



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0612950-1 A2**

(22) Data de Depósito: 08/05/2006
(43) Data da Publicação: 07/12/2010
(RPI 2083)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 18/48
C08G 18/10
D01F 6/70

(54) Título: **POLIURETANOURÉIA, SPANDEX, POLIURETANO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SPANDEX, TECIDO, VESTIMENTA OU ARTIGO TÊXTIL, DISPERSÃO, REVESTIMENTO, FILME, ADESIVO, ELASTÔMERO OU UM ARTIGO MOLDADO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DO SPANDEX**

(30) Prioridade Unionista: 09/05/2005 US 60/594,811,
22/11/2005 US 60/738,684, 22/11/2005 US 60/738,733

(73) Titular(es): INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.

(72) Inventor(es): Charles Francis Palmer Jr., Daniel Edward
Jenny, Gary A. Lodoen, James Michael Lambert

(74) Procurador(es): CRISTIANE ARAÚJO
RODRIGUES

(86) Pedido Internacional: PCT US2006017559 de 08/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/121942 de 16/11/2006

(57) Resumo: POLIURETANOURÉIA, SPANDEX, POLIURETANO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SPANDEX, TECIDO, VESTIMENTA OU ARTIGO TEXTIL, DISPERSÃO, REVESTIMENTO, FILME, ADESIVO, ELASTÔMERO OU UM ARTIGO MOLDADO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE SPANDEX. A presente invenção refere-se a uma composição de poliuretanouréia que compreende o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol que possui de cerca de 37 a cerca de 70% em moli de teor de etilenoéter e etilenodiamina como o extensor. A presente invenção refere-se ainda ao uso de alto teor de etilenoéter de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol como o material de base de segmento macio em composições de spandex. A presente invenção também se refere a novas composições de poliuretano que compreendem o poli (tetrametileno co-etilenoéter) glicóis com tal alto teor de etilenoéter e ao seu uso no spandex.

**“POLIURETANOURÉIA, SPANDEX, POLIURETANO, PROCESSO PARA A
PREPARAÇÃO DE SPANDEX, TECIDO, VESTIMENTA OU ARTIGO TÊXTIL,
DISPERSÃO, REVESTIMENTO, FILME, ADESIVO, ELASTÔMERO OU UM
ARTIGO MOLDADO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE SPANDEX”**

5

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a novas composições de poliuretanouréia que compreendem poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis que compreendem unidades constituintes derivadas por copolimerização do tetrahidrofurano e do óxido de etileno, em que a porção das unidades derivadas do óxido de etileno está presente no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol de mais do que cerca de 37 a cerca de 70% em mol, e etileno diamina como extensor. A presente invenção refere-se ao uso dos poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis que possuem tal teor alto de etilenoéter como material base do segmento macio nas composições de spandex. A presente invenção também se refere a novas composições de poliuretano que compreendem poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis que possuem tal alto teor de etilenoéter, e ao seu uso no spandex.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os poli(tetrametileno éter) glicóis, também conhecidos como politetrahidrofurano ou homopolímeros de tetrahidrofurano (THF, oxolano) são bem conhecidos para seu uso em segmentos macios em poliuretanouréias. Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis proporcionam propriedades dinâmicas superiores para as fibras e os elastômeros de poliuretanouréia. Eles possuem temperaturas de transição vítrea muito baixa, mas possuem temperaturas de fusão cristalina acima da temperatura ambiente. Desta forma, eles são sólidos cerosos a temperatura ambiente e precisam ser mantidos em temperaturas elevadas para prevenir a solidificação.

A copolimerização com um éter cíclico foi utilizada para reduzir a

cristalinidade das cadeias de politetrametileno éter. Isto diminui a temperatura de fusão do polímero do copoliéter glicol e, ao mesmo tempo, melhora certas propriedades dinâmicas da poliuretanouréia que contém um copolímero como um segmento macio. Entre os comonômeros utilizados para este propósito está
5 o óxido de etileno, que pode diminuir a temperatura de fusão do copolímero a abaixo da temperatura ambiente, dependendo do teor de comonômero. O uso de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis também pode aprimorar certas propriedades dinâmicas das poliuretanouréias, tais como tenacidade, alongação na quebra e baixo desempenho de temperatura, que é desejável
10 para alguns usos finais.

Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis são conhecidos no estado da técnica. Suas preparações são descritas na patente US 4.139.567 e US 4.153.786. Tais copolímeros podem ser preparados por quaisquer métodos conhecidos de polimerização de éter cíclico, tal como aqueles descritos em
15 *Polytetrahydrofuran* por P. Dreyfuss (Gordon & Breach, Nova Iorque, 1982), por exemplo. Tais métodos de polimerização incluem a catálise por prótons fortes ou ácidos de Lewis, ácidos heteropoli e ácidos perfluorossulfônicos ou resinas ácidas. Em alguns casos, pode ser vantajoso utilizar um promotor de polimerização, tal como um anidrido de ácido carboxílico, conforme descrito na
20 patente US 4.163.115. Nestes casos, os produtos poliméricos primários são diésteres, que então precisam ser hidrolisados em uma etapa subsequente para obter os glicóis poliméricos desejados.

Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis oferecem vantagens sobre os poli(tetrametileno éter) glicóis em termos de certas propriedades
25 físicas específicas. Nos teores de etilenoéter acima de 20% em mol, os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis são líquidos moderadamente viscosos a temperatura ambiente e possuem uma menor viscosidade do que os poli(tetrametileno éter) glicóis de mesmo peso molecular a temperaturas acima

do ponto de fusão dos poli(tetrametileno éter) glicóis. Certas propriedades físicas dos poliuretanos ou poliuretanouréias preparados a partir dos poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis superam as propriedades dos poliuretanos ou poliuretanouréias preparados a partir dos poli(tetrametileno éter) glicóis.

O spandex baseado apenas em poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis também é conhecido no estado da técnica. Entretanto, a maior parte destes está baseada no poli(tetrametileno co-etilenoéter) contendo co-extensores ou outros extensores exceto o etileno diamina. Por exemplo, a patente US 4.224.432 de Pechhold et al., descreve o uso dos poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis com baixo teor de éter cíclico para preparar spandex e outras poliuretanouréias. Pechhold ensina que os níveis de etilenoéter acima de 30% são preferidos. Pechhold não ensina que o uso de co-extensores, embora descreva que as misturas de aminas podem ser utilizadas.

A patente US 4.658.065 de Aoshima et al., descreve a preparação de diversos copoliéteres de THF por meio da reação de THF e álcoois polihídricos utilizando catalisadores heteropoliácidos. Aoshima também descreve que os éteres cíclicos copolimerizáveis, tal como óxido de etileno, podem ser incluídos com o THF no processo de polimerização. Aoshima descreve que os copoliéteres glicóis podem ser utilizados para preparar o spandex, mas não contém exemplos de spandex do poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis.

A patente US 3.425.999 de Axelrood et al., descreve a preparação de poliéter uretanouréias a partir de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis para o uso em resistência ao óleo e boa performance de baixa temperatura. Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis possuem teor de etilenoéter que varia de 20 a 60% em peso (equivalente a 29 a 71% em mol). Axelrood não descreve o uso destas uretanouréias em spandex. Axelrood

descreve que “a cadeia de extensores mais úteis nesta invenção são as diaminas selecionadas a partir do grupo que consiste em diaminas primárias e secundárias e suas misturas”. Axelrood ainda descreve que “as aminas preferidas são as aminas impedidas, tais como a diclorobenzidina e metileno bis(2-cloroanilina)”. O uso de etilenodiamina não é descrito.

A patente US 6.639.041 de Nishikawa et al., descreve as fibras que possuem boa elasticidade em baixa temperatura que contém poliuretanouréias preparadas a partir de polióis contendo copoliéteres de THF, óxido de etileno e/ou óxido de propileno, diisocianatos e diaminas e polímeros solvatados em solventes orgânicos. Nishikawa ensina que estas composições possuem o melhor desempenho em baixa temperatura sobre os spandexes de homopolímero padrão. Nishikawa também ensina que “acima de cerca de 37% em mols de teor de etilenoéter no copoliéter glicol, a descarga da força em baixas elongações é inaceitavelmente baixa, a elongação na quebra decai e a fixação aumenta, embora muito lentamente”. Em contraste, o spandex da presente invenção exibe uma tendência de aumentar a elongação na quebra uma vez que a porcentagem em mol da porção de etilenoéter no copoliéter aumenta de 27 a 49% em mol.

Os Depositantes observaram que o spandex com alto teor de etilenoéter de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis (maior do que cerca de 37 a cerca de 70% em mol de etilenoéter) como o material base do segmento macio, fornece melhores propriedades físicas sobre o spandex preparado a partir de cerca de 16 a cerca de 37% em peso de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis contendo etilenoéter conforme ensinado na patente US 6.639.041. O spandex de alto teor de etilenoéter da presente invenção demonstra menor força de carga, maior força de descarga, maior elongação e maior potencial de descarga em malhas circulares do que a menor porcentagem em peso do spandex de etilenoéter. Portanto, para diversos usos

finais, um spandex de alto teor de etilenoéter seria preferido sobre um spandex de baixo teor de etilenoéter.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se ao spandex que compreende um
5 produto da reação de poliuretano ou poliuretanouréia de: (a) um
 poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol compreendendo unidades constituintes
 derivadas pela copolimerização do tetrahidrofurano e óxido de etileno em que a
 porção das unidades derivadas do óxido de etileno está presente no
 poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol de mais do que cerca de 37 a cerca de
10 70% em mol, (b) pelo menos um diisocianato, (c) um extensor de cadeia de
 etileno diamina que possui entre 0 e 10% em mol de co-extensores ou pelo
 menos um extensor de cadeia de diol que possui entre 0 e cerca de 10% em
 mol de co-extensores, e (d) pelo menos uma cadeia terminadora.

A presente invenção também se refere a um processo para a
15 preparação do spandex acima que compreende: (a) colocar em contato um
 poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol compreendendo unidades constituintes
 derivadas pela copolimerização do tetrahidrofurano e óxido de etileno em que a
 porção das unidades derivadas do óxido de etileno está presente no
 poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol de mais do que cerca de 37 a cerca de
20 70% em mol com pelo menos um diisocianato para formar um glicol recoberto,
 (b) opcionalmente a adição de um solvente ao produto de (a), (c) colocar em
 contato o produto de (b) com pelo menos um extensor de cadeia de etileno
 diamina ou diol e pelo menos uma cadeia terminadora, e (d) fiação do produto
 (c) para formar o spandex.

