era del 60% en moles) con una proporción de velocidad de 1,20 entre el rodillo de Godet y el carrete y la velocidad de hilado de 600 m/min para producir un hilo multifilamento tipo doble filamento de 20 decitex.

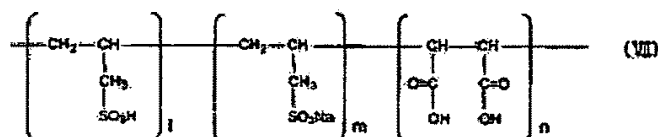
- 15 La Tabla 1 muestra la composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano resultante. El peso molecular promedio en número del compuesto b5 era de aproximadamente 15.000 y el contenido calculado del grupo sulfonato era 150 milimoles/kg.

- 20 Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. El estirado a rotura y resistencia a rotura eran ambos mayores que aquellos del Ejemplo Comparativo 2 (descrito más adelante), que no incluía el polímero b5 que contenía un compuesto con grupos sulfonato. La deformación permanente se redujo respecto a la del Ejemplo Comparativo 2 y la recuperación se mejoró. La resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química mejoraron en gran medida respecto a la del Ejemplo Comparativo 2, 2,4 veces, 2,7 veces y 3,0 veces, respectivamente. El punto de reblandecimiento por calor como una medida de la resistencia al calor, era de 2 °C mayor que la del Ejemplo Comparativo 2.

Se observó una adherencia muy buena en la evaluación del tinte catiónico negro al hilo elástico de poliuretano y se consiguió una buena solidez de color con el lavado con un desteñido de color de clase 4. Adicionalmente, el color era similar al de las fibras de poliéster del copolímero teñidas con un tinte catiónico cuando se evaluó en la calidad de aspecto 1, no hubo adicionalmente puntos de desteñido y el aspecto era excelente.

30 **Ejemplo 7 - Ejemplo de referencia**

La solución en DMAc (b6) se preparó usando un copolímero que contenía el compuesto que tiene grupos sulfonato de acuerdo con la Formula Química mostrada a continuación



$$l:m:n = 36:24:40$$

- 35 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 3 excepto por el uso del polímero b6 que contenía un compuesto con grupos sulfonato para producir un hilo elástico de poliuretano multifilamento tipo doble filamento de 20 decitex (bobina de 200 g) que contenía un 3,0% en peso del polímero incluyendo un compuesto con grupos sulfonato (la concentración molar del monómero con los grupos sulfonato era del 36% en moles).

La composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano se muestra en la Tabla 1. El peso molecular promedio en número del compuesto b6 era aproximadamente 20.000. El contenido de grupo sulfonato calculado era de 172

milimoles/kg.

- Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. Tanto el estirado a rotura como la resistencia a rotura fueron mayores que los del Ejemplo Comparativo 2 (descrito más adelante). La deformación permanente era de aproximadamente el mismo nivel que la del Ejemplo Comparativo 2. El tono de color era bueno. La resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química mejoraron en gran medida respecto a la del Ejemplo Comparativo 2, a 2,7 veces, 4,2 veces y 3,2 veces, respectivamente. El punto de reblandecimiento por calor como una medida de la resistencia al calor, era de 3 °C mayor que la del Ejemplo Comparativo 2.
- 5 Se descubrió que la adherencia del tinte era excelente en la evaluación de la tinción del hilo elástico de poliuretano con tinte catiónico negro, y su solidez de color con el lavado era buena a un desteñido de color clase 4. Los resultados de la evaluación de calidad de aspecto 1 eran que el color era similar al de las fibras de poliéster de copolímero teñidas con un tinte catiónico, y la calidad de aspecto era excelente.

