



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 322 625**

51 Int. Cl.:

D01F 6/30 (2006.01)

D01F 6/70 (2006.01)

D02G 3/32 (2006.01)

D04H 1/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07007366 .3**

96 Fecha de presentación : **11.03.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1860214**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

54

Título: **Fibras elásticas fijadas por calor, reversibles y método para obtenerlas y artículos obtenidos a partir de ellas.**

30

Prioridad: **11.03.2002 US 363117 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.06.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.06.2009

73

Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72

Inventor/es: **Patel, Rajen M.;**
Reid, Rona L.;
Batistini, Antonio;
Bensason, Selim y
Ho, Thoi H.

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 322 625 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 elásticas fijadas por calor, reversibles y método para obtenerlas y artículos obtenidos a partir de ellas.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a fibras elásticas, tejidos y otros artículos con nuevas propiedades de fijación por calor. Estas fibras se pueden usar para preparar telas tejidas o tricotadas o materiales no tejidos. La invención se refiere a fibras cubiertas que comprenden un núcleo elástico y una cubierta inelástica, y a tales fibras en las que el núcleo es un polímero reticulado, p.ej., un polímero olefínico, y la cubierta es una fibra natural, p.ej., algodón o lana. Aspectos de la invención incluyen un método para teñir la fibra cubierta y un método para convertir la fibra cubierta en una tela tejida o tricotada.

Antecedentes de la invención

Se necesitan fibras con una elasticidad excelente para fabricar diversos tejidos, que se usan, a su vez, para fabricar diversos artículos duraderos, tales como, por ejemplo, ropa deportiva, tapicería de muebles y artículos de higiene. La elasticidad es un atributo de rendimiento, y es una medida de la capacidad de un tejido para ajustarse al cuerpo de quien lo lleva puesto o a la estructura de un artículo. Preferiblemente, el tejido mantendrá su ajuste a las formas durante el uso repetido, p.ej., durante extensiones y retracciones repetidas a las temperaturas corporales y otras temperaturas elevadas (tales como las experimentadas durante el lavado y secado del tejido).

Las fibras se caracterizan típicamente como elásticas si tienen un tanto por ciento alto de recuperación elástica (es decir, un tanto por ciento bajo de deformación permanente) después de la aplicación de una fuerza orientadora. Idealmente, los materiales elásticos se caracterizan por una combinación de tres propiedades importantes: (i) un tanto por ciento bajo de deformación permanente, (ii) una baja tensión o carga a la deformación, y (iii) un tanto por ciento bajo de relajación de la tensión o carga. En otras palabras, los materiales elásticos se caracterizan por tener las siguientes propiedades (i) un bajo requerimiento de tensión o carga (es decir, una baja fuerza orientadora) para estirar el material, (ii) ninguna o baja relajación de la tensión o descarga una vez que el material es estirado, y (iii) una recuperación completa o alta a las dimensiones originales después de que se interrumpe la fuerza de estiramiento, orientación o deformación.

La fijación por calor es el procedimiento de exposición de una fibra o artículo preparado a partir de la fibra, p.ej., un tejido, mientras está bajo una restricción dimensional, a una temperatura elevada, típicamente una temperatura más alta que cualquier temperatura que sea susceptible de experimentar la fibra o artículo en procedimientos posteriores (p.ej. teñido) o en su uso (p.ej., lavado, secado y/o planchado). El propósito de fijar por calor una fibra o artículo es comunicarle estabilidad dimensional, p.ej., la prevención de o inhibición contra el estiramiento o el encogimiento. La mecánica estructural de la fijación por calor depende de varios factores, que incluyen la morfología de la fibra, las interacciones cohesivas de la fibra y las transiciones térmicas.

Las fibras elásticas, tanto cubiertas como no cubiertas, se estiran típicamente durante el tricotado, tejedura y similares, es decir, experimentan una fuerza orientadora que da como resultado una elongación o alargamiento de la fibra. Grandes grados de estiramiento, incluso a temperatura ambiente, producen una deformación permanente, es decir, parte del estiramiento aplicado no se recupera cuando la fuerza orientadora es retirada. La exposición de la fibra estirada al calor puede incrementar la deformación permanente, dando así como resultado una fibra que está fijada por calor". La fibra adopta así una nueva longitud relajada que es más larga que su longitud original, previa al estiramiento. Basándose en la conservación del volumen, el nuevo denier, es decir, el diámetro de la fibra, disminuye en un factor del estiramiento permanente, es decir, el nuevo denier es igual al denier original dividido por la relación de estiramiento permanente. Esto se conoce como cambio de denier ("redeniering", en inglés), y se considera un importante atributo de rendimiento de las fibras elásticas y los tejidos preparados a partir de las fibras. Los procedimientos de fijación por calor y cambio de denier de una fibra o un artículo se describen con más detalle en los experimentos de fijación por calor presentados en las Realizaciones Preferidas.

El Spandex es un material elástico de poliuretano segmentado conocido por exhibir propiedades elásticas casi ideales. Sin embargo, el spandex exhibe una deficiente resistencia ambiental al ozono, el cloro y las altas temperaturas, especialmente en presencia de humedad. Tales propiedades, particularmente la falta de resistencia al cloro, causan que el spandex plantee claras desventajas en aplicaciones para ropa, tales como ropa de baño, y en prendas blancas que se lavan deseablemente en presencia de lejías de cloro.

Además, debido a su estructura segmentada de dominio duro/dominio blando, una fibra de spandex no se fija por calor de manera reversible. En el spandex, la fijación por calor implica la ruptura y reformación de enlaces moleculares. La fibra no retiene ninguna memoria de su longitud original y, por consiguiente, no tiene ninguna fuerza impulsora que la devuelva a una orientación previa al calentamiento. La fijación por calor no es reversible.

Se conocen fibras elásticas y otros materiales que comprenden poliolefinas, que incluyen interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales o sustancialmente lineales homogéneamente ramificados, p.ej., patentes de EE.UU. 5.272.236, 5.278.272, 5.322.728, 5.380.810, 5.472.775, 5.645.542, 6.140.442 y 6.225.243. Se sabe también que estos materiales exhiben una buena resistencia al ozono, el cloro y las altas temperaturas, especialmente en presencia de humedad.

Sin embargo, también se sabe que los materiales poliméricos poliolefínicos encogen tras la exposición a temperaturas elevadas, es decir, temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

El concepto de reticular polietileno para incrementar su estabilidad a altas temperaturas es conocido. La solicitud de patente internacional WO 99/63021 y la patente de EE.UU. 6.500.540 describen artículos elásticos que comprenden interpolímeros de etileno homogéneamente ramificados sustancialmente curados, irradiados o reticulados (o curables, irradiables o reticulables) caracterizados por una densidad menor que $0,90 \text{ g/cm}^3$ y que contienen opcionalmente al menos un estabilizador de nitrógeno. Estos artículos son útiles en aplicaciones en las que se debe mantener una buena elasticidad a temperaturas de proceso elevadas y después del lavado.

Compendio de la invención

Según esta invención, se describe una fibra elástica fijada por calor, revertida. La fibra comprende un polímero estable frente a la temperatura, p.ej., una olefina o uretano termoplástico. La fibra puede comprender una mezcla de polímeros; puede tener una configuración de homofilamento ("homofil"), bicomponente o multicomponente; y puede estar formada en un hilo.

En una realización, la invención es un método para teñir una fibra cubierta, comprendiendo la fibra cubierta:

A. Un núcleo que comprende una fibra elástica que comprende un polímero olefínico estable frente a la temperatura que tiene un punto de fusión cristalino; y

B. Una cubierta que comprende una fibra inelástica; comprendiendo el método:

(a) Devanar la fibra cubierta en una bobina; y

(b) Teñir la fibra cubierta mientras está en la bobina.

En una variación de esta realización, la fibra cubierta se tiñe a una temperatura superior a aproximadamente 60°C .

En otra variación de esta realización, la fibra elástica comprende un polímero olefínico, estable frente a la temperatura sustancialmente reticulado que tiene un punto de fusión cristalino, y el método comprende fijar por calor la fibra cubierta antes de la etapa (a); y después de la etapa (b),

(c) tricotar un tejido a partir de la fibra cubierta fijada por calor, teñida; y

(d) revertir el fijado por calor de la fibra cubierta tras tricotar el tejido.

En otra realización, la invención es un método para tejer un tejido a partir de una fibra cubierta fijada por calor, reversible, comprendiendo la fibra cubierta:

A. Un núcleo que comprende una fibra elástica que comprende un polímero olefínico estable frente a la temperatura sustancialmente reticulado que tiene un punto de fusión cristalino; y

B. Una cubierta que comprende una fibra inelástica;

comprendiendo el método:

(a) fijar por calor la fibra cubierta;

(b) enrollar la fibra cubierta fijada por calor sobre un paquete;

(c) tejer un tejido a partir de la fibra cubierta fijada por calor.

En una variación de esta realización, el método comprende además

(d) revertir el fijado por calor de la fibra cubierta tras tejer el tejido.

Son representativos de los polímeros olefínicos que se pueden usar como fibra elástica en esta invención los polímeros de etileno homogéneamente ramificados y los polímeros de etileno sustancialmente lineales, homogéneamente ramificados. Son representativas de las fibras inelásticas que se pueden usar como cubierta las fibras naturales, p.ej., algodón o lana.

Las fibras cubiertas comprenden un núcleo y una cubierta. Para los fines de esta invención, el núcleo comprende una o más fibras elásticas, y la cubierta comprende una o más fibras inelásticas. En el momento de la construcción de la fibra cubierta y en sus estados no estirados respectivos, la cubierta es más larga, típicamente, significativamente más larga, que la fibra del núcleo. La cubierta rodea el núcleo de una manera convencional, típicamente en una

ES 2 322 625 T3

configuración envolvente en espiral. Las fibras no cubiertas son fibras sin cubierta. Para los fines de esta invención, una fibra o hilo trenzado, es decir, una fibra que consiste en dos o más hebras o filamentos de fibra (elásticos y/o inelásticos) de aproximadamente igual longitud en sus estados no estirados respectivos, entrelazados o retorcidos unos alrededor de otros, no es una fibra cubierta. Estos hilos pueden, no obstante, ser usados, cada uno o ambos, como núcleo y cubierta de la fibra cubierta. Para los fines de esta invención, las fibras que consisten en un núcleo elástico envuelto en una cubierta elástica no son fibras cubiertas.