25

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a novas composições de spandex
 preparadas a partir dos poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis com alto teor
 de etilenoéter, isto é, de mais do que cerca de 37 a cerca de 70% em mol, pelo

menos um diisocianato, um extensor de cadeia de etileno diamina, e pelo menos um terminador de cadeia tal como a dietilamina. Opcionalmente, outros diisocianatos, um extensor de cadeia de etileno diamina que possui até 10% em mol de coextensores e outras cadeias terminadoras podem ser utilizadas.

- 5 Para os propósitos do presente pedido, copolímeros de poli(tetrametileno co-etilenoéter) contendo alto teor de etilenoéter são definidos como aqueles que contém de mais do que cerca de 37 a cerca de 70% em mol de unidades repetidas derivadas do óxido de etileno. Por exemplo, a porção das unidades derivadas do óxido de etileno pode estar presente nos poli(tetrametileno co-
- 10 etilenoéter) glicóis de cerca de 48 a cerca de 58% em mol. Se a quantidade de etilenoéter no poli(tetrametileno co-etilenoéter) for mantida acima de cerca de 37% em mol, por exemplo, acima de cerca de 40% em mol, as propriedades físicas, especialmente a força de carga, força de descarga e alongação do spandex são melhoradas mais que o baixo porcentual do spandex de
- 15 etilenoéter que possui o mesmo peso molecular, ou similar. Portanto, para diversos usos finais, um spandex de alto teor de etilenoéter seria preferido sobre um spandex de baixo teor de etilenoéter.

- Os poliuretanos ou poliuretanouréias segmentados da presente invenção são feitos a partir do poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol e,
- 20 opcionalmente, um glicol polimérico, pelo menos um diisocianato e um extensor de cadeia difuncional. Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis são valiosos na formação dos "segmentos macios" de poliuretanos ou poliuretanouréias utilizadas na fabricação do spandex. O poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol ou a mistura de glicol é primeiro reagido com pelo menos um diisocianato para
- 25 formar um pré-polímero terminado em NCO (um "glicol revestido"), que é então dissolvido em um solvente apropriado, tal como dimetilacetamida, dimetilformamida, ou N-metilpirrolidona, e então reagido com um extensor de cadeia difuncional. Os poliuretanos são formados quando os extensores de

cadeia são os dióis. As poliuretanouréias, uma subclasse dos poliuretanos, são formadas quando os extensores de cadeia são as diaminas. Na preparação de um polímero de poliuretanouréia que pode ser fiado em spandex, o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol é estendido pela reação seqüencial dos grupos finais hidróxi e grupos com diisocianatos e diaminas. Em cada caso, o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol deve sofrer extensão de cadeia para fornecer um polímero com propriedades necessárias, incluindo a viscosidade. Se desejado, o dibutiltin dilaurato, octanoato estanoso, ácidos inorgânicos, aminas terciárias, tais como trietilamina, N,N'-dimetilpiperazina, e similares e outros catalisadores conhecidos podem ser utilizados para auxiliar na etapa de recobrimento.

Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis utilizados na fabricação de poliuretanos ou poliuretanouréias da presente invenção podem ser feitos pelo método descrito na patente US 4.139.567 de Pruckmayr utilizando um catalisador de resina de ácido perfluorossulfônico sólido. Alternativamente, qualquer outro catalisador de polimerização de éter cíclico ácido pode ser utilizado para produzir estes poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis, por exemplo, heteropoli ácidos. Os heteropoli ácidos e seus sais úteis na prática da presente invenção podem ser, por exemplo, aqueles catalisadores utilizados na polimerização e copolimerização de éteres cíclicos conforme descrito na patente US 4.658.065 de Aoshima et al. Estes métodos de polimerização podem incluir o uso de promotores adicionais, tais como anidrido acético, ou podem incluir o uso de moléculas terminadoras de cadeia para regular o peso molecular.

Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis utilizados na fabricação de poliuretanos ou poliuretanouréias da presente invenção podem compreender unidades constituintes derivadas pela copolimerização do tetrahidrofurano e do óxido de etileno, em que a porcentagem de porções de

etileno éter é superior de cerca de 37 a cerca de 70% em mol, ou de cerca de 48 a cerca de 58% em mol. Opcionalmente, os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis que podem ser utilizados na fabricação de poliuretanouréias ou poliuretanos da presente invenção podem compreender unidades constituintes derivadas pela copolimerização do tetrahidrofurano e do óxido de etileno, em que a porcentagem de porções de etileno éter é de cerca de 40 a cerca de 70% em mol. A porcentagem de unidades derivadas do óxido de etileno presente no glicol é equivalente a porcentagem de porções de etilenoéter presente no glicol.

Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis utilizados na fabricação de poliuretanos ou poliuretanouréias da presente invenção podem possuir um peso molecular médio de cerca de 650 Dalton a cerca de 4.000 Dalton. Maiores pesos moleculares de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol podem ser vantajosos para as propriedades físicas selecionadas, tais como a elongação.

Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis utilizados na fabricação de poliuretanos ou poliuretanouréias da presente invenção podem incluir pequenas quantidades de unidades derivadas das moléculas de diol terminadoras de cadeia, em especial, dióis não ciclizados. Os dióis não ciclizados são definidos como diálcoois que não irão ciclizar rapidamente para formar um éter cíclico sob as condições da reação. Estes dióis não ciclizados podem incluir o etileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,4-butinodiol e água.

Os poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis que compreendem opcionalmente pelo menos um componente adicional, tal como, por exemplo, o 3-metiltetrahidrofurano, o éter derivado do 1,3-propanodiol, ou outros dióis incorporados em pequenas quantidades como agentes de controle do peso molecular, também podem ser utilizados na fabricação de poliuretanos e poliuretanouréias da presente invenção e estão incluídos no significado do

termo “poli(tetrametileno co-etilenoéter) ou poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol”. Pelo menos um componente adicional pode ser um comonômero do glicol polimérico ou ele pode ser outro material que é misturado com o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol. Pelo menos um componente adicional
 5 pode estar presente até o ponto em que ele não prejudique os aspectos benéficos da presente invenção.

Os diisocianatos que podem ser utilizados incluem, mas não estão limitados a, 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno, 1-isocianato-2-[(4-cianatofenil)metil]benzeno, bis-(4-isocianato-ciclo-hexil)metano, 5-
 10 isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetil-ciclo-hexano, 1,3-diisocianato-4-metil-benzeno, 2,2'-toluenodiisocianato, 2,4'-toluenodiisocianato, e suas misturas. Os diisocianatos preferidos são o 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno, 1-isocianato-2-[(4-cianatofenil)metil]benzeno e suas misturas. Um diisocianato particularmente preferido é o 1-isocianato-4-[(4-
 15 isocianatofenil)metil]benzeno.

Quando um poliuretano é desejado, o extensor de cadeia é um diol. Os exemplos de tais dióis que podem ser utilizados incluem, mas não estão limitados a, etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propileno glicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-trimetilenodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol, 2-
 20 metil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4-bis-(hidroxietóxi) benzeno, 1,4-butanodiol e suas misturas. O extensor da cadeia de diol pode possuir entre 0 e cerca de 10% em mol de co-extensores.

Quando uma poliuretanouréia é desejada, o extensor de cadeia é uma diamina. Os exemplos de tais diaminas que podem ser utilizadas incluem,
 25 mas não estão limitadas a, hidrazina, etileno diamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,2-butanodiamina (1,2-diaminobutano), 1,3-butanodiamina (1,3-diaminobutano), 1,4-butanodiamina (1,4-diaminobutano), 1,3-diamino-2,2-dimetilbutano, 4,4'-metileno-bis-ciclohexilamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-

aminometilciclohexano, 1,6-hexanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano, 2,4-diamino-1-metilciclohexano, N-metilaminobis(3-propilamina), 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,5-diaminopentano, 1,4-ciclo-hexanodiamina, 1,3-diamino-4-metilciclohexano, 1,3-ciclo-hexanodiamina, 1,1-metileno-bis-(4,4'-diaminohexano), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3-pentanodiamina, (1,3-diaminopentano), *m*-xilileno diamina e suas misturas. Uma etileno diamina como um extensor é preferido. O extensor de cadeia de etileno diamina pode possuir entre 0 e 10% em mol de co-extensores.

Opcionalmente, um terminador de cadeia, por exemplo, dietilamina, ciclohexilamina, n-hexilamina ou um terminador de cadeia de álcool monofuncional, tal como butanol, pode ser utilizado para controlar o peso molecular do polímero. Adicionalmente, um álcool funcional superior "ramificado da cadeia", tal como o pentaeritritol, ou um "ramificado da cadeia" trifuncional, tal como a dietilenotriamina, pode ser utilizado para controlar a viscosidade da solução.

Os poliuretanos e as poliuretanouréias da presente invenção podem ser utilizados em qualquer aplicação onde os poliuretanos ou as poliuretanouréias deste tipo geral são empregados, mas são de benefício especial na fabricação de artigos que, no uso, requerem maior elongação, baixo módulo, ou boas propriedades de baixa temperatura. Eles são de benefício particular na fabricação do spandex, elastômeros, espumas flexíveis e rígidas, revestimentos (ambos solvente e com base em água), dispersões, filmes, adesivos e artigos moldados.

Conforme utilizado no presente, e a menos que especificado de outra maneira, o termo "spandex" significa uma fibra manufaturada em que a substância formadora da fibra é um polímero sintético de cadeia longa que compreende pelo menos 85% em peso de um poliuretano ou poliuretanouréia segmentado. O spandex também é referido como elastano.

O spandex da presente invenção pode ser utilizado para fazer tecidos estiráveis tricotados ou tecidos, e vestimentas ou artigos têxteis que compreendem tais tecidos. Os exemplos de tecidos estiráveis incluem tricôs circulares, planos e de urdidura e tecidos lisos, de sarja e de cetim. O termo "vestimenta" conforme utilizado no presente, refere-se a um artigo de roupa tal como uma camisa, calça, saia, jaqueta, sobretudo, camisa de trabalho, calça de trabalho, uniforme, casacos, roupas de esporte, roupas de banho, sutiãs, meias e roupas íntimas, e também inclui acessórios tais como cintos, luvas, mitene, chapéus, roupas de baixo ou calçados. O termo "artigo têxtil", conforme utilizado no presente, refere-se a um artigo que compreende o tecido, tal como uma vestimenta, e ainda inclui tais itens como lençóis, fronhas, colchas, acolchoados, cobertores, edredom, capa do edredom, saco de dormir, cortinas de chuveiro, cortinas, cortinas pregueadas, toalhas de mesa, guardanapos, toalha de mão, panos de prato e revestimentos protetores para estofados ou mobílias.

