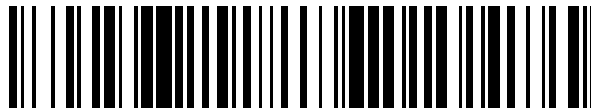


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 419**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**D01F 6/70** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2006 E 06770082 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 1951784**

54 Título: **Elastano obtenido a partir de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles mezclados con glicoles poliméricos**

30 Prioridad:

**22.11.2005 US 738732 P**

**22.11.2005 US 738684 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**17.05.2013**

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)  
Zweigniederlassung St. Gallen,  
Kreuzackerstrasse 9  
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**PALMER, CHARLES, FRANCIS, JR.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 403 419 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**

Elastano obtenido a partir de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles mezclados con glicoles poliméricos

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de poliuretana que comprenden glicoles poliméricos y poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles que comprenden unidades constituyentes obtenidas mediante la copolimerización de tetrahydrofurano y óxido de etileno, en los que la porción de unidades derivadas del óxido de etileno está presente en el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol en más del 37% al 70% molar. La invención se refiere también al uso de estas mezclas de glicoles poliméricos y poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles como material de base del segmento blando en composiciones de elastano. La invención se refiere también a nuevas  
10 composiciones de poliuretano que comprenden mezclas de glicoles poliméricos y poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles, y a su uso en elastanos.

**Descripción de la técnica relacionada**

15 Los poli(tetrametilén éter)glicoles, también denominados politetrahydrofurano u homopolímeros del tetrahydrofurano (THF, oxolano) son muy conocidos por su uso en los segmentos blandos de las poliuretanas. Los poli(tetrametilén éter)glicoles imparten mejores propiedades dinámicas a los elastómeros y fibras de poliuretana. Poseen unas temperaturas de transición vítrea muy bajas, pero tienen una temperaturas de fusión cristalina por encima de la temperatura ambiente. Así, son sólidos cerosos a temperatura ambiente y deben mantenerse a temperaturas elevadas para evitar su solidificación.

20 Se ha empleado una copolimerización con un éter cíclico para reducir la cristalinidad de las cadenas de politetraetilén éter. Esto disminuye la temperatura de fusión del polímero del copoli(éter)glicol y, al mismo tiempo, mejora ciertas propiedades dinámicas de la poliuretana que contiene dicho copolímero como segmento blando. Entre los comonomeros utilizados para este fin se encuentra el óxido de etileno, que puede disminuir la temperatura de fusión del copolímero por debajo de la temperatura ambiente, dependiendo del contenido en comonomero. El uso de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles también puede mejorar ciertas propiedades  
25 dinámicas de las poliuretanas, tales como el alargamiento en la rotura y la actuación a baja temperatura, que resulta deseable para algunos usos finales.

30 Los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles son conocidos en la técnica. Su preparación se describe en las patentes de EEUU nº 4.139.547 y 4.153.786. Estos copolímeros pueden prepararse mediante cualquiera de los procedimientos conocidos de polimerización de éteres cíclicos, tales como los descritos en "Polytetrahydrofuran" de P. Dreyfuss (Gordon & Breach, N.Y., 1982), por ejemplo. Estos procedimientos de polimerización incluyen la catálisis por ácidos de Lewis o protónicos fuertes, heteropoliácidos, y ácidos perfluorosulfónicos o resinas ácidas. En algunos casos puede resultar ventajoso utilizar un promotor de la polimerización, tal como un anhídrido de ácido carboxílico, según se describe en la patente de EEUU nº 4.163.115. En estos casos, los principales productos poliméricos son diésteres, que después deben hidrolizarse en una posterior etapa para obtener los  
35 glicoles poliméricos deseados.

40 Los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles ofrecen ventajas frente a los poli(tetrametilén éter)glicoles en términos de ciertas propiedades físicas específicas. A unos contenidos en etilén éter mayores que 20% molar, los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles son líquidos moderadamente viscosos a temperatura ambiente, y tienen una menor viscosidad que los poli(tetrametilén éter)glicoles del mismo peso molecular a unas temperaturas por encima del punto de fusión de los poli(tetrametilén éter)glicoles. Ciertas propiedades físicas de los poliuretanos o las poliuretanas preparadas a partir de los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles superan a las propiedades de los poliuretanos o las poliuretanas preparadas a partir de los poli(tetrametilén éter)glicoles.

45 En la técnica también se conocen elastanos basados en poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles. Sin embargo, la mayoría de estos se basan en coextensores o extensores que contienen poli(tetrametilén-co-etilén éter) distintos de la etilendiamina. Por ejemplo, la patente de EEUU nº 4.224.432 de Pechhold *et al.* divulga el uso de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles con un bajo contenido en éteres cíclicos para preparar elastanos y otras poliuretanas. Pechold divulga que se prefieren unos niveles de etilén éter mayores que 30%. Pechold no divulga el uso de coextensores, aunque divulga que pueden utilizarse mezclas de aminas.

50 La patente de EEUU nº 4.658.065 de Aoshima *et al.* divulga la preparación de varios copoliésteres de THF a través de la reacción del THF y alcoholes polihidroxílicos empleando catalizadores de heteropoliácidos. Aoshima también divulga que pueden incluirse éteres cíclicos copolimerizables, tales como óxido de etileno, con el THF en el procedimiento de polimerización. Aoshima divulga que pueden utilizarse copoliéster glicoles para preparar elastanos, pero no contiene ejemplos de elastanos preparados a partir de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles.

La patente de EEUU n° 3.425.999 de Axelrood *et al.* divulga la preparación de poli(éter uretanureas) a partir de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles para su uso en la resistencia de aceites y la obtención de una buena actuación a baja temperatura. Los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles tienen un contenido en etilén éter que varía del 20% al 60% en peso (equivalente a 29% al 71% molar). Axelrood no divulga el uso de estas uretanureas en elastanos.

La patente de EEUU n° 6.639.041 de Nishikawa *et al.* divulga fibras que tienen buena elasticidad a baja temperatura, que contienen poliuretanureas preparadas a partir de polioles que contienen copoliéteres de THF, óxido de etileno y/u óxido de propileno, diisocianatos, y diaminas y polímeros solvatados en disolventes orgánicos. Nishikawa divulga que estas composiciones tienen mejor actuación a baja temperatura frente a elastanos de homopolímeros convencionales. Nishikawa también divulga que "con un contenido en etilén éter mayor que aproximadamente 37% molar en el copoli(éter)glicol, la potencia de descarga a unos alargamientos bajos es inaceptablemente baja, disminuye el alargamiento en la rotura, y aumenta la consolidación, aunque muy poco". Los ejemplos en Nishikawa demuestran que a medida que aumenta el porcentaje molar del resto etilén éter en el copoliéter desde 22% al 31% al 37% molar, aumenta el alargamiento en la rotura, pero tras aumentar hasta 50% molar, el alargamiento en la rotura disminuye.

