

- 8



328109

Nº 328.109

328109

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU POINT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: Wilmington, Delaware, EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE UNA FIBRA QUE CONSISTE ESENCIALMEN
TE EN POLIPIVALOLACTONA"

Prioridad: Patente n.º del

G/C.-



1 Esta invención se relaciona con fibras nuevas que
exhiben niveles excepcionalmente altos de recuperación de
trabajo y de recuperación a la tensión, de comportamiento
elástico, y tanto de comportamiento elástico elevado como
5 de recuperación de trabajo elevada y con un procedimiento
nuevo para hacer estas fibras.

 Para muchos usos, la función de una fibra textil -
se relaciona con su capacidad, cuando se deforma mediante
la aplicación de un esfuerzo, de regresar a su configura--
10 ción inicial cuando se quita el esfuerzo.

 Una medida de capacidad de una fibra para recupe--
rarse de las deformaciones que se encuentran ordinariamen--
te en las aplicaciones textiles, es su recuperación al tra--
bajo de una elongación del 5 por ciento, diseñada en la -
15 presente mediante el símbolo WR_5 . Como se muestra por Bes-
te y Hoffman (Diario de la Investigación Textil, Volúmen
20, Número 7, Julio de 1950, Páginas 441 a 453), la capaci-
dad de una tela para recuperarse del arrugamiento depende
de la recuperación de trabajo de las fibras a partir de -
20 las cuales se elabora. Aún cuando la mayoría de las fibras
exhiben un nivel relativamente bajo de recuperación de tra-
bajo (valores de WR_5 de menos de 50 por ciento), son cono-
cidas unas cuantas fibras que tienen una recuperación de -
trabajo más elevada. Las fibras de polipivalolactona esti-
25 radas que se preparan según se describe por Alderson en su
Patente de los Estados Unidos Número 2.658.055, y por Rey-
nolds y Vickers en su Patente Británica Número 766.347, -
tienen un valor de WR_5 hasta de aproximadamente 74 por -
ciento. Estos tipos anteriormente conocidos de fibras de -
30 polipivalolactona, que son: (a) una fibra de polipivalolac

328109

18 JUN



1 tona prácticamente no orientada, en la forma cristalina al
fa, en donde tanto la longitud como el ancho de los crista
litos alfa, son de orden relativamente bajo, y (b) una fi
bra de polipivalolactona orientada, que tiene un grado con
siderable de estructura cristalina beta, la última fibra -
5 obteniéndose mediante la orientación de la primera, difie
ren fundamentalmente en la estructura de esta invención. -
Se han informado de valores tan elevados como de 75 por -
ciento para el nylon (Hoffman, Diario de la Investigación
10 Textil, volumen XVIII, Número 3, Marzo de 1948, Página 145)
y el poliuretano que se prepara a partir de N,N'-difenil-
p-fenileno-diamina y bis-cloroformato de hidroquinona rin
de una fibra que tiene un valor de WR_5 de aproximadamente
75 por ciento. Las fibras textiles que exhiben valores de
15 WR_5 todavía más elevados, se han deseado grandemente, pero
hasta ahora, dichas fibras no se ha considerado que se ha
yan logrado.

Se ha producido ahora una fibra que exhibe valores
de WR_5 hasta del 90 por ciento y mayores.

20 En una variación de las fibras de polipivalolacto
na nuevas que está caracterizada mediante una recuperación
al trabajo excepcionalmente alta, la invención comprende -
fibras que exhiben buena recuperación a la tensión, a una
elongación muy alta. A una elongación de 50 por ciento, di
25 chas fibras exhiben una recuperación a la tensión mayor -
del 60 por ciento (recuperación a la tensión de elongación
al 50 por ciento, que se mide en el segundo ciclo, después
de retener la fibra a una elongación de 50 por ciento du--
rante un minuto, se designa en la presente mediante el sím
bolo $TR_{50/1/2}$). Las fibras son de esta manera de carácter
30

328109



1966

1 elástico. Las fibras elásticas nuevas exhiben un grado ex-
cepcional de "potencia", o módulo en el estado alargado -
(que se mide en el segundo ciclo a una elongación del 50 -
por ciento). La potencia de las fibras elásticas nuevas -
5 puede ser de más de 20 veces la potencia del hule y alrede-
dor de 10 veces la potencia de las fibras spandex que se -
obtienen comercialmente (fibras de poliuretano elastomé-
ricas en segmentos).