O spandex da presente invenção pode ser utilizado sozinho ou em combinação com várias outras fibras em tecidos, tricôs de trama (incluindo planos e circulares), tricôs de urdidura e confecções de higiene pessoal, tal como fraldas. O spandex pode ser não revestido, coberto ou envolvido com uma fibra companheira, tal como náilon, poliéster, acetato, algodão e similares.

Os tecidos que compreende o spandex da presente invenção também podem compreender pelo menos uma fibra selecionada a partir do grupo que consiste em fibras de polímero de proteína, celulósica e sintética, ou uma combinação de tais membros. Conforme utilizado no presente, "fibra de proteína" significa uma fibra composta de proteína, incluindo tais fibras animais de ocorrência natural, como a lã, seda, mohair, cashmere, alpaca, angorá, vicunha, camelo, e outras fibras de cabelo e pêlo. Conforme utilizado no presente, "fibra celulósica" significa uma fibra produzida a partir de materiais de

árvore ou planta, incluindo, por exemplo, o algodão, raíom, acetato, lyocell, linina, rami e outras fibras vegetais. Conforme utilizado no presente, “fibra polimérica sintética” significa uma fibra manufaturada, produzida a partir de polímero feito de elementos químicos ou compostos, incluindo, por exemplo, o poliéster, poliamida, acrílico, spandex, poliolefina e aramida.

Uma quantidade eficaz de uma variedade de aditivos também pode ser utilizada no spandex da presente invenção, contanto que eles não prejudiquem dos aspectos benéficos da presente invenção. Os exemplos incluem os opacificantes, tais como dióxido de titânio e estabilizantes tais como hidrotalcita, uma mistura de huntita e hidromagnesita, sulfato de bário, fenóis impedidos, e óxidos de zinco, corantes e intensificadores de corante, antimicrobianos, agentes anti-aderentes, óleos de silicone, estabilizantes da luz de amina impedida, filtros UV e similares.

O spandex da presente invenção ou o tecido que o compreende pode ser tingido e estampado pelos procedimentos usuais de tingimento e estampagem, tais como a partir de um licor corante aquoso pelo método de escape em temperaturas entre 20°C e 130°C, pelo enchimento do material compreendendo o spandex com os licores corantes, ou pela pulverização do material compreendendo o spandex com o licor corante.

Os métodos convencionais podem ser seguidos quando é utilizado um corante ácido. Por exemplo, em método de tingimento de escape, o tecido pode ser introduzido em um banho de corante aquoso, que possui um pH entre 3 e 9, que é então aquecido gradualmente de uma temperatura de cerca de 20°C a uma temperatura no intervalo de 40 a 130°C sobre o curso de cerca de 10 a 80 minutos. O banho de corante e o tecido são então mantidos na temperatura no intervalo de 40 a 130°C de 10 a 60 minutos antes do resfriamento. O corante não fixado é então enxaguado do tecido. As propriedades de estiramento e recuperação do spandex são mantidas da

melhor maneira pelo tempo de exposição mínimo em temperaturas acima de 110°C. Os métodos convencionais também podem ser seguidos quando é utilizado um corante disperso.

Conforme utilizado no presente, o termo “estabilidade de lavagem” significa a resistência de um tecido tingido de perder sua cor durante a lavagem caseira ou comercial. A falta da estabilidade de lavagem pode resultar na perda da cor, algumas vezes referido como sangria da coloração, por um artigo que não é estável na lavagem. Isto pode resultar em uma mudança na coloração de um artigo que é lavado junto com o artigo que não é estável na lavagem. Os consumidores geralmente desejam tecidos e fios que exibam estabilidade de lavagem. A estabilidade de lavagem refere-se a composição da fibra, tingimento do tecido e processos de acabamento, e condições de lavagem. O spandex que possui estabilidade de lavagem aprimorada é desejado para as confecções atuais.

As propriedades de estabilidade de lavagem do spandex podem ser auxiliadas e ainda intensificadas pelo uso de aditivos químicos auxiliares usuais. Os taninos sintéticos aniônicos podem ser utilizados para melhorar as características de estabilidade de lavagem e também podem ser utilizados como agentes retardantes e de bloqueio quando uma divisão mínima de corante é requerida entre o spandex e o fio associado. O óleo aniônico sulfonado é um aditivo auxiliar utilizado para retardar os corantes aniônicos do spandex ou fibras parceiras que possuem uma afinidade mais forte pelo corante onde o tingimento de nível uniforme é requerido. Os agentes de fixação catiônicos podem ser utilizados sozinhos ou em conjunto com agentes de fixação aniônicos para auxiliar a estabilidade de lavagem aprimorada.

A fibra de spandex pode ser formada a partir de solução polimérica de poliuretano ou poliuretanouréia da presente invenção através dos processos de fiação da fibra, tal como fiação a seco ou fiação por fusão. As

poliuretanouréias são tipicamente fiadas a seco ou fiadas a úmido quando o spandex é desejado. Na fiação a seco, uma solução polimérica que compreende um polímero e um solvente é medida através dos orifícios da fieira em uma câmara de fiação para formar um filamento ou filamentos.

5 Tipicamente, o polímero de poliuretanouréia é fiado a seco em filamentos do mesmo solvente que foi utilizado para as reações de polimerização. O gás é passado através da câmara para evaporar o solvente para solidificar o(s) filamento(s). Os filamentos são fiados a seco em uma velocidade da bobina de pelo menos 550 m/min. O spandex da presente invenção é, de preferência,
10 fiado em excesso de 800 m/min. Conforme utilizado no presente, o termo “velocidade de fiação” refere-se a velocidade da bobina que é determinada e é a mesma que a velocidade do rolo propulsor. A boa capacidade de fiação dos filamentos de spandex é caracterizada pelas raras quebras de filamento na célula de fiação e na bobina. O spandex pode ser fiado como filamentos únicos
15 ou podem ser coalescidos pelas técnicas convencionais em fios multifilamentares. Cada filamento é de decitex têxtil (dtex), no intervalo de 6 a 25 dtex por filamento.

É bem conhecido pelo técnico no assunto que o aumento da velocidade de fiação da composição de spandex irá reduzir sua elongação e
20 aumentar seu poder de carga comparado ao mesmo spandex fiado em uma menor velocidade. Portanto, é uma prática comum diminuir as velocidades de fiação a fim de aumentar a elongação e reduzir a força de carga de um spandex para aumentar sua capacidade de descarga em tricôs circulares e outras operações de processamento de spandex. Entretanto, a diminuição de
25 velocidade de fiação reduz a produtividade de fabricação.

Apesar de possuir números de %NCO idênticos e pesos moleculares quase que equivalentes, o spandex feito de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis que possui mais teor de etilenoéter, fornece propriedades

físicas apreciavelmente diferentes. Por exemplo, a Tabela 1 mostra que ambos o Exemplo 1 e o Exemplo Comparativo "a" possuem percentuais de valores de alongação significativamente diferentes, enquanto possuem %NCO similares e pesos moleculares do glicol, mas diferentes percentuais de valores de etilenoéter. A diferença é ainda maior entre as composições de spandex da presente invenção (589%, Exemplo 1, Tabela 2) comparado com (549%, Exemplo "b", Tabela 1), spandex padrão. Maiores propriedades de alongação beneficiam o fabricante da vestimenta devido a maior capacidade de descarga do spandex, que pode ser utilizado para diminuir o teor do spandex.

Por causa do menor custo do fabricante dos poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol de alto teor de etilenoéter (maiores taxas de conversão e menor formação de subproduto), há um incentivo econômico significativo para utilizar poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis de alto teor de etilenoéter. A descoberta que minimiza ou evita o uso de co-extensores e especificamente utiliza, predominantemente, etilenodiamina para estender o polímero fornece alongação muito aprimorada, força de retração e menor força de carga sobre o estado da técnica anterior e permite o uso de material de partida de menor custo para atingir as propriedades de spandex melhoradas.

Em adição, a capacidade de fixação ao calor do spandex de alto teor de etilenoéter, contendo o mínimo de co-extensores ou nenhum, é equivalente ao spandex com base em poli(tetrametileno éter) glicol (padrão) contendo co-extensores. A adição de co-extensores a uma composição de spandex é conhecida por aprimorar o desempenho de fixação ao calor, mas também é conhecida por diminuir a alongação. Por exemplo, a eficiência de fixação ao calor do spandex do Exemplo Comparativo "a" (27% de teor de etilenoéter) é menor do que o Exemplo Comparativo "b", do spandex padrão com co-extensores. Entretanto, a alongação percentual para o Exemplo Comparativo "a" é maior do que para o Exemplo Comparativo "b".

Surpreendentemente, o spandex do Exemplo 1 possui tanto uma alta eficiência de fixação ao calor do que o Exemplo Comparativo “a” ou “b” quanto um maior porcentual de alongação do que “a” ou “b”. Portanto, as composições de spandex da presente invenção demonstram bom desempenho de fixação ao calor sem o desempenho e as desvantagens do custo do uso de co-extensores enquanto mantém propriedades de alongação superiores.

A prática da presente invenção é demonstrada pelos Exemplos abaixo que não pretendem limitar o escopo da presente invenção. Os dados de propriedade física para os Exemplos 1 até 11 e os Exemplos Comparativos “a”, “b”, “c”, “d” e “e” são mostrados nas Tabelas 1 até 12.

Conforme utilizado no presente e a menos que especificado de outra maneira, o termo “DMAc” significa o solvente de dimetilacetamida, o termo “%NCO” significa a porcentagem em peso dos grupos finais de isocianato em um glicol recoberto, o termo “MPMD” significa 2-metil-1,5-pentanodiamina, o termo “EDA” significa o 1,2-etilenodiamina e o termo “PTMEG” significa o poli(tetrametileno éter) glicol.

Conforme utilizado no presente, o termo “razão de recobrimento” é definido como a razão molar do diisocianato para o glicol, com o peso de base definido como 1,0 mol de glicol. Portanto, a razão de recobrimento é tipicamente relatada como um único número, os mols de diisocianato por um mol de glicol. Para as poliuretanouréias da presente invenção, a razão molar preferida de diisocianato para o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol é de cerca de 1,2 a cerca de 2,3. Para os poliuretanos da presente invenção, a razão molar preferida de diisocianato para o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol é de cerca de 2,3 a cerca de 17, de preferência, de cerca de 2,9 a cerca de 5,6.

