

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 610**

51 Int. Cl.:

**D01F 1/07** (2006.01)  
**C08G 18/38** (2006.01)  
**C08L 75/04** (2006.01)  
**D01F 1/10** (2006.01)  
**D01F 6/70** (2006.01)  
**D01F 6/94** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13789065 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2912216**

54 Título: **Fibras de poliuretano termoplástico teñibles y piroretardantes**

30 Prioridad:

**23.10.2012 US 201261717144 P**

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

**14.04.2016**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.**  
**(100.0%)**  
**9911 Brecksville Road**  
**Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**VEDULA, RAVI R.;**  
**LEE, MOUH-WAHNG y**  
**FARKAS, JULIUS**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 566 610 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**

Fibras de poliuretano termoplástico teñibles y piroretardantes

**5 Campo de la invención**

La invención se refiere a una fibra de poliuretano termoplástico, y a un proceso de fabricación de la misma, en el que la fibra descrita tiene una buena capacidad de tinción, y en algunas realizaciones, buenas propiedades piroretardantes.

10 Aunque las fibras elásticas fabricadas de polímeros termoplásticos (TPU) recientemente han ampliado sus usos y captado una mayor atención en el pujante mercado de la industria textil, debido a sus muchas propiedades útiles, su uso generalizado en aplicaciones que requieren tinción ha sido limitado. Esto se debe a que las fibras de TPU no se pueden teñir fácilmente en comparación con los filamentos textiles convencionales, incluidos los de hilado por fusión de nailon o poliéster o materiales similares. Algunas fibras de TPU pueden tolerar colorantes, pero las propiedades de fijación del colorante por lo general no son aceptables a nivel comercial. Otras pueden ser algo más teñibles por determinado tipo de colorante, pero no por otro, por ejemplo, las fibras de TPU en general no se pueden teñir con colorantes ácidos y/o básicos comunes.

20 Estos problemas han persistido durante años sin ninguna solución satisfactoria y así se ha llegado a la idea generalizada de que las fibras de TPU solo se pueden tinter (o colorear) pero no se pueden teñir totalmente con colorantes ácidos o básicos. Por lo tanto su uso en aplicaciones que requieren tinción ha sido limitado.

25 Una solución a estos problemas es el uso de colorantes en solución (o colorantes de pigmentos) con las fibras de TPU. Sin embargo, los colorantes en solución están limitados por sus tonos de color disponibles y no son tan económicos como los colorantes y procesos de tinción más comunes.

30 Otras soluciones a los problemas relativos a la capacidad de tinción de las fibras de TPU incluyen cubrir o mezclar las fibras de TPU con otras fibras que son más teñibles, con el fin de ocultar la falta de capacidad de tinción de las fibras de TPU. Sin embargo, en estas situaciones, cuando dichos tejidos fabricados de fibras de TPU cubiertas y/o mezcladas se estiran, las fibras de TPU sin teñir o mal teñidas pueden dejar entrever la cubierta de fibra de color o ser visible de otro modo en el tejido.

35 Por lo tanto, existe la necesidad de fibras de TPU que se puedan teñir, es decir que tengan una mejor capacidad de tinción, especialmente con colorantes ácidos y/o básicos. Dichas fibras reducirán, o incluso eliminarán, la necesidad de recubrir las fibras de poliuretano termoplásticas y/o la mezcla de fibras de poliuretano termoplásticas con otras fibras que sean más teñibles, proporcionando un beneficio significativo a las industrias de fabricación y transformación de tejidos que utilizan tejidos teñidos. Dichas fibras se podrían usar en una gama de aplicaciones más amplia en las que las fibras de TPU actuales no son adecuadas.

40 También existe la necesidad de fibras, incluyendo fibras de poliuretano termoplásticas, con mejores propiedades de retardo de llama. Una fibra con mejores propiedades piroretardantes se podría usar en aplicaciones en las que no se pueden usar las fibras existentes, que tienen propiedades piroretardantes relativamente pobres, debido a problemas de seguridad y/o los requisitos de aprobación para dichas aplicaciones.

45 La presente invención aborda ambas necesidades actuales.

**Sumario de la invención**

50 La invención proporciona una fibra fabricada a partir de una composición de poliuretano termoplástico que incluye (a) un poliuretano termoplástico que a su vez comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, y (v) uno o más modificadores funcionales. Cada uno de dicho modificador funcional es a su vez un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted (que también se puede denominar ácido de Brønsted).

55 La composición de poliuretano termoplástico descrita además puede incluir (b) un segundo poliuretano termoplástico que a su vez comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, en el que el segundo poliuretano termoplástico del componente (b) es diferente del poliuretano termoplástico del componente (a).

60 La composición de poliuretano termoplástico descrita además puede incluir (c) un prepolímero terminado en NCO.

La composición de poliuretano termoplástico descrita además puede incluir (b) el segundo de poliuretano termoplástico y también incluye (c) el prepolímero terminado en NCO.

65 El componente (a) y los componentes (b) y/o (c) se pueden mezclar y/o se hacen reaccionar entre sí y a

continuación el producto resultante se puede usar para preparar la fibra descrita. El componente (a) se puede hacer reaccionar con los componentes (b) y/o (c) mediante extrusión reactiva. Sin embargo, el componente (a) también se puede mezclar simplemente con el componente (b), es decir, sin reacción.

- 5 En algunas realizaciones, además, se especifica que el modificador funcional descrito en este documento se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico del componente (a).

Las fibras de la invención pueden ser fibras de monofilamento o multifilamento.

- 10 La invención además proporciona un tejido que comprende cualquiera de las fibras descritas en este documento. Los tejidos de la invención pueden estar compuestos únicamente por las fibras descritas en este documento, pero también pueden estar formados por una combinación de una o más fibras diferentes. Los tejidos de la invención pueden ser telas no tejidas o telas tejidas.

- 15 La invención además proporciona un proceso de fabricación de una fibra. El proceso incluye las etapas de: (I) preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende (a) un poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, y (v) uno o más modificadores funcionales en el que cada uno de dicho modificador funcional es un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted; (II)  
20 producir una fibra a partir de dicha composición de poliuretano termoplástico.

- La composición de poliuretano termoplástico del proceso además puede incluir (b) un segundo poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, en el que el segundo  
25 poliuretano termoplástico del componente (b) es diferente del poliuretano termoplástico del componente (a); (c) un prepolímero terminado en NCO; o (d) ambos (b) y (c). En dichas realizaciones, la etapa (II) además puede incluir la mezcla y/o reacción del componente (a) y el componente (b), (c) o (d), produciendo la composición de poliuretano termoplástico.

- 30 La invención además proporciona un método para incrementar la capacidad de tinción de una fibra fabricada a partir de una composición de poliuretano termoplástico. El método incluye las etapas de: (I) añadir uno o más modificadores funcionales a una mezcla de (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación en el que cada uno de dicho modificador funcional es un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted; (II) hacer reaccionar la  
35 mezcla de la etapa (I) que da lugar a un poliuretano termoplástico en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico; (III) preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende el poliuretano termoplástico de la etapa (II); y (IV) fabricar una fibra a partir de la composición de poliuretano termoplástico resultante en el que la fibra resultante tiene una mayor capacidad de tinción.