La invención comprende también una clase de fibras
10 que exhiben tanto características elásticas como de alta -
recuperación. Estas fibras elásticas de alta recuperación -
exhiben valores de WR_5 que varían de 80 por ciento a más -
del 90 por ciento, valores de TR_5 que varían de aproximada-
mente 92 por ciento hasta 98 por ciento y valores de $TR_{50/}$
15 $1/2$ que varían de 60 por ciento hasta más del 90 por cien-
to.

La fibra de esta invención consiste esencialmente
en polipivalolactona, y tiene un ángulo de orientación me-
nor que el valor numérico que se proporciona mediante la -
20 expresión $10 (2 \mathcal{N}_{inh} + 1)$, en donde \mathcal{N}_{inh} es por lo me-
nos de 0,75, y una relación alfa de cuando menos 1,70, un
tamaño de cristalita alfa, transversal al eje de la fibra,
de cuando menos 85 Angstroms, y un ancho radial de no más
de 0,50 pero con la salvedad de que (a) cuando el ángulo -
25 de orientación es mayor de $10 (\mathcal{N}_{inh} + 1)$, el tamaño de -
la cristalita alfa, es por lo menos de 140 Angstroms, y la
relación alfa, es por lo menos de 2,15 (b) cuando el ancho
radial es mayor de 0,40, el tamaño de la cristalita alfa -
es transversal al eje de la fibra, es cuando menos de 140
30 Angstroms, y la relación alfa es por lo menos de 2,15, (c)

328109

18



1 cuando el tamaño de la cristalita alfa es menor de 140 Angstroms, el ancho radial es de no más de 0,40 y el ángulo de orientación es no mayor que el valor numérico que se proporciona mediante la expresión $10 (\eta_{inh} + 1)$, y (d) cuando la relación alfa es menor de 2,15, el ángulo de orientación es menor que el valor numérico que se proporciona mediante la expresión $10 (\eta_{inh} + 1)$, y el ancho radial es no mayor de 0,4.

10 Los elementos estructurales, en términos de los cuales se caracteriza esta fibra nueva que tiene una estructura física única en su género, se describen completamente a continuación, pero resumiendo, son las siguientes:

15 (1) El peso molecular de la polipivalolactona, una medida de la cual se proporciona mediante la viscosidad inherente.

(2) La orientación de la fibra, según se caracteriza mediante su ángulo de orientación.

20 (3) Las cantidades relativas del polímero que existen en dos formas cristalinas de las cuales la polipivalolactona se ha encontrado que consiste en: la forma cristalina alfa, en donde la línea de capa intensa que tiene un espaciamiento de 5,97 Angstroms, aparece en el diseño de difracción de rayos X de ángulo amplio, y la forma cristalina beta, en donde la línea de capa difusa aparece como teniendo un espaciamiento de 4,75 Angstroms; una medida de las cantidades relativas que se proporcionan mediante la relación alfa.

25 (4) El ancho aparente de las cristalitas alfa, o ancho promedio de las regiones ordenadas de la forma cristalina alfa, a través de la fibra, según se caracteriza me

30

328109



JUN 1966

1 diante el tamaño de cristalita alfa, transversal al eje de
la fibra.

5 (5) La variación aparente en longitud de la forma
cristalina alfa domina en la dirección paralela al eje de -
la fibra, una medida de la cual se proporciona mediante el
ancho radial del máximo de rayos X meridional de ángulo ba-
jo.

10 En una modalidad, la fibra tiene una recuperación -
de trabajo alta, y puede también tener carácter elástico. -
Esta fibra de recuperación de trabajo elevada consiste esen-
cialmente en polipivalolactona, tiene un ángulo de orienta-
ción menor del valor numérico proporcionado mediante la ex-
presión $10 (\eta_{inh} + 1)$, en donde η_{inh} es la viscosidad -
inherente del polímero de la fibra, y es por lo menos de
15 0,75, y se caracteriza en que la fibra tiene una relación
alfa de cuando menos 1,70, un tamaño de cristalita alfa, -
transversal al eje de la fibra de cuando menos 85 Angstroms,
y un ancho radial de no más de 0,40 μ .