MATERIAIS

O THF e o PTMEG (Terathane[®] 1800) estão disponíveis pela Invista S. à. r. l., Wilmington, Delaware, EUA. A resina de ácido sulfônico

perfluorada Nafion[®] está disponível pela E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EUA.

MÉTODOS ANALÍTICOS

A tenacidade é a tensão na quebra no sexto ciclo de estiramento, ou em outras palavras, a resistência da fibra à quebra na última elongação. A força de carga é a tensão em elongações especificadas no primeiro ciclo de estiramento, ou em outras palavras, a resistência da fibra a ser estirada a maiores elongações. A força de descarga é a tensão em elongações especificadas no quinto ciclo de retração, ou em outras palavras, a força de retração das fibras em uma dada elongação após ter sido colocada em ciclo a 300% de elongação por cinco vezes.

Porcentagem de isocianato - A porcentagem de isocianato (%NCO) dos glicóis recobertos foi determinada de acordo com o método de S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis via Functional Group*, 3ª edição, Wiley & Sons, Nova Iorque, págs 559-561 (1963) utilizando uma titulação potenciométrica.

Teor de etilenoéter - O nível do teor de etilenoéter nos poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis foi determinado pelas medidas de ¹H NMR. A amostra de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol foi dissolvida em um solvente NMR apropriado tal como CDCL₃ e foi obtido o espectro de ¹H NMR. O número inteiro dos picos combinados -OCH₂- a 3,7 -3,2 ppm foi comparado ao número inteiro dos picos -C-CH₂-CH₂-C- de 1,8 a 1,35 ppm. O pico OCH₂- vêm das ligações com base em EO- (O-CH₂-CH₂-O) e de ligações com base em THF (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O) enquanto as ligações -C-CH₂-CH₂-C vêm apenas do THF. Para encontrar a fração molar de ligações etilenoéter nos poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis, o número inteiro dos picos -C-CH₂-CH₂-C- foi subtraído do número inteiro dos picos combinados -OCH₂- e então que o resultado foi dividido pelo número inteiro dos picos -OCH₂-.

Número médio do peso molecular – O número médio do peso molecular do poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol foi determinado pelo método do número de hidroxila.

5 Eficiência de fixação a quente – Para medir a eficiência de fixação a quente, as amostras de fio foram montadas em um quadro de 10 cm e estirada 1,5 vez. O quadro (com a amostra) foi colocado horizontalmente em um forno pré-aquecido a 190° C por 120 segundos. As amostras foram deixadas para relaxar e o quadro para resfriar à temperatura ambiente. As amostras (ainda em um quadro e relaxadas) foram então imersas em uma
10 água desmineralizada fervente por 30 minutos. O quadro e as amostras foram removidos do banho e deixadas para secar. O comprimento das amostras de fio foi medido e a eficiência de fixação ao calor (HSE, como uma porcentagem) foi calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$\% \text{ HSE} = (\text{comprimento de fixação ao calor} - \text{comprimento original}) /$$

$$15 \quad (\text{comprimento estirado} - \text{comprimento original}) \times 100$$

Um spandex de eficiência de fixação a quente de pelo menos cerca de 85% a 175°C é necessário para o uso com tecidos contendo spandex e algodão e lã. A eficiência de fixação ao calor similar pode se atingida a 190°C para o uso com fibras duras, tais como náilon.

20 Propriedades de Força e Elástica – As propriedades de força e elásticas do spandex foram medidas de acordo com o método geral da ASTM D 2731-72. Um testador Instron foi utilizado para determinar as propriedades de tensão. Três filamentos, um de 2 polegadas (5 cm) de comprimento gauge e zero a 300% de ciclos de alongação foram utilizados para cada uma das
25 medidas “como são” a partir da bobina, isto é, sem a remoção da sujidade ou outro tratamento, após 24 horas de envelhecimento a cerca de 70° F e 65% de umidade relativa ($\pm 2\%$) em um ambiente controlado. As amostras foram colocadas em ciclo cinco vezes em uma taxa de alongação constante de 50

cm/min e então mantida a 300% de extensão por 30 segundos após a quinta extensão. Imediatamente após o quinto estiramento, a tensão a 300% de alongação foi registrada como "G1". Após a fibra ter sido mantida a 300% de extensão por 30 segundos, a tensão resultante foi registrada como "G2". O

5 relaxamento da tensão foi determinado utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{Relaxamento da Tensão (\%)} = 100 \times (G1 - G2) / G1$$

O relaxamento da tensão também é referido como decaimento da tensão (abreviado como % de Dec na Tabela 5).

A força de carga, tensão no spandex durante a extensão inicial, foi medida no primeiro ciclo a 100%, 200% ou 300% de extensão e é relatada nas Tabelas em gramas por denier e designada "LP"; por exemplo, LP200 indica força de carga a 200% de extensão. A força de descarga, tensão em uma extensão de 100% ou 200% no quinto ciclo de descarga, também é relatada em gramas por denier e designada como "UP". A porcentagem de alongação na quebra ("Elo") e tenacidade ("ten") foi medida no sexto ciclo de extensão utilizando garras Instron modificadas ao qual uma fita de borracha foi ligada para reduzir o deslize.

Porcentagem da fixação – A menos que indicado de outra maneira, a porcentagem de fixação também foi medida em amostras que foram submetidas a cinco ciclos de 0 a 300% de alongação/ relaxamento. A porcentagem da fixação ("% de Fixação") foi calculada como:

$$\% \text{ de Fixação} = 100 (L_f - L_o) / L_o$$

em que L_o e L_f são o comprimento do filamento (fio), quando mantidos retos sem tensão, antes e após os cinco ciclos de alongação/ relaxamento, respectivamente.

Descarga do tricô circular (CK) – No tricô, o spandex estira (descarga) quando ele é fornecido a partir da embalagem de fornecimento para o prato carreador e, por sua vez, para o estiramento do tricô devido a diferença

entre a velocidade de uso da costura e da taxa de alimentação a partir da embalagem de fornecimento do spandex. A razão da taxa de fornecimento do fio duro (m/min) para a velocidade de fornecimento do spandex é normalmente 2,5 a 4 vezes (2,5x a 4x) maior e é conhecida como a descarga da máquina, “MD”. Isto corresponde a elongação do spandex de 150% a 300% ou mais. Conforme utilizado no presente, o termo “fio duro” refere-se ao fio relativamente inelástico, tal como o poliéster, o algodão, o náilon, o raiom, o acetato ou a lã.

A descarga total do fio de spandex é um produto da descarga da máquina (MD) e a descarga da embalagem (PD), que é a quantidade que o fio de spandex já está estirado em uma embalagem de fornecimento. Para um dado denier (ou decitex), o teor de spandex em um tecido é inversamente proporcional à descarga total; quanto maior a descarga total, menor o teor de spandex. O PR é uma propriedade medida denominada “Relaxamento Porcentual da Embalagem” e é definida como $100 \times (\text{comprimento do fio na embalagem} - \text{comprimento do fio relaxado}) / (\text{comprimento do fio na embalagem})$. PR mede tipicamente de 5 a 15 para o spandex utilizado nos tecidos de tricô circular, elástico, de jérsei único. Utilizando o PR medido, a descarga da embalagem (PD) é definida como $1/(1-PR/100)$. Portanto, a descarga total (TD) também pode ser calculada como $MD / (1 - PR/100)$. Um fio com descarga da máquina de 4x e 5% de PR teria uma descarga total de 4,21x, enquanto um fio com a descarga da máquina de 4x e 15% de PR possuiria uma descarga total de 4,71x.

Por razões econômicas, os tricotadores circulares freqüentemente tentarão utilizar o mínimo teor de spandex consistente com as propriedades do tecido adequadas e a uniformidade. Conforme explicado acima, o aumento da descarga do spandex é um modo de reduzir o teor. O fator principal que limita a descarga é o porcentual de elongação na quebra, tal que um fio com alto porcentual de elongação na quebra é o fator mais importante. Outros fatores,

tais como a tenacidade na quebra, fricção, pegajosidade do fio, uniformidade denier, e defeitos no fio podem reduzir a descarga prática atingível. Os tricotadores irão fornecer uma margem segura para estes fatores limitantes ao reduzir a descarga da última descarga (elongação do porcentual medido na quebra). Eles determinam tipicamente esta “descarga sustentável” ao aumentar a descarga até a quebra dos tricotadores atingir um nível inaceitável, tal como 5 quebras por 1.000 revoluções de máquina de tricô, então voltando até ser retomado o desempenho aceitável.

A tensão nas agulhas de tricô também pode ser um fator limitante para a descarga. A tensão de alimentação no fio de spandex pode estar diretamente relacionada a descarga total do fio spandex. Ela também é uma função do módulo inerente (força de carga) do fio spandex. A fim de manter aceitavelmente baixa tensão no tricô em alta descarga, é vantajoso para o spandex possuir um baixo módulo (força de carga).

O fio ideal para alta capacidade de descarga iria, portanto, possuir alta porcentagem de elongação na quebra, baixo módulo (força de carga), e tenacidade adequadamente alta, baixa fricção e aderente, denier uniforme e um baixo nível de defeitos.

Por causa de suas propriedades de tensão – deformação, a descarga do fio de spandex (extração) mais como uma tensão aplicada ao spandex aumenta; inversamente, quanto mais o spandex é descarregado, maior a tensão no fio. Uma via do fio spandex típica em uma máquina de tricô circular é conforme segue. O fio spandex é medido a partir da embalagem de fornecimento, sobre ou através de um detector final quebrado, sobre um ou mais rolos de mudança de direção e, então, para o prato carreador que guia o spandex para as agulhas de tricô e para dentro da costura. Há uma elevação da tensão no fio spandex conforme ele passa da embalagem de fornecimento e sobre cada dispositivo ou rolo, devido as forças friccionais proporcionadas por

cada dispositivo ou rolo que toca o spandex. A descarga total do spandex naquela costura é, portanto, relacionada com a soma das tensões através da via do spandex.

DMAc Residual no Spandex – A porcentagem de DMAc remanescente nas amostras de spandex foi determinada ao utilizar o analisador Duratech DMAc. Uma quantidade conhecida de percleno foi utilizada para extrair o DMAc fora de um peso conhecido do spandex. A quantidade de DMAc no percleno foi então quantificada pela medida da absorção UV do DMAc e pela comparação daquele valor a uma curva de padronização.