- 40 La composición de poliuretano termoplástico del método además puede incluir (b) un segundo poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, en el que el segundo poliuretano termoplástico del componente (b) es diferente del poliuretano termoplástico del componente (a); (c) un prepolímero terminado en NCO; o (d) ambos (b) y (c). En dichas realizaciones, la etapa (II) además puede incluir la  
45 mezcla y/o reacción del componente (a) y el componente (b), (c) o (d), produciendo la composición de poliuretano termoplástico.

- La invención además proporciona un método para incrementar la piroresistencia de una fibra fabricada a partir de una composición de poliuretano termoplástico. El método incluye las etapas de: (I) añadir uno o más modificadores  
50 funcionales a una mezcla de (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación en el que cada uno de dicho modificador funcional es un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted; (II) hacer reaccionar la mezcla de la etapa (I) que da lugar a un poliuretano termoplástico en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico; (III) preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende el poliuretano  
55 termoplástico de la etapa (II); y (IV) fabricar una fibra a partir de la composición de poliuretano termoplástico resultante en el que la fibra resultante tiene una mayor piroresistencia.

- La composición de poliuretano termoplástico del método además puede incluir (b) un segundo poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, en el que el segundo  
60 poliuretano termoplástico del componente (b) es diferente del poliuretano termoplástico del componente (a); (c) un prepolímero terminado en NCO; o (d) ambos (b) y (c). En dichas realizaciones, la etapa (III) además comprende la mezcla y/o reacción del componente (a) y el componente (b), (c) o (d), produciendo la composición de poliuretano termoplástico.

65

### Descripción detallada de la invención

A continuación se describen varias características y realizaciones de la invención a modo de ilustración no limitante.

### Las fibras

5 La invención proporciona una fibra con una mejor capacidad de tinción, y en algunas realizaciones propiedades piroretardantes mejoradas. Las fibras de la invención se fabrican a partir de una composición que incluye un poliuretano termoplástico (TPU). Esta composición se puede denominar composición de poliuretano termoplástico, o composición de TPU.

10 El TPU presente en la composición de TPU más generalmente se puede describir como un TPU que contiene un modificador funcional en su cadena principal que es la estructura de la cadena principal del TPU. La incorporación de este modificador funcional en la cadena principal del TPU se lleva a cabo mediante la adición del modificador funcional a los reactivos usados para preparar el TPU. La adición del modificador funcional después de la reacción que produce el TPU no podría dar lugar al mismo tipo de estructura, puesto que el modificador funcional simplemente estaría presente como componente de una mezcla que contiene TPU y por tanto no reaccionaría con el TPU, o posiblemente como cadena lateral o grupo terminal, que está unido a la estructura del TPU, pero que no se incorpora a la cadena del TPU. Aunque no se desea estar limitado por la teoría, se cree que esta distinción es importante, y para que las fibras de TPU de la invención proporcionen los beneficios descritos, incluyendo una capacidad de tinción mejorada, es necesario que el modificador funcional se incorpore a la cadena de TPU, algo más que la mera mezcla con el TPU o el injerto en el TPU como cadena lateral o grupo terminal. Por lo tanto, la invención requiere que el modificador funcional se mezcle con los reactivos usados para preparar el propio TPU, y que esté presente durante la reacción que resulta en el TPU.

25 Por lo tanto, la fibra de la invención se describe como fabricada de una composición de TPU, en la que la composición de TPU incluye un TPU, en la que el TPU incluye un producto de reacción de (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, y (v) uno o más modificadores funcionales. El modificador funcional incluye un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted.

30 Esto resulta en un TPU en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena del TPU. Aunque no se desea estar limitado por la teoría, se cree que el haber incorporado este modificador funcional a la cadena principal del TPU da lugar a que el polímero se pueda teñir mejor puesto que el colorante tiene zonas con las que se puede asociar más fácilmente (grupos funcionales) a diferencia del propio TPU, colorante con el que generalmente no se asocia muy bien. También se cree que este mismo mecanismo puede ayudar a mejorar la dispersabilidad de las cargas y otros materiales similares (no muy diferente de los colorantes) a través de una composición de TPU y mejorar la compatibilidad de dichos materiales con composiciones de TPU, de nuevo, proporcionando las cargas y las áreas de materiales similares sobre la cadena del TPU con las que se pueden asociar más fácil y/o más fuertemente.

40 Los polioles útiles para preparar las composiciones de TPU descritas en este documento no están excesivamente limitados. Los ejemplos adecuados incluyen poliésteres terminados en hidroxilo, poliéteres terminados en hidroxilo, policarbonatos terminados en hidroxilo, o sus mezclas, todos ellos que son muy conocidos para los expertos en la materia.

45 Los intermedios de poliéster terminados en hidroxilo adecuados incluyen poliéster lineal que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de 700 a 5000, o de 700 a 4000, y/o un índice de acidez generalmente inferior a 1,3 o inferior a 0,8. El peso molecular se puede determinar mediante el ensayo de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el peso molecular promedio en número. Los poliésteres se producen mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos dicarboxílicos o anhídridos o (2) mediante la reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren relaciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol a ácido a fin de obtener cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los intermedios de poliéster adecuados también incluyen diversas lactonas tales como policaprolactona normalmente preparada a partir de  $\epsilon$ -caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o sus combinaciones. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden usar solos o en mezclas generalmente tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico, y similares. También se pueden usar los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahydroftálico, o similares. En algunas realizaciones, se usa el ácido adípico para preparar los poliésteres. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos, o sus combinaciones, y tienen un total de 2 a 12 átomos de carbono, e incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol, y similares. El 1,4-butanodiol es un glicol preferido.

65

Los intermedios de poliéter terminados en hidroxilo adecuados incluyen polioléteres derivados de un diol o poliol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, en algunas realizaciones un alquildiol o glicol que se hace reaccionar con un éter (o un epóxido) que comprende un grupo óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, normalmente óxido de etileno u óxido de propileno o sus mezclas. Por ejemplo, se puede producir un poliéter con funcionalidad hidroxilo haciendo reaccionar primero propilenglicol con óxido de propileno seguido por la subsiguiente reacción con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios resultantes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y por lo tanto son preferidos. Los polioléteres comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno que se ha hecho reaccionar con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno que se ha hecho reaccionar con propilenglicol, poli(tetrametilenglicol) que comprende agua que se ha hecho reaccionar con tetrahidrofurano (PTMEG). En algunas realizaciones, el compuesto intermedio de poliéter es PTMEG. Los polioléteres además incluyen aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno, y polioléteres de tipo poliamida similares. En la presente invención también se pueden usar copoliéteres. Los copoliéteres típicos incluyen el producto de reacción de óxido de THF y óxido etileno o THF y óxido de propileno. Estos están disponibles en BASF como Poly THF B, un copolímero de bloque, y Poly THF R, un copolímero aleatorio. Los diversos intermedios de poliéter generalmente tienen un peso molecular promedio en número (Mn) determinado por ensayo de los grupos funcionales terminales que es un peso molecular promedio superior a aproximadamente 700, tal como de aproximadamente 700 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 5000, o de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2900 o incluso 2500.