20 En otra modalidad preferida la fibra es elástica y
puede también tener una recuperación de trabajo elevada. Es
ta fibra consiste esencialmente en polipivalolactona, y tie-
ne un ángulo de orientación menor que el valor numérico que
se proporciona mediante la expresión $10 (2 \eta_{inh} + 1)$, en -
donde η_{inh} es la viscosidad inherente del polímero de la
25 fibra y es por lo menos de 0,75, que está caracterizado por
que dicha fibra tiene una relación alfa de cuando menos 2,15
un tamaño de cristalita alfa transversal al eje de la fibra
de cuando menos 140 Angstroms, y un ancho radial de no más
de 0,50 μ .

30 Para muchos fines la fibra que exhibe propiedades -

328109

18 JUN



1 elásticas y de alta recuperación es la que se prefiere. Es-
ta fibra está caracterizada, mediante un ángulo de orienta-
ción menor del valor numérico que se proporciona mediante -
la expresión $10 (\eta_{inh} + 1)$, en donde η_{inh} es la viscosi-
5 dad inherente del polímero y es cuando menos de 0,75, una -
relación alfa de cuando menos 2,15, un ancho radial de no -
más de 0,4 y un tamaño de cristalita alfa, transversal al -
eje de la fibra de por lo menos 85 Angstroms. Algunas subes-
pecies de esta invención comprenden una fibra elástica que
10 tiene propiedades de recuperación de trabajo promedias. Es-
ta fibra consiste esencialmente en polipivalolactona, tiene
un ángulo de orientación que es mayor que el valor numérico
que se proporciona mediante la expresión $10(\eta_{inh} + 1)$, pe-
ro menor de $10(2\eta_{inh} + 1)$, en donde η_{inh} es la viscosi-
15 dad inherente en el polímero de la fibra, y es por lo menos
de 0,75, y está caracterizada en que la fibra tiene una re-
lación alfa de por lo menos 2,15, un tamaño de cristalita -
alfa transversal al eje de la fibra de cuando menos 140 Angs-
toms y un ancho radial de no más de 0,50 μ .

20 Por lo general el producto de esta invención se pre-
para por medio de un procedimiento que está caracterizado -
en que una fibra que consiste esencialmente en polipivalo--
lactona que tiene una viscosidad inherente, η_{inh} , de cuan-
do menos aproximadamente 0,75 y un ángulo de orientación me-
25 nor que el valor de la expresión $15\eta_{inh} + 17$, se calienta
a una temperatura de cuando menos 150°C.

Las fibras de alta recuperación de esta invención -
pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende -
incorporar las fibras orientadas en una estructura fibrosa,
30 dicho procedimiento está caracterizado en que dichas fibras

328109



JUN 1966

1 consisten esencialmente en polipivalolactona que tiene una
viscosidad inherente, η_{inh} , de cuando menos aproximada--
mente 0,75 y un ángulo de orientación que tiene un valor -
numérico menor de $8 \eta_{inh} + 15$, y dicha estructura se calien
5 ta a una temperatura de cuando menos 150°C, hasta que las
fibras tienen una relación alfa de cuando menos 1,70, un -
tamaño de cristalita alfa de cuando menos 85 Angstroms, y
un ancho radial de no más de 0,40 μ .

Las fibras elásticas de esta invención pueden pre-
10 pararse mediante un procedimiento que comprende incorporar
las fibras orientadas en una estructura fibrosa, dicho pro-
cedimiento está caracterizado en que las fibras consisten
esencialmente en polipivalolactona que tiene una viscosi--
dad inherente, η_{inh} de cuando menos aproximadamente 0,75
15 y un ángulo de orientación que tiene un valor numérico me-
nor de $15 \eta_{inh}$ y la estructura se calienta a una tempera-
tura de cuando menos 50°C., hasta que las fibras tienen -
una relación alfa de cuando menos 2,15, un tamaño de cris-
talita alfa de cuando menos 140 Angstroms, y un ancho ra--
20 dial de no más de 0,50 μ .