Debido al menor coste de la materia prima del óxido de etileno y al mayor rendimiento del procedimiento, el coste para la fabricación del poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol disminuye significativamente a medida que aumenta el contenido en etilén éter. Para las composiciones de elastanos basadas en un menor contenido en etilén éter (del 16% al 35% molar de etilén éter) de los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles, la presente invención proporciona menores costes de la materia prima porque el coste de una mezcla de un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol con alto contenido en etilén éter, con poli(tetrametilén éter)glicoles, es menor que el coste de un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles con menor contenido en etilén éter.

Además, es evidente que los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles con alto contenido en etilén éter son valiosos para ciertos usos finales de los elastanos, mientras que los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles con menor contenido en etilén éter son más valiosos para otros usos finales de los elastanos. La presente invención permite la producción de sólo uno o dos copoli(éter)glicoles con alto contenido en etilén éter. Para los usos finales de los elastanos en los que se desea un copoli(éter)glicol con un menor contenido en etilén éter, los copoli(éter)glicoles pueden producirse mezclando un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol con alto contenido en etilén éter con poli(tetrametilén éter)glicoles para alcanzar un contenido en etilén éter diana sin sacrificar ninguna de las propiedades físicas del elastano.

### **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un elastano que comprende un producto de reacción de la poliuretanurea de: (a) un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol que comprende unidades constituyentes obtenidas mediante la copolimerización de tetrahydrofurano y óxido de etileno, en el que la porción de unidades derivadas del óxido de etileno está presente en el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol en más del 37% al 70% molar; (b) un glicol polimérico seleccionado del grupo que consiste en un poli(tetrametilén éter)glicol, un poli(tetrametilén-co-2-metiltetrametilén éter)glicol, un poli(etilén éter)glicol, un poli(propilén éter)glicol, un poli(carbonato)glicol, un poli(éster)glicol, o sus combinaciones; (c) al menos un diisocianato; (d) al menos un extensor de cadena de diamina; y (e) al menos un terminador de cadena, en el que el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el glicol polimérico combinados tienen un peso molecular entre 650 Daltons y 4000 Daltons.

En un aspecto de la presente invención, el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el glicol polimérico combinados de las anteriores poliuretanureas tienen un porcentaje global de unidades derivadas del óxido de etileno menor o igual a 35% molar cuando el glicol polimérico es un poli(tetrametilén éter)glicol, un poli(tetrametilén-co-2-metiltetrametilén éter)glicol, un poli(propilén éter)glicol, un poli(carbonato)glicol, un poli(éster)glicol, o sus combinaciones, y tienen un porcentaje global de unidades derivadas del óxido de etileno entre 35% y 70% molar cuando el glicol polimérico es un poli(etilén éter)glicol.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar el anterior elastano, que comprende: (a) poner en contacto un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol que comprende unidades constituyentes obtenidas mediante la copolimerización de tetrahydrofurano y óxido de etileno, en el que la porción de unidades derivadas del óxido de etileno está presente en el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol en más del 37% al 70% molar, y un glicol polimérico seleccionado del grupo que consiste en un poli(tetrametilén éter)glicol, un poli(tetrametilén-co-2-metiltetrametilén éter)glicol, un poli(etilén éter)glicol, un poli(propilén éter)glicol, un poli(carbonato)glicol, y un poli(éster)glicol, o una combinación de dichos miembros, con al menos un diisocianato para formar un glicol con casquete; (b) opcionalmente añadir un disolvente al producto de (a); (c) poner en contacto el producto de (b) con al menos un extensor de cadena de diamina y al menos un terminador de cadena; y (d) hilar el producto de (c) para formar el elastano.

**Descripción detallada de la invención**

- La invención se refiere a nuevas composiciones de elastano preparadas a partir de mezclas de glicoles poliméricos y poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles que tienen un alto contenido en etilén éter, es decir, mayor que 37% al 70% molar, con al menos un diisocianato, por ejemplo, 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, al menos un extensor de cadena de diamina, por ejemplo, etilendiamina, y al menos un terminador de cadena, por ejemplo, dietilamina. Opcionalmente pueden utilizarse otros diisocianatos, extensores o combinaciones de extensores, y terminadores de cadenas. Para los objetivos de esta solicitud, los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles con alto contenido en etilén éter se definen como los que contienen más del 37% al 70% molar de unidades repetidas derivadas del óxido de etileno. Por ejemplo, la porción de las unidades derivadas del óxido de etileno puede estar presente en el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol desde 48% al 58% molar. Opcionalmente, la porción de las unidades derivadas del óxido de etileno puede estar presente en el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol desde 40% al 70% molar. El porcentaje de unidades derivadas del óxido de etileno presentes en el glicol es equivalente al porcentaje de restos etilén éter presentes en el glicol.
- Las poliuretaneas segmentadas de la presente invención se fabrican a partir de un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y, opcionalmente, un glicol polimérico, al menos un diisocianato, y un extensor de cadena difuncional. Los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles son valiosos en la formación de los "segmentos blandos" de los poliuretanos o las poliuretaneas utilizados para fabricar elastanos. La mezcla de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol o glicol en primer lugar se hace reaccionar con al menos un diisocianato para formar un prepolímero terminado con NCO (un "glicol con casquete"), que después se disuelve en un disolvente adecuado, tal como dimetilacetamida, dimetilformamida, o N-metilpirrolidona, y después se hace reaccionar con un extensor de cadena difuncional. Las poliuretaneas, una subclase de poliuretanos, se forman cuando los extensores de cadena son diaminas. Para la preparación de un polímero de poliuretanea que pueda hilarse para formar un elastano, el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol se extiende mediante una reacción secuencial de los grupos finales hidroxilo con diisocianatos y diaminas. En cada caso, el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol debe sufrir una extensión de la cadena para proporcionar un polímero con las propiedades necesarias, incluyendo la viscosidad. Si se desea puede utilizarse dilaurato de dibutilestano, octoato estano, ácidos minerales, aminas terciarias, tales como trimetilamina, N,N'-dimetilpiperazina, y otros catalizadores conocidos para ayudar en la etapa de formación del casquete.
- Los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles utilizados para fabricar las poliuretaneas de la presente invención puede fabricarse mediante el procedimiento descrito en la patente de EEUU nº 4.139.567 de Pruckmayr, utilizando un catalizador de resina de ácido perfluorosulfónico sólido. Como alternativa, puede utilizarse cualquier otro catalizador de la polimerización de éter cíclico ácido para producir estos poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles, por ejemplo, heteropoliácidos. Los heteropoliácidos y sus sales útiles en la práctica de la presente invención pueden ser, por ejemplo, los catalizadores utilizados para la polimerización y la coplimerización de éter cíclicos descritos en la patente de EEUU nº 4.658.065 de Aoshima *et al.* Estos procedimientos de polimerización pueden incluir el uso de otros promotores, tales como anhídrido acético, o pueden incluir el uso de moléculas terminadoras de cadena para regular el peso molecular.
- Los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles utilizados para fabricar las poliuretaneas de la presente invención pueden tener un peso molecular medio de aproximadamente 650 Daltons a aproximadamente 4000 Daltons. Un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol con mayor peso molecular puede ser ventajoso para ciertas propiedades físicas, tales como el alargamiento.
- Los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles utilizados para fabricar las poliuretaneas de la presente invención pueden incluir pequeñas cantidades de unidades derivadas de moléculas de diol terminadoras de cadenas, en especial dioles no ciclantés. Los dioles no ciclantés se definen como dialcoholes que no se ciclan con facilidad para formar un éter cíclico bajo las condiciones de reacción. Estos dioles no ciclantés pueden incluir etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butindiol, y agua.
- Los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles que opcionalmente comprenden al menos otro componente tal como, por ejemplo, 3-metiltetrahydrofurano, el éter derivado de 1,3-propandiol, u otros dioles incorporados en pequeñas cantidades como agentes de control del peso molecular, también pueden emplearse para fabricar las poliuretaneas de la presente invención, y se incluyen en el significado de la expresión "poli(tetrametilén-co-etilén éter) o poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol". Dicho al menos otro componente puede ser un comonomero del glicol polimérico, o puede ser otro material que se mezcle con el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol. Dicho al menos otro componente puede estar presente hasta el grado en que no devalúe los aspectos beneficiosos de la invención.
- Los glicoles poliméricos que pueden utilizarse para fabricar las poliuretaneas de la invención pueden tener un