Los intermedios de policarbonato terminados en hidroxilo adecuados incluyen poliolcarbonatos derivados de la reacción de glicoles y carbonatos. La patente de Estados Unidos n.º 4.131.731, incorporada en este documento por referencia, describe policarbonatos terminados en hidroxilo útiles y su preparación. Dichos policarbonatos generalmente son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con la exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales para la preparación de los intermedios de policarbonato terminados en hidroxilo son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan entre dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40, y/o incluso de 4 a 12 átomos de carbono, y entre polioxilalquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula con cada grupo alcoxi que contiene de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados para su uso en la presente invención incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-dimetilolciclohexano, 1,4-endo-metilen-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano, y polialquilenglicoles. Los dioles usados en la reacción pueden ser un solo diol o una mezcla de dioles, dependiendo de las propiedades deseadas en el producto acabado. Los intermedios de policarbonato terminados en hidroxilo generalmente son los conocidos en la técnica y en la bibliografía. Los carbonatos adecuados se seleccionan entre carbonatos de alquileo compuestos de un anillo de 5 a 7 miembros. Los carbonatos adecuados para su uso en este documento incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno.

Además, en el presente documento son adecuados los carbonatos de dialquilo, carbonatos cicloalifáticos, y carbonatos de diarilo. Los carbonatos de dialquilo pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y sus ejemplos específicos son el carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente los carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y puede haber una o dos de dichas estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otro lado, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Ejemplos de carbonatos de diarilo adecuados, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo son el carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo y carbonato de dinaftilo.

En algunas realizaciones, las composiciones de TPU de la presente invención se preparan usando polietilenglicol (PEG). En otras realizaciones, el poliol del componente (a) incluye un poliéster preparado a partir de la reacción de ácido adípico con un diol o una mezcla de dioles, por ejemplo 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, o una mezcla 50/50 de 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

En algunas realizaciones, el poliol del componente (a) se selecciona del grupo que consiste en poliéteres terminados en hidroxilo, poliésteres terminados en hidroxilo, policaprolactonas terminadas en hidroxilo, policarbonatos terminados en hidroxilo, o sus mezclas. En algunas realizaciones, el poliol del componente (a) incluye un poliéter terminado en hidroxilo, poliéster terminado en hidroxilo, o sus mezclas. En algunas realizaciones, el poliol del componente (a) incluye un poliéter terminado en hidroxilo. En algunas realizaciones, el poliol del componente (a) incluye un poliéster terminado en hidroxilo.

Los diisocianatos útiles para preparar las composiciones de TPU descritas en este documento no están excesivamente limitados. Se entiende que los poliisocianatos también se pueden usar para preparar TPU, y en algunas realizaciones, cuando en este documento se usa el término diisocianato, se entiende que incluye

poliisocianatos. Los poliisocianatos adecuados tienen la fórmula  $R(NCO)_n$ , en la que n generalmente se encuentra entre 2 y 4, y en algunas realizaciones n es 2, proporcionando así un verdadero diisocianato. Los poliisocianatos que tienen una funcionalidad de 3 o 4 se pueden usar en cantidades muy pequeñas, por ejemplo, menos del 5 % y de forma deseable menos del 2 % en peso en base al peso total de todos los poliisocianatos, puesto que provocan la

5 reticulación, cuando el grueso del componente de isocianato está compuesto de diisocianatos, y por tanto, los diisocianatos como se usan en el presente documento está previsto que permitan la presencia de pequeñas cantidades de poliisocianatos, como se ha indicado anteriormente. El grupo R en la estructura de los poliisocianatos puede ser aromático, cicloalifático y alifático, o sus combinaciones que generalmente tienen un total de 2 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

10 Ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados incluyen 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI),  $H_{12}$  MDI, diisocianato de m-xilileno (XDI), diisocianato de m-tetrametil xilileno (TMXDI), 1,4-diisocianato de fenileno (PPDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), y 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato de difenilmetano (TODI). Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI),

15 diisocianato de hexametileno (HDI), 1,6-diisocianato de 2,2,4,4-tetrametil hexano (IDMT), diisocianato de 1,10-decano y diisocianato de trans-diciclohexilmetano (HMDI). Un diisocianato muy preferido es MDI que contiene menos del 3 % en peso aproximadamente de isómero orto-para (2,4).

20 En algunas realizaciones, el componente isocianato incluye un diisocianato aromático, un diisocianato alifático, o una sus mezclas.

En algunas realizaciones, el diisocianato del componente (a) comprende un diisocianato aromático no impedido, un diisocianato alifático, o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el componente de isocianato incluye un diisocianato aromático no impedido. En algunas realizaciones, el componente isocianato incluye un diisocianato

25 alifático.

Los extensores de cadena adecuados útiles para la fabricación de las composiciones de TPU descritas en este documento no están excesivamente limitados. Incluyen glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trietilenglicol, isómeros cis-trans de ciclohexil dimetilol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, y 1,5-pentanodiol. La presente invención requiere un extensor de cadena de alquilenglicol lineal, pero en algunas realizaciones adicionales el extensor de cadena se puede usar en combinación con el extensor de cadena de alquilenglicol lineal. En dichas realizaciones se pueden usar glicoles aromáticos como extensor de cadena. El benceno glicol (HQEE) y los xilileno glicoles son extensores de cadena adecuados para su uso en la fabricación del TPU de esta invención. El xilileno glicol es una mezcla de 1,4-di(hidroximetil)benceno y 1,2-di(hidroximetil)benceno. El benceno glicol es el extensor de cadena aromático preferido y específicamente incluye hidroquinona, bis(beta-hidroxietil) éter, también conocido como 1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno; resorcinol, bis(beta-hidroxietil) éter también conocido como 1,3-di(2-hidroxietil)benceno; catecol, es decir, bis(beta-hidroxietil) éter también conocido como 1,2-di(2-hidroxietoxi)benceno; y sus combinaciones. En algunas realizaciones, el extensor de cadena es 1,4-butanodiol.

30 35 40

Los agentes de reticulación opcionales útiles en la presente invención no están excesivamente limitados. Los agentes de reticulación útiles incluyen un prepolímero de un intermedio terminado en hidroxilo que puede ser un intermedio terminado en poliéter, poliéster, policarbonato, policaprolactona o hidroxilo, o cualquiera de sus mezclas, hecho reaccionar con un poliisocianato. En algunas realizaciones, el agente de reticulación se prepara a partir de un intermedio de poliéster o poliéter terminado en hidroxilo. El agente de reticulación, que también se puede denominar prepolímero y/o agente de ramificación, pueden tener una funcionalidad de isocianato superior a aproximadamente 1,0, a menudo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0, o incluso de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,2. En algunas realizaciones ambos extremos del intermedio terminado en hidroxilo están encapsulados con un isocianato, por lo tanto con una funcionalidad isocianato de 2,0.

45 50

Los poliisocianatos útiles para preparar el agente de reticulación son los mismos que los descritos anteriormente para la fabricación del TPU. En algunas realizaciones, el poliisocianato es un diisocianato. En algunas realizaciones, el diisocianato es MDI.