La fibra de alta recuperación de la invención com-
prende una fibra de polipivalolactona altamente cristalina
que tiene una viscosidad inherente, η_{inh} , de cuando menos
aproximadamente 0,75; estando la fibra altamente orientada
25 según se caracteriza mediante un ángulo de orientación me-
nor que el valor numérico que se proporciona por medio de
la expresión $10(\eta_{inh} + 1)$; dicha fibra estando predomi--
nantemente en la forma cristalina alfa, en donde la línea
de la capa intensa que tiene un espaciamiento de 5,97 Angs-
30 troms, aparece en el diseño de difracción de rayos X de án

328109

18



1 gulo ancho, la relación alfa está definida mediante el co-
ciente del área A de un trazo de intensidad ecuatorial del
diseño de difracción entre los ángulos de 9° y $13,5^\circ$ y el
área B del trazo de intensidad entre los ángulos de $16,4^\circ$
5 y $21,0^\circ$ siendo por lo menos de 1,70; el tamaño de la cris-
talita alfa, transversal al eje de la fibra es de cuando -
menos 85 Angstroms; dicha fibra está particularmente carac-
terizada por su carácter cristalino alfa, altamente ordena-
do paralelo al eje de la fibra según se mide mediante un va-
10 lor de no más de $0,40^\circ$ para el ancho radial del máximo de
rayos X meridional de ángulo bajo.

Esta fibra de alta recuperación de la invención, -
exhibe valores de WR_5 que varían de 80 por ciento como mí-
nimo hasta más del 90 por ciento. La fibra nueva también -
15 exhibe una recuperación a la tensión notable, a una elonga-
ción de 5 por ciento, que se designa en la presente median-
te el símbolo TR_5 . Los valores para TR_5 varían de aproxima-
damente 92 por ciento hasta aproximadamente 98 por ciento.

Para producir la fibra de alta recuperación de es-
20 ta invención el procedimiento de la invención se aplica a
las fibras convencionalmente hiladas por fusión con un án-
gulo de orientación que tiene un valor numérico menor de
 $8 \eta_{inh} + 15$. La orientación requerida puede desarrollarse
durante la etapa de hilado sola enrollando las fibras en -
25 un rodillo de avance o rodillo de enrollamiento, a un fac-
tor de hilado-alargamiento alto, es decir, con una relación
de velocidad de hilado durante el enrollamiento a la velo-
cidad de chorro de la corriente polimérica que sale del -
orificio capilar suficiente para orientar la fibra hasta -
30 el grado deseado. La orientación de las fibras hiladas, se

328109



18 JUN 1968

1 aumenta fácilmente (ángulo de orientación menor) estirando
las inmediatamente después de la etapa de hilar. Las fibras
hiladas usualmente tienen un alto grado de carácter crista
lino alfa, según se muestra mediante una relación alfa, -
5 frecuentemente aún cuando hayan recibido una orientación -
considerable, mediante el hilado a un factor elevado de hi-
lado-alargamiento, aún cuando la longitud de los cristali-
tos alfa es baja y el tamaño del cristalito alfa, transver-
sal al eje de la fibra también es bajo. Las fibras estira-
10 das típicamente tienen un grado considerable de estructura
cristalina beta, según se caracteriza mediante una rela- -
ción alfa de menos de 1,70.

Las condiciones que se requieren para la conversión
de las fibras de polipivalolactona orientadas a las fibras
15 nuevas de la invención que exhiben niveles elevados de recu-
peración de trabajo, varían en algo, dependiendo del método
que se usa para preparar las fibras orientadas. Por lo gene
ral, se logran resultados óptimos calentándose dentro de -
una escala de temperatura de 170 a 200°C. Las fibras pueden
20 estar exentas de tensión, pero se obtienen mejores resulta-
dos manteniéndolas tensas. El tiempo de calentamiento míni-
mo es dentro del orden de un segundo o menos, especialmente
a temperaturas más elevadas, aún cuando esta manifestación
no se destina a ser limitativa debido a la dificultad para
25 calcular el tiempo que se requiere para que la fibra llegue
a la temperatura deseada, cuando se aplica calor y la rapi-
dez del enfriamiento cuando se detiene el tratamiento térmi-
co. Para valores de recuperación de trabajo más elevados, -
se prolonga la etapa de calentamiento y, si se desea, puede
30 prolongarse durante varias horas o días. Si se desea, las -

328109

18



1 etapas de orientación y calentamiento de la fibra pueden -
combinarse, calentándose la fibra lo bastante a través de
un tiempo de exposición suficiente, durante e inmediatamen
te después de la orientación para lograr la estructura de -
5 la fibra nueva de la invención, que exhibe una recuperación
de trabajo alta.