peso molecular medio de 650 Daltons a 4000 Daltons. Los glicoles poliméricos útiles incluyen poli(tetrametilén éter)glicoles, poli(tetrametilén-co-2-metiltetrametilén éter)glicoles, poli(etilén éter)glicoles, poli(propilén éter)glicoles, poli(carbonato)glicoles, y poli(éster)glicoles, o combinaciones de dichos miembros. El glicol polimérico puede comprender opcionalmente al menos otro componente, tal como otro comonomero del glicol polimérico, o puede ser otro material que se mezcla con el glicol polimérico, y dichas opciones se incluyen en el significado de la expresión "glicol polimérico". Dicho al menos otro componente puede estar presente con la condición de que no devalúe los aspectos beneficiosos de la invención. Cuando el glicol polimérico es un poli(éster)glicol, el poli(éster)glicol se selecciona del grupo que consiste en los productos de reacción del (i) etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, y sus mezclas; y (ii) ácido tereftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y ácido dodecanoico, y sus mezclas.

Cuando el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol se mezcla con un glicol polimérico que no es un poli(etilén éter)glicol, el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el glicol polimérico combinados pueden tener un porcentaje global de unidades derivadas del óxido de etileno que es menor o igual, por ejemplo, al 40% molar, o al 35% molar, o al 30% molar. Cuando el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol se mezcla con poli(etilén éter)glicol, el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el poli(etilén éter)glicol combinados pueden tener un porcentaje global de unidades derivadas del óxido de etileno del 35% al 70% molar, por ejemplo del 37% al 70% molar, o del 40% al 65% molar. Cuando el glicol polimérico es poli(etilén éter)glicol u otro glicol polimérico, en la mezcla del poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el glicol polimérico cada uno está presente en al menos 10% molar de la suma de los moles del poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y los moles del glicol polimérico.

Los diisocianatos que pueden utilizarse incluyen, pero no se limitan a 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, 1-isocianato-2-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, bis(4-isocianatociclohexil)metano, 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilbenceno, 2,2'-toluendiisocianato, 2,4'-toluendiisocianato, y sus mezclas. Los diisocianatos particularmente preferidos son 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, 1-isocianato-2-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, y sus mezclas. Un diisocianato particularmente preferido es el 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benceno.

El extensor de cadena puede ser una diamina. Los ejemplos de dichas diaminas que pueden utilizarse incluyen, pero no se limitan a hidrazina, etilendiamina, 1,2-propandiamina, 1,3-propandiamina, 1,2-butandiamina (1,2-diaminobutano), 1,3-butandiamina (1,3-diaminobutano), 1,4-butandiamina (1,4-diaminobutano), 1,3-diamino-2,2-dimetilbutano, 4,4'-metilen-bis-ciclohexilamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, 1,6-hexandiamina, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano, 2,4-diamino-1-metilciclohexano, N-metilamino-bis(3-propilamina), 2-metil-1,5-pentandiamina, 1,5-diaminopentano, 1,4-ciclohexandiamina, 1,3-diamino-4-metilciclohexano, 1,3-ciclohexandiamina, 1,1-metilen-bis(4,4'-diaminohexano), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3-pentandiamina (1,3-diaminopentano), m-xililendiamina, y sus mezclas.

Opcionalmente, puede utilizarse un terminador de cadena, por ejemplo, dietilamina, ciclohexilamina, n-hexilamina, o un terminador de cadena de alcohol monofuncional, tal como butanol, para controlar el peso molecular del polímero. Además, puede utilizarse un "ramificador de cadena" de alcohol con mayor funcionalidad, tal como pentaeritritol, o un "ramificador de cadena" trifuncional, tal como dietilentriamina, para controlar la viscosidad de la disolución.

Las poliuretaneas de la presente invención pueden utilizarse en cualquier aplicación en la que se empleen poliuretaneas de este tipo general, pero son especialmente beneficiosas para fabricar artículos que requieren un gran alargamiento, un módulo bajo, o unas buenas propiedades a baja temperatura cuando se utilizan. Resultan particularmente beneficiosas para fabricar elastanos, elastómeros, espumas flexibles y rígidas, revestimientos (con una base de disolvente o de agua), dispersiones, películas, adhesivos, y artículos conformados.