La completa o sustancial reversibilidad del estiramiento fijado por calor comunicado a una fibra o un tejido preparado a partir de la fibra puede ser una propiedad útil. Por ejemplo, si una fibra cubierta puede ser fijada por calor antes del teñido y/o tejedura, entonces los procedimientos de teñido y/o tejedura son más eficaces, porque es menos probable que la fibra se estire durante las operaciones de enrollamiento. Esto, a su vez, puede ser útil en operaciones de teñido y tejedura en las que la fibra es enrollada primero sobre una bobina. Una vez que se completa el teñido y/o tejedura, entonces la fibra cubierta o el tejido que comprende la fibra cubierta pueden ser relajados. Esta técnica no sólo reduce la cantidad de fibra necesaria para una operación de tejedura particular, sino que también protegerá contra un encogimiento posterior.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una ilustración esquemática de una fibra cubierta pre-estirada que comprende un núcleo elástico y una cubierta inelástica.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de una fibra cubierta post-estirada que comprende un núcleo elástico y una cubierta inelástica.

La Figura 3 es una ilustración esquemática de un procedimiento para teñir y tejer una fibra cubierta estirada y relajada.

La Figura 4 presenta curvas de carga-elongación para Lycra fijada por calor a 200°C durante 1 min.

La Figura 5 presenta el efecto de la temperatura de fijación por calor sobre las curvas de carga-elongación para Lycra fijada por calor durante 1 minuto a una relación de estiramiento de 3x a 190, 200 y 210°C.

La Figura 6 es un gráfico de la relación de estiramiento aplicada para AFFINITY fijado por calor a 200°C durante 1 min.

Descripción detallada de la invención

Definiciones generales

“Fibra” significa un material en el que la relación longitud a diámetro es mayor que aproximadamente 10. La fibra se clasifica típicamente según su diámetro. Fibra filamento se define, de manera general, como la que tiene un diámetro de fibra individual mayor que aproximadamente 15 deniers, usualmente mayor que aproximadamente 30 deniers. Fibra de denier fino se refiere, de manera general, a una fibra que tiene un diámetro menor que aproximadamente 15 deniers. Fibra de microdenier se define, de manera general, como la fibra que tiene un diámetro menor que aproximadamente 100 micrómetros de denier.

“Fibra filamento” o “fibra monofilamento” significa una hebra única, continua, de material de longitud indefinida (es decir, no predeterminada), al contrario que una “fibra staple”, que es una hebra discontinua de material de longitud definida (es decir, una hebra que ha sido cortada o dividida de otro modo en segmentos de una longitud predeterminada). “Fibra multifilamento” significa una fibra que comprende dos o más monofilamentos.

“Fotoiniciador” significa una composición química que, tras la exposición a radiación UV, genera sitios de radicales en un polímero.

“Fotorreticulador” significa una composición química que, en presencia de un iniciador generador de radicales, forma una reticulación covalente entre dos cadenas poliméricas.

“Fotoiniciador/reticulador” significa una composición química que, tras la exposición a radiación UV, genera dos o más especies reactivas (p.ej., radicales libres, carbenos, nitrenos, etc.) que pueden formar una reticulación covalente entre dos cadenas poliméricas.

“Radiación UV”, “luz UV” y términos similares significan el intervalo de radiación sobre el espectro electromagnético de aproximadamente 150 a aproximadamente 700 nanómetros de longitud de onda.

Para los fines de esta invención, radiación UV incluye la luz visible.

“Estable frente a la temperatura” y términos similares significan que la fibra u otra estructura o artículo mantendrá sustancialmente su elasticidad durante extensiones y retracciones repetidas después de una exposición a aproximada-

ES 2 322 625 T3

mente 200°C, p.ej., temperaturas tales como las experimentadas durante la fabricación, procesado (p.ej., teñido) y/o limpieza de una tela preparada a partir de la fibra u otra estructura o artículo.

5 “Elástica” significa que una fibra recuperará al menos aproximadamente 50 por ciento de su longitud estirada después del primer estiramiento y después del cuarto hasta 100% de deformación (doblada la longitud). La elasticidad puede describirse también mediante la “deformación permanente” de la fibra. La deformación permanente es la inversa de la elasticidad. Una fibra se estira hasta un cierto punto y posteriormente se libera hasta la posición original antes del estiramiento, y después se estira de nuevo. El punto en el que la fibra comienza a tirar de una carga se denomina tanto por ciento de deformación permanente. Los materiales elásticos también se denominan en la técnica “elastómeros” y “elastoméricos”. El material elástico (denominado a veces artículo elástico) incluye el polímero en sí, así como, pero no limitado a, el polímero en la forma de una fibra, película, banda, cinta, tira, lámina, revestimiento, molde y similares. El material elástico preferido es la fibra. El material elástico puede ser bien curado o bien no curado, radiado o no radiado, y/o reticulado o no reticulado. Para la reversibilidad al calor, la fibra elástica está, preferiblemente, sustancialmente reticulada o curada.

15 “Material no elástico” significa un material, p.ej., una fibra, que no es elástico como se define anteriormente.

20 “Fijación por calor” y términos similares significa un procedimiento en el que se calientan fibras, hilos o tejidos hasta un rizo o configuración molecular final para minimizar los cambios en su forma durante el uso. Una fibra u otro artículo fijado por calor es una fibra o artículo que ha experimentado un procedimiento de fijación por calor. En una realización, una fibra u otro artículo fijado por calor que comprende un polímero termoplástico ha sido estirada bajo una fuerza orientadora, calentada hasta al menos la temperatura más baja a la cual al menos una parte de los cristalitas del polímero se funden (de aquí en adelante, la “temperatura de fijación por calor”), enfriada hasta por debajo de la temperatura de fijación por calor, y entonces la fuerza orientadora se retira. Una “fibra fijada por calor revertida” es una fibra fijada por calor que ha sido recalentada por encima de la temperatura de fijación por calor del polímero sin una fuerza orientadora y que vuelve a o casi a su longitud previa al estiramiento. Una “fibra fijable por calor de manera reversible” o una “fibra fijada por calor reversible” es una fibra (u otra estructura, p.ej., película) que si se fija por calor, entonces la propiedad de fijación por calor de la fibra puede ser revertida tras el calentamiento de la fibra, en ausencia de una fuerza orientadora, hasta una temperatura por encima del punto de fusión del polímero del cual está hecha la fibra.

30 “Radiado” o “irradiado” significa que el polímero o composición polimérica elástica o el artículo conformado comprendido del polímero elástico o composición elástica fue sometido a al menos 3 megarads (o el equivalente de 3 megarads) de dosificación de radiación, ya diera como resultado o no una disminución medida en el tanto por ciento de extraíbles en xileno (es decir, un incremento en gel insoluble). Preferiblemente, de la irradiación resulta una reticulación sustancial. “Radiado” o “irradiado” puede referirse también al uso de radiación UV a un nivel de dosis apropiado, junto con fotoiniciadores y fotorreticuladores opcionales para inducir la reticulación.

40 “Sustancialmente reticulado” y términos similares significan que el polímero, conformado o en la forma de un artículo, tiene extraíbles en xileno menores que o iguales a 70 por ciento en peso (es decir, mayor que o igual a 30 por ciento en peso de contenido en gel), preferiblemente menos que o igual a 40 por ciento en peso (es decir, mayor que o igual a 60 por ciento en peso de contenido en gel). Los extraíbles en xileno (y el contenido en gel) se determinan de acuerdo con ASTM D-2765.

45 “Curado” y “sustancialmente curado” significan que el polímero, conformado o en la forma de un artículo, fue sometido o expuesto a un tratamiento que indujo una reticulación sustancial.

50 “Curable” y “reticulable” significan que el polímero, conformado o en la forma de un artículo, no está curado o reticulado y no ha sido sometido o expuesto a un tratamiento que haya inducido una reticulación sustancial (aunque el polímero, conformado o en la forma de un artículo, comprende aditivo(s) o funcionalidad que llevará a cabo una reticulación sustancial tras el sometimiento o exposición a tal tratamiento).

55 “Fibra homofil” significa una fibra que tiene una única región o dominio polimérico a lo largo de su longitud, y que no tiene ninguna otra región polimérica distinta (como sí tiene una fibra bicomponente).

60 “Fibra bicomponente” significa una fibra que tiene dos o más regiones o dominios poliméricos distintos a lo largo de su longitud. Las fibras bicomponente se conocen también como fibras conjugadas o multicomponente. Los polímeros son usualmente diferentes unos de otros, aunque dos o más componentes pueden comprender el mismo polímero. Los polímeros están dispuestos en zonas sustancialmente distintas a través de la sección transversal de la fibra bicomponente, y usualmente se extienden de manera continua a lo largo de la longitud de la fibra bicomponente. La configuración de una fibra bicomponente puede ser, por ejemplo, una disposición cubierta/núcleo (o vaina/núcleo) (en la que un polímero está rodeado por otro), una disposición lado con lado, una disposición en tarta o una disposición de “islas en el mar”. Las fibras bicomponente se describen adicionalmente en las patentes de EE.UU. 6.225.243, 6.140.442, 5.382.400, 5.336.552 y 5.108.820.

65 “Fibras sopladas por fusión” son fibras formadas extruyendo una composición polimérica termoplástica fundida a través de una pluralidad de capilares de boquilla finos, usualmente circulares, como hebras o filamentos fundidos, en corrientes gaseosas convergentes de alta velocidad (p.ej., aire) que tienen la función de atenuar las hebras o filamentos

ES 2 322 625 T3

hasta diámetros reducidos. Los filamentos o hebras son llevados por las corrientes gaseosas de alta velocidad y depositados sobre una superficie colectora para formar una hoja de fibras dispersadas al azar, con diámetros medios más pequeños, de manera general, que 10 micrómetros.