### Ejemplo Comparativo 1

- 15 Se preparó una mezcla uniforme de la solución de polímero A1 y la solución de los otros aditivos C1, 97% en peso y 3% en peso, respectivamente, que se prepararon en el Ejemplo 1 para preparar la solución de hilado E1. La solución de hilado se hiló en seco con una proporción de velocidad entre el rodillo de Godet y el carrete de 1,40 a una velocidad de 540 m/min para producir un hilo elástico de poliuretano monofilamento de 20 decitex.
- 20 La composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano resultante se muestra en la Tabla 1. El contenido del grupo sulfonato calculado era de 0 milimoles/kg.
- Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. La resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química eran todos mucho menores que aquellos para el Ejemplo 1, 2 y 5, que contenían un polímero a partir de un compuesto que tenía grupos sulfonato.
- 25 Adicionalmente, la evaluación de la calidad de aspecto 1 reveló que el tinte no se adhería al hilo elástico de poliuretano, en otras palabras, el tono de color era diferente del poliéster de copolímero que puede teñirse con el tinte catiónico, y había un nivel no permisible de puntos desteñidos y problemas con la calidad de aspecto.
- 30 Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para la evaluación de la calidad de aspecto 2, donde los defectos del procesamiento, fatiga permanente en las fibras de poliuretano y aspecto de ondulación resultaron insatisfactorios.

### Ejemplo Comparativo 2

- 35 Se preparó una mezcla uniforme de la solución de polímero A2, preparada para el Ejemplo 3 y la solución de los aditivos preparados en el Ejemplo 1, 95% en peso y 3% en peso respectivamente, para preparar la solución de hilado E2. La solución de hilado E2 se hiló en seco con una proporción de velocidad entre el rodillo de Godet y el carrete de 1,20 a una velocidad de 600 m/min para producir un hilo de poliuretano tipo doble filamento de 20 decitex (bobina de 500 g).
- La composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano resultante se muestra en la Tabla 1. El contenido del grupo sulfonato calculado era de 0 milimoles/kg.
- 40 Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. La resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química eran todas mucho menores que las de los Ejemplos 3, 4, 6 y 7, que contenían un polímero con grupos sulfonato.
- 45 Adicionalmente, la evaluación de la calidad de aspecto 1 reveló que el tinte no se adhería al hilo elástico de poliuretano, en otras palabras, que el tono de color era diferente que el de las fibras de poliéster del copolímero teñidas con un tinte catiónico, y había un nivel no permisible de puntos desteñidos y problemas con la calidad de aspecto.
- 50 Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para la evaluación de la calidad de aspecto 2, donde los defectos de procesamiento, fatiga permanente en las fibras de poliuretano y aspecto ondulado resultaron insatisfactorios.

**Ejemplo Comparativo 3**

Se preparó una solución F1 en DMAc con fluoruro de polivinilideno (35% en peso) (peso molecular promedio en número 48.000, fl) fabricado por Kureha Chemical Industries, Co. Ltd. El procedimiento de la preparación de la solución fue el mismo que el usado en el Ejemplo 1.

- 5 Después, se preparó la solución de hilado E3 con la solución de polímero A2 preparada en el Ejemplo 3, la solución de fluoruro de polivinilideno F2 anterior y la solución de otros aditivos C1 que se había preparado en el Ejemplo 1 con 92% en peso, 5% en peso y 3,0% en peso, respectivamente.

10 La solución de hilado E3 se hiló en seco con una proporción de velocidad entre el rodillo de Godet y el carrete de 1,30 a una velocidad de 600 m/min para producir un hilo elástico de poliuretano multifilamento tipo doble filamento de 20 decitex (bobina de 500 g).

La composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano resultante se muestra en la Tabla 1. El contenido calculado de grupos sulfonato era 0 milimoles/kg.

15 Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. Aunque la resistencia química era 1,5 veces mayor que la del Ejemplo Comparativo 2, que no tenía adición de fluoruro de polivinilideno, si permaneció inferior a la de los Ejemplos 3, 4, 6 y 7 etc. Adicionalmente la resistencia al álcali 1 y la resistencia al álcali 2 eran inferiores que aquellas de los Ejemplos 3, 4, 6 y 7.

20 Adicionalmente, la evaluación de la calidad de aspecto 1 reveló que el tinte no se adhería al hilo elástico de poliuretano, en otras palabras, que el tono de color era diferente que el del poliéster de copolímero que puede teñirse con tinte catiónico, y había problemas con la calidad de aspecto.

Adicionalmente, cuando la calidad de aspecto 2 se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, hubo un aumento de la deformación permanente en el hilo de poliuretano, que se cree que está provocado por la ondulación global, y un aspecto insatisfactorio.