En algunos casos, la fibra de recuperación alta nue
va de la invención puede producirse calentando la fibra -
orientada inicial a una temperatura de 135°C., durante -
10 aproximadamente 1 hora, aún cuando para otras muestras de
fibra de polipivalolactona orientada, puede requerirse una
temperatura de calentamiento mínima de 150°C. La temperatu
ra que es alcanzada dentro de la fibra durante la aplica--
ción de calor, desde luego, debe mantenerse inferior al -
15 punto de fusión del polímero, de preferencia cuando menos
10°C., inferior al punto de fusión del polímero. El punto
de fusión de la polipivalolactona, en ausencia de modificaca
dores copoliméricos, es de 238°C.

Si se desea, el calentamiento puede llevarse a ca-
20 bo en dos o más etapas. De hecho, cuando las fibras se des
tinan a convertirse en telas, se prefiere retardar la ob--
tención del grado máximo de la estructura de alta recuperaca
ción, hasta que las fibras estén en forma de tela. En un -
caso típico, las fibras de polipivalolactona, orientadas,
25 pueden calentarse a temperatura de 150°C., durante un minutu
to para convertirlas en la estructura de alta recuperación
después de lo cual las fibras pueden tratarse en forma de
tela y someterse a un tratamiento térmico adicional a tem-
peratura de 170°C., o más elevada, durante un período más
30 prolongado para desarrollar adicionalmente su carácter -

328109



1968

1 cristalino alfa, y aumentar su nivel de recuperación de -
trabajo. Si se desea, puede omitirse el tratamiento térmi-
co inicial y la tela puede prepararse primero con una eta-
pa de calentamiento subsecuente para convertir las fibras
5 en la estructura nueva de recuperación elevada.

Debido a su capacidad marcada para recuperarse del
arrugamiento o la compresión, las fibras de la invención -
proporcionan un funcionamiento excelente tanto en telas te-
jidas como no tejidas. Son altamente útiles para hacer al-
fombras, y como materiales de relleno, materiales de re- -
fuerzo en almohadas, bolsas para dormir a la intemperie, -
10 cojines para asientos y otros artículos.

La fibra elástica nueva comprende una fibra de po-
lipivalolactona orientada que exhibe un carácter cristali-
15 no alfa en un grado muy elevado y está particularmente ca-
racterizada por el alto orden de ancho de sus cristalitos
alfa, a través del eje de la fibra, según se mide por un -
tamaño de cristalito alfa mínimo, transversal al eje de la
fibra de cuando menos 140 Angstroms. La porción de toda la
20 escala de estructura de fibras nuevas que exhiben un com--
portamiento elástico, coincide con los requisitos estructu-
rales que se definen en lo que antecede para fibras de al-
to valor de WR_5 , y estas fibras exhiben un comportamiento
elástico así como una recuperación de trabajo excepcional-
25 Las fibras en el resto de la región estructura asociada -
con el comportamiento elástico exhiben niveles algo menores
de recuperación de trabajo, aún cuando son altos en compa-
ración con la mayoría de las fibras conocidas anteriormen-
te.

30 Las fibras elásticas nuevas que se han definido en

528109

18



1 lo que antecede, exhiben valores de $TR_{50/1/2}$ que varían de
60 por ciento hasta más del 90 por ciento y valores de WR_5
que varían desde aproximadamente 50 por ciento hasta apro-
ximadamente 80 por ciento, y se producen mediante un proce-
5 dimiento que comprende seleccionar una fibra de polipivalo
lactona orientada, que tiene una viscosidad inherente de -
cuando menos aproximadamente 0,75 y un ángulo de orienta--
ción que tiene un valor numérico, por lo menos igual al va
lor numérico proporcionado mediante la expresión $8 \eta_{inh} +$
10 15 , y menor que el valor numérico proporcionado mediante -
la expresión $15 \eta_{inh} + 17$, y calentar dicha fibra de la -
manera que se ha descrito para la fibra de alta recupera--
ción hasta una temperatura de cuando menos $150^{\circ}C.$, hasta -
que su relación alfa, sea por lo menos de 2,15, su tamaño
15 de cristalito alfa transversal al eje de la fibra, es por
lo menos de 140 Angstroms, y el ancho radial de su máximo
de Rayos X meridional de ángulo bajo se reduce hasta un va
lor de no más de $0,50^{\circ}$. La escala de temperatura preferida
es de 170° a $200^{\circ}C.$