5 “Fibras hiladas por fusión” son fibras formadas fundiendo al menos un polímero y estirando después la fibra en estado fundido hasta un diámetro (u otra forma de sección transversal) menor que el diámetro (u otra forma de sección transversal) de la boquilla.

10 “Fibras unidas por hilado” son fibras formadas extruyendo una composición polimérica termoplástica fundida como filamentos a través de una pluralidad de capilares de boquilla finos, usualmente circulares, de una tobera de hilatura. El diámetro de los filamentos extruidos se reduce rápidamente, y después los filamentos son depositados en una superficie colectora para formar una hoja de fibras dispersadas al azar, con diámetros medios, de manera general, entre aproximadamente 7 y aproximadamente 30 micrómetros.

15 “No tejido” significa una hoja o tela que tiene una estructura de fibras o hebras individuales que están interpuestas al azar, pero no de una manera identificable, como es el caso de una tela tricotada. La fibra elástica de la presente invención se puede emplear para preparar estructuras no tejidas, así como estructuras compuestas de tela no tejida elástica en asociación con materiales no elásticos.

20 “Hilo” significa una hebra continua de fibras textiles, filamentos, o material en una forma adecuada para tricotar, tejer, o entretejer de otro modo para formar un tejido textil. La longitud continua puede comprender dos o más fibras que son retorcidas o enmarañadas de otro modo unas con otras. Un hilo o fibra “cubierto” significa una estructura compuesta que contiene elementos fibrosos interior (“núcleo”) y exterior (“cubierta”) distinguibles, que pueden ser diferentes. Uno, ninguno o ambos entre el núcleo y la cubierta de las fibras cubiertas de esta invención pueden comprender un hilo. Si el núcleo es un hilo, entonces todos los monofilamentos que constituyen el hilo del núcleo deben ser elásticos.

Polímeros

30 En la práctica de esta invención se puede usar cualquier polímero elástico, estable frente a la temperatura, que exhiba una capacidad de ser fijado por calor de manera reversible. Por consiguiente, el polímero debe tener un punto de fusión cristalino, para su aplicabilidad en esta invención. La clase preferida de polímeros adecuados son las poliolefinas termoplásticas reticuladas.

35 Aunque se pueden usar diversos polímeros poliolefínicos en la práctica de esta invención (p.ej., polietileno, polipropileno, copolímeros de polipropileno, interpolímeros de etileno/estireno (ESI), y polímeros catalíticamente modificados (CMP), p.ej., copolímeros de bloques de poliestireno o estireno/butadieno/estireno parcialmente o totalmente hidrogenados, polivinilciclohexano, EPDM (etileno-propileno-monómero dieno)), los polímeros de etileno son los polímeros poliolefínicos preferidos. Los polímeros de etileno homogéneamente ramificados son más preferidos, y los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados son especialmente preferidos.

40 “Polímero” significa un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o de diferente tipo. El término genérico “polímero” abarca los términos “homopolímero”, “copolímero”, “terpolímero” así como “interpolímero”.

45 “Interpolímero” significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico “interpolímero” incluye el término “copolímero” (que se emplea usualmente para referirse a un polímero preparado a partir de dos monómeros diferentes) así como el término “terpolímero” (que se emplea usualmente para referirse a un polímero preparado a partir de tres tipos diferentes de monómeros).

50 “Polímero poliolefínico” significa un polímero termoplástico derivado de una o más olefinas simples. El polímero poliolefínico puede llevar uno o más sustituyentes, p.ej., un grupo funcional tal como un carbonilo, sulfuro, etc. Para los fines de esta invención, las “olefinas” incluyen compuestos alifáticos, alicíclicos y aromáticos que tienen uno o más dobles enlaces. Las olefinas representativas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, ciclohexeno, dicitlopentadieno, estireno, tolueno, α -metilestireno y similares.

55 “Polímero modificado catalíticamente” significa un polímero aromático hidrogenado tal como los enseñados en la patente de EE.UU. 6.172.165. Los PMCs ilustrativos incluyen los copolímeros de bloques hidrogenados de un compuesto aromático vinílico y un dieno conjugado, p.ej., un copolímero de bloques hidrogenado de estireno y un dieno conjugado.

60 Los polímeros preferidos usados en esta invención son interpolímeros etilénicos de etileno con al menos una α -olefina C_3 - C_{20} y/o una diolefina C_4 - C_{18} y/o alqueniibenceno. Los copolímeros de etileno y una α -olefina C_3 - C_{12} son especialmente preferidos. Los comonómeros insaturados adecuados y útiles para polimerizar con etileno incluyen, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, polienos, alqueniibencenos, etc. Los ejemplos de tales comonómeros incluyen α -olefinas C_3 - C_{20} tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y similares. Los comonómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno, y el 1-octeno

ES 2 322 625 T3

es especialmente preferido. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos sustituidos con halógeno o alquilo, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, y nafténicos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno).

- 5 Preferiblemente, el interpolímero de etileno tiene un índice de fusión menor que 50, más preferiblemente menor que 10, gramos/10 minutos (g/10 min), determinado de acuerdo con ASTM D-1238, Condición 190 C/2, 16 kilogramos (kg).

10 El interpolímero de etileno preferido tiene una cristalinidad por calorimetría de barrido diferencial (DSC) menor que 26, preferiblemente menor que o igual a 15, por ciento en peso (% p). Los polímeros de etileno homogéneamente ramificados preferidos (tales como, pero no limitados a, polímeros de etileno sustancialmente lineales) tienen un único pico de fusión entre -30 y 150°C, determinado usando DSC, al contrario que los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tradicionales polimerizados por catalizador Ziegler (p.ej., LLDPE y ULDPE o VLDPE), que tienen dos o más puntos de fusión. El pico único de fusión se determina usando un calorímetro de barrido diferencial
15 estandarizado con indio y agua desionizada. El método DSC usa tamaños de muestra de aproximadamente 5-7 mg, un primer calentamiento hasta aproximadamente 180°C que se mantiene durante 4 minutos, un enfriamiento a 10°C/min hasta -30°C que se mantiene durante 3 minutos, y un calentamiento a 10°C/min hasta 150°C para proporcionar una curva de flujo calorífico del “segundo calentamiento” frente a la temperatura. El calor total de fusión del polímero se calcula a partir del área bajo la curva.

20 “Polímero de etileno homogéneamente ramificado” significa un interpolímero de etileno/ α -olefina en el que el(los) comonómero(s) está(n) distribuidos al azar dentro de una molécula de polímero dada, y en el que sustancialmente todas las moléculas del polímero tienen la misma relación molar etileno a comonómero. El término se refiere a un interpolímero de etileno que se fabrica usando los llamados sistemas catalíticos homogéneos o de sitio único conocidos
25 en la técnica como sistemas catalíticos Ziegler de vanadio, hafnio y zirconio, sistemas catalíticos de metaloceno o sistemas catalíticos de geometría impedida. Estos polímeros tienen una estrecha distribución de ramificación de cadena corta y una ausencia de ramificación de cadena larga. Tales polímeros “lineales” uniformemente ramificados u homogéneos incluyen los preparados como se describe en la patente de EE.UU. 3.645.992, y los preparados usando los llamados catalizadores de sitio único en un reactor discontinuo que tiene concentraciones de etileno relativamente
30 altas (como se describe en las patentes de EE.UU. 5.026.798 y 5.055.438), y los preparados usando los catalizadores de geometría impedida en un reactor discontinuo que tiene también concentraciones de olefina relativamente altas (como se describe en la patente de EE.UU. 5.064.802 y la solicitud de patente europea EP 0 416 815 A2). Se venden polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados adecuados para el uso en la invención bajo la denominación de TAFMER por Mitsui Chemical Corporation, y bajo las denominaciones de EXACT y EXCEED por Exxon Chemical
35 Company.

El polímero de etileno homogéneamente ramificado, antes de la irradiación, curado o reticulación, tiene una densidad a 23°C menor que 0,90, preferiblemente menor que o igual a 0,89 y más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,88 g/cm³. El polímero de etileno homogéneamente ramificado, antes de la irradiación, curado o
40 reticulación, tiene una densidad a 23°C mayor que aproximadamente 0,855, preferiblemente mayor que o igual a 0,860 y más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,865 g/cm³, medida de acuerdo con ASTM D792. A densidades más altas que 0,89 g/cm³, la resistencia al encogimiento a una temperatura elevada (especialmente, el bajo tanto por ciento de relajación de la tensión o carga) es menor que el deseable. Los interpolímeros de etileno con una densidad menor que aproximadamente 0,855 g/cm³ no se prefieren porque exhiben una baja tenacidad, un punto de
45 fusión muy bajo y problemas de manejo, p.ej., bloqueo y pegajosidad (al menos antes de la reticulación).

Los polímeros de etileno homogéneamente ramificados usados en la práctica de esta invención tienen menos que
15, preferiblemente menos que 10, más preferiblemente menos que 5, y lo más preferiblemente aproximadamente cero (0) por ciento en peso del polímero con un grado de ramificación de cadena corta menor que o igual a 10 metilos/1000
50 carbonos totales. En otras palabras, el polímero de etileno no contiene ninguna fracción polimérica de alta densidad mensurable (p.ej., no contiene una fracción que tenga una densidad igual a o mayor que 0,94 g/cm³), determinada, por ejemplo, usando una técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) (también conocida como fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura (ATREF)), o análisis por infrarrojos o resonancia magnética nuclear ¹³C (NMR). La distribución (monomérica) de la composición (DC) de un interpolímero
55 de etileno (también llamada frecuentemente distribución de la ramificación de cadena corta (en inglés, SCBD)) se puede determinar fácilmente a partir de TREF como describen, por ejemplo, Wild *et al.*, *Journal of Polymer Science. Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, pág. 441 (1982), o en las patentes de EE.UU. 4.798.081 ó 5.008.204; o L. D. Cady, “The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance”, SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, Octubre 1-2, págs. 107-119 (1985). La distribución de la composición del interpolímero
60 de etileno también se puede determinar usando un análisis de ¹³C NMR de acuerdo con las técnicas descritas en las patentes de EE.UU. 5.292.845, 5.089.321 y 4.798.081, y por J. C. Randall, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, págs. 201-317. La distribución de la composición y otra información sobre la composición también se pueden determinar usando fraccionamiento analítico por cristalización, tal como el paquete de análisis por fraccionamiento CRYSTAF disponible comercialmente en PolymerChar, Valencia, España.