**25 Ejemplo Comparativo 4**

Se preparó una solución F2 (35% en peso) en DMAc de alcohol polivinílico modificado con ácido sulfónico "Gohseran" (R) fabricada por Nippon Synthetic Chemical Co., Ltd (f2 que tenía una concentración molar del 1,5% del monómero que tenía grupos sulfonato). Se usó el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1 para preparar la solución en DMAc.

- 30 La solución de polímero A2 del Ejemplo 3, la solución de alcohol polivinílico modificado con ácido sulfónico F2 anterior y la solución de otros aditivos C1 preparada en el Ejemplo 1 se mezclaron uniformemente, con 82% en peso, 5% en peso y 3,0% en peso, respectivamente, para preparar la solución de hilado E4.

35 La solución de hilado se hiló en seco con una proporción de velocidad entre el rodillo de Godet y el carrete de 1,30 a una velocidad de 600 m/min para producir un hilo elástico de poliuretano multifilamento tipo doble filamento de 20 decitex (bobina de 500 g).

La composición (% en peso) del hilo elástico de poliuretano resultante se muestra en la Tabla 1. El contenido calculado del grupo sulfonato era entre 1 milimol/kg y 2 milimoles/kg.

40 Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. Se observó una caída de 9 °C en el punto de reblandecimiento químico con respecto al Ejemplo Comparativo 2, la resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química fueron de 1,1 veces a 1,7 veces mayores que las del Ejemplo Comparativo 2, que no contenía el alcohol polivinílico modificado con ácido sulfónico, pero estos resultados aún son mucho inferiores que aquellos de los Ejemplos 3, 4, 6, 7, etc.

45 La adherencia del tinte era mala en la evaluación del hilo elástico de poliuretano teñido con tinte catiónico negro. Adicionalmente, la evaluación de la calidad de aspecto reveló que el tinte no se adhería al hilo elástico de poliuretano, en otras palabras, el tono de color era diferente que el del poliéster de copolímero que puede teñirse con tinte catiónico, y había un nivel no permisible de puntos de desteñido y problemas con la calidad de aspecto.

50 Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para la evaluación de la calidad de aspecto 2, donde los defectos del procesamiento, fatiga permanente en las fibras de poliuretano y aspecto ondulado parcial resultaron insatisfactorios.

### Ejemplo Comparativo 5

5 Se preparó una dispersión de F3 (35% en peso) en DMAc usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 con los sólidos deshidratados de Hi-Fix GM, un tipo de sólidos sintéticos (fabricados por Dainippon Pharmaceuticals, Co., Ltd, actualmente de O. G. Co., Ltd.), que era una solución acuosa al 30% de color pardo oscuro de un compuesto de dihidroxi difenil sulfona). La solución F3 presentaba un color similar al café, turbio y marrón oscuro.

La solución de hilado E5 se preparó como una solución uniforme con la solución de polímero A2 preparada en el Ejemplo 1, la dispersión F2 anterior del compuesto tipo dihidroxi difenil sulfona y la solución C1 de otros aditivos preparada en el Ejemplo 1 en cantidades del 96% en peso, 1,0% en peso, 3,0% en peso.

10 La solución de hilado E5 se hiló en seco con una proporción de velocidad entre el rodillo de Godet y el carrete de 1,30 a una velocidad de 640 m/min para producir un hilo elástico de poliuretano multifilamento tipo doble filamento de 20 decitex (bobina de 500 g).

15 Los resultados de estirado a rotura, resistencia a rotura, deformación permanente, relajación de tensión, resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2, resistencia química, punto de reblandecimiento por calor y tono de color para este hilo elástico de poliuretano se muestran en la Tabla 2. El punto de reblandecimiento por calor era el mismo que el del Ejemplo Comparativo 2, así como la resistencia al álcali 1, resistencia al álcali 2 y resistencia química que variaba de 1,2 veces mayor que la del Ejemplo Comparativo 2 pero aún era mucho inferior que los resultados obtenidos para los Ejemplos 3, 4, 6, 7, etc.