Tal como se emplea en la presente, y a menos que se indique lo contrario, el término "elastano" significa una fibra manufacturada, en la que la sustancia formadora de la fibra es un polímero sintético de cadena larga formado por al menos 85% en peso de un poliuretano o poliuretaneas segmentados. El elastano también se denomina spandex.

El elastano de la presente invención puede utilizarse para fabricar tejidos elásticos de punto y planos, y prendas o artículos textiles que comprenden dichos tejidos. Los ejemplos de tejidos elásticos incluyen tejidos de punto circular, de rectilínea, y por urdimbre, y tejidos lisos, de sarga, y de satén. El término "prenda", tal como se emplea en la presente, se refiere a artículos de vestir, tales como camisas, pantalones, faldas, chaquetas, abrigos, camisas de trabajo, pantalones de trabajo, uniformes, ropa de abrigo, ropa de deporte, bañadores, sujetadores, calcetines, y ropa interior, y también incluye accesorios, tales como cinturones, guantes, mitones, sombreros, calcetería, o zapatos. La expresión "artículo textil", tal como se emplea en la presente, se refiere a un artículo que comprende un tejido, tal como una prenda, y también incluye artículos tales como sábanas, fundas de almohada, colchas, edredones, mantas, edredones nórdicos, fundas para edredones nórdicos, sacos de dormir, cortinas de

ducha; visillos, cortinas, manteles, servilletas, bayetas, paños de cocina, y cubiertas protectoras para tapicerías o muebles.

5 El elastano de la presente invención puede utilizarse solo o en combinación con diversas otras fibras en tejidos planos, tejidos de punto de trama (incluyendo rectilínea y circular), tejidos de punto por urdimbre, y atuendos para la higiene personal, tales como pañales. El elastano puede estar desnudo, cubierto, o enredado con una fibra acompañante, tal como nailon, poliéster, acetato, algodón.

10 Los tejidos que comprenden el elastano de la presente invención también pueden comprender al menos una fibra seleccionada del grupo que consiste en fibras de polímeros proteicos, celulósicos y sintéticos, o una combinación de dichos miembros. Tal como se utiliza en la presente, una "fibra proteica" significa una fibra compuesta de proteínas, incluyendo fibras animales naturales tales como lana, seda, mohair, cachemira, alpaca, angora, vicuña, camello, y otras fibras de piel y pelo. Tal como se emplea en la presente, una "fibra celulósica" significa una fibra producida a partir de materia vegetal o leñosa que incluye, por ejemplo, algodón, rayón, acetato, Lyocell, lino, ramio, y otras fibras vegetales. Tal como se emplea en la presente, una "fibra de polímero sintético" significa una fibra manufacturada producida a partir de un polímero formado por compuestos o elementos químicos que incluye, por ejemplo, poliéster, poliamida, acrílicos, elastanos, poliolefina, y aramida.

20 También puede emplearse una cantidad eficaz de una diversidad de aditivos en el elastano de la invención, con la condición de que no devalúen los aspectos beneficiosos de la invención. Los ejemplos incluyen desabrillantadores, tales como dióxido de titanio, y estabilizantes, tales como hidroxitalcita, una mezcla de huntita e hidromagnesita, sulfato de bario, fenoles impedidos, y óxido de cinc, tintes y potenciadores del tinte, antimicrobianos, agentes antipegajosidad, aceite de silicona, fotoestabilizantes de amina impedida, y pantallas de UV.

El elastano de la presente invención, o el tejido que lo comprende, puede teñirse y estamparse mediante procedimientos de tinte y estampado habituales, tales como a partir de un licor de tinte acuoso mediante un procedimiento de escape a unas temperaturas entre 20 °C y 130 °C, utilizando tampones con licores de tinte sobre el material que comprende el elastano, o pulverizando el material que comprende el elastano con un licor de tinte.

25 Pueden seguirse procedimientos convencionales cuando se emplea un tinte ácido. Por ejemplo, en un método de tinte de escape, el tejido puede introducirse en un baño de tinte acuoso que tenga un pH entre 3 y 9, que después se calienta de modo continuo desde una temperatura de aproximadamente 20 °C a una temperatura en el intervalo de 40 °C a 130 °C a lo largo de 10 a 80 minutos. El baño de tinte y el tejido entonces se mantienen a una temperatura en el intervalo de 40 °C a 130 °C durante 10-60 minutos antes de enfriar. El tinte no fijado después se enjuaga del tejido. Las propiedades de elasticidad y recuperación del elastano se mantienen mejor mediante un tiempo de exposición mínimo a temperaturas mayores que 110 °C. También pueden utilizarse procedimientos convencionales cuando se emplea un tinte dispersado.

30 Las nuevas composiciones de elastano, y los tejidos, las prendas y los artículos textiles fabricados con ellas, cuando se tiñen con un tinte ácido o con un tinte dispersado, tienen mejor resistencia al lavado, por ejemplo, después de uno o después de cuatro lavados, cuando se comparan con un elastano basado en poli(tetrametilén éter)glicol. Tal como se emplea en la presente, la expresión "resistencia al lavado" significa la resistencia del tejido teñido a perder color durante un lavado en el hogar o industrial. La falta de resistencia al lavado puede producir la pérdida de color, a veces denominada sangrado del color, en un artículo que no es resistente al lavado. Los consumidores en general desean que los tejidos y los hilos sean resistentes al lavado. La resistencia al lavado se relaciona con la composición de las fibras, los procedimientos de teñido y acabado de los tejidos, y las condiciones de lavado. En los atuendos actuales se desean elastanos que tengan una mejor resistencia al lavado.

40 Para determinar la resistencia al lavado, trozos de tejido de elastano al 100% teñidos pueden someterse a un ensayo de manchas de lavado convencional, por ejemplo, el procedimiento de ensayo 61-1996 de American Association of Textile Chemists and Colorists, "Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated", versión 2A, que pretende imitar cinco lavados típicos en el hogar o industriales a una temperatura de baja a moderada.

45 Las propiedades de resistencia al lavado del elastano de la presente invención pueden ser apoyadas y aún más potenciadas mediante el uso de aditivos químicos auxiliares habituales. Pueden utilizarse sintanos aniónicos para mejorar las características de resistencia al frotamiento en húmedo, y también pueden utilizarse como agentes retardantes y bloqueantes cuando se requiere un reparto mínimo del tinte entre el elastano y el hilo acompañante. El aceite sulfonado aniónico es un aditivo auxiliar empleando para retrasar a los tintes aniónicos del elastano o las fibras acompañantes que tienen una mayor afinidad por el tinte cuando se requiere un nivel de tinte uniforme. Pueden utilizarse agentes de fijación catiónicos solos o junto con agentes de fijación aniónicos para apoyar una mejor resistencia al lavado.