65 Los polímeros de etileno sustancialmente lineales usados en la presente invención son una clase única de compuestos que se describen adicionalmente en las patentes de EE.UU. 5.272.236, 5.278.272, 5.665.800, 5.986.028 y 6.025.448.

ES 2 322 625 T3

Los polímeros de etileno sustancialmente lineales difieren significativamente de la clase de polímeros conocida convencionalmente como polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados descritos anteriormente y, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 3.645.992. Como distinción importante, los polímeros de etileno sustancialmente lineales no tienen una cadena principal polimérica lineal en el sentido convencional del término lineal, como es el caso de los polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados.

El polímero de etileno sustancialmente lineal homogéneamente ramificado preferido para el uso en la presente invención se caracteriza por tener

(a) una velocidad de flujo en fusión, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$,

(b) una distribución de peso molecular, M_w/M_n determinada por cromatografía de permeación sobre gel y definida por la ecuación:

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4,63,$$

(c) una reología de extrusión gaseosa tal que la velocidad de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura superficial en fusión para el polímero de etileno sustancialmente lineal es al menos 50 por ciento mayor que la velocidad de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura superficial en fusión para un polímero de etileno lineal, en el que el polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal comprenden el mismo comonomero o comonomeros, el polímero de etileno lineal tiene un I_2 y M_w/M_n dentro del diez por ciento del polímero de etileno sustancialmente lineal, y en el que las velocidades de cizallamiento críticas respectivas del polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal se miden a la misma temperatura de fusión usando un reómetro de extrusión gaseosa,

(d) un único pico de fusión por DSC entre -30 y 150°C; y

(e) una densidad menor que o igual a aproximadamente 0,890 g/cm³.

La determinación de la velocidad de cizallamiento crítica y la tensión de cizallamiento crítica con respecto a la fractura de fusión, así como otras propiedades reológicas tales como el "índice de procesado reológico" (PI), se realiza usando un reómetro de extrusión gaseosa (GER). El reómetro de extrusión gaseosa es descrito por M. Shida, R. N. Shroff y L. V. Cancio en *Polymer Engineering Science*, Vol. 17, No.11, pág. 770 (1977) y en Rheometers for Molten Plastics, por John Dealy, publicado por Van Nostrand Reinhold Co. (1982), en las págs. 97-99. Para polímeros de etileno sustancialmente lineales, el PI es menor que o igual a 70 por ciento del de un polímero de etileno lineal convencional que tiene un I_2 , M_w/M_n y densidad dentro cada uno del diez por ciento del polímero de etileno sustancialmente lineal.

En las realizaciones de la invención en las que se usa al menos un polímero de etileno homogéneamente ramificado, la M_w/M_n es preferiblemente menor que 3,5, más preferiblemente menor que 3,0, lo más preferiblemente menor que 2,5, y especialmente en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 y lo más especialmente en el intervalo de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,3.

La poliolefina se puede mezclar con otros polímeros. Los polímeros adecuados para mezclar con la poliolefina son obtenibles en el mercado en diversos proveedores, e incluyen, pero no están limitados a, otras poliolefinas tales como un polímero de etileno (p.ej., polietileno de baja densidad (LDPE), ULDPE, polietileno de densidad media (MDPE), LLDPE, HDPE, polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado, polímero de etileno sustancialmente lineal, polímero ESI de etileno modificado por injerto, interpolímero de etileno y acetato de vinilo, interpolímero de etileno y ácido acrílico, interpolímero de etileno y acetato de etilo, interpolímero de etileno y ácido metacrílico, ionómero de etileno y ácido metacrílico, y similares), policarbonato, poliestireno, polipropileno (p.ej., homopolímero de polipropileno, copolímero de polipropileno, interpolímero de polipropileno de bloques aleatorios y similares), poliuretano termoplástico, poliamida, interpolímero de ácido poliláctico, polímero de bloques termoplástico (p.ej. copolímero de estireno y butadieno, estireno butadieno estireno, entonces las poliolefinas comprenden al menos aproximadamente 1, preferiblemente al menos aproximadamente 50 y más preferiblemente al menos aproximadamente 90% en peso del peso total de la mezcla.

En una realización, el interpolímero de etileno se mezcla con un polímero de polipropileno. Los polímeros de polipropileno adecuados para el uso en la invención incluyen polímeros tanto elásticos como inelásticos, incluyendo polímeros de bloques aleatorios de etileno y propileno. Los polímeros de polipropileno adecuados están disponibles en varios fabricantes, tales como, por ejemplo, Montell Polyolefins y Exxon Chemical Company. Los polímeros de polipropileno adecuados de Exxon se suministran bajo las denominaciones ESCORENE y ACHIEVE.

Los polímeros modificados por injerto adecuados para el uso en esta invención son bien conocidos en la técnica, e incluyen los diversos polímeros de etileno que llevan un anhídrido maleico y/o otro radical orgánico etilénicamente insaturado, que contiene carbonilo. Se describen polímeros modificados por injerto representativos en la patente de EE.UU. 5.883.188, tales como un polímero de etileno homogéneamente ramificado modificado por injerto con anhídrido maleico.

ES 2 322 625 T3

Los polímeros de ácido poliláctico (PLA) adecuados para el uso en la invención son bien conocidos en la bibliografía (p.ej., véase D. M. Bigg *et al.*, "Effect of Copolymer Ratio on the Crystallinity and Properties of Polylactic Acid Copolymers", *ANTEC '96*, págs. 2028-2039; la solicitud de patente internacional WO 90/01521; las solicitudes de patente europea EP 0 515203 A y EP 0 748 846 A2. Unos polímeros de ácido poliláctico adecuados son suministrados comercialmente por Cargill Dow bajo la denominación EcoPLA.

Los poliuretanos termoplásticos adecuados para el uso en la invención son obtenibles en el mercado en The Dow Chemical Company bajo la denominación PELLATHANE.

Los interpolímeros de poliolefinas y monóxido de carbono adecuados se pueden fabricar usando métodos de polimerización por radicales libres a alta presión bien conocidos. Sin embargo, también se pueden fabricar usando catálisis Ziegler-Natta tradicional, o con el uso de los llamados sistemas catalíticos homogéneos, tales como los descritos y citados anteriormente.

Los polímeros adecuados de etileno que contienen carbonilo, iniciados por radicales libres a alta presión, tales como interpolímeros de etileno y ácido acrílico, se pueden fabricar mediante cualquier técnica conocida en la técnica, incluyendo los métodos enseñados por Thomson y Waples en las patentes de EE.UU. 3.520.861, 4.988.781; 4.599.392 y 5.384.373.

Los interpolímeros de etileno y acetato de vinilo adecuados para el uso en la invención son obtenibles en el mercado en diversos proveedores, que incluyen Exxon Chemical Company y Du Pont Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno/acrilato de alquilo adecuados son obtenibles en el mercado en diversos proveedores. Los interpolímeros de etileno/ácido acrílico adecuados son obtenibles en el mercado en The Dow Chemical Company bajo la denominación PRIMACOR. Los interpolímeros de etileno/ácido metacrílico adecuados son obtenibles en el mercado en Du Pont Chemical Company bajo la denominación NUCREL.

Los polímeros de polietileno clorado (CPE), especialmente polímeros de etileno sustancialmente lineales clorados, se pueden preparar clorando polietileno de acuerdo con técnicas bien conocidas. Preferiblemente, el polietileno clorado comprende igual a o mayor que 30 por ciento en peso de cloro. Los polietilenos clorados adecuados para el uso en la invención son suministrados comercialmente por The Dow Chemical Company bajo la denominación TYRIN.

La mezcla de la poliolefina con uno o más de estos otros polímeros debe conservar, por supuesto, suficiente elasticidad para ser fijada por calor de manera reversible. Si tanto la poliolefina como el polímero de mezcla son de similar elasticidad, entonces las cantidades relativas de cada uno pueden variar ampliamente, p.ej., de 0:100 a 100:0 por ciento en peso. Si el polímero de mezcla tiene poca o ninguna elasticidad, entonces la cantidad de polímero de mezcla en la mezcla dependerá del grado hasta el cual diluya la elasticidad de la poliolefina. Para mezclas en las que la poliolefina es un polímero de etileno homogéneamente ramificado, particularmente un polímero de etileno homogéneamente ramificado sustancialmente lineal y el polímero de mezcla es un polímero inelástico, p.ej., un polipropileno cristalino o un PLA, la relación de pesos típica de la poliolefina al polímero de mezcla está entre 99:1 y 90:10.

De manera similar, la fibra inelástica de cubierta se puede mezclar con uno o más de los polímeros de mezcla descritos anteriormente, pero si se mezcla, entonces se mezcla típicamente y preferiblemente con otra fibra inelástica, p.ej., un polipropileno cristalino o un PLA. Si se mezcla con una fibra elástica, entonces la cantidad de fibra elástica en la mezcla se limita para no comunicar una elasticidad no deseada a la fibra cubierta.

Reticulación

En la práctica de esta invención, la reticulación, curado o irradiación del polímero elástico o de artículos que comprenden el polímero elástico puede llevarse a cabo mediante cualquier medio conocido en la técnica, que incluyen, pero no están limitados a, irradiación con haz de electrones, beta, gamma, UV y corona; calentamiento térmico controlado; peróxidos; compuestos alílicos; y acoplamiento con silicio (silano) y azida, y mezclas de ellos. El silano, el haz de electrones y la irradiación con UV (con o sin el uso de fotoiniciadores, fotorreticuladores y/o fotoiniciadores/reticuladores) son las técnicas preferidas para reticular o curar sustancialmente el polímero o artículo que comprende el polímero. Se enseñan técnicas adecuadas de reticulación, curado e irradiación en las patentes de EE.UU. 6.211.302, 6.284.842, 5.824.718, 5.525.257 y 5.324.576, la patente europea EP 0 490 854, y la solicitud provisional de patente de EE.UU. presentada por Parvinder Walia *et al.* el 5 de febrero de 2003.