20 La adherencia del tinte era mala cuando se evaluó la tinción del hilo elástico de poliuretano con tinte catiónico negro. Adicionalmente, la evaluación de la calidad de aspecto 1 reveló que el tinte no se adhería al hilo elástico de poliuretano, en otras palabras, el tono de color era diferente cuando el poliéster de copolímero que puede teñirse con tinte catiónico y, de esta manera, había un nivel no permisible de puntos desteñidos y problemas con la calidad de aspecto.

25 El tono de color del hilo elástico de poliuretano resultante era marrón con un alto matiz rojizo. Aunque el tejido estirado se preparó para la evaluación de calidad de aspecto 2, el tejido tricotado en bruto resultante era muy insatisfactorio. La evaluación de la calidad de aspecto 2 se implementó pero había diversos tipos de marcas de procesamiento y fatiga en el hilo de poliuretano que provocaron la ondulación parcial, y provocaron que se evaluara como insatisfactorio.

Tabla 1

Ejemplo (EJ) N° o Ejemplo Comparativo (EC) N°	Polímero base		Polímero del compuesto que tiene un grupo sulfonato y/o un copolímero del mismo										Otros aditivos			Total de componentes (%p)	Total grupos sulfonato (mmol/kg) valor calculado							
	(a1)	(a2)	(b1)	(b2)	(b3)	(b4)	(b5)	(b6)	(f1)	(f2)	(f3)	(c1)	(c2)											
EJ1	Polímero de poliuretano que comprende PTMQ MDI, EG	Polímero de poliuretano que comprende PTMQ MDI, EDA	Polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de fenol y 4,4'-dihidroxi difenil sulfona (concentración molar que contiene monómero de sulfonato 52%)	Polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de fenol	Polímero de adición de sulfonato de fenol y divinil benceno	Polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de fenol y 4,4'-dihidroxi difenil sulfona (concentración molar que contiene monómero de sulfonato 20%)	Polímero de adición de sulfonato de propileno y ácido maleico	Polímero de adición de sulfonato de propileno y sal de ácido propilén sulfónico y ácido málico	Fluoruro de polivinilideno	Alcohol polivinílico modificado con ácido sulfónico	Ácido tánico sintético (Hi-Fix GM, un tinte promotor de la adherencia para nylon de OG Co.)	Poliuretano sintetizado por la reacción de t-butil dietanolamina y metilén bis-(4-ciclohexil isocianato)	Polímero de condensación de p-cresol y divinil benceno	1	2	0	0	0	0	0	1	100	61	
EJ2	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	100	194	
EJ3	0	92	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	100	102	
EJ4*	0	82	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	100	291	
EJ5	97	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	24
EJ6*	0	97	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	150
EJ7*	0	97	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	172
EC1	97	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	100	0	
EC2	0	97	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	100	0	
EC3	0	92	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	1	100	0	
EC4	0	82	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	100	de 1 a 2	
EC5	0	96	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	100	-	

\* - Ejemplos de referencia

Tabla 2

Propiedades del hilo elástico de poliuretano										Resultados de la evaluación de la tinción		
	Alargamiento (%)	Resistencia (cN)	Deformación permanente (%)	Relajación de tensión (%)	Punto de reblandecimiento por calor (°C)	Resistencia al álcali 1 (%)	Resistencia al álcali 2 (%)	Resistencia química (%)	Tono de color	Propiedades de tinción con tinte catiónico negro (valor L*)	Solidez de color con el lavado (clase de desteñido de color)	Calidad del aspecto del tejido en bruto (evaluación de puntos desteñidos del tejido Bayer tricotado en redondo)
EJ 1	400	26	20	33	182	70	55	70	A	A 10,7	4-5	A
EJ 2	395	30	22	34	184	77	64	98	B	A 9,2	5	A
EJ 3	495	33	12	26	215	82	80	92	A	A11,5	4-5	A
EJ 4 *	490	40	17	25	218	90	87	89	A	A 9,3	5	A
EJ 5	400	24	22	33	182	60	45	68	A	A 12,4	4	A
EJ 6 *	495	29	16	28	207	72	54	88	A	A 14,1	4	A
EJ 7 *	500	26	18	28	208	80	84	92	A	A 15,6	4	A
EC 1	400	21	25	35	180	35	15	35	A	no teñido	-	D
EC 2	490	25	18	28	205	30	20	29	A	no teñido	-	D
EC 3	495	24	19	27	200	39	22	45	A	no teñido	-	D
EC 4	505	22	26	30	196	52	25	33	B	C 82,5	4-5	D
EC 5	485	24	26	28	206	36	22	40	D	C 75,1	4-5	D