55 Los compuestos intermedios terminados en hidroxilo útiles para preparar el agente de reticulación son los mismos que los descritos anteriormente para la fabricación del TPU. En algunas realizaciones el intermedio terminado en hidroxilo es un poliéter, un poliéster, o una sus mezclas.

60 En algunas realizaciones, el agente de reticulación opcional del componente (a) está presente y comprende un compuesto derivado de un polioléter y un diisocianato.

Los componentes anteriores (el intermedio terminado en hidroxilo, el poliisocianato, el extensor de cadena, y el agente de reticulación opcional) se hacen reaccionar para formar el TPU. Los componentes se pueden hacer reaccionar en presencia de un catalizador.

65

En general, se puede usar cualquier catalizador convencional para hacer reaccionar el diisocianato con el intermedio terminado en hidroxilo o el extensor de cadena y esto es muy conocido en la técnica y en la bibliografía. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen diversos compuestos orgánicos, tales como carbonatos, de bismuto o estaño en los que la fracción alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente con ejemplos específicos que

- 5 incluyen octoato de bismuto, laurato de bismuto, y similares. Los catalizadores preferidos incluyen los diversos catalizadores de estaño tales como octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, y similares. La cantidad de dicho catalizador generalmente es pequeña tal como de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 partes por millón en base al peso total de los monómeros que forman poliuretano.
- 10 Los polímeros de TPU de esta invención se pueden preparar por cualquiera de los métodos de polimerización convencionales muy conocidos en la técnica y la bibliografía.

En algunas realizaciones, los poliuretanos de la invención se preparan mediante un proceso "en un solo paso" en el que todos los componentes se añaden juntos de forma simultánea o sustancialmente simultánea en una extrusora calentada y se hacen reaccionar para formar el poliuretano. La relación de equivalentes del diisocianato a los equivalentes totales de intermedio terminado en hidroxilo y el extensor de cadena de diol generalmente es de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,10, de forma deseable de aproximadamente 0,97 a aproximadamente 1,03, y preferentemente de aproximadamente 0,97 a aproximadamente 1,00. En algunas realizaciones, la dureza Shore A del TPU formado normalmente será inferior a 80 A, 85 A o incluso 95 A. Las temperaturas de reacción usando el catalizador de uretano puede ser de aproximadamente 175 °C a aproximadamente 245 °C o incluso de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 220 °C.

- 15 En algunas realizaciones la composición de TPU además comprende el componente (b), un segundo TPU. Este segundo TPU, como el TPU del componente (a), incluye el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación. Sin embargo, el TPU del componente (b), el segundo TPU, cuando está presente, naturalmente debe ser en cierto modo diferente del TPU del componente (a). Uno de los componentes usados en la preparación del segundo TPU puede ser diferente, o pueden serlo las relaciones de las reacciones usadas, etc.

En algunas realizaciones la composición de TPU además comprende el componente (c), un prepolímero terminado en NCO. Los ejemplos adecuados de estos materiales incluyen los agentes de reticulación prepoliméricos descritos anteriormente. La distinción en este caso se refiere al punto de adición con respecto a la reacción de los componentes. Cuando el agente de reticulación opcional está presente en el componente (a) y/o el componente (b), reacciona con los polioles, diisocianatos y extensores de cadena a medida que se forma el TPU. Si el prepolímero terminado en NCO está presente como componente (c), reacciona con el TPU que ya se haya formado a partir de la reacción de los polioles, diisocianatos y extensores de cadena.

- 25 En algunas realizaciones la composición de TPU además comprende el componente (b), un segundo TPU. Este segundo TPU, como el TPU del componente (a), incluye el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación. Sin embargo, el TPU del componente (b), el segundo TPU, cuando está presente, naturalmente debe ser en cierto modo diferente del TPU del componente (a). Uno de los componentes usados en la preparación del segundo TPU puede ser diferente, o pueden serlo las relaciones de las reacciones usadas, etc.
- 30 En algunas realizaciones la composición de TPU además comprende el componente (c), un prepolímero terminado en NCO. Los ejemplos adecuados de estos materiales incluyen los agentes de reticulación prepoliméricos descritos anteriormente. La distinción en este caso se refiere al punto de adición con respecto a la reacción de los componentes. Cuando el agente de reticulación opcional está presente en el componente (a) y/o el componente (b), reacciona con los polioles, diisocianatos y extensores de cadena a medida que se forma el TPU. Si el prepolímero terminado en NCO está presente como componente (c), reacciona con el TPU que ya se haya formado a partir de la reacción de los polioles, diisocianatos y extensores de cadena.

En algunas realizaciones la composición de TPU además comprende el componente (b), el segundo TPU descrito anteriormente, y el componente (c), el prepolímero terminado en NCO descrito anteriormente.

- 40 En cualquiera de las realizaciones, los componentes se pueden mezclar por cualquier medio convencional, incluyendo extrusión, y, en realizaciones en las que el componente (c) está presente, extrusión reactiva.

Los modificadores funcionales de la invención incluyen el producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted.

- 45 Los modificadores funcionales de la invención incluyen el producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted.

El modificador funcional útil en la presente invención es una sal que es el producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted, tal como un ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido sulfónico, o un fosfato ácido.

- 50 Ejemplos de aminodioles útiles en la formación del modificador funcional incluyen: N-metildietanolamina (MDEA), 3-dietilamino-1,2-propanodiol (DEAPD), 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (AMPD), N-(n-butil) dietanolamina (BDEA), N-(t-butil) dietanol-amina (TBDEA), N-fenildietanolamina (PDEA), N,N'-bis(2-hidroxietil)amino-metil fosfonato de dietilo comercializado con el nombre comercial FYROL 6 así como cualquiera de sus combinaciones. Los aminodioles adicionales incluyen: N-etildietanolamina; N-propildietanolamina; N-isopropildietanolamina; aminopropildietanolamina; 3-amino-1,2-propanodiol; 3-dimetilamino-1,2-propanodiol; 3-dipropilamino-1,2-propanodiol; 3-diisopropilamino-1,2-propanodiol; 2-amino-1,3-propanodiol; 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol; N,N'-bis(2-hidroxietil)etilendiamina; 3-pirrolidino-1,2-propanodiol; dietanolamina; diisopropanolamina; 3-piperidino-1,2-propanodiol; 4,4'-trimetilen-bis(1-piperidinetanol); 1,4-bis(2-hidroxietil)piperazina; 3-morfolino-1,2-propanodiol; bis(2-hidroxietil) octadecilamina; otras aminas grasas etoxiladas y aminas grasas propoxiladas, así como cualquiera de sus combinaciones. En algunas realizaciones el aminodiol es MDEA.