Deformação úmida a quente - A deformação úmida a quente (HWC) é determinada pela medida de um comprimento original, L_o , de um fio, estirando-o a 1,5 vez seu comprimento original ($1,5 L_o$), imergindo-o em sua condição estirada por 30 minutos em um banho de água mantido na temperatura no intervalo de 97 a 100°C, removendo-o de seu banho, liberando a tensão e permitindo o relaxamento da amostra na temperatura ambiente por um mínimo de 60 minutos antes da medida do comprimento final, L_f . A porcentagem da deformação úmida a quente é calculada a partir da seguinte fórmula:

$$\% \text{ HWC} = 100 \times [(L_f - L_o) / L_o].$$

As fibras com baixa porcentagem de HWC fornecem desempenho superior em operações de acabamento úmido a quente, tal como tingimento.

Viscosidade Intrínseca (IV) – A viscosidade Intrínseca dos poliuretanos e das poliuretanouréias foi determinada pela comparação da viscosidade de uma solução diluída do polímero em DMAc em relação ao DMAc em si a 25°C (método da “viscosidade relativa”) em um tubo de viscosímetro Cannon-Fenske padrão de acordo com a ASTM D2515 e é relatada como dL/g.

Estabilidade de lavagem – Para determinar a estabilidade de

lavagem, foi fornecido às peças de tecidos de spandex 100% tingido um teste de mancha de lavagem padrão (Associação Americana dos Químicos Têxteis e Método de Teste de Coloristas 61-1996, *Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated*; versão 2A), que pretende simular cinco lavagens domésticas e comerciais típicas em temperaturas de baixa a moderada. O teste foi feito na presença de tecidos de teste multifibras contendo bandas de tecido de acetato, algodão, náilon 6,6, poliéster, acrílico e lã, e o grau da mancha foi avaliado visualmente. Nas avaliações, 1 e 2 são pobres, 3 é moderado, 4 é bom e 5 é excelente. Nesta escala, um valor de 1 indica a pior mancha e um valor de 5 indica nenhuma mancha. Os resultados de mudança de tonalidade também foram determinados utilizando a mesma escala; 5 significa nenhuma mudança e 1 significa a maior mudança.

O grau de retenção nos tecidos de spandex também foi determinado quantitativamente pela utilização de um analisador espectral do colorímetro Color-Eye 7.000 GretagMacbeth™ utilizando o software Optiview Quality Control Versão 4.0.3. Os resultados são relatados nas unidades CIELAB. O D₆₅ era iluminante primário. Os resultados da mudança de tonalidade foram determinados pela comparação da cor do tecido exemplo antes da lavagem com a cor do mesmo tecido exemplo após quatro lavagens.

EXEMPLOS

As amostras de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatórias com 27 a 49% em mol de teor de etilenoéter e 2.049 e 2.045 Dalton de peso molecular, respectivamente, foram preparadas ao colocar em contato uma solução de THF, óxido de etileno e água com catalisador de resina Nafion® em um reator tanque de agitação contínua mantido de 57 a 72°C, seguido pela destilação do THF e do óxido de etileno não reagido, filtrando para remover quaisquer partículas do catalisador presentes, e então destilando dos subprodutos cíclicos. Um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatório com

38% em mol de unidades de etilenoéter e número do peso molecular médio de 2.535, foi preparado da mesma maneira. Um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatório com 37% em mol de unidades de etilenoéter e possuindo um número do peso molecular médio de 1.900, foi adquirido na Sanyo Chemical Industries.

5 Para cada exemplo, o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol foi colocado em contato com o 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno para formar um glicol (terminado em isocianato) recoberto que foi então dissolvido em DMAc, extensor de cadeia com etileno diamina, e terminado na cadeia com dietilenoamina para formar uma solução de fiação de poliuretanoúrea. A quantidade
10 de DMAc utilizada foi tal que a solução de fiação final possuía de 34 a 38% em peso de poliuretanoúrea na mesma, com base no peso da solução total. Um antioxidante, pigmento e auxiliar de fiação de silicone foram adicionados a todas as composições. A solução de fiação foi fiada a seco em uma coluna suprida com nitrogênio seco, os filamentos foram coalescidos, passados ao redor de um rolo
15 *godet* e enrolado a 840-880 m/min. Os filamentos forneceram boa capacidade de fiação. Os fios de todos os exemplos eram “claros” no brilho, a menos que especificado de outra maneira. Um brilho “claro” foi obtido ao incluir cerca de 4% de um aditivo de pigmento de resistência ao cloro com base no peso do fio. Todos os
20 fios do exemplo eram de 40 denier (44 dtex) e continham quatro filamentos a menos que especificado de outra maneira. Todas as amostras de fibra spandex foram fiadas nas condições que secaram todos os fios a cerca do mesmo nível do solvente residual.

EXEMPLO 1

SPANDEX CONTENDO ALTO TEOR DE ETILENOÉTER

25 Um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatório com 49% em mol de unidades de etilenoéter e número do peso molecular médio de 2.045, foi coberto com 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno a 90°C por 120 minutos utilizando 100 ppm de um ácido inorgânico como catalisador para

gerar o pré-polímero NCO a 2,2%. A razão molar de diisocianato para glicol (razão de recobrimento) era de 1,64. Este glicol recoberto foi então diluído com solvente DMAc, estendido na cadeia com EDA, e terminado na cadeia com dietilamina para gerar uma solução de polímero spandex. A quantidade de DMAc utilizada foi tal que a solução de fiação final possuía 38% em peso de poliuretanouréia no mesmo, com base no peso da solução total. A solução de fiação foi fiada a seco em uma coluna suprida com 440°C de nitrogênio seco, coalescida, passada ao redor de um rolo *godet* e enrolada a 869 m/min. Os filamentos forneceram boa capacidade de fiação. As propriedades da fibra são apresentadas na Tabela 1.

EXEMPLO COMPARATIVO “A” (EO INTERMEDIÁRIO CONTENDO SPANDEX)

Um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatório com 27% em mol de unidades de etilenoéter e número do peso molecular médio de 2.049, foi coberto com 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno a 90°C por 120 minutos utilizando 100 ppm de um ácido inorgânico homogêneo como catalisador para gerar um pré-polímero NCO a 2,2%. A razão molar de diisocianato para o glicol era de 1,64. Este glicol recoberto foi então diluído com solvente DMAc, estendido na cadeia com EDA, e terminado na cadeia com dietilamina para gerar uma solução de polímero spandex. A quantidade de DMAc utilizada foi tal que a solução de fiação final possuía 36% em peso de poliuretanouréia no mesmo, com base no peso da solução total. A solução de fiação foi fiada a seco em uma coluna suprida com 440°C de nitrogênio seco, coalescida, passada ao redor de um rolo *godet* e enrolada a 869 m/min. Os filamentos forneceram boa capacidade de fiação. As propriedades da fibra são apresentadas na Tabela 1.

EXEMPLO COMPARATIVO “B” (SPANDEX PADRÃO COM CO-EXTENSORES)

Um poli(tetrametilenoéter) glicol aleatório com um peso molecular médio de 1.800 Dalton, foi coberto com 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno a 90°C por 90 minutos para gerar um pré-

polímero NCO a 2,6%. A razão molar de diisocianato para o glicol era de 1,69. Este glicol recoberto foi então diluído com solvente DMAc, estendido na cadeia com uma mistura de EDA e MPMD em uma razão de 90/10, e terminado na cadeia com dietilamina para gerar um produto de spandex similar em
 5 composição ao spandex comercial. A quantidade de DMAc utilizada foi tal que a solução de fiação final possuía 34,8% em peso de poliuretanoúrea, com base no peso da solução total. A solução de fiação foi fiada a seco em uma coluna suprida com 438°C de nitrogênio seco, coalescida, passada ao redor de um rolo *godet* e enrolada a 844 m/min. Os filamentos forneceram boa
 10 capacidade de fiação. As propriedades da fibra são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1

Exemplo	Extensor	% de etileno-éter em glicol	Glicol MW	% NCO	Velocidade de fiação (m/min)	Tenacidade (g/den)	Elo (%)	Relaxamento da tensão	MD (%)	PR (%)	Descarga total (TD)	Eficiência de fixação a quente
1	100% de EDA	49	2.045	2,2	869	0,74	589	17,9	4,5	15,2	5,31	84,9
Exemplo comparativo "a"	100% de EDA	27	2.049	2,2	869	0,79	549	20,4	4,1	18,91	5,06	80,6
Exemplo comparativo "b"	90/10 EDA/MPMD	0	1.800	2,6	844	1,09	480	28,2	3,9	11,4	4,40	83,1

O exame da Tabela 1 revela que, como a porcentagem do teor de etilenoéter aumenta de 27% a 49%, o spandex da presente invenção possui maior alongação desejada, menor relaxamento à tensão, maior capacidade de
 15 descarga total do tricô circular conforme refletido nos valores de descarga total e maior eficiência de fixação a quente. A eficiência da fixação a quente do Exemplo 1 do spandex excede aquele do spandex do Exemplo Comparativo "a" com menor teor porcentual de etilenoéter e excede aquele do Exemplo Comparativo "b", um spandex disponível comercialmente contendo co-
 20 extensores. Além disso, os dados acima revelam uma tendência de aumento da alongação na quebra conforme a porcentagem em mol da porção de etilenoéter no copoliéter aumenta de 27 para 49% em mol.

**EXEMPLO COMPARATIVO "c" (SPANDEX CONTENDO ALTO TEOR DE ETILENOÉTER
(FINAL BAIXO) COM CO-EXTENSORES)**

O Exemplo Comparativo "c" foi preparado de acordo com o método do Exemplo Comparativo "a", mas com um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatório com 37% em mol de unidades de óxido de etileno e número do peso molecular médio de 1.900. Este spandex se aproxima do final inferior do spandex contendo alto teor de etilenoéter. A razão molar de diisocianato para o glicol era de 1,62. O glicol foi estendido na cadeia com uma mistura de EDA e MPMD em uma razão de 90/10. A solução polimérica era de 34% em sólidos e foi fiada a seco em uma coluna suprida com 410°C de nitrogênio seco. Um pigmento "claro" não foi adicionado à solução de fiação.