50 La fibra de elastano puede formarse a partir de la disolución de polímero de poliuretánrea a través de

procedimientos de hilatura de fibras, tales como hilatura en seco o hilatura en estado fundido. En la hilatura en seco, una disolución de polímero que comprende un polímero y un disolvente se vierte de modo dosimétrico a través de los orificios de la tobera de hilatura hacia el cámara de hilado para formar un filamento o filamentos. Las poliuretaneas generalmente se hilan en húmedo o se hilan en seco cuando se desea un elastano. Los poliuretanos generalmente se hilan en estado fundido cuando se desea un elastano. Generalmente, el polímero de poliuretaneas se hila en húmedo para formar filamentos a partir del mismo disolvente que el que se utilizó para las reacciones de polimerización. Se hace pasar gas a través de la cámara para evaporar el disolvente y solidificar el filamento o filamentos. Los filamentos se hilan en seco a una velocidad de enrollado de al menos 550 metros por minuto. El elastano de la presente invención se hila a una velocidad mayor que 800 metros/minuto. Tal como se emplea en la presente la expresión "velocidad de bobinado" se refiere a la velocidad de enrollado, que viene determinada (y es la misma) por la velocidad del rodillo impulsor. Una buena capacidad de bobinado de los filamentos de elastano se caracteriza por pocas roturas de filamentos en la célula bobinadora en el enrollado. El elastano puede hilarse como filamentos individuales, o puede coalescerse mediante técnicas convencionales para producir hilos de múltiples filamentos. Cada filamento tiene un decitex textil (dtex) en el intervalo de 6 a 25 dtex por filamento.

Los expertos en la técnica saben que si se aumenta la velocidad de bobinado de una composición de elastano se reducirá su alargamiento y se aumentará su potencia de carga, comparado con el mismo elastano hilado a una velocidad menor. Por tanto, una práctica habitual es frenar la velocidad de bobinado para aumentar el alargamiento y reducir la potencia de carga de un elastano para aumentar su capacidad de tracción en la operación del tejido de punto circular y otras operaciones de procesamiento del elastano. Sin embargo, la disminución de la velocidad de bobinado reduce la productividad de la fabricación.

La práctica de la presente invención se demuestra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden limitar el alcance de la invención. Los datos de las propiedades físicas para cada uno de los ejemplos y del ejemplo comparativo se muestran en la tabla 1.

Tal como se emplea en la presente y a menos que se indique lo contrario, el término "DMAc" significa un disolvente de dimetilacetamida, el término "%NCO" significa porcentaje en peso de los grupos terminales isocianato en un glicol con casquete, el término "MPMD" significa 2-metil-1,5-pentandiamina, el término "EDA" significa 1,2-etilendiamina, y el término "PTMEG" significa poli(tetrametilén éter)glicol.

Tal como se emplea en la presente, la expresión "proporción de formación de casquete" se define como la proporción molar del diisocianato al glicol, definiéndose la base como 1,0 mol de glicol. Por tanto, la proporción de formación de casquete generalmente se indica con un solo número, los moles de diisocianato por un mol de glicol. Para las poliuretaneas de la presente invención, la proporción molar preferida de diisocianato a poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol es de 1,2 a 2,3. Para los poliuretanos de la presente invención, la proporción molar preferida de diisocianato a poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol es de 2,3 a 17, preferiblemente de 2,9 a 5,6.

### Materiales

El THF y el PTMEG (TERATHANE® 1800) pueden adquirirse en Invista S.à r.l., Wilmington, Delaware, EEUU. La resina de ácido sulfónico perfluorado NAFION® puede adquirirse en E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EEUU.

### Procedimientos analíticos

La tenacidad es la tensión en la rotura en el sexto ciclo de estiramiento o, en otras palabras, la resistencia de la fibra a romperse con un alargamiento máximo. La potencia de carga es la tensión en alargamientos especificados en el primer ciclo de estiramiento o, en otras palabras, la resistencia de la fibra a ser alargada hasta el alargamiento máximo. La potencia de descarga es la tensión en alargamientos especificados en el quinto ciclo de retracción o, en otras palabras, la fuerza retráctil de la fibra en un alargamiento concreto después de haberse sometido a cinco ciclos de hasta 300% de alargamiento.

Porcentaje de isocianato: El porcentaje de isocianato (%NCO) de los glicoles con casquete se determinó según el procedimiento de S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3ª edición, Wiley & Sons, Nueva York, pp. 559-561 (1963), utilizando una titulación potenciométrica. Para los poliuretanos de la presente invención.

Contenido en etilén éter: El nivel de contenido en etilén éter de los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles se determinó a partir de mediciones de RMN de <sup>1</sup>H. La muestra de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol se disolvió en un disolvente de RMN adecuado, tal como CDCl<sub>3</sub>, y se obtuvo el espectro de RMN de <sup>1</sup>H. La integral de los picos de -OCH<sub>2</sub> reunidos a 3,7-3,2 ppm se comparó con la integral de los picos de -C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C- reunidos de 1,8-1,35 ppm. Los picos de -OCH<sub>2</sub>- provienen de los enlaces basados en EO (-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-) y de los enlaces basados en THF (-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-), mientras que los enlaces -C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C- provienen sólo del THF. Para determinar la

fracción molar de los enlaces de etilén éter en los poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles, la integral de los picos de  $-C-CH_2CH_2-C-$  se restó de la integral de los picos de  $-OCH_2-$  reunidos, y después ese resultado se dividió entre la integral de los picos de  $-OCH_2-$ .

5 Peso molecular numérico medio: Se determinó el peso molecular numérico medio del poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol mediante el procedimiento de número de hidroxilos.

10 Eficacia de termoconsolidación: Para medir la eficacia de termoconsolidación, las muestras de hilo se montaron sobre un bastidor de 10 cm y se alargaron 1,5x. El bastidor (con la muestra) se colocó en el plano horizontal en una estufa precalentada hasta 190 °C durante 120 segundos. Se dejó que las muestras se relajaran y que el bastidor se enfriara hasta la temperatura ambiente. Las muestras (aún sobre el bastidor y relajadas) después se sumergieron en agua desmineralizada hirviendo durante 30 minutos. El bastidor y las muestras se retiraron del baño y se dejaron secar. Se midió la longitud de las muestras de hilo y se calculó la eficacia de termoconsolidación (ETC, en forma de porcentaje) según la siguiente fórmula:

$$\%ETC: (longitud\ termoconsolidada - longitud\ original)/(longitud\ alargada - longitud\ original) \times 100$$

15 Es necesaria una eficacia de termoconsolidación del elastano de al menos 85% a 175 °C para su uso en tejidos que contienen elastano y algodón o lana. Puede lograrse una eficacia de termoconsolidación similar a 190 °C para su uso con fibras duras, tales como nailon.