Los ácidos de Bronsted útiles incluyen: ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, ácidos sulfónicos y fosfatos ácidos. Ejemplos de ácidos fosfónicos incluyen, pero no se limitan a: ácido metilfosfónico; ácido etilfosfónico; ácido propilfosfónico; ácido butilfosfónico; ácido t-butilfosfónico; ácido metilendifosfónico; ácido 2-cloroetilfosfónico; ácido fenilfosfónico; ácido fosfonoacético; y ácido fosfonopropiónico, así como cualquiera de sus combinaciones. Los ejemplos ilustrativos de ácidos fosfínicos incluyen: ácido fenilfosfínico; ácido difenilfosfínico; ácido dimetilfosfínico; y

- 65 Los ácidos de Bronsted útiles incluyen: ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, ácidos sulfónicos y fosfatos ácidos. Ejemplos de ácidos fosfónicos incluyen, pero no se limitan a: ácido metilfosfónico; ácido etilfosfónico; ácido propilfosfónico; ácido butilfosfónico; ácido t-butilfosfónico; ácido metilendifosfónico; ácido 2-cloroetilfosfónico; ácido fenilfosfónico; ácido fosfonoacético; y ácido fosfonopropiónico, así como cualquiera de sus combinaciones. Los ejemplos ilustrativos de ácidos fosfínicos incluyen: ácido fenilfosfínico; ácido difenilfosfínico; ácido dimetilfosfínico; y

ácido bis(4-metoxifenil) fosfínico. Los posibles ácidos sulfónicos a usar incluyen: ácido metanosulfónico; ácido etanosulfónico; ácido propanosulfónico; ácido sulfoacético; ácido sulfosuccínico; ácido bencenosulfónico; ácido 4-etilbencenosulfónico; ácido 4-hidroxibencenosulfónico; ácido 4-clorobencenosulfónico; ácido p-toluenosulfónico; ácido 4-sulfoftálico; ácido 1-naftalenosulfónico; ácido 2-naftalenosulfónico; ácido 3-sulfobenzoico; ácido 4-sulfobenzoico; y ácido 5-sulfoisoftálico. Los fosfatos ácidos son mezclas de ésteres de ácidos, mezclas preferentemente equimolares de diésteres y monoésteres. Ejemplos de fosfatos ácidos incluyen tanto fosfatos ácidos aromáticos como alifáticos. Ejemplos incluyen fosfato ácido de amilo (AAP), fosfato ácido de 2-etilhexilo (EHAP), fosfato ácido de metilo (MAP), fosfato ácido de etilo (EAP), fosfato de polioxi-etilen nonilfenil éter (por ejemplo, Rhodafac® RE 610), ésteres de fosfato a base de alcohol etoxilado ramificado (por ejemplo, Rhodafac® RS 610), así como cualquiera de sus combinaciones. Ejemplos adicionales de fosfatos ácidos orgánicos incluyen: fosfato ácido de 2-cloroetil; fosfato ácido de n-butilo; fosfato ácido de butoxietilo; fosfato ácido de etilenglicol; fosfato ácido de metacrilato de 2-hidroxietilo; fosfato ácido de isooctilo; fosfato ácido de octilo; fosfato ácido de estearilo; fosfato ácido de n-propilo; fosfato ácido de n-hexilo; fosfato ácido de tridecilo; fosfato ácido de laurilo; fosfato ácido de cetilo; fosfato ácido de oleilo; fosfato ácido de fenilo; fosfato ácido de octilfenilo; y mezclas de éster de ácido fosfórico fluorado tales como Zonil® UR, así como cualquiera de sus combinaciones. Los fosfatos ácidos son el tipo más preferido de ácido de Bronsted. En algunas realizaciones, el fosfato ácido incluye Rhodafac® RE 610.

El modificador funcional se prepara por reacción de un aminodiol con un compuesto ácido de Bronsted. La síntesis se puede llevar a cabo por sí sola o en solución. En una reacción por sí sola, los reactivos se pueden cargar juntos en el recipiente de reacción. Se observa una exotermia. En una reacción en solución, se prefiere la adición gota a gota de los reactivos. Los modificadores funcionales obtenidos en estas síntesis varían de sólidos cristalinos a líquidos viscosos, que se pueden verter a temperatura ambiente. Como alternativa, el modificador funcional se puede preparar añadiendo el aminodiol y el compuesto ácido de Bronsted al extensor de cadena y/o el polioli. La estequiometría usada en la síntesis del modificador funcional depende de la naturaleza del compuesto ácido de Bronsted. Para ácidos monobásicos, generalmente se usa una cantidad equimolar de aminodiol. Para ácidos dibásicos, la cantidad de aminodiol usado puede corresponder al primer punto de equivalencia o al segundo punto de equivalencia del ácido. Si se desea, en algunos sistemas se puede usar un ligero exceso de aminodiol.

En algunas realizaciones, el ácido de Bronsted incluye al menos un ácido carboxílico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido sulfónico, un fosfato ácido, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el ácido de Bronsted incluye fosfato ácido, y las sales de amina que resulten del mismo. Los ácidos de Bronsted útiles incluyen fosfatos de polioxi-alquilen alquil éter. En algunas realizaciones el aminodiol incluye N-metil dietanolamina (MDEA).

El TPU y/o las composiciones de TPU usadas para fabricar las fibras de la invención también pueden incluir uno o más aditivos. Dichos aditivos opcionales no están excesivamente limitados. Los aditivos útiles se pueden usar en cantidades adecuadas e incluyen pigmentos opacificantes, colorantes, cargas minerales, estabilizantes, lubricantes, absorbentes de luz UV, adyuvantes de procesamiento, estabilizantes hidrolíticos y otros aditivos, según se desee. Los pigmentos opacificantes útiles incluyen dióxido de titanio, óxido de zinc, y amarillo de titanato, mientras que los pigmentos de tinción útiles incluyen negro de humo, óxidos amarillos, óxidos marrones, ocre siena u oscuro crudo y quemado, verde de óxido de cromo, pigmentos de cadmio, pigmentos de cromo, y otros óxidos mixtos de metales y pigmentos orgánicos. Las cargas útiles incluyen arcilla de tierra de diatomeas (Superfloss), sílice, talco, mica, wallstonita, sulfato de bario y carbonato de calcio. Si se desea, se pueden usar estabilizantes útiles tales como antioxidantes e incluyen antioxidantes fenólicos, mientras que los fotoestabilizantes útiles incluyen fosfatos orgánicos, y tiolatos de organoestaño (mercapturos). Los lubricantes útiles incluyen estearatos metálicos, aceites de parafina y ceras de amida. Los absorbentes de luz UV útiles incluyen 2-(2'-hidroxifenol) benzotriazoles y 2-hidroxibenzofenonas. Ejemplos de estabilizantes hidrolíticos incluyen carbodiimidas. De forma ventajosa también se pueden usar aditivos plastificantes para reducir la dureza sin afectar las propiedades.

El TPU y/o las composiciones de TPU usadas para fabricar las fibras de la invención también pueden incluir uno o más TPU adicionales y/u otros polímeros como componente de la mezcla, de manera que la fibra resultante se fabrica a partir de una mezcla del TPU descrito con uno o más polímeros, incluyendo uno o más TPU distintos del TPU descrito anteriormente.

En algunas realizaciones dicho componente de la mezcla no está presente y las fibras de la invención están compuestas de la composición de TPU descrita, que está sustancialmente libre o incluso completamente libre de cualquier otro componente polimérico y/o componente de TPU adicional.