**EXEMPLO 2 (SPANDEX CONTENDO ALTO TEOR DE ETILENOÉTER (FINAL BAIXO) COM
CO-EXTENSORES)**

O Exemplo 2 foi preparado de acordo com o método do Exemplo 1, com um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatório com 37% em mol de unidades de etilenoéter e número do peso molecular médio de 1.900. A razão molar de diisocianato para o glicol era de 1,60. Este spandex se aproxima do final inferior do spandex contendo alto teor de etilenoéter. A solução de fiação era de 36% em sólidos e foi fiada a seco em uma coluna suprida com 430°C de nitrogênio seco. Um pigmento "claro" não foi adicionado à solução de fiação.

TABELA 2

Exemplo	% de etilenoéter em glicol	Extensor	Glicol MW	% NCO	Velocidade de fiação (m/min)	Tenacidade (g/den)	Elo (%)	MD (%)	PR (%)	Descarga total (TD)
Exemplo Comparativo "c"	37	90/10 EDAM/MPMD	1.900	2,6	869	0,56	592	3,4	7,76	3,69
2	37	100% de EDA	1.900	2,2	844	0,5	622	4	9,64	4,43

O exame dos dados da Tabela 2 revela que maior capacidade de

descarga total do tricô circular obtida com o spandex do Exemplo 2 excede enormemente aquele spandex do Exemplo Comparativo "c", com base no mesmo poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol. Notavelmente, o Exemplo 2 não contém co-extensores.

5 **EXEMPLO COMPARATIVO "d" (SPANDEX CONTENDO TEOR INTERMEDIÁRIO DE ETILENOÉTER)**

O Exemplo Comparativo "d" foi preparado de acordo com o método do Exemplo Comparativo "a", mas com um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatório com 27% em mol de unidades de etilenoéter e número do peso molecular médio de 2.049. A razão molar de diisocianato para o glicol era de 1,64. 10 A solução polimérica era de 36,5% em sólidos e foi fiada a seco como um fio de 3 filamentos em uma coluna suprida com 440°C de nitrogênio seco.

TABELA 3

Exemplo	% de etilenoéter em glicol	Extensor	Glicol MW	% NCO	Velocidade de fiação (m/min)	Filamentos	Tenacidade (g/den)	Elo (%)	MD (%)	PR (%)	Descarga total (TD)
Exemplo Com para "d"	27	100% de EDA	2.049	2,2	844	3	0,61	649	4,1	14,72	4,81
Exemplo Com para "a"	27	100% de EDA	2.049	2,2	869	4	0,79	549	4,14	18,91	5,11
1	49	100% de EDA	2.045	2,2	869	4	0,74	589	4,5	15,2	5,31

O exame dos dados na Tabela 3 revela que, como a porcentagem do teor de etilenoéter aumenta de 27% a 49%, o spandex da presente invenção possui desejavelmente maior capacidade de descarga total do tricô circular sobre os Exemplos Comparativos "a" ou "d". Os Exemplos Comparativos "a" e "d", que possuem composições idênticas, mostram que o número de filamentos e da velocidade de fiação pode influenciar as propriedades do fio final, mesmo fornecendo fios com maior elongação ou maior tenacidade do que o Exemplo 20

1, mas, todavia, possui menor capacidade de descarga total do tricô circular. Além disso, os dados acima revelam uma tendência de aumento da elongação na quebra conforme a porcentagem em mol da porção de etilenoéter no copoliéter aumenta de 27 para 49% em mol.

5 Em outro teste, as amostras de filamentos do Exemplo 1, Exemplo Comparativo "a", e Exemplo Comparativo "b" foram estirados a 200% de elongação em uma velocidade de 50 cm/min e deixados para relaxar. O ciclo de estiramento-e-relaxamento foi realizado cinco vezes. A força de descarga (tensão) foi medida em dois pontos (30% e 60% de elongação, 10 denotadas como "UP₃₀" e "UP₆₀", respectivamente) no quinto ciclo de relaxamento e foi relatado em gramas por denier. A porcentagem de elongação na quebra foi medida na sexta extensão. A fixação também foi medida a 22°C em amostras que foram submetidas a cinco ciclos de 0 a 200% de elongação/relaxamento. A fixação ("% S") foi calculada como uma porcentagem:

$$15 \quad \% S = 100 (L_a - L_b) / L_b,$$

em que L_b e L_a são, respectivamente, o comprimento do filamento (fio), quando mantido reto sem tensão, antes e após cinco ciclos de elongação/relaxamento. Três amostras foram testadas e a média foi calculada a partir dos resultados. As propriedades físicas das fibras são relatadas na Tabelas 4.

20

TABELA 4

Exemplo	% de Etilenoéter em glicol	Extensor	Glicol MW	% NCO	UP90 (g/denier)	UP60 (g/denier)	UP30 (g/denier)	Elo (%)	Fixação (%)	LP200 (g/den)
Exemplo Comparativo "a"	27	100% de EDA	2.049	2,2	0,0241	0,0178	0,0091	569	9,44	0,1045
1	49	100% de EDA	2.045	2,2	0,0247	0,0182	0,0090	576	9,63	0,1027
Exemplo comparativo "b"	0	90/ 10 de EDA/ MPMD	1.800	2,6	0,0242	0,0189	0,0090	448	10,13	0,1476

O exame dos dados na Tabela 4 mostra que, acima de 37% em

mol de teor de etilenoéter no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol, a força de descarga em baixas elongações não é nem reduzida abaixo daquela do teor da menor porcentagem em mol de etilenoéter nem é inaceitavelmente baixa em comparação com o spandex comercial do Exemplo Comparativo "b". A elongação na quebra não é menor com o teor da porcentagem em mol de etilenoéter acima de 37 no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol se for utilizado 100% de EDA como sistema extensor. Além disso, os dados acima revelam uma tendência de aumento da elongação na quebra conforme a porcentagem em mol da porção de etilenoéter no copolímero aumenta de 27% a 49% em mol. Em adição, a força da carga na elongação de 200% é desejavelmente reduzida com maior porcentagem em mol do teor de etilenoéter no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol.

EXEMPLOS 3, 4 E 5; EXEMPLO COMPARATIVO "E"

Os Exemplos 3, 4 e 5 e o Exemplo Comparativo "e" foram preparados de acordo com o método do Exemplo 1, mas com um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis aleatórios com as composições mostradas na Tabela 5. As soluções de fiação eram cerca de 31% em sólidos e foram fiadas a seco em uma velocidade do rolo propulsor de 872 m/min, em uma coluna suprida com 415°C de nitrogênio seco. Não foi adicionado nenhum pigmento "claro" à solução de fiação.

TABELA 5

Exemplo	% de etileno-éter em glicol	MW	Razão de recobrimento	Extensor	LP200 (g/den)	UP200 (g/den)	UP100 (g/den)	Dec %	TEM (g/den)	ELO %	SET %
3	51	2.500	1,83	100% de EDA	0,1309	0,0317	0,0179	23,45	0,979	581	21,2
4	51	2.500	1,83	100% de EDA	0,1328	0,0326	0,0186	23,45	0,951	551	21,5
5	40	2.000	1,69	100% de EDA	0,1399	0,0310	0,0169	24,41	0,967	531	23,0
Exemplo comparativo "e"	27	2.045	1,71	100% de EDA	0,1727	0,0348	0,0195	25,54	0,988	502	24,1

O exame dos dados na Tabela 5 mostram que os spandexes maiores que 27% em mol de teor de etilenoéter no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol possuem, desejavelmente, menor força de carga, menor decaimento da tensão e maior alongação. Os spandexes preferidos preparados a partir dos maiores pesos moleculares dos poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicóis possuem desejavelmente menores fixações. Além disso, os dados acima revelam uma tendência de aumento da alongação na quebra conforme a porcentagem em mol da porção de etilenoéter no copolímero aumenta de 27% a 49% em mol.

EXEMPLO 6

Um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatório com 38% em mol de unidades de etilenoéter e número do peso molecular médio de 2.535, foi coberto com 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno a 90°C por 120 minutos utilizando 100 ppm de um ácido inorgânico como catalisador. A razão molar de diisocianato para glicol era de 1,70. Este glicol recoberto foi então diluído com solvente DMAc, estendido na cadeia com EDA, e terminado na cadeia com dietilamina para gerar uma solução de polímero spandex. A quantidade de DMAc utilizada foi tal que a solução de fiação final possuía 38% em peso de poliuretanouréia na mesma, com base no peso da solução total. A solução de fiação foi fiada a seco em uma coluna suprida com 440°C de nitrogênio seco, coalescida, passada ao redor de um rolo *godet* e enrolada a 869 m/min. Os filamentos forneceram boa capacidade de fiação. Não foi adicionado nenhum pigmento "claro" à solução de fiação. O spandex possuía uma tenacidade de 0,71 g/den e uma alongação de 617%.

EXEMPLO COMPARATIVO "F"

O Exemplo Comparativo "f" foi preparado pelo método do Exemplo Comparativo "b" utilizando o poli(tetrametilenoéter) glicol com um peso molecular médio de 1.800 Dalton. A solução de fiação final continha 35%

em sólidos. Um fio de spandex de 40 denier e 3 filamentos foi fiado a partir de uma solução polimérica a 844 m/min. O spandex possuía uma tenacidade de 1,11 g/ den e uma elongação de 470%.

Para os testes de estabilidade de lavagem, as amostras dos tecidos foram produzidas na forma de tubos de tricô circulares em uma Unidade de Tricô Lawson (Lawson-Hemphill Company), Model "FAK". Uma alimentação de spandex de 40 denier foi tricotada para formar 100% de tecido spandex. As amostras do tubo de Lawson foram tingidas com um corante ácido (Nylanthrene Blue GLF) e dois corantes dispersos (Intrasil Red FTS e Terasil Blue GLF) seguindo os procedimentos convencionais.

Os resultados da estabilidade de lavagem para os tecidos de spandex são dados nas Tabelas 6, 7 e 8. Os resultados da mudança de tonalidade para os tecidos de spandex são dados na Tabela 9. As leituras de cor para os tecidos de spandex são dadas na Tabela 10.