\* Ejemplos de referencia

**Utilidad industrial**

5 El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la presente invención suministra una alta resistencia al estirado, altas propiedades de recuperación, resistencia a diversos agentes químicos, alta resistencia al calor y es capaz de ser teñido con tintes catiónicos con solidez de color. Como resultado, este hilo es excelente para su uso en prendas de vestir, etc. donde proporciona una excelente facilidad para ponerlo y quitarlo, sensación cuando se lleva puesto, propiedades de tinción, resistencia a decoloración y una excelente calidad de aspecto.

10 Debido a estas excelentes propiedades, en lugar de únicamente usar el hilo de poliuretano de la presente invención, éste puede usarse en combinaciones con una diversidad de otras fibras para producir tejidos estirados excelentes que son muy adecuados como tejidos tricotados, tejidos y trenzados. Los ejemplos de aplicaciones específicas para las que puede usarse incluyen calcetines, medias, tricotados redondos, género de punto, trajes de baño, pantalones de esquí, ropa de trabajo, ropa para bomberos, pantalones para golfistas, trajes isotérmicos, sujetadores, fajas, guantes y una diversidad de otros productos fibrosos, en materiales contráctiles y, adicionalmente, como bandas herméticos en papel y otros productos higiénicos, como materiales impermeables contráctiles, como cebo artificial, disposiciones florales, paños de envolver, limpiador de copias, juntas, etc.

15

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Hilo elástico de poliuretano que tiene componentes estructurales principales de diol polimérico y diisocianato, incluyendo dicho hilo elástico de poliuretano un polímero que contiene un grupo sulfonato, y la concentración molar del monómero que tiene un grupo sulfonato es al menos un 5% en moles, en el que dicho monómero que tiene un grupo sulfonato es un polímero de condensación de formaldehído.
2. El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho polímero que contiene un grupo sulfonato es un copolímero de un monómero que tiene un grupo sulfonato y un monómero que tiene un grupo sulfonilo (excluyendo el ácido sulfónico).
- 10 3. El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2 en el que dicho monómero que tiene un grupo sulfonilo (excluyendo el ácido sulfónico) es una sulfona aromática.
4. El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 3 en el que dicho monómero que tiene un grupo sulfonilo (excluyendo el ácido sulfónico) es una dihidroxi difenil sulfona.
- 15 5. El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el copolímero de dicho monómero que tiene un grupo sulfonato y dicho monómero que tiene un grupo sulfonilo (excluyendo el ácido sulfónico) es un polímero de condensación de formaldehído de sulfonato de benceno o sulfonato de fenol y 4,4'-dihidroxi difenil sulfona.
6. El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el valor b según se determina por un colorímetro tipo Hunter es menor de 15.
- 20 7. El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que presenta propiedades de tinción de  $L^* \leq 20$  cuando se tiñe con un tinte catiónico negro.
8. El hilo elástico de poliuretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que el contenido de dichos grupos sulfonato es mayor que o igual a 10 milimoles/kilogramo y menor de o igual a 500 milimoles/kilogramo.
- 25 9. Tejido estirable en el que se combinan el hilo elástico de poliuretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y otras fibras.
- 30 10. Un procedimiento de producción del hilo elástico de poliuretano que contiene un polímero que contiene un grupo sulfonato y la concentración molar del monómero que tiene un grupo sulfonato es al menos del 5% en moles, cuando se produce un hilo elástico que comprende poliuretano que tiene componentes estructuras principales de polímero y diisocianato, en el que dicho polímero que contiene un grupo sulfonato se añade a la solución de poliuretano que tiene componentes estructurales principales de diol polimérico y diisocianato, y se realiza el hilado, y en el que dicho monómero que tiene un grupo sulfonato es un polímero de condensación de formaldehído.
11. Un procedimiento de producción de hilo elástico de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 10 en el que dicho polímero que contiene un grupo sulfonato usa un monómero que tiene una sal de ácido sulfónico.