Aditivos

Se pueden añadir antioxidantes, p.ej., Irgafos 168, Irganox 1010, Irganox 3790, y Chimassorb 944, fabricados por Ciba Geigy Corp., al polímero de etileno para protegerlo contra la degradación indebida durante las operaciones de conformación o fabricación y/o para controlar mejor el grado de injerto o reticulación (es decir, inhibir la gelificación excesiva). Se pueden usar también aditivos de proceso, p.ej. estearato de calcio, agua, fluoropolímeros, etc., para propósitos tales como la desactivación de catalizador residual y/o una procesabilidad mejorada. Se puede usar Tinuvin 770 (de Ciba-Geigy) como estabilizador frente a la luz.

ES 2 322 625 T3

El polímero poliolefínico puede estar cargado o sin cargar. Si está cargado, entonces la cantidad de carga presente no debe exceder una cantidad que afecte de manera adversa bien a la resistencia al calor o bien a la elasticidad a una temperatura elevada. Si está presente, típicamente la cantidad de carga está entre 0,01 y 80% en peso, basado en el peso total del polímero poliolefínico (o si es una mezcla de un polímero poliolefínico y uno o más otros polímeros, entonces el peso total de la mezcla). Las cargas representativas incluyen arcilla de caolín, hidróxido de magnesio, óxido de cinc, sílice y carbonato de calcio. En una realización preferida, en la que está presente una carga, la carga se reviste con un material que impedirá o retardará cualquier tendencia que pudiera tener la carga de lo contrario a interferir con las reacciones de reticulación. El ácido esteárico es ilustrativo de tal revestimiento de la carga.

10 *Fabricación de fibra y otros artículos*

La fibra del núcleo puede ser una fibra homofilamento (“homofil”) o bicomponente preparada por cualquier procedimiento. Los procedimientos convencionales para producir una fibra “homofil” incluyen sistemas que usan hilado por fusión o soplado por fusión como los descritos en las patentes de EE.UU. 4.340.563, 4.663.220, 4.668.566 ó 4.322.027, y el sistema que usa hilado en gel descrito en la patente de EE.UU. 4.413.110. Las fibras pueden ser hiladas por fusión hasta el diámetro de fibra final directamente, sin estiramiento adicional, o pueden ser hiladas por fusión hasta un diámetro más alto y estiradas posteriormente en caliente o en frío hasta el diámetro deseado, usando técnicas convencionales de estiramiento de fibras.

Las fibras bicomponente tienen el polímero de etileno en al menos una parte de la fibra. Por ejemplo, en una fibra bicomponente vaina/núcleo (es decir, una en la cual la vaina rodea concéntricamente al núcleo), el polímero de etileno puede estar bien en la vaina o bien en el núcleo. Típicamente y preferiblemente, el polímero de etileno es el componente de la vaina de la fibra bicomponente, pero si es el componente del núcleo, entonces el componente de la vaina debe ser tal que no impida la reticulación del núcleo, p.ej., si se fuera a usar radiación UV para reticular el núcleo, entonces el componente de la vaina debe ser transparente o translúcido a la radiación UV, de tal modo que pueda pasar suficiente radiación UV a través de él para reticular sustancialmente el polímero del núcleo. También se pueden usar polímeros diferentes independientemente como vaina y núcleo en la misma fibra, preferiblemente donde ambos componentes sean elásticos. Otros tipos de fibras bicomponente están dentro del alcance de la invención también, e incluyen estructuras tales como fibras conjugadas lado con lado (por ejemplo, fibras que tienen regiones independientes de polímeros, en las que la poliolefina de la presente invención comprende al menos una parte de la superficie de las fibras).

La forma de las fibras no está limitada. Por ejemplo, la fibra típica tiene una forma circular en sección transversal, pero a veces las fibras tienen diferentes formas, tales como una forma trilobulada, o una forma plana (es decir, similar a una tira). La fibra del núcleo elástica de esta invención no está limitada por la forma de la fibra.

El diámetro de la fibra se puede medir y presentar de diversas maneras. De manera general, el diámetro de la fibra se mide en deniers por filamento. El denier es un término textil que se define como los gramos de la fibra por 9000 metros de longitud de esa fibra. Para las fibras de núcleo elásticas de esta invención, el diámetro puede variar ampliamente, con poco impacto sobre la elasticidad de la fibra. El denier de la fibra, sin embargo, se puede ajustar para adecuarse a las capacidades del artículo acabado, y como tal, sería preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20.000 deniers/filamento para filamento enrollado continuo. No obstante, preferiblemente, el denier es mayor que 20, y puede ser, ventajosamente, aproximadamente 40 deniers o aproximadamente 70 deniers. Estas preferencias se deben al hecho de que típicamente la ropa duradera emplea fibras con deniers mayores que aproximadamente 40.

45 *Fibra cubierta*

Las fibras cubiertas comprenden un núcleo y una cubierta. Para los fines de esta invención, el núcleo comprende una o más fibras elásticas, y la cubierta comprende una o más fibras inelásticas. Como se apuntó anteriormente, la fibra elástica comprende un polímero de etileno homogéneamente ramificado. Las fibras de cubierta típicas incluyen fibras naturales tales como algodón, yute, lana, seda y similares, o fibras sintéticas tales como poliésteres (por ejemplo, PET o PBT) o nailon. La fibra cubierta puede ser construida de cualquier manera típica.

La Figura 1 muestra una fibra cubierta en un estado pre-estirado. La fibra comprende un núcleo elástico rodeado por una cubierta elástica, enrollada de manera espiral. En este estado, la fibra de la cubierta es significativamente más larga que la fibra del núcleo.

La Figura 2 muestra la fibra cubierta de la Figura 1 en un estado estirado o alargado. Aquí, la diferencia en longitud entre las fibras del núcleo y de la cubierta ha sido reducida por el alargamiento de la fibra del núcleo. Mientras que la fibra de la cubierta no se estira en ninguna cantidad apreciable, o nada en absoluto, el estiramiento de la fibra del núcleo elimina algo o todo de la laxitud inherente en la envoltura de la cubierta alrededor del núcleo.

La fijación por calor de la fibra cubierta comprende (i) estirar la fibra del núcleo mediante la aplicación de una fuerza orientadora, (ii) calentar la fibra del núcleo al menos hasta una temperatura a la cual al menos una parte de los cristalitas del polímero de etileno que comprende la fibra del núcleo se fundan, (iii) mantener la fibra del núcleo por encima de la temperatura de la etapa (ii) hasta que parte o todo el polímero de etileno se haya fundido, (iv) enfriar la fibra del núcleo fundida hasta una temperatura por debajo de la temperatura de la etapa (ii), y (v) retirar la fuerza orientadora de la fibra. La fibra cubierta está ahora en un estado “relajado”, y dependiendo de la cantidad

ES 2 322 625 T3

de estiramiento retirado de la fibra pre-estirada, se comportará como una fibra dura o una fibra casi dura. Si la fibra cubierta fijada por calor estirada se calienta de nuevo hasta una temperatura por encima de la temperatura a la cual al menos una parte de los cristalitas del polímero olefínico se fundan pero sin una fuerza orientadora, entonces la fibra cubierta volverá a, o casi a, su longitud previa al estiramiento. Se dice entonces que la fibra es una fibra fijada por calor revertida.

Para las fibras de núcleo de polietileno preferidas, la temperatura de la etapa (ii) debe ser al menos 30°C, más preferiblemente al menos 40°C, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 50°C.

Una vez fijada por calor y relajada, la fibra cubierta se comporta de manera muy parecida a una fibra dura, y esto la adapta bien para un teñido, urdimbre, tejedura o tricotado eficaces. La Figura 3 proporciona una ilustración de una realización de teñido y tejedura de una fibra cubierta estirada y relajada. Después de que la fibra cubierta ha sido fijada por calor y relajada, se recoge sobre una bobina. Desde la bobina, se transfiere a un cono perforado en preparación para el teñido, se tiñe mediante cualquier técnica convencional, y después se usa en la operación de tejedura. Típicamente, la fibra cubierta teñida se inserta en la dirección de la trama dando estiramiento a la trama. Se puede poner opcionalmente en la dirección de la urdimbre dando estiramiento a la urdimbre. Se puede poner también en ambas direcciones de urdimbre y trama, dando estiramiento bilateral. Durante la tejedura de la trama, la fibra rígida o congelada da una tejedura más eficaz, debido en parte a la falta de estiramiento y a la reducción en el gasto de hilo a lo largo de los lados. En la preparación de tejidos tricotados, la fibra o hilo fijado por calor (o rígido o congelado) se puede incorporar en el tejido con o sin la aplicación de tensión a la fibra o hilo.

Una vez que se obtiene una tela que incorpora el hilo cubierto fijado por calor, la tela puede ser sometida a una temperatura a la cual al menos algunos de los cristalitas del hilo cubierto fijado por calor se funden, con el fin de revertir la fijación por calor. Preferiblemente, la temperatura elevada se aplica como parte de una etapa húmeda de proceso textil tal como desengrasado, restregado o mercerización. Preferiblemente la temperatura de la primera etapa después de formarse el tejido crudo es menor que aproximadamente 70°C, más preferiblemente entre 40 y 60°C. Se ha descubierto que revertir la fijación por calor bajo tales relativamente bajas temperaturas da como resultado una fibra que maximiza la vuelta hacia su longitud previa al estiramiento. Después de que la fijación por calor ha sido revertida, entonces la fibra puede ser expuesta a temperaturas más altas sin degradación indebida en la elasticidad.

Alternativamente, la fibra cubierta puede ser enrollada sobre una bobina o cono en un estado extendido o estirado. Durante los procedimientos subsiguientes, tales como teñido, la temperatura del baño de teñido es suficiente para fijar por calor la fibra. Las fibras fijadas por calor pueden ser retiradas entonces del teñido y usadas directamente para otros procesos, tales como tejedura o tricotado. En el caso de fibras de Lycra, dado que no se fijan por calor durante el teñido, la fibra encoge y el cono puede aplastarse, y se transfiere después a diferentes bobinas para que deba producirse la tejedura y el tricotado. La fibra o hilo fijada por calor reversible mejora significativamente la fabricación de tejido elástico, porque la elasticidad del hilo puede ser fijada por calor, permitiéndole ser procesado (teñido, tejedura, tricotado, etc.) como un hilo inelástico, y luego se puede recuperar la elasticidad después de tal procesado.