En algunas realizaciones, el TPU del componente (a), después de que se haya completado la reacción que forma el TPU, pero antes de que el TPU se convierta en una fibra, tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 1.500.000, o de 40.000 a 600.000, de 50.000 a 500.000, de 100.000 a 400.000, o de 200.000 a 350.000. El TPU del componente (b), cuando está presente, antes de que el TPU se convierta en una fibra, puede tener un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 1.500.000, o de 40.000 a 600.000, de 50.000 a 500.000, de 100.000 a 400.000, o de 200.000 a 350.000.



Las fibras de la invención se pueden preparar por un proceso que incluye las etapas de: (I) preparar cualquiera de las composiciones de TPU descritas anteriormente; y (II) fabricar una fibra a partir de dicha composición de TPU.

5 En algunas realizaciones, la fibra de la invención son fibras de monofilamento. Estas fibras de monofilamento pueden tener un diámetro de 20, 30, o incluso 40 denier, hasta diámetros de 360 denier.

10 En algunas realizaciones, la fibra de la invención son fibras multifilamento. Las fibras individuales del multifilamento pueden tener cada una un diámetro de entre 30 o 40 y 300 denier. Más importante aún, la propia fibra multifilamento en general puede tener un diámetro entre 40 y 300, o de 30, 40, 50, 80, 150 o incluso 180 hasta 350, 300, 180, o incluso 150. El número de filamentos para estas fibras multifilamento puede ser cualquiera entre 10, 15 o incluso 17 hasta 100, 80 o incluso 50 filamentos.

15 En cualquiera de estas realizaciones, el peso molecular promedio en peso de la fibra puede ser de al menos 400.000.

#### Los tejidos

20 Las fibras de la invención se pueden usar en forma de tejido tal como un tejido de punto, una tela tejida, y un material textil unido. El tejido de la invención puede comprender únicamente la fibra de la invención y en otras realizaciones puede comprender la fibra de la invención y otra fibra, trenzadas entre sí para mejorar los factores necesarios para aplicaciones específicas. Dichas fibras opcionales no están limitadas en particular y los ejemplos incluyen resinas de tipo poliamida tales como nailon 6 y nailon 12, poliésteres, algodón y rayón.

25 La invención incluye tejidos fabricados a partir de cualquiera de las fibras descritas en este documento, incluyendo tela tejida, tela no tejida, tejido de punto, y sus combinaciones. En algunas realizaciones, los tejidos de la invención son telas tejidas. En otras realizaciones, los tejidos de la invención son telas no tejidas. En otras realizaciones más, los tejidos de la invención son tejidos de punto. Además, la invención incluye tejidos que adicionalmente contienen una o más fibras adicionales, distintas de las fibras de la invención. El tejido puede tener del 10 al 80 por ciento en peso de estas fibras adicionales, o no más del 90 %, 80 %, 70 %, 60 %, 50 %, 40 %, 30 %, 20 %, o 10 % de estas fibras adicionales. En algunas realizaciones, no hay presentes fibras adicionales. En realizaciones en las que en el tejido hay presentes una o más fibras, estas fibras adicionales pueden ser fibras de nailon, fibras de poliéster, fibras de rayón, fibras acrílicas, y sus combinaciones.

35 La invención también incluye un método de fabricación de un tejido que incluye las etapas de: (I) preparación de una de las composiciones de TPU descritas anteriormente; (II) hilado por fusión de dicha composición de TPU en una fibra; y (III) procesamiento de la fibra, opcionalmente en combinación con una o más fibras distintas, en un tejido.

40 En algunas realizaciones, el tejido de la invención incluye al menos una de las fibras descritas anteriormente. En algunas realizaciones, el tejido está fabricado de fibras que son 100 % fibras de la invención (no se usa ninguna fibra adicional convencional).

45 En algunas realizaciones, el tejido es una tela tejida. En algunas realizaciones, el tejido es una tela no tejida. Estos incluyen telas no tejidas cortadas y/o cortadas y unidas, telas no tejidas hiladas y/o hiladas y unidas y/o sopladas en estado fundido, o sus combinaciones.

#### Aplicación industrial

50 La invención también proporciona un método para incrementar la capacidad de tinción de una fibra fabricada a partir de una composición de TPU, y así también cualquier tejido y artículo resultante de la misma. Este método incluye las etapas de: (i) añadir uno o más modificadores funcionales a una mezcla de (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación en el que cada modificador funcional es a su vez un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted; (II) hacer reaccionar la mezcla de la etapa (I) que da lugar a un TPU en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena del TPU; (III) preparar una composición de TPU que comprende el TPU de la etapa (II); (IV) fabricar una fibra a partir de la composición de TPU resultante; en el que la fibra resultante tiene una mayor capacidad de tinción en comparación con una fibra correspondiente fabricada sin los modificadores funcionales.

60 Se observa que la composición de TPU simplemente puede ser el propio TPU, sin embargo, en algunas realizaciones, se pueden añadir aditivos y/o componentes adicionales, como se ha descrito anteriormente, para dar lugar a la composición de TPU. Por ejemplo, la composición de TPU además puede incluir: (b) un segundo poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, en el que el segundo poliuretano termoplástico del componente (b) es diferente del poliuretano termoplástico del componente (a). En algunas realizaciones la composición de TPU además puede incluir (c) un prepolímero terminado en NCO. En otras realizaciones más, la composición de TPU además puede incluir ambos (b) y (c). En dichas realizaciones la etapa (III) además puede incluir la mezcla y/o reacción del componente (a) y el componente

(b) y/o (d), produciendo la composición de TPU. Esencialmente en este método se puede usar cualquiera del TPU y las composiciones de TPU descritas anteriormente.

5 La invención también proporciona un método para incrementar la piroresistencia de una fibra fabricada a partir de una composición de TPU, y así también de cualquier tejido y artículo resultante de la misma. Este método incluye las etapas de: (I) añadir uno o más modificadores funcionales a una mezcla de (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación en el que cada modificador funcional es a su vez un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted; (II) hacer reaccionar la mezcla de la etapa (I) que da lugar a un TPU en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena del TPU; (III) preparar una composición de TPU que comprende el TPU de la etapa (II); (IV) fabricar una fibra a partir de la composición de TPU resultante; en el que la fibra resultante ha incrementado la piroresistencia en comparación con una fibra correspondiente fabricada sin los modificadores funcionales.

15 La invención además proporciona métodos para incrementar tanto la piroresistencia como la capacidad de tinción de una fibra fabricada a partir de una composición de TPU. También se observa que la invención proporciona métodos para incrementar el retardo de la llama, la capacidad de tinción, o tanto el retardo de la llama como la capacidad de tinción de la propia composición de TPU.

20 Se observa que la composición de TPU puede ser simplemente el propio TPU; sin embargo, en algunas realizaciones, se pueden añadir aditivos y/o componentes adicionales, como se ha descrito anteriormente, para dar lugar a la composición de TPU. Por ejemplo, la composición de TPU además puede incluir: (b) un segundo poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, en el que el segundo poliuretano termoplástico del componente (b) es diferente del poliuretano termoplástico del componente (a). En algunas realizaciones la composición de TPU además puede incluir (c) un prepolímero terminado en NCO. En otras realizaciones más, la composición de TPU además puede incluir ambos (b) y (c). En dichas realizaciones la etapa (III) además puede incluir la mezcla y/o reacción del componente (a) y el componente (b) y/o (d), produciendo la composición de TPU. Esencialmente en este método se puede usar cualquiera del TPU y las composiciones de TPU descritas anteriormente.