20 Las fibras elásticas de alta recuperación se produ
cen mediante un procedimiento que comprende calentar una -
fibra de polipivalolactona orientada que tiene una viscosi
dad inherente, η_{inh} , de cuando menos aproximadamente 0,75
y un ángulo de orientación menor que el valor numérico que
25 se proporciona de la expresión $8 \eta_{inh} + 15$, hasta una tem
peratura de por lo menos $150^{\circ}C.$, hasta que su relación al-
fa sea por lo menos de 2,15, su tamaño de cristalito alfa
transversal al eje de la fibra, es por lo menos de 140 Angs
toms, y el ancho radial de su máximo de Rayos X meridio--
30 nal de ángulo bajo se reduce hasta un valor de no más de

328109



8 JUN 1966

1 0,40°. La escala de temperatura preferida es de 170° a 200
2 00. y se logran resultados óptimos calentándose a tempera-
3 tura de aproximadamente 190°C., a cuya temperatura se re-
4 quiere una exposición de solo aproximadamente un segundo,
5 o cuando mucho unos cuantos segundos.

DIBUJOS ILUSTRATIVOS Y DEFINICIONES

La naturaleza de la invención se comprenderá más -
completamente, haciendo referencia a los dibujos que se -
acompañan, en los cuales:

10 La Figura 1 es una representación esquemática de -
una estructura de una porción de una fibra de polipivalo--
lactona de alta recuperación, que se toma en sección trans-
versal a lo largo de un plano que contiene el eje de la fi-
bra;

15 La Figura 2 es una exploración de un difractómetro
de Rayos X típica de la fibra de la Figura 1, que ilustra -
el método para determinar la relación alfa del tamaño de -
cristalito alfa, transversal al eje de la fibra;

20 La Figura 3 es un trazo de intensidad de fotómetro
radial típico de un diseño de difracción de Rayos X de ba-
jo ángulo de la fibra de la Figura 1, que ilustra el méto-
do para determinar el ancho radial del máximo de Rayos X -
meridional de ángulo bajo;

25 La Figura 4a es una representación de una conforma-
ción que se ha propuesto de dos unidades periódicas de la
molécula de la polipivalolactona en la forma cristalina al-
fa; y

30 La Figura 4b es una representación de una conforma-
ción que se ha propuesto de dos unidades periódicas de la
molécula de la polipivalolactona en la forma cristalina be

328109

18



1 ta.

Haciendo ahora referencia a las Figuras, la Figura 1 es una representación esquemática de la estructura de una porción de una fibra de polipivalolactona de alta recuperación en un plano que incluye el eje de la fibra F. En la figura, los cristalitas de forma cristalina alfa, 1, se ejemplifican como alineados con el eje de la fibra F dentro del ángulo de orientación OA. Los cristalitas de forma cristalina beta, 2, se muestran dispersados dentro del material de fibra. Una medida de la variación en longitud, 3, de los cristalitas alfa o, las regiones ordenadas de forma cristalina alfa paralela al eje de la fibra, se proporciona mediante el ancho radial del máximo de rayos X meridional de bajo ángulo. El tamaño del cristalito alfa, que se identifica como 4 en la Figura 1, representa el ancho de un cristalito alfa transversal al eje de la fibra. Los parámetros estructurales, mediante los cuales se caracteriza la fibra, están ilustrados esquemáticamente en la Figura, y los valores cuantitativos para los parámetros se determinan mediante los distintos procedimientos de Rayos X que se describen en detalle a continuación. Debe quedar comprendido que la interpretación esquemático de los parámetros, no se destina a tomarse como limitativa.