Los siguientes ejemplos son para ilustrar esta invención y no para limitarla. Las relaciones, partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique de otro modo.

Descripción de las realizaciones preferidas

Materiales

- Polietileno ENGAGE (0,87 g/cm³, 5 MI) estabilizado con 2000 ppm de Chimassorb[™] 944, 2000 ppm de Cyanox[™] 1790, 500 ppm de Irganox 1076 y 800 ppm de Pepq. de 70 deniers, hilado usando un aparato de hilatura de 8 líneas de hilos. Irradiado por haz de electrones con una dosis de 22,4 Mrad, en N₂ con enfriamiento externo.
- Lycra 162C, 70 deniers.

Experimentos de fijación por calor

Muestras de fibra de aproximadamente 10-20 cm de longitud se cortaron de bobinas y se pegaron con cinta adhesiva en un extremo sobre una lámina revestida de Teflon[™]. El extremo libre fue entonces movido, alejándolo del extremo fijado, hasta que se alcanzó un estiramiento deseado, y después se pegó con cinta adhesiva sobre la lámina. Se midió el estiramiento real a partir de la separación de dos marcas de referencia situadas aproximadamente con una separación de 5 cm en la parte central de la fibra antes del estiramiento. La relación de estiramiento aplicada, X_{ap}, se define como

$$X_{ap} = \frac{\text{longitud estirada}}{\text{longitud sin estirar}}$$

X_{ap} fue 1,5, 2, 3 y 4 en este estudio (esto corresponde a 50, 100, 200 y 300% de elongación). Se insertó después la lámina en un horno de convección equilibrado a la temperatura de fijación por calor deseada, en el intervalo de

ES 2 322 625 T3

180 a 210°C. Después de un tiempo de exposición de 1, 2 ó 3 minutos, se retiró la lámina del horno y se colocó sobre una superficie a temperatura ambiente. Las fibras alcanzaron la temperatura ambiente en pocos segundos. Las cintas adhesivas que sujetaban ambos extremos de la fibra permanecieron intactas durante todo el experimento, pero se produjo algún pequeño deslizamiento de las fibras cuando se estiraron las fibras, especialmente a relaciones de estiramiento altas. Este deslizamiento no influyó en los resultados porque la elongación de la fibra se mide a partir de las marcas de referencia.

Después de que las fibras alcanzaron la temperatura ambiente, se combaron las láminas para permitir que los extremos de las fibras se acercaran, permitiendo de este modo la recuperación sin restricción. Se retiraron las fibras de las láminas después de un tiempo de recuperación de 5 minutos, y el estiramiento permanente, definido como

$$X_{\text{per}} = \frac{\text{longitud permanente}}{\text{longitud sin estirar}}$$

se midió. El nuevo denier de la fibra es:

$$\text{nuevodenier} = \frac{\text{denier original}}{X_{\text{per}}}$$

La eficacia de “redieniring” (cambio de denier) (tanto por ciento) se puede definir como:

$$E_{\text{f}_{\text{REDEN}}} = \frac{X_{\text{per}} - 1}{X_{\text{ap}} - 1} \times 100$$

Para la Lycra, se consideraron también otros dos efectos, con un experimento cada uno: El efecto de fijación por calor en presencia de agua, y el efecto de aplicar el estiramiento en el horno en lugar de estirar a temperatura ambiente. Todos los experimentos anteriores se realizaron con 5 repeticiones, y los resultados tabulados son valores medios. Las curvas de carga-elongación se obtuvieron con el protocolo estándar, a una tasa de 500% min⁻¹.

Encogimiento libre

El encogimiento libre (no restringido) tanto de las fibras fijadas por calor como las de control se midió sumergiendo muestras de fibra de aproximadamente 20 cm de longitud inicial en un baño de agua mantenido a 90°C. La longitud encogida se midió después de que la fibra alcanzó la temperatura ambiente. El tanto por ciento de encogimiento se define como:

$$S = \frac{\text{longitud final} - \text{longitud inicial}}{\text{longitud inicial}} \times 100$$

Para fibras fijadas por calor, el estiramiento remanente después del encogimiento X_{final} es

$$X_{\text{final}} = \frac{\text{longitud encogida}}{\text{longitud original sin estirar}}$$

La eficacia total (tanto por ciento) del procedimiento de fijación por calor se puede definir como:

$$\text{Eficacia} = \frac{X_{\text{final}} - 1}{X_{\text{ap}} - 1} \times 100$$

La eficacia total es igual a la eficacia de cambio de denier cuando el encogimiento es cero.

Cálculo de ejemplo

- Una fibra de 10 cm de largo, originalmente de 100 deniers, se estira hasta 20 cm.

$$X_{\text{ap}} = 2$$

ES 2 322 625 T3

- La fibra estirada se fija por calor, y la longitud recuperada se mide como 15 cm.

$$X_{\text{per}} = 1,5$$

5

$$\text{nuevo denier} = 66,7$$

$$E_{\text{REDEN}} = 50\%$$

10

- La fibra de 15 cm se expone entonces a agua a 90°C y encoge hasta 14 cm.

$$S = 6,7\%$$

15

$$X_{\text{final}} = 1,4$$

20

$$E_f = 40\%$$

Medidas de la fuerza de encogimiento

25

Para muestras de longitud restringida, la fuerza de encogimiento en agua a 90°C se midió usando un aparato para películas de encogimiento orientado. Para estos experimentos se usaron haces de 10 fibras para conseguir una fuerza suficientemente grande que pueda ser medida de manera exacta con el instrumento. Para muestras fijadas por calor, las fibras se mantuvieron a X_{ap} , para simular la restricción impuesta por el tejido sobre la fibra elástica. Después de la inmersión en agua, la lectura de fuerza en todas las muestras decayó rápidamente hasta un valor estable. Se registró el valor a un tiempo de exposición de 10 segundos. Una relajación adicional de la fuerza reactiva con el tiempo es plausible para la Lycra pero no probable para las fibras de AFFINITY porque esta última está reticulada.

30

Resultados y discusión

35

Fijación por calor y cambio de denier (“redeniering”)

Los datos reunidos para los experimentos de fijación por calor se resumen en la Tabla I(a) para la Lycra y en la Tabla I(b) para el AFFINITY. Se hicieron las siguientes observaciones:

40

- Para ambas fibras sólo es posible un cambio de denier parcial. La eficacia de cambio de denier del AFFINITY es más alta que la de la Lycra en condiciones equivalentes.
- La eficacia de cambio de denier disminuye al aumentar el estiramiento, tanto para el AFFINITY como para la Lycra.
- La eficacia de cambio de denier aumenta al aumentar el tiempo de fijación por calor para la Lycra, pero no se ve afectado significativamente para el AFFINITY.
- La eficacia de cambio de denier disminuye significativamente al reducir la temperatura para la Lycra, pero no para el AFFINITY.
- El cambio de denier no se ve afectado por la presencia de agua para la Lycra. También, aplicar el estiramiento a una alta temperatura de fijación por calor no produjo resultados diferentes del estiramiento a temperatura ambiente y posterior fijación por calor. Los datos para esta observación no se presentan en la Tabla 1.

55

Curvas de carga-elongación

60

Las curvas de carga-elongación obtenidas para las fibras fijadas por calor se muestran en las Figuras 4-6. La Figura 4 es sobre el efecto de la relación de estiramiento aplicada para Lycra fijada por calor a 200°C durante 1 min. Como se ve en la Figura 4, la consecuencia más significativa de la fijación por calor es la disminución gradual en la extensibilidad al aumentar el estiramiento. La carga en la rotura disminuyó también, mientras que la carga reducida por denier real aumentó con el estiramiento aplicado. Sin embargo, desde la perspectiva del rendimiento de los tejidos, la carga en gramos por fibra es la cantidad relevante, sin importar el denier. De manera interesante, el módulo inicial disminuyó al aumentar el estiramiento, mientras que lo contrario fue cierto más allá del 100% de elongación.

65

ES 2 322 625 T3

La Figura 5 es sobre el efecto de la temperatura de fijación por calor para Lycra fijada por calor durante 1 minuto a una relación de estiramiento de 3x. Las fibras expuestas a 190, 200 y 210°C tuvieron todas aproximadamente la misma elongación a la rotura. La carga a la rotura disminuyó al aumentar la temperatura.

5 Finalmente, la Figura 6 es sobre el efecto de la relación de estiramiento aplicada para AFFINITY fijado por calor a 200°C durante 1 min. Aunque los rasgos generales son similares a los de la Lycra (Figura 4), el alargamiento en la rotura se reduce a aproximadamente 100% de deformación para un estiramiento de 4x. Esto no es inesperado, porque la extensibilidad de las fibras de control AFFINITY es más baja que la de la Lycra hasta en aproximadamente 200%.

10 Aunque la fijación por calor con estiramiento, de manera general, aumentó el módulo tanto del AFFINITY como de la Lycra, el acondicionamiento mecánico de las fibras por carga cíclica reducirá las cargas significativamente, incluso después de un ciclo.

Experimentos de encogimiento libre

15 El encogimiento no restringido de las fibras es útil para ilustrar el potencial de encogimiento que permanece en la fibra con o sin tratamientos de calor. Sin embargo, los experimentos previos no se relacionan directamente con el encogimiento de tejido donde las fibras elásticas están restringidas por la estructura y dimensión del tejido. Un experimento para fibras que es más significativo a este respecto son los experimentos de fuerza de encogimiento presentados aquí.

20 Para poner estos experimentos en contexto para fibras de AFFINITY, una fibra de AFFINITY sin reticular encoge aproximadamente de 80 a 90% si es expuesta a agua a 90°C. El encogimiento es debido a la orientación de las cadenas y depende de las condiciones de hilado de la fibra. La retracción entrópica de las cadenas a su dimensión no perturbada produce un encogimiento macroscópico debido a la presencia de enredos. Nótese que el módulo de la red enmarañada es altamente transitorio, y se requiere una reticulación para mantener el módulo en el fundido.