30

#### Los artículos

35 La fibra de la invención y los tejidos fabricados a partir de la misma se pueden usar para producir artículos que incluyen ropa. Los artículos y/o prendas de vestir de la invención pueden contener fibras naturales tales como algodón y lino, y fibras semi-sintéticas como el rayón y acetato en función de los requisitos, además de la fibra de la invención.

40 Un método de producción de los artículos y/o prendas de vestir de la invención no está particularmente limitado y, por ejemplo, se pueden emplear métodos conocidos convencionales tales como un método de producción de prendas de vestir tejiendo la fibra de la invención. Estos materiales también se pueden producir por métodos conocidos convencionales de costura, corte y similares, usando los tejidos de la invención.

45 La invención incluye un artículo fabricado a partir de los tejidos descritos anteriormente. Por ejemplo, con los tejidos de la presente invención se pueden fabricar diversas prendas de vestir. Los expertos en la materia entenderán que a partir del tejido y las fibras de esta invención se puede fabricar cualquier prenda de vestir.

#### **Ejemplos**

50 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que establece realizaciones particularmente ventajosas. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, no se pretende que la limiten.

#### Modificador funcional 1

55 Se prepara un modificador funcional de manera que se pueda usar en la preparación de un poliuretano termoplástico (TPU). Se añade lentamente N-metildietanolamina (20,5 g) con agitación a ésteres de fosfato a base de etoxilato de nonilfenol, disponible en el mercado como Rhodafac® RE-610 (79,5 g). Durante la adición, la temperatura se incrementa a aproximadamente 50 °C. Cuando se completa la adición, se continúa con la agitación durante aproximadamente 2 horas, tiempo durante el cual la temperatura se enfría gradualmente hasta temperatura ambiente, dando un líquido homogéneo.

60

#### Modificador funcional 2

65 Se prepara un segundo modificador funcional. Se añade lentamente N-metildietanolamina (48,9 g) con agitación a Rhodafac® RE-610 (51,1 g). Durante la adición, la temperatura se incrementa a aproximadamente 50 °C. Cuando se completa la adición, se continúa con la agitación durante aproximadamente 2 horas durante las cuales la

temperatura se enfría gradualmente hasta temperatura ambiente, dando un líquido homogéneo.

#### Ejemplo comparativo 1

- 5 Se prepara un TPU comparativo combinando 282,7 g de adipato de poli(tetrametileno/hexametileno) (que tiene un peso molecular de 2630 g/mol determinado mediante análisis de grupos terminales) y 17,3 g de 1,4-butanodiol y calentando la mezcla a 120 °C con agitación. A continuación, 75,8 g de difenilmetano (MDI) se calientan a 120 °C y se añaden rápidamente a la mezcla. Después de dos minutos de agitación vigorosa, el polímero fundido se vierte en un molde recubierto de teflón, se enfría y se cura, en primer lugar durante dos horas a 105 °C y a continuación durante 24 horas a 70 °C, dando lugar a una composición de TPU.

#### Ejemplo de la invención 2

- 15 Se prepara un TPU según la invención combinando 273,8 g del mismo adipato de poli(tetrametileno/hexametileno) usado en el Ejemplo Comparativo 1, 16,8 g de 1,4-butanodiol, y 9,4 g de modificador funcional 1 y calentando la mezcla a 120 °C con agitación. A continuación, 77,5 g de MDI se calientan a 120 °C y se añaden rápidamente a la mezcla. Después de dos minutos de agitación vigorosa, el polímero fundido se vierte en un molde recubierto de teflón, se enfría y se cura, en primer lugar durante dos horas a 105 °C y a continuación durante 24 horas a 70 °C, dando lugar a una composición de TPU.

#### Ejemplo 3

- 25 Se prepara un TPU según la invención combinando 273,6 g del mismo adipato de poli(tetrametileno/hexametileno) usado en el Ejemplo Comparativo 1, 16,8 g de 1,4-butanodiol, y 9,6 g de modificador funcional 2 y calentando la mezcla a 120 °C con agitación. A continuación, 83,2 g de MDI se calientan a 120 °C y se añaden rápidamente a la mezcla. Después de dos minutos de agitación vigorosa, el polímero fundido se vierte en un molde recubierto de teflón, se enfría y se cura, en primer lugar durante dos horas a 105 °C y a continuación durante 24 horas a 70 °C, dando lugar a una composición de TPU.

- 30 Cada uno de los ejemplos de la composición de TPU se ha hilado en estado fundido en una fibra bajo condiciones de procesamiento típicas. La fibra de los ejemplos de la composición de TPU está formada de varios denier, incluyendo 20 denier, 70 denier, 140 denier y 360 denier.

- 35 Los tres ejemplos de la composición de TPU a continuación se someten a ensayo para determinar la capacidad de tinción. Para evaluar la capacidad de tinción, los solicitantes midieron (i) el porcentaje de agotamiento del colorante total (ii) la tasa de agotamiento del colorante durante los primeros diez minutos como porcentaje por minuto, y (iii) la tasa de agotamiento del colorante para el ciclo de tinción completo como porcentaje por minuto. Este ensayo fue realizado por un laboratorio externo, usando procedimientos de ensayo reconocidos de la industria. El uso de estas mediciones en el Ejemplo 1 proporciona unos resultados de: (i) 5,88 %, (ii) 0,27 %, y (iii) 0,03 %, lo que indica la capacidad de tinción más pobre de la serie. El Ejemplo 2 proporciona unos resultados de: (i) 9,44 %, (ii) 0,71 %, y (iii) 0,04 %, lo que indica una mejor capacidad de tinción. El Ejemplo 3 proporciona unos resultados de: (i) 15,69 %, (ii) 0,97 %, y (iii) 0,11 %, lo que indica además una mejor capacidad de tinción.

- 45 Los resultados muestran que la composición de TPU de la invención, y más específicamente, las fibras fabricadas con la misma, han mejorado la capacidad de tinción. Además, esta mejora de la capacidad de tinción se puede controlar ajustando el contenido de la amina y/o del fosfato usado para preparar el modificador funcional, así como la cantidad usada en el TPU.

- 50 Excepto en los ejemplos, o cuando se indique explícitamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono, y similares, se debe entender que están modificadas por la palabra "aproximadamente". A menos que se indique lo contrario, todos los valores de porcentaje, los valores de ppm y los valores en partes están en base al peso. A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición que se menciona en el presente documento se debe interpretar como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros materiales que se entiende que normalmente están presentes en productos de calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que habitualmente pueda estar presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Se debe entender que la cantidad, el intervalo y los límites de relación superiores e inferiores establecidos en este documento se pueden combinar de forma independiente. Del mismo modo, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con intervalos o cantidades de cualquiera de los demás elementos. A menos que se indique lo contrario, todos los valores de los pesos moleculares son valores promedio en peso. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de la composición considerada.