TABELA 6

TAXA DE ESTABILIDADE DE LAVAGEM PARA SPANDEX TINGIDO COM NYLANTHRENE

BLUE GLF A 1,5%

Exemplo	Após este número de lavagens	Acetato	Algodão	Nylon 6,6	Poliéster Dacron®	Orlon® Acrílico	Lã
6	1	4	3,5	1	4,5	4,5	1
1	1	3	3,5	1	4	5	1,5
Ex Comp. "f"	1	3,5	4,5	1,5	5	5	2
6	2	4	3,5	1,5	5	5	1
1	2	3	3,5	1,5	4,5	5	1,5
Ex Comp. "f"	2	3,5	4,5	2	5	5	2,5
6	3	4,5	4	1,5	5	5	2
1	3	3,5	4	1,5	5	5	2
Ex Comp. "f"	3	4	4,5	2	5	5	2,5
6	4	5	4,5	2	5	5	2,5
1	4	4	4,5	1,5	5	5	2,5
Ex Comp. "f"	4	4	4,5	2	5	5	2,5

TABELA 7**TAXA DE ESTABILIDADE DE LAVAGEM PARA SPANDEX TINGIDO COM INTRASIL RED****FTS A 1,0%**

Exemplo	Após este número de lavagens	Acetato	Algodão	Nylon 6,6	Poliéster Dacron®	Orlon® Acrílico	Lã
6	1	2	3,5	2	3,5	4,5	1
1	1	2,5	4,5	2,5	4	5	2,5
Ex Comp. "f"	1	2,5	4	2,5	4	5	3
6	2	2	3,5	2	3,5	4,5	2
1	2	2,5	4,5	2,5	4,5	5	2,5
Ex Comp. "f"	2	2,5	4,5	2,5	5	5	3
6	3	2	4	2	3,5	4,5	2
1	3	2,5	4,5	2,5	4	5	2,5
Ex Comp. "f"	3	2,5	4,5	2,5	4	5	3
6	4	2,5	4,5	2,5	4,5	5	3
1	4	2	4	2	3,5	5	2
Ex Comp. "f"	4	2,5	4,5	2,5	4	5	3

TABELA 8

5

TAXA DE ESTABILIDADE DE LAVAGEM PARA SPANDEX TINGIDO COM TERASIL BLUE**GLF A 1,0%**

Exemplo	Após este número de lavagens	Acetato	Algodão	Nylon 6,6	Poliéster Dacron®	Orlon® Acrílico	Lã
6	1	4	4,5	1	4,5	5	1,5
1	1	4	3	1,5	5	5	2,5
Ex Comp. "f"	1	4,5	4,5	2	5	5	3
6	2	4	5	1	5	5	2
1	2	4	5	2	5	5	2,5
Ex Comp. "f"	2	4,5	4,5	2	5	5	3
6	3	4	5	1,5	5	5	2
1	3	4,5	5	2	5	5	2,5
Ex Comp. "f"	3	4	5	3	5	5	3
6	4	4,5	5	2	5	5	2,5
1	4	4,5	5	2,5	5	5	2,5
Ex Comp. "f"	4	5	5	3	5	5	3

TABELA 9**RESULTADO DA MUDANÇA DE TONALIDADE PARA O SPANDEX TINGIDO APÓS QUATRO****LAVAGENS**

Exemplo	Corante	Mudança na Tonalidade
6	Nylanthreno Blue GLF	2
1	Nylanthreno Blue GLF	3
Ex Comp. "f"	Nylanthreno Blue GLF	1
6	Intrasil Red FTS	3
1	Intrasil Red FTS	4
Ex Comp. "f"	Intrasil Red FTS	3,0 – 4
6	Terasil Blue GLF	3
1	Terasil Blue GLF	2,0 – 3
Ex Comp. "f"	Terasil Blue GLF	2

TABELA 10**LEITURA DAS CORES NO TECIDO DE SPANDEX PELO MÉTODO DA CALORIMETRIA**

Exemplo	Após a lavagem	Corante	L	A	B	DE	K/S no máx	Cromático	Aparente
Ex Comp. "f"	0	Nylanthreno Blue GLF	36,25	- 2,29	- 32,56	-	10,76	-	-
Ex Comp. "f"	4	Nylanthreno Blue GLF	58,7	- 8,48	- 14,06	29,74	1,66	15,43	18,91
6	0	Nylanthreno Blue GLF	36,2	-1,6	- 32,59	-	10,48	-	-
6	4	Nylanthreno Blue GLF	48,32	-7,42	- 26,54	14,75	4,23	40,42	41,48
1	0	Nylanthreno Blue GLF	39,98	-4,11	- 28,62	-	7,49	-	-
1	4	Nylanthreno Blue GLF	44,74	-6,23	- 28,01	5,25	5,5	73,42	72,83
Ex Comp. "f"	0	Terasil Blue GLF	34,9	-8,99	- 20,47	-	10,23	-	-
Ex Comp. "f"	4	Terasil Blue GLF	43,55	- 12,68	- 17,54	9,85	5,97	57,7	58,03
6	0	Terasil Blue GLF	33,69	-7,08	- 22,25	-	10,95	-	-

Exemplo	Após a lavagem	Corante	L	A	B	DE	K/S no máx	Cromático	Aparente
6	4	Terasil Blue GLF	37,23	- 10,62	-21,4	5,07	9,59	87,18	84,22
1	0	Terasil Blue GLF	37,23	-8,08	- 22,53	-	8,77	-	-
1	4	Terasil Blue GLF	39,1	- 11,79	- 20,09	4,83	8,64	96,45	94,69
Ex Comp. "f"	0	Intrasil Red FTS	34,29	45,05	11,99	-	17,74	-	-
Ex Comp. "f"	4	Intrasil Red FTS	33,33	39,02	9,94	6,47	15,6	87,93	91,74
6	0	Intrasil Red FTS	33,54	40,44	11,77	-	16,05	-	-
6	4	Intrasil Red FTS	38,02	39,67	8,03	5,89	11,14	69,42	65,19
1	0	Intrasil Red FTS	34,17	45,39	10,08	-	16,84	-	-
1	4	Intrasil Red FTS	34,07	43,11	10,85	2,4	16,08	95,49	97,08

Os resultados mostram que, para os tecidos de spandex tingidos com o corante ácido (Nylanthreno Blue GLF), após uma lavagem do tecido que compreende o spandex do Exemplo 6 forneceu resultados misturados quando comparado com o spandex com base no poli(tetrametileno éter) glicol do Exemplo Comparativo "f", alguns resultados da estabilidade de lavagem foram piores do que Exemplo Comparativo "f", alguns foram melhores, e alguns foram o mesmo. Entretanto, após uma lavagem do tecido que compreende o spandex do Exemplo 1 [spandex que compreende o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol que possui 49% em mol de unidades de etilenoéter] foi demonstrado que os resultados de estabilidade de lavagem eram iguais ou melhores do que o Exemplo Comparativo "f", exceto no caso do teste da tira de acetato. Após quatro lavagens, o tecido que compreende o spandex do Exemplo 6 [spandex que compreende o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol que possui 38% em mol de unidades de etilenoéter] forneceu o mesmo resultado como no Exemplo

Comparativo "f" exceto para o acetato e o teste da tira de náilon. O tecido que compreende o spandex do Exemplo 1, com a exceção do teste da tira de acetato, forneceram o mesmo desempenho como o tecido do Exemplo Comparativo "f".

5 Os resultados mostram que, para os tecidos de spandex tingidos com o corante Intrasil Red, após uma lavagem, ambos os tecidos com base no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol mostraram melhor desempenho em todos os casos quando comparado ao Exemplo Comparativo "f" com base no poli(tetrametileno éter) glicol. Após quatro lavagens, o tecido do Exemplo 1
10 forneceu os mesmos resultados como no Exemplo Comparativo "f" exceto no caso do teste da tira de poliéster, onde o Exemplo Comparativo "f" mostrou levemente menos manchas. Após quatro lavagens, o tecido que compreende o spandex do Exemplo 6 mostrou os mesmos resultados como no Exemplo Comparativo "f" (e no Exemplo 1) no caso do teste da tira de acrílico, mas em
15 outros casos proporcionou um pior desempenho do que o Exemplo Comparativo "f" (e o Exemplo 1).

Os resultados mostram que, para os tecidos de spandex tingidos com o corante disperso Terasil Blue, após uma lavagem o tecido de spandex do Exemplo 1 mostraram o mesmo ou melhores resultados do que no Exemplo
20 Comparativo "f". Após uma lavagem, o tecido de spandex do Exemplo 6 também forneceu os mesmos ou melhores resultados do que no Exemplo Comparativo "f", exceto no caso do teste da tira de algodão. Após quatro lavagens, com a exceção do teste da tira de acetato, o tecido de spandex do Exemplo 1 forneceu os mesmos (no caso do algodão, poliéster e acrílico) ou
25 melhores (no caso do náilon ou da lã) resultados como no Exemplo Comparativo "f". Após quatro lavagens, o tecido do Exemplo 6 também forneceu os mesmos (no caso do acetato, algodão, poliéster, acrílico e lã) ou melhores (no caso do náilon) resultados como no Exemplo Comparativo "f".

Os resultados da mudança de tonalidade após 4 lavagens mostraram que com os corantes dispersos, os Exemplos mostram a mesma ou menos mudança na tonalidade (isto é, um valor maior) do que o Exemplo Comparativo "f".

EXEMPLOS DE 7 A 11

5

Um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol aleatório com 49% em mol de unidades de etilenoéter e número do peso molecular médio de 2.443, foi coberto com 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno a 90°C por 120 minutos utilizando 100 ppm de um ácido inorgânico homogêneo como catalisador para gerar um pré-polímero NCO a 3,5%. A razão molar de diisocianato para o glicol era de 2,26. Este glicol recoberto foi então diluído com solvente DMAc, estendido na cadeia com BDO (1,4-butanodiol), para gerar uma solução de polímero spandex. Também é possível e comum na tecnologia do spandex adicionar um terminador de cadeia na formulação para controlar o peso molecular e outras propriedades. Os terminadores de cadeia não são tanto uma necessidade para as formulações de poliuretano, sendo que os poliuretanos tendem a ser mais solúveis e possuem menores propensões para os segmentos duros para associar o aumento do peso molecular aparente do polímero. Este procedimento geral acima foi modificado e utilizado para gerar os Exemplos 8, 9, 10 e 11. A quantidade de DMAc utilizada foi tal que a solução de fiação final possuía 35% em peso de poliuretanouréia na mesma, com base no peso da solução total. A solução de fiação foi fiada a seco em uma coluna suprida com nitrogênio seco, os filamentos foram coalescidos, passados ao redor de um rolo *godet* e enrolados nas velocidades listadas. Os filamentos forneceram boa capacidade de fiação. A velocidade de fiação era de 870 m/min. As propriedades da fibra do Exemplo 7 são apresentadas na Tabela 11. As propriedades adicionais dos Exemplos 7 até 11 são apresentadas na Tabela 12.