En la fibra de la invención, las regiones cristalinas de la polipivalolactona están comprendidas de dos formas: la forma cristalina alfa, en donde aparece una línea de capa intensa que tiene un espaciamento de 5,97 Angstroms, en el diseño de difracción de Rayos X de ángulo ancho, y la forma cristalina beta, en donde aparece una línea de capa difusa que tiene un espaciamento de 4,74 Angstroms

328109



8 JUN. 1968

1 trome. Una medida de la cantidad relativa de las dos formas
se proporciona mediante la relación alfa. Un método apro-
piado para determinar la relación alfa, involucra el uso -
de una técnica de reflexión para registrar un trazo de in-
5 tensidad ecuatorial de diseño de difracción de Rayos X, y
un difractómetro de Rayos X (empleando un goniómetro con -
un círculo de enfoque de 17 centímetros; Philips Electro--
nic Instruments, Tipo 42273/o). Se enrollan aproximadamen-
te 1,5 metros de hilo alrededor de un soporte de muestras
10 enmuescado en el fondo del cual está pegada con cemento -
una hoja de plomo a través del agujero rectangular, de ma-
nera que el haz de rayos X se desvía solamente mediante las
fibras en la parte superior del soporte. Cuando se hace la
determinación en las fibras cortas, las fibras se colocan
15 a través de la cara del soporte de muestras y se coloca en
su sitio. Usando la radiación CuKalfa, y una divergencia -
de $0,5^\circ$ y hendeduras de difusión, se registra un trazo de
intensidad ecuatorial de 7° a 22° , 2θ , a una velocidad de
exploración de un grado, 2θ por minuto, una velocidad de -
20 esquema de 2,54 centímetros por minuto y una constante de
tiempo de 1; 2θ siendo el ángulo entre el haz no desviado
y el haz desviado. La escala completa de deflexión del dis-
positivo de registro, se ajusta de manera que la cresta -
con intensidad máxima sea por lo menos del 70 por ciento -
25 de la escala, que es lineal. La cresta de difracción que -
está colocada a $11,5^\circ$, 2θ , es debida enteramente a la ra-
diación desviada desde la estructura de cristal alfa, y es
la cresta máxima para las muestras de un alto contenido al-
fa. La cresta de difracción que está colocada aproxima--
30 mente a $17,8^\circ$, 2θ se debe a la radiación desviada, tanto de

328109

18 JUN 1951



1 la estructura de cristal alfa, como beta, y es la cresta -
máxima para las muestras de alto contenido beta. Para cal-
cular la relación alfa, se establece la línea de base en -
la exploración de difractómetro, trazando una línea recta
5 entre los puntos en la curva a $9,0^\circ$ y $21,0^\circ$, 2θ . Las lí-
neas verticales entonces se trazan desde los puntos en la
curva a $13,5^\circ$ y $16,4^\circ$, 2θ , hasta la línea de base. La Figu-
ra 2 ilustra una exploración típica de difractómetro y las
líneas de guía se trazan en la misma, para calcularse la -
10 relación alfa. Usando un planímetro, el área A, de la cresa
ta de difracción entre $9,0^\circ$ u $13,5^\circ$, 2θ , se mide y se re-
gistra. El área B de la cresta de difracción entre $16,4^\circ$ y
 $21,0^\circ$, 2θ , se determina de manera semejante. La relación -
alfa entonces se calcula de la ecuación

15

$$\text{Relación alfa} = \frac{A}{B}$$

Los valores para la relación alfa tan bajos así co-
mo de 0,2 se observan, pero para los fines de la presente
invención, deben ser por lo menos de 1,70 para las fibras
20 de recuperación de trabajo alfa y por lo menos de 2,15 pa-
ra las fibras elásticas. Los valores observados para la re-
lación alfa varían hasta aproximadamente 4,1.