65

## REIVINDICACIONES

1. Una fibra fabricada a partir de una composición de poliuretano termoplástico, en la que dicha composición de poliuretano termoplástico comprende:
- 5 (a) un poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, y (v) uno o más modificadores funcionales;
- 10 en el que cada uno de dicho modificador funcional es un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted;
- en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico del componente (a).
- 15 2. La fibra de la reivindicación 1 en la que dicha composición de poliuretano termoplástico comprende además:
- (b) un segundo poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, en la que el segundo poliuretano termoplástico es diferente del poliuretano termoplástico del
- 20 componente (a);
- (c) un prepolímero terminado en NCO; o
- (d) ambos (b) y (c)
- en la que el componente (a) y el componente (b), (c) o (d) se mezclan y/o se hacen reaccionar entre sí y el producto resultante se usa para fabricar la fibra.
- 25 3. La fibra de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en la que dicho ácido de Bronsted comprende al menos un ácido carboxílico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido sulfónico, un fosfato ácido, o sus combinaciones.
- 30 4. La fibra de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que dicho aminodiol comprende N-metildietanolamina (MDEA), 3-dietilamino-1,2-propanodiol (DEAPD), 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (AMPD), N-(n-butil)dietanolamina (BDEA), N-(t-butil)dietanol-amina (TBDEA), N-fenildietanolamina (PDEA), N,N-bis-(2-hidroxietyl) amino-metil fosfonato de dietilo, N-etildietanolamina, N-propildietanolamina, N-isopropildietanolamina, aminopropildietanolamina, 3-amino-1,2-propanodiol, 3-dimetilamino-1,2-propanodiol, 3-dipropilamino-1,2-propanodiol, 3-diisopropilamino-1,2-propanodiol, 2-amino-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, N,N'-bis(2-hidroxietyl) etilendiamina, 3-pirrolidino-1,2-propanodiol, dietanolamina, diisopropanolamina, 3-piperidino-1,2-propanodiol, 4,4-trimetilen-bis(1-piperidinetanol), 1,4-bis(2-hidroxietyl) piperazina, 3-morfolino-1,2-propanodiol, bis(2-hidroxietyl) octadecilamina, o cualquiera de sus combinaciones.
- 35 5. La fibra de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que dicho diisocianato del componente (a) comprende un diisocianato aromático no impedido, un diisocianato alifático, o una de sus combinaciones;
- en el que dicho poliol del componente (a) se selecciona del grupo que consiste en poliéteres terminados en hidroxilo, poliésteres terminados en hidroxilo, policaprolactonas terminadas en hidroxilo, policarbonatos terminados en hidroxilo, o sus mezclas.
- 45 6. La fibra de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que la fibra es una fibra de monofilamento que tiene un diámetro de aproximadamente 20 a 360 denier, o en la que la fibra es una fibra multifilamento que tiene un diámetro total de aproximadamente 30 a 300 denier y un número de filamentos de 10 a 100.
- 50 7. La fibra de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la que el componente (a), antes de que se convierta en una fibra, tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 1.500.000.
8. La fibra de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en la que el peso molecular promedio en peso de la fibra es al menos de 400.000.
- 55 9. La fibra de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en la que el agente de reticulación opcional del componente (a) está presente y comprende un compuesto derivado de un polioléter y un diisocianato.
10. Un tejido que comprende la fibra de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 preferentemente en el que el tejido es una tela no tejida, o en el que el tejido es una tela tejida o un tejido de punto.
- 60 11. Un proceso de fabricación de una fibra, que comprende las etapas de:
- (I) preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende (a) un poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, y (v) uno o más
- 65

modificadores funcionales en el que cada uno de dicho modificador funcional es un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted;  
(II) fabricar una fibra a partir de dicha composición de poliuretano termoplástico;

5 en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico del componente (a).

12. El proceso de la reivindicación 11 en el que la composición de poliuretano termoplástico comprende además:

10 (b) un segundo poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, en el que el segundo poliuretano termoplástico del componente (b) es diferente del poliuretano termoplástico del componente (a);

15 (c) un prepolímero terminado en NCO; o

(d) ambos (b) y (c); y

en el que la etapa (II) además comprende la mezcla y/o reacción del componente (a) y el componente (b), (c) o (d), produciendo la composición de poliuretano termoplástico.

20 13. Un método para incrementar la capacidad de tinción de una fibra fabricada a partir de una composición de poliuretano termoplástico, dicho método que comprende las etapas de:

(I) añadir uno o más modificadores funcionales a una mezcla de (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación;

25 en el que cada uno de dicho modificador funcional es un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted; y

30 (II) hacer reaccionar la mezcla de la etapa (I) que da lugar a un poliuretano termoplástico en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico;

(III) preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende el poliuretano termoplástico de la etapa (II);

35 (IV) fabricar una fibra a partir de la composición de poliuretano termoplástico resultante; en la que la fibra resultante tiene una mayor capacidad de tinción;

en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico del componente (a).

40 14. Un método para incrementar la piroresistencia de una fibra fabricada a partir de una composición de poliuretano termoplástico, dicho método que comprende las etapas de:

(I) añadir uno o más modificadores funcionales a una mezcla de (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación;

45 en el que cada uno de dicho modificador funcional es un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted; y

(II) hacer reaccionar la mezcla de la etapa (I) que da lugar a un poliuretano termoplástico en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico;

50 (III) preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende el poliuretano termoplástico de la etapa (II);

(IV) fabricar una fibra a partir de la composición de poliuretano termoplástico resultante;

en el que la fibra resultante tiene una mayor piroresistencia;

55 en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico del componente (a).

15. Un método para incrementar la piroresistencia y la capacidad de tinción de una composición de poliuretano termoplástico, dicho método que comprende las etapas de:

60 (I) añadir uno o más modificadores funcionales a una mezcla de (i) uno o más polioles, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación;

en el que cada uno de dicho modificador funcional es un producto de reacción de un aminodiol y un ácido de Bronsted; y

65 (II) hacer reaccionar la mezcla de la etapa (I) que da lugar a un poliuretano termoplástico en el que el

modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico;  
(III) preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende el poliuretano termoplástico de la etapa (II);  
(IV) fabricar una fibra a partir de la composición de poliuretano termoplástico resultante;

5 en el que la fibra resultante tiene una mayor piroresistencia y capacidad de tinción;  
en el que el modificador funcional se incorpora a la cadena principal del poliuretano termoplástico del componente (a).

10 16. El método de la reivindicación 13, 14 o 15, en el que la composición de poliuretano termoplástico de la etapa (III) comprende además:

15 (b) un segundo poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) uno o más poliols, (ii) uno o más diisocianatos, (iii) uno o más extensores de cadena, y (iv) opcionalmente uno o más agentes de reticulación, en el que el segundo poliuretano termoplástico del componente (b) es diferente del poliuretano termoplástico del componente (a);  
(c) un prepolímero terminado en NCO; o  
(d) ambos (b) y (c); y

20 en el que la etapa (III) además comprende la mezcla y/o reacción del componente (a) y el componente (b), (c) o (d), produciendo la composición de poliuretano termoplástico.