25

TABELA 11

Ex.	% de etileno éter em glicol	Extensor	Glicol MW	% NCO	LP1 (g/den)	LP2 (g/den)	LP3 (g/den)	Elo (%)	Fixação (%)	Ten (g/den)	UP1	UP2
7	49	100% de BD	2.443	3,5	0,0185	0,0342	0,0590	626	41	0,3218	0,0067	0,0195

O Exemplo 7 foi fiado a partir do solvente DMAc a 35% de sólidos do polímero.

BDO é o 1,4-butanodiol.

- 5 Os filmes de poliuretano foram moldados de acordo com os seguintes procedimentos:

Filmes Moldados em Solução – A solução polimérica foi colocada em filme Mylar® que tinha sido fixado em uma superfície plana, e um filme de 0,005 a 0,015 polegada foi moldado com uma faca de filme. O filme Mylar® que era revestido com o filme de poliuretano foi então removido da superfície plana e colocado em uma caixa de secagem de filme, onde ele era seco em fluxo de nitrogênio de 20 a 25°C por um mínimo de 16 a 18 horas.

Filmes de Compressão Fundidos – O polímero de poliuretano foi obtido a partir da solução de poliuretano pela evaporação do solvente DMAc do polímero com calor e um fluxo de nitrogênio. O polímero de poliuretano sólido foi colocado entre duas folhas Mylar®. As folhas Mylar® com o poliuretano entre as mesmas foram colocadas entre dois carretéis de tinta aquecidos em uma Prensa Hidráulica Carver®. Os carretéis foram aquecidos a 350°C ± 25°C em um experimento e de 250°C ± 25°C em outro. Os carretéis foram trazidos para perto um do outro utilizando a prensa hidráulica até os carretéis exercerem uma força entre si de 5.000 libras por polegada quadrada. A força/ pressão caiu rapidamente a 2.000 libras por polegada quadrada conforme o poliuretano fundia. Após cerca de 30 segundos, a pressão foi retirada e as folhas Mylar® foram removidas de entre os carretéis e deixadas resfriar a temperatura

ambiente. As folhas Mylar® foram removidas deixando um filme de poliuretano claro e fino de espessura de 0,64 mm.

TABELA 12

Exemplo	% de etileno éter em glicol	Extensor	Glicol MW	% NCO	Viscosidade Intrínseca (dL/ g)	Formação do Filme	Sólidos (%)
7	49	100% de BDO	2.443	3,5	-	Compressão de fusão – clara, bom estiramento e recuperação, boa força de rompimento, pegajoso	35,2
8	49	100% de EG	2.443	3,5	Muito baixa para medir	Moldagem da solução – clara, bom estiramento e recuperação, baixa força de rompimento, pegajoso	42,6
9	49	100% de BDO	2.443	3,5	1,2	Moldagem da solução – clara, bom estiramento e recuperação, boa força de rompimento, não pegajoso	37,6
10	49	100% de EG	2.443	10	0,29	Moldagem da solução – bastante opaca, nenhum estiramento, força muito baixa de rompimento, não pegajoso, sensação cerosa	38,7
11	49	100% de BDO	2.443	10	0,51	Moldagem da solução – levemente opaca, bom estiramento e recuperação, boa força de rompimento, não pegajoso	37,7

Os Exemplos 7 e 9 são da mesma formulação. O Exemplo 7 é

5 uma versão aprimorada do Exemplo 9 utilizado para a solução de fiação.

BDO é o 1,4-butanodiol.

EG é o 1,2-etileno glicol.

REIVINDICAÇÕES

1. POLIURETANOURÉIA, caracterizada pelo fato de que compreende o produto da reação de:

(a) um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol compreendendo
5 unidades constituintes derivadas pela copolimerização do tetrahidrofurano e óxido de etileno, em que a porção das unidades derivadas do óxido de etileno está presente no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol de mais do que cerca de 37 a cerca de 70% em mol, de preferência, de cerca de 48 e cerca de 58% em mol;

(b) pelo menos um diisocianato, e

10 (c) um extensor de cadeia de etileno diamina que possui entre 0 e 10% em mol de co-extensores.

2. SPANDEX, caracterizado pelo fato de que compreende a poliuretanouréia conforme descrita na reivindicação 1.

3. SPANDEX, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado
15 pelo fato de que dito poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol possui um peso molecular entre cerca de 650 Dalton e cerca de 4.000 Dalton.

4. SPANDEX, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que dita poliuretanouréia possui uma razão molar de diisocianato para poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol entre cerca de 1,2 a cerca de 2,3.

20 5. SPANDEX, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o diisocianato é selecionado a partir do grupo que consiste em 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno, 1-isocianato-2-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno e suas misturas.

6. SPANDEX, de acordo com uma das reivindicações 2 a 5,
25 caracterizado pelo fato de que possui uma força de carga de alongação de 300% entre cerca de 0,11 e cerca de 0,24 gramas por denier na primeira alongação do ciclo.

7. SPANDEX, de acordo com uma das reivindicações 2 a 5,

caracterizado pelo fato de que possui uma força de descarga na elongação a 200% entre cerca de 0,027 e cerca de 0,043 gramas por denier no quinto ciclo de elongação.

8. SPANDEX, de acordo com uma das reivindicações 2 a 5,
5 caracterizado pelo fato de que possui uma força de descarga na elongação a 200% entre cerca de 0,075 e cerca de 0,165 gramas por denier no primeiro ciclo de elongação.

9. SPANDEX, de acordo com uma das reivindicações 2 a 5,
10 caracterizado pelo fato de que possui uma eficiência de fixação ao calor de cerca de 77% a cerca de 95% quando mantido por 120 segundos a 190°C a 1,5x de estiramento.

10. SPANDEX, de acordo com uma das reivindicações 6, 7, 8
ou 9, caracterizado pelo fato de que é fiado em uma velocidade em excesso de cerca de 800 m/min.

15 11. SPANDEX, caracterizado pelo fato de que compreende um produto da reação da poliuretanouréia de:

(a) um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol que compreende as unidades constituintes derivadas pela copolimerização do tetrahidrofurano e óxido de etileno, em que a porção das unidades derivadas do óxido de etileno
20 está presente no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol de mais do que cerca de 37 a cerca de 70% em mol;

(b) pelo menos um diisocianato;

(c) um extensor de cadeia ou uma mistura dos mesmos; e

(d) pelo menos uma cadeia terminadora; e

25 em que o spandex possui uma eficiência de fixação a quente de pelo menos cerca de 85% quando mantido por 120 segundos a 190°C a 1,5x de estiramento.

12. POLIURETANO, caracterizado pelo fato de que

compreende o produto da reação de:

(a) um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol que compreende as unidades constituintes derivadas pela copolimerização do tetrahidrofurano e óxido de etileno, em que a porção das unidades derivadas do óxido de etileno
5 está presente no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol de mais do que cerca de 37 a cerca de 70% em mol;

(b) pelo menos um diisocianato;

(c) pelo menos um extensor de cadeia diol que possui entre 0 e cerca de 10% em mol de co-extensores.

10 13. SPANDEX, caracterizado pelo fato de que compreende o poliuretano conforme descrito na reivindicação 12.

14. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SPANDEX, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) colocar em contato um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol
15 que compreende as unidades constituintes derivadas pela copolimerização do tetrahidrofurano e óxido de etileno, em que a porção das unidades derivadas do óxido de etileno está presente no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol de mais do que cerca de 37 a cerca de 70% em mol com pelo menos um diisocianato para formar um glicol recoberto,

20 (b) opcionalmente a adição de um solvente ao produto de (a);

(c) colocar em contato o produto de (b) com pelo menos um extensor de cadeia diamina ou diol; e

(d) fiação do produto (c) para formar o spandex.

25 15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que um ou mais extensores de cadeia diamina é uma etileno diamina que possui entre 0 e 10% em mol de co-extensores.

16. TECIDO, caracterizado pelo fato de que compreende o spandex conforme descrito em uma das reivindicações 2, 11 ou 13.

17. VESTIMENTA OU ARTIGO TÊXTIL, caracterizado pelo fato de que compreende o tecido conforme descrito na reivindicação 16.

18. DISPERSÃO, REVESTIMENTO, FILME, ADESIVO, ELASTÔMERO OU ARTIGO MOLDADO, caracterizado pelo fato de que
5 compreende a poliuretanouréia conforme descrita na reivindicação 1.

19. DISPERSÃO, REVESTIMENTO, FILME, ADESIVO, ELASTÔMERO OU ARTIGO MOLDADO, caracterizado pelo fato de que compreende o poliuretano conforme descrito na reivindicação 12.

20. MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE SPANDEX, que
10 possui pelo menos uma eficiência de fixação a quente de cerca de 77% a cerca de 95% quando mantido por 120 segundos a 190°C a 1,5x de estiramento, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) colocar em contato um poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol que compreende as unidades constituintes derivadas pela copolimerização do
15 tetrahidrofurano e óxido de etileno, em que a porção das unidades derivadas do óxido de etileno está presente no poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol de mais do que cerca de 37 a cerca de 70% em mol com pelo menos um diisocianato em uma razão molar de diisocianato para o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol entre cerca de 1,2 e cerca de 2,3;

20 (b) adição de um solvente ao produto de (a);

(c) colocar em contato o produto de (b) com pelo menos um extensor de cadeia de etileno diamina que possui entre 0 e cerca de 10% em mol de co-extensores e pelo menos um terminador de cadeia; e

(d) fiação do produto (c) para formar o spandex.

RESUMO

**“POLIURETANOURÉIA, SPANDEX, POLIURETANO, PROCESSO PARA A
PREPARAÇÃO DE SPANDEX, TECIDO, VESTIMENTA OU ARTIGO TÊXTIL,
DISPERSÃO, REVESTIMENTO, FILME, ADESIVO, ELASTÔMERO OU UM
5 ARTIGO MOLDADO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE SPANDEX”**

A presente invenção refere-se a uma composição de poliuretanouréia que compreende o poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol que possui de cerca de 37 a cerca de 70% em mol de teor de etilenoéter e etilenodiamina como o extensor. A presente invenção refere-se ainda ao uso
10 de alto teor de etilenoéter de poli(tetrametileno co-etilenoéter) glicol como o material de base de segmento macio em composições de spandex. A presente invenção também se refere a novas composições de poliuretano que compreendem o poli (tetrametileno co-etilenoéter) glicóis com tal alto teor de etilenoéter e ao seu uso no spandex.