20 Propiedades de resistencia y elasticidad: Las propiedades de resistencia y elasticidad del elastano se midieron según el procedimiento general de ASTM D 2731-72. Se empleó un analizador de resistencia a la tracción Instron para determinar las propiedades de resistencia a la tracción. Se emplearon tres filamentos con una longitud calibrada de 5 cm (2 pulgadas) y unos ciclos de alargamiento de cero al 300% para cada una de las mediciones "tal cual" del enrollado, es decir, sin frotamiento u otro tratamiento, después de 24 horas de envejecimiento a aproximadamente 21,1 °C (70 °F) y 65% de humedad relativa (+/- 2%) en un entorno controlado. Las muestras se sometieron a cinco ciclos a una velocidad de alargamiento constante de 50 cm por minuto, y después se mantuvieron a una extensión de 300% durante 30 segundos después de la quinta extensión. Inmediatamente después del quinto estiramiento, se registró la tensión con 300% de alargamiento se registró como "G1". Después de que la fibra se mantuviese a 300% de extensión durante 30 segundos, la tensión resultante se registró como "G2". La relajación de la tensión se determinó utilizando la siguiente fórmula.

$$Relajación\ de\ la\ tensión\ (\%) = 100 \times (G1 - G2)/G1$$

La relajación de la tensión también se denomina disminución de la tensión (abreviada como Dis.% en la tabla V).

30 La potencia de carga, la tensión sobre el elastano durante la extensión inicial, se midió en el primer ciclo a 100%, 200% o 300% de extensión y se indica en las tablas en gramos por denier y se denomina "PC"; por ejemplo, PC200 indica una potencia de carga a 200% de extensión. La potencia de descarga, la tensión a una extensión de 100% o 200% en el quinto ciclo de descarga, también se indica en gramos por denier; se denomina "PD". El porcentaje de alargamiento en la rotura ("Alargamiento") y la tenacidad ("Tenacidad") se midieron en el sexto ciclo de extensión utilizando pinzas Instron modificadas a las que se pegó una cinta de goma para disminuir el resbalamiento.

Porcentaje de consolidación: A menos que se indique lo contrario, el porcentaje de consolidación también se midió en las muestras que habían sido sometidas a cinco ciclos de alargamiento/relajación de 0-300%. El porcentaje de consolidación ("% CONS") se calculó como:

$$40 \quad \% \text{ CONS} = 100(L_f - L_0)/L_0$$

en la que  $L_0$  y  $L_f$  son la longitud del filamento (hilo) cuando se mantiene estirado sin tensión, antes y después de los cinco ciclos de alargamiento/relajación, respectivamente.

45 Tracción del tejido de punto circular (TC): En la operación del tejido de punto, el elastano se estira (sufre tracción) cuando se envía desde el paquete de suministro a la placa portadora y, a su vez, a la puntada del tejido de punto debido a la diferencia entre la velocidad de uso de la puntada y la velocidad de alimentación del paquete de suministro de elastano. La proporción de la velocidad de suministro de hilo duro (metros/min) a la velocidad de suministro del elastano normalmente es de 2,5 a 4 veces mayor (de 2,5x a 4x), y se conoce como tracción de la máquina, "TM". Esto se corresponde con un alargamiento del elastano del 150% al 300%, o mayor. Tal como se emplea en la presente, la expresión "hilo duro" se refiere a un hilo relativamente no elástico, tal como poliéster, algodón, nailon, rayón, acetato, o lana.

50 La tracción total del hilo de elastano es un producto de la tracción de la máquina (TM) y tracción del paquete (TP), que es la cantidad en que el hilo de elastano ya está estirada en el paquete de suministro. Para un denier (o



decitex) concreto, el contenido en elastano en un tejido es inversamente proporcional a la tracción total; cuanto mayor sea la tracción total, menor es el contenido en elastano. RP es una propiedad mensurable denominada "Porcentaje de Relajación del Paquete" y se define como  $100 \cdot (\text{longitud del hilo en el paquete} - \text{longitud del hilo relajado}) / (\text{longitud del hilo en el paquete})$ . RP generalmente mide de 5 a 15 en el elastano utilizado para tejidos de jersey individuales, elásticos, con tejido de punto circular. Utilizando la RP medida, la tracción del paquete (TP) se define como  $1 / (1 - RP/100)$ . Por tanto, la tracción total (TT) también puede calcularse como  $TM / (1 - RP/100)$ . Un hilo con una tracción de la máquina de 4x y 5% de PR tendría una tracción total de 4,21x, mientras que un hilo con una tracción de la máquina de 4x y 15% de RP tendría una tracción total de 4,71x.

Por razones económicas, las máquinas para tejido de punto circular a menudo intentan utilizar el mínimo contenido en elastano que sea adecuada para las propiedades y la uniformidad del tejido. Tal como se explicó anteriormente, el aumento de la tracción del elastano es una manera para reducir su contenido. El factor principal que limita la tracción es el porcentaje de alargamiento en la rotura, de modo que un hilo con un alto porcentaje de alargamiento en la rotura es el factor más importante. Otros factores, tales como la tenacidad en la rotura, la fricción, la pegajosidad del hilo, la uniformidad denier, y los defectos en el hilo pueden reducir la tracción práctica que puede conseguirse. Las máquinas para tejido de punto proporcionan un margen de seguridad para estos factores limitantes reduciendo la tracción desde la tracción máxima (porcentaje medido de alargamiento en la rotura). Generalmente determinan esta "tracción sostenible" aumentando la tracción hasta que la rotura del tejido de punto alcanza un nivel inaceptable, tal como 5 roturas por 1.000 revoluciones de la máquina para tejido de punto, y después dando marcha atrás hasta recuperar una actuación aceptable.

La tensión en las agujas de tejido de punto también puede ser un factor limitante para la tracción. La tensión de alimentación en el hilo de elastano está directamente relacionada con la tensión total del hilo de elastano. También es una función del módulo inherente (potencia de carga) del hilo de elastano. Para mantener una tensión aceptablemente baja en la operación de tejido de punto con una tracción alta, resulta ventajoso que el elastano tenga un módulo bajo (potencia de carga).