30 Las fibras irradiadas con una dosis de 22,4 Mrad encogen sólo aproximadamente 35-40% cuando son expuestas a agua a 90°C (fila 1 de la Tabla IIa). El reducido nivel de encogimiento refleja las restricciones impuestas por las uniones de reticulación que impiden la retracción completa de las cadenas orientadas. En otras palabras, las cadenas orientadas que están en tensión entrópica ponen la red reticulada, formada en estado orientado, en un estado de compresión. El nivel de relajación para el fundido reticulado es dictado por el equilibrio de estas dos fuerzas. Este efecto es bien conocido en la bibliografía para cauchos reticulados en estado orientado.

35 Fijar por calor el fundido de AFFINITY reticulado a un estiramiento de 1x (fila 2 de la Tabla IIa) no cambia el nivel de encogimiento cuando se compara con fibra no fijada por calor, como indican los valores X_{final} . Esto es porque la red reticulada es permanente y no puede ser alterada por tratamiento con calor. De manera similar, un estiramiento de 3x durante la fijación por calor (fila 3 de la Tabla IIa) tampoco altera el nivel final de encogimiento, basado en la dimensión original de la fibra. Como ejemplo, si una fibra de 10 cm se fija por calor mientras se mantiene a 10 cm (estiramiento de 1x), la exposición a 90°C reduce la longitud a 6,5 cm (35% de encogimiento), el mismo que con la fibra no fijada por calor. Si la fibra es estirada a 30 cm (estiramiento de 3x) y fijada por calor, la longitud resultante es 25 cm (estiramiento permanente de 2,5x), pero tras la exposición a 90°C, la fibra encoge hasta 6,5 cm de longitud. Esto significa que no se está produciendo fijación por calor, si bien el cambio de denier es posible.

45 Los resultados del encogimiento libre para la Lycra se dan en la Tabla II(b). El encogimiento es mínimo para un estiramiento de 1,5x, sin embargo a un estiramiento de 3x es 20% de la dimensión fijada por calor. Esto daría una eficacia global de fijación por calor de 34%, que es bastante baja. Las eficacias de fijación por calor y los valores de cambio de denier medidos en el laboratorio de los autores de la invención fueron significativamente más bajos que los presentados en un Symposium³ de AATCC (Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles) reciente, que reivindicaban una eficacia de 90% (presumiblemente a un estiramiento de 1,5x). La fuente de esta discrepancia no se conoce en este momento.

Experimentos de fuerza de encogimiento

55 En los experimentos de fuerza de encogimiento se mide la fuerza reactiva a 90°C para fibras estiradas que están restringidas en ambos extremos. Estos ensayos son relevantes para el encogimiento de los tejidos durante el uso, porque las dimensiones de la fibra elástica no cambiarán significativamente una vez en el tejido, siempre y cuando el tejido sea dimensionalmente estable. Aunque este experimento para fibras da una idea acerca de la magnitud de la fuerza reactiva, se desconoce en este momento cuánto encogimiento del tejido producirá esta fuerza.

60 Los resultados experimentales se dan en la Tabla III y se resumen como sigue:

- Para fibras de AFFINITY reticuladas estiradas a 3x, la fijación por calor no reduce la fuerza reactiva, que es aproximadamente 2,5 g por fibra.
- Para Lycra estirada a 3x sin fijación por calor, la fuerza reactiva a 90°C es más grande que la del AFFINITY. A diferencia del AFFINITY, la fijación por calor para la Lycra reduce la fuerza reactiva.

ES 2 322 625 T3

- La fuerza reactiva para la Lycra estirada a 3x y fijada por calor a 200°C durante 1 min es aproximadamente la misma que para el AFFINITY. Se necesitan tiempos de fijación por calor más largos para reducir la fuerza reactiva en la Lycra.

5 Las tendencias para la Lycra están en concordancia con lo que se espera: Cuanto más eficaz es el cambio de denier, menor es el encogimiento. Para fibras de AFFINITY, la fuerza reactiva es una propiedad de red reticulada que no se espera que se relaje más, siempre y cuando la red permanezca intacta.

Experimentos con tejidos

10

Se prepararon tejidos como sigue:

La construcción de tejidos usada para la prueba, incluyendo bien hilo crudo o bien hilos que fueron teñidos en cono a aproximadamente 80-90°C, fue:

15

Anchura del peine de telar: 168 cm

Número total de hilos: 6136

20

Título del hilo, urdimbre: 60/1 metros de algodón por gramo o "número métrico" o "Nm" (100% de algodón)

Número de hilos/cm = 36

25

Título del hilo, trama: 85/1 Nm + 78 dtex XLA™ a 4,5X

Número de hilos de trama/cm = 28

30

Construcción: Tejadura simple (1:1)

Número total de dientes: 1825

Hilos/diente: 2

35

Los tejidos se calentaron después con el fin de revertir la fijación por calor. El método para calentar el tejido fue bien un procedimiento de hervido a 100°C durante quince minutos seguido de secado por aire o bien un procedimiento de lavado a 60°C seguido de un secado en caliente en secadora. Los resultados presentados en la Tabla IV muestran que los tejidos en los que la fijación ha sido revertida bajo temperaturas más suaves tienen menor anchura o un grado más alto de estiramiento.

40

TABLA I

Eficacia de cambio de denier ("redeniering") y eficacia de hervido de diversas fibras elásticas

45

Temp (°C)	XLA		LYCRA		TPU	
	Efic. "redenier."	Efic. fij. cal.	Efic. "redenier."	Efic. fij. cal.	Efic. "redenier."	Efic. fij. cal.
100	0,88	-0,22	0,12	-0,05	0,63	0,01
125	0,88	-0,28	0,15	-0,05	0,73	0,26
150	0,90	-0,16	0,32	0,16	0,77	0,48
175	0,91	-0,17	0,46	0,38	0,89	0,73
200	0,92	-0,19	0,55	0,49	la fibra se funde	

60

65

ES 2 322 625 T3

TABLA I (a)

Fijación por calor de Lycra

ID. Exp.	Temperatura (°C)	Tiempo	Xap	Xper	Eficacia de "redenier." (%)	Cálc. nuevo Denier (orig. 70)
L1	200	1	1,0	0,99	n.d.	71
L2	200	1	1,5	1,37	74	51
L3	200	1	2,0	1,66	66	42
L4	200	1	3,0	2,05	53	34
L5	200	1	4,0	2,55	52	27
L6	200	2	3,0	2,60	80	27
L7	200	3	3,0	2,60	80	27
L8	210	1	1,5	1,35	70	52
L9	210	1	3,0	2,20	60	32
L 10	190	1	1,5	1,25	50	56
L-11	190	1	3,0	1,84	42	38
L12	180	1	3,0	1,63	32	43

TABLA I (b)

Fijación por calor de Affinity

ID. Exp.	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Xap	Xper	Eficacia de "rediener." (%)	Cálc. Nuevo denier (orig. 70)
A 1	200	1	1,0	1,00	n.d.	65
A2	200	1	2,0	1,84	84	35
A3	200	1	3,0	2,50	75	26
A4	200	1	4,0	3,00	67	22
A5	200	3	2,0	1,86	86	35
A6	200	3	3,0	2,55	78	25
A7	175	1	3,0	2,50	75	26
A8	100	1	3,0	2,30	65	28

ES 2 322 625 T3

TABLA II (a)

Experimentos de encogimiento libre a 90°C para fibras de Affinity reticuladas

Condición	Xap	Xper	Encogimiento (%)	Xfinal	Encogimiento desde la longitud orig. (%)
sin fijación por calor	1,0	n.d.	38	0,62	38
fijación por calor a 200°C durante 1 min	1,0	1,0	35	0,65	35
fijación por calor a 200°C durante 1 min	3,0	2,5	74	0,66	34

TABLA II (b)

Experimentos de encogimiento libre a 90°C para Lycra

Condición	Xap	Xper	Encogimiento (%)	Xfinal	Encogimiento desde la longitud orig. (%)
sin fijación por calor	1,0	n.d.	7	0,93	7
fijación por calor a 200°C durante 1 min	1,5	1,37	1,2	1,35	n.d.
fijación por calor a 200°C durante 1 min	3,0	2,11	20	1,68	n.d.

TABLA III

Experimentos de fuerza de encogimiento para Affinity reticulado y Lycra

Xap y Condición	Fuerza para el AFFINITY (gramos/fibra)	Fuerza para la Lycra (gramos/fibra)
1, sin fijación por calor	1,0	0,5
3, sin fijación por calor	2,3	5,0
3, fijación por calor a 200°C durante 1 min	no medido*	3,2
3, fijación por calor a 200°C durante 3 min	2,8	1,4

* Esperado entre 2,3 y 2,8 g/fibra.

ES 2 322 625 T3

TABLA IV

Efecto de la temperatura durante la reversión de la fijación por calor

ID. Exp.	Hilo	Tejido crudo (cm)	Lavado a 60°C (cm)	Hervido (cm)
4-1	crudo	147	105	-
4-1	crudo	147	-	123
4-2	crudo	145	105	-
4-2	crudo	145	-	121
4-3	teñido	155	140	-
4-3	teñido	155	-	141
4-4	teñido	158	140	-
4-4	teñido	158	-	137

Aunque la invención se ha descrito en considerable detalle mediante las realizaciones anteriores, este detalle es con fines ilustrativos. Se pueden hacer muchas variaciones y modificaciones en esta invención sin alejarse del espíritu y del alcance de la invención como se describe en las siguientes reivindicaciones. Todas las patentes de EE.UU. y solicitudes de patente de EE.UU. concedidas citadas anteriormente se incorporan a esta memoria como referencia.

ES 2 322 625 T3

REIVINDICACIONES

1. Un método para teñir una fibra cubierta, comprendiendo la fibra cubierta:

5 A. Un núcleo que comprende una fibra elástica que comprende un polímero olefínico estable frente a la temperatura que tiene un punto de fusión cristalino; y

A. Una cubierta que comprende una fibra inelástica; comprendiendo el método:

10 (a) devanar la fibra cubierta en una bobina; y

(b) teñir la fibra cubierta mientras está en la bobina.

15 2. El método de la reivindicación 1, en el que la fibra cubierta se tiñe a una temperatura superior a aproximadamente 60°C.

3. El método de la reivindicación 1, en el que:

20 la fibra elástica comprende un polímero olefínico, estable frente a la temperatura sustancialmente reticulado que tiene un punto de fusión cristalino, y en el que

el método comprende fijar por calor la fibra cubierta antes de la etapa (a); y después de la etapa (b),

25 (c) tricotar un tejido a partir de la fibra cubierta fijada por calor, teñida; y

(d) revertir el fijado por calor de la fibra cubierta tras tricotar el tejido.

30 4. Un método para tejer un tejido a partir de una fibra cubierta fijada por calor, reversible, comprendiendo la fibra cubierta:

35 A. Un núcleo que comprende una fibra elástica que comprende un polímero olefínico estable frente a la temperatura sustancialmente reticulado que tiene un punto de fusión cristalino; y

B. Una cubierta que comprende una fibra inelástica;

comprendiendo el método:

40 (a) fijar por calor la fibra cubierta;

(b) enrollar la fibra cubierta fijada por calor sobre un paquete;

45 (c) tejer un tejido a partir de la fibra cubierta fijada por calor.

5. El método de la reivindicación 4, en el que la fibra cubierta fijada por calor se tiñe antes de la etapa (c).

50 6. El método de la reivindicación 4, que además comprende (d) revertir el fijado por calor de la fibra cubierta tras tejer el tejido.

7. El método de la reivindicación 4, en el que la fibra cubierta fijada por calor, se teje en el tejido en la dirección de la trama y/o urdimbre.

55

60

65

FIG. 1

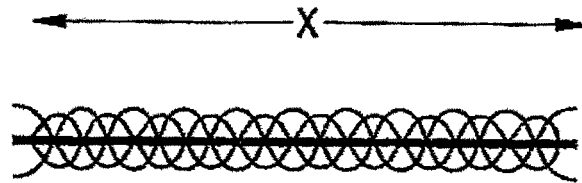


FIG. 2

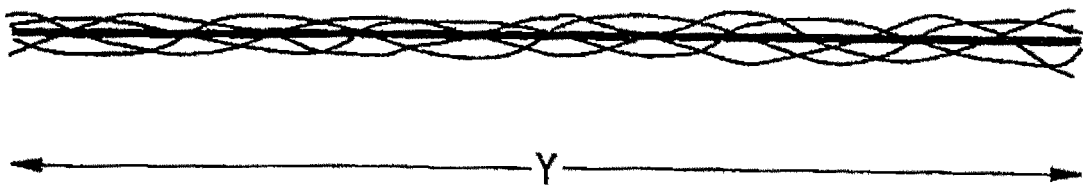


FIG. 3

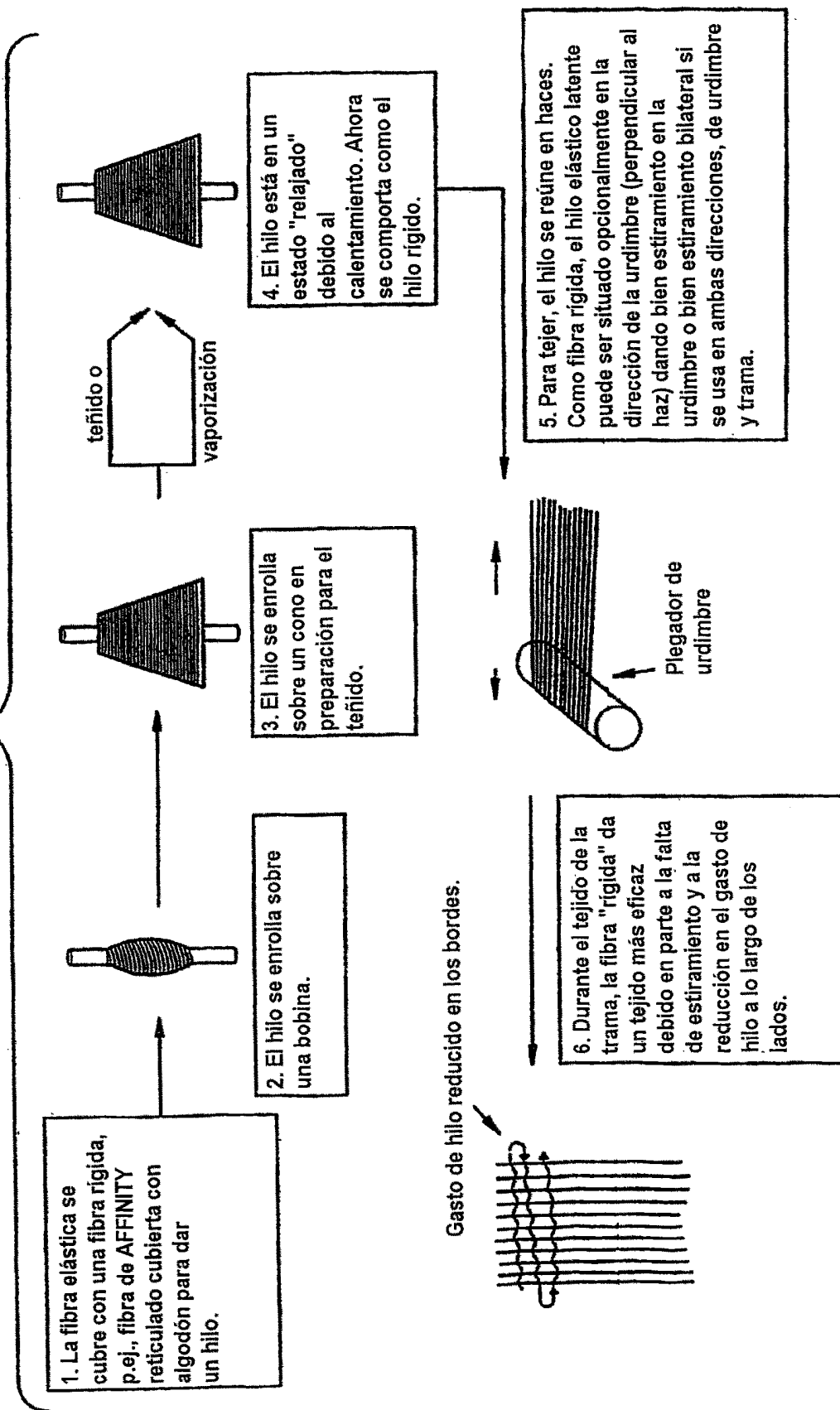


FIG. 4

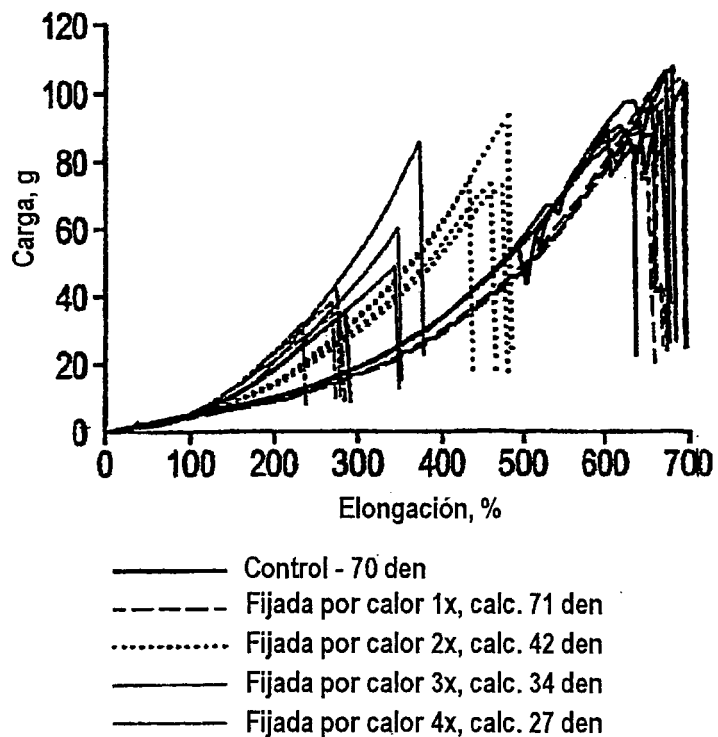


FIG. 5

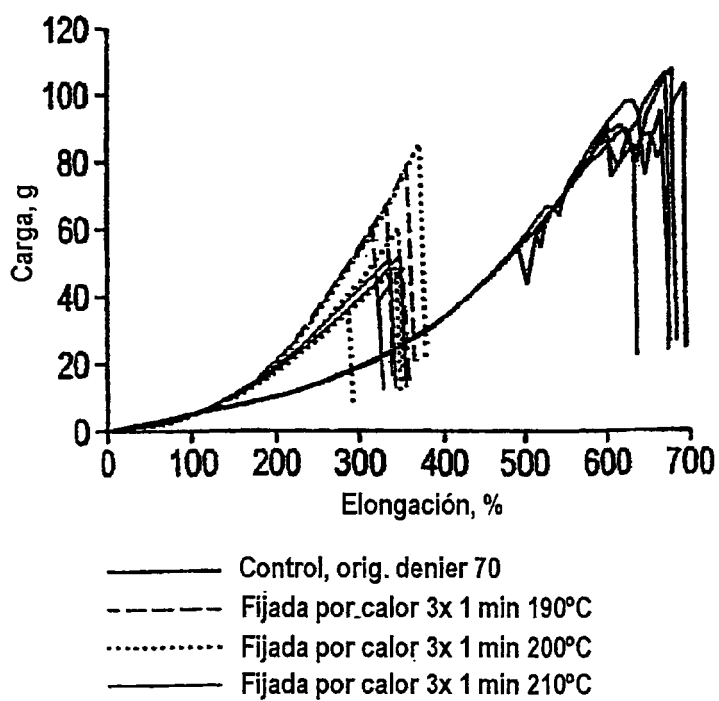


FIG. 6