Por tanto, el hilo ideal para una alta capacidad de tracción tendría un alto porcentaje de alargamiento en la rotura, un módulo bajo (potencia de carga), y una tenacidad adecuadamente alta, una baja fricción y pegajosidad, un denier uniforme, y un bajo nivel de defectos.

Debido a sus propiedades de esfuerzo-deformación, el hilo de elastano sufre más tracción (se estira) a medida que aumenta la tensión aplicada al elastano; a la inversa, cuanto más tracción sufre el elastano, mayor es la tensión en el hilo. Una ruta del hilo de elastano típica en una máquina para tejido de punto circular es la siguiente: El hilo de elastano se extrae de modo dosimétrico del paquete de suministro, se hace pasar sobre o a través de un detector de extremos rotos, se hace pasar sobre uno o más rodillos de cambio de dirección, y después se envía a la placa portadora, que guía el elastano hacia las agujas de tejido de punto y hacia la puntada. Se produce una acumulación de tensión en el hilo de elastano a medida que pasa desde el paquete de suministro y sobre cada dispositivo o rodillo, debido a las fuerzas de fricción impartidas por cada dispositivo o rodillo que toca el elastano. Por tanto, la tracción total del elastano en la puntada está relacionada con la suma de las tensiones a lo largo de la ruta del elastano.

DMAc residual en el elastano: Se determinó el porcentaje de DMAc remanente en las muestras de elastano utilizando un analizador de DMAc Duratech. Se empleó una cantidad conocida de percleno para extraer el DMAc de una cantidad conocida de elastano. La cantidad de DMAc en el percleno después se cuantificó midiendo la absorción de UV del DMAc y comparando este valor con una curva patrón.

Deformación en húmedo y caliente: La deformación en húmedo y caliente (DHC) se determina midiendo la longitud original,  $L_0$ , de un hilo, estirándolo hasta una vez y media su longitud original ( $1,5L_0$ ), sumergiéndolo en su condición estirada durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a una temperatura en el intervalo de 97 °C a 100 °C, retirándolo del baño, liberando la tensión y dejando que la muestra se relaje a temperatura ambiente durante un mínimo de 60 minutos antes de medir la longitud final,  $L_f$ . El porcentaje de deformación progresiva en húmedo y caliente se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ DHC} = 100 \times [(L_f - L_0) / L_0]$$

Las fibras con una baja % DHC proporcionan una mejor actuación en operaciones de acabado en húmedo y caliente, tal como la tinción.

### Ejemplos

Se prepararon muestras de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicoles aleatorios con 27%, 38% y 49% molar de contenido en etilén éter, y unos pesos moleculares de 2045, 2535 y 2049 Daltons, respectivamente, poniendo en contacto una disolución de THF, EO, y agua con el catalizador de resina Nafion®, seguido de la eliminación

mediante destilación del THF y el óxido de etileno sin reaccionar, filtrando para eliminar cualquier polvillo del catalizador presente, y después eliminando mediante destilación los subproductos de éteres cíclicos.

Para cada ejemplo, la mezcla de poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y PTMEG se pone en contacto con 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benceno para formar un glicol con casquete (terminado con isocianato) con aproximadamente 2,4 %NCO. El glicol con casquete entonces se disolvió en DMAc, se alargó la cadena con etilendiamina, y se terminó la cadena con dietilamina para formar una disolución de hilatura de poliuretana. Se utilizó la cantidad de DMAc empleada para obtener una disolución de hilatura final con 30-35% en peso de poliuretana, basándose en el peso total de la disolución. Se añadió un antioxidante, un pigmento, y un adyuvante de la hilatura de silicona a todas las composiciones. La disolución de hilatura se hiló en seco hacia una columna con nitrógeno seco; los filamentos coalescen, pasan alrededor de un rodillo de guía, y se enrollan a 840-880 m/min. Los filamentos se hilan bien, según se pone en evidencia por las pocas roturas en la célula de bobinado o enrollado. Todos los hilos de los ejemplos eran de 40 denier (44 dtex) y contenían cuatro filamentos. Todas las muestras de fibras de elastano se hilaron bajo condiciones que secaban todos los hilos hasta aproximadamente el mismo nivel de disolvente residual.

### Ejemplo 1

Se mezcló un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol aleatorio con 38% molar de unidades de etilén éter y con un peso molecular numérico medio de 2535 Daltons (693 g) con un poli(tetrametilén éter)glicol con un peso molecular numérico medio de 1800 Daltons (307 g), y se secó mediante destilación azeotrópica con tolueno. La mezcla de poli(éter)glicol presentaba una media de 27% molar de unidades derivadas del óxido de etileno, y un peso molecular numérico medio de 2253 Daltons. A la mezcla se le añadieron 100 ppm de un ácido mineral y 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, y la mezcla se agitó a 90 °C durante 120 minutos para obtener un prepolímero de 2,49 %NCO (1,80 de proporción de formación de casquete). Este prepolímero se diluyó con el disolvente de DMAc y se extendió la cadena con una mezcla de etilendiamina y dietilamina para producir una disolución de polímero de elastano que contiene 31,6% en peso de poliuretana. La disolución de hilatura se hiló en seco hacia una columna con nitrógeno seco a 440 °C, coalesció, se hizo pasar a través de un rodillo de guía, y se enrolló a 869 m/min. Los filamentos mostraron una buena capacidad de hilatura. Las propiedades de las fibras se presentan en la tabla 1.

### Ejemplo 2

Se mezcló un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol aleatorio con 49% molar de unidades de etilén éter y con un peso molecular numérico medio de 2049 Daltons (498 g) con un poli(tetrametilén éter)glicol con un peso molecular numérico medio de 1800 Daltons (502 g), y se secó mediante destilación azeotrópica con tolueno. La mezcla de poli(éter)glicol presentaba una media de 27% molar de unidades derivadas del óxido de etileno, y un peso molecular numérico medio de 1936 Daltons. A la mezcla se le añadieron 100 ppm de un ácido mineral y 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, y la mezcla se agitó a 90 °C durante 120 minutos para obtener un prepolímero de 2,38 %NCO (1,67 de proporción de formación de casquete). Este prepolímero entonces se diluyó con el disolvente de DMAc y se extendió la cadena con una mezcla de etilendiamina y dietilamina para producir una disolución de polímero de elastano que contiene 30,8% en peso de poliuretana. La disolución de hilatura se hiló en seco hacia una columna con nitrógeno seco a 440 °C, coalesció, se hizo pasar a través de un rodillo de guía, y se enrolló a 869 m/min. Los filamentos mostraron una buena capacidad de hilatura. Las propiedades de las fibras se presentan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo

Se secó un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol aleatorio con 27% molar de unidades de etilén éter y con un peso molecular numérico medio de 2045 Daltons mediante una destilación azeotrópica con tolueno. Al glicol seco se le añadieron 100 ppm de un ácido mineral homogéneo y 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, y la mezcla se agitó a 90 °C durante 120 minutos para obtener un prepolímero de 2,41 %NCO (1,71 de proporción de formación de casquete). Este prepolímero entonces se diluyó con el disolvente de DMAc y se extendió la cadena con una mezcla de etilendiamina y dietilamina para producir una disolución de polímero de elastano que contiene 31,1% en peso de poliuretana. La disolución de hilatura se hiló en seco hacia una columna con nitrógeno seco a 440 °C, coalesció, se hizo pasar a través de un rodillo de guía, y se enrolló a 869 m/min. Los filamentos mostraron una mala capacidad de hilatura. Las propiedades de las fibras se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo
Velocidad de enrollado (m/min)	869	869	869

ES 2 403 419 T3

LP100 (g/den)	0,0693	0,0882	0,0938
LP200 (g/den)	0,1176	0,1430	0,1544
LP300 (g/den)	0,1738	0,2119	0,2264
LP100 del 5º ciclo (g/den)	0,0223	0,0214	0,0213
LP200 del 5º ciclo (g/den)	0,0454	0,0458	0,0457
LP300 del 5º ciclo (g/den)	0,1647	0,1748	0,1762
PD100 del 5º ciclo (g/den)	0,0179	0,0171	0,0167
PD200 del 5º ciclo (g/den)	0,0352	0,0336	0,343
Disminución de la tensión (%)	20,40	21,66	22,05
Tenacidad (g/den)	0,7038	0,7817	0,6055
Alargamiento (%)	628	581	569
Endurecimiento (%)	25,42	26,09	27,70

5 Como puede observarse tras estudiar los datos en la tabla 1, los ejemplos de la presente invención son mejores que el ejemplo comparativo, aunque los tres tienen el mismo contenido en etilén éter. Un ejemplo tiene un glicol con mayor peso molecular, mientras que otro tiene un glicol con menor peso molecular que el ejemplo comparativo. La potencia de carga del primer ciclo, que es el más importante para los propietarios de fábricas de tejidos de elastano, de modo deseable es más baja, en todos los alargamientos, que el elastano comparativo. La potencia de descarga (fuerza retráctil) de modo deseable es mayor a 100% de alargamiento que el elastano comparativo, y es similar a 200% de alargamiento. Tanto la disminución de la tensión como el porcentaje de consolidación de la invención son de modo deseable más bajos que el elastano comparativo, mientras que la tenacidad y el alargamiento del elastano de la invención son de modo deseable mayores que el elastano comparativo.

10

## REIVINDICACIONES

1.- Una poliuretaneura que comprende un producto de reacción de:

(a) un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol que comprende unidades constituyentes obtenidas mediante la copolimerización de tetrahidrofurano y óxido de etileno, en el que la porción de unidades derivadas del óxido de etileno está presente en el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol en más del 37% al 70% molar, preferiblemente del 48% al 58% molar;

(b) un glicol polimérico seleccionado del grupo que consiste en un poli(tetrametilén éter)glicol, un poli(tetrametilén-co-2-metiltetrametilén éter)glicol, un poli(etilén éter)glicol, un poli(propilén éter)glicol, un poli(carbonato)glicol, un poli(éster)glicol, y sus combinaciones;

(c) al menos un diisocianato;

(d) al menos un extensor de cadena de diamina; y

en la que el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el glicol polimérico combinados tienen un peso molecular entre 650 Daltons y 4000 Daltons.

2.- La poliuretaneura de la reivindicación 1, en la que el glicol polimérico está seleccionado del grupo que consiste en un poli(tetrametilén éter)glicol, un poli(tetrametilén-co-2-metiltetrametilén éter)glicol, un poli(propilén éter)glicol, un poli(carbonato)glicol, un poli(éster)glicol, o sus combinaciones, y en la que el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el glicol polimérico combinados tienen un porcentaje global de unidades derivadas del óxido de etileno menor o igual a 35% molar.

3.- La poliuretaneura de la reivindicación 1, en la que el glicol polimérico es un poli(etilén éter)glicol, y en la que el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el poli(etilén éter)glicol combinados tienen un porcentaje global de unidades derivadas del óxido de etileno del 35% al 70% molar.

4.- Un elastano que comprende el producto de reacción de la poliuretaneura de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2 o de la reivindicación 3.

5.- El elastano de la reivindicación 4, en el que el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el glicol polimérico están presentes cada uno en al menos 10% molar de la suma de los moles del poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y los moles del glicol polimérico.

6.- El elastano de la reivindicación 4, en el que dicho producto de reacción de la poliuretaneura tiene una proporción molar de diisocianato a la suma de los moles del poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol y el glicol polimérico entre 1,2 y 2,3.

7.- El elastano de la reivindicación 4, en el que el diisocianato está seleccionado del grupo que consiste en 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, 1-isocianato-2-[(4-isocianatofenil)metil]benceno, y sus mezclas.

8.- El elastano de la reivindicación 4, en el que la diamina está seleccionada del grupo que consiste en etilendiamina, 2-metilpetandiamina, y 1,2-propandiamina, o sus mezclas.

9.- El elastano de la reivindicación 4, en el que el glicol polimérico es un poli(tetrametilén éter)glicol.

10.- Una dispersión, un revestimiento, una película, un adhesivo, un elastómero, o un artículo conformado que comprende la poliuretaneura de la reivindicación 1.

11.- Un procedimiento para preparar elastano, que comprende:

(a) poner en contacto un poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol que comprende unidades constituyentes obtenidas mediante la copolimerización de tetrahidrofurano y óxido de etileno, en el que la porción de unidades derivadas del óxido de etileno está presente en el poli(tetrametilén-co-etilén éter)glicol en más del 37% al 70% molar, y un glicol polimérico seleccionado del grupo que consiste en un poli(tetrametilén éter)glicol, un poli(tetrametilén-co-2-metiltetrametilén éter)glicol, un poli(etilén éter)glicol, un poli(propilén éter)glicol, un poli(carbonato)glicol, y un poli(éster)glicol, y una combinación de dichos miembros, con al menos un diisocianato para formar un glicol con casquete;

(b) opcionalmente añadir un disolvente al producto de (a);

(c) poner en contacto el producto de (b) con al menos un extensor de cadena de diamina; y

(d) hilar el producto de (c) para formar elastano.