El tamaño del cristalito alfa transversal al eje -
de la fibra (que es el ancho promedio evidente de las re-
25 giones ordenadas de la forma cristalina alfa), contra el -
eje de la fibra; dicho de una manera sencilla, es el ancho
promedio que se determina de la misma exploración de di- -
fractómetro que se emplea para calcular la relación alfa,
usando el método general que se describe por Klug y Alexan-
30 der en su libro "Procedimientos de Difracción de Rayos X",

328109



JUN 1968

1 publicado por John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1954,
 Páginas 491 a 538. Se deja caer una línea vertical desde -
 la cresta próxima a 11,5°, 2θ, hasta la línea de base, y -
 se asegura el punto medio C de la línea entre la cresta y
 5 la línea de base. Se traza una línea horizontal a través -
 de la cresta a través de C, y se toma el ancho D de la -
 cresta semi-máxima, como la longitud de la línea horizon--
 tal entre sus dos interceptaciones en la curva, que se mi-
 de hasta cerca de 0,127 milímetros y se convierte en gra--
 10 dos (2,54 centímetros = 1 grado). El tamaño del cristalito
 alfa, entonces se calcula de la ecuación

$$\text{Tamaño cristalito alfa, } \overset{\circ}{\text{Å}} = \frac{H}{0,01745 \sqrt{D^2 - I^2}} \cdot \frac{1}{2} \cos \theta$$

15 en donde D = ancho de la altura de cresta semi-máxima en -
 grados,

θ = ángulo de Bragg = 5,75°

H = longitud de onda de la radiación

= 1,5418 Angstroms en donde se usa radiación
 CuKalfa,

20 I = ancho de la altura de cresta semi-máxima en -
 grados cuando se calibra mediante una norma -
 de silicio metálico (ampliación instrumental).

25 Se observan los valores para el tamaño del crista-
 lito alfa, tan bajos como de 30 Angstroms, pero para los -
 fines de la presente invención deben ser cuando menos de
 85 Angstroms, para las fibras de recuperación de trabajo -
 elevada y por lo menos de 140 Angstroms, para las fibras -
 elásticas. Los valores observados para el tamaño del cris-
 talito alfa, varían hasta aproximadamente 300 Angstroms.

30 Se proporciona una medida del grado del orden del

18 JUN



328109

1 caracter cristalino alfa, paralelo al eje de la fibra, o -
la variación aparente en la longitud promedio de las regio-
nes ordenadas de la forma cristalina alfa, en la dirección
del eje mediante el ancho radial del máximo o cresta de ra-
5 yos X meridional de ángulo bajo, que se designa brevemente
en la presente, como "el ancho radial". El ancho radial se
mide haciendo un diseño de difracción de Rayos X de ángulo
bajo, y usando una cámara del tipo que se describe en la -
Figura VI-1, página 233 del libro "Métodos más nuevos de -
10 Caracterización Polimérica", publicado por Interscience Pu-
blishers, Nueva York, 1964, de una muestra de fibra de
101,60 micrones, perpendicular al eje de la fibra, usando
la radiación CuK α , colimada mediante dos agujeros dimi-
nutos de 38,10 micrones, que están separados a 15,24 centí-
15 metros, y una distancia de muestra a película de 32 centí-
metros. Se hace un trazo de intensidad de fotómetro radial
de los puntos de difracción discretos, a lo largo del meri-
diano a razón de 1 centímetro del papel de gráfica por ca-
da milímetro de película. La Figura 3 ilustra un trozo de
20 intensidad típico, que tiene puntos de difracción simétri-
cos. Se traza una línea central vertical Q entre las cres-
tas. La línea central se establece convenientemente doblan-
do el trazo de manera tal que se sobreponen centros de pun-
tos de difracción y luego doblando el trazo en la posición
25 que está centrada entre estas dos crestas. Se traza una lí-
nea de base recta, debajo de cada cresta. Se deja caer una
línea vertical desde una cresta hasta la línea de base y -
se asegura el punto medio K entre la cresta y la línea de -
base, se determinan logarítmicamente si la escala de inten-
30 sidad es logarítmica, como en la Figura 3. Se traza una lí-

328109



JUN. 1966

1 nea horizontal a través de la cresta, a través de K y se -
 mide y registra la distancia L en milímetros desde la línea
 central doblada hasta la orilla más cercana a la cresta. Tam
 bién se mide y se registra la distancia M en milímetros des
 5 de la línea central doblada, hasta la orilla más alejada de
 la cresta. Se calculan los ángulos de difracción correspon-
 dientes θ_1 y θ_2 , y su diferencia rinde un valor para el an-
 cho radial;

$$\tan \theta_1 = L/3200$$

$$10 \quad \tan \theta_2 = M/3200$$

$$\text{Ancho Radial} = \theta_2 - \theta_1$$

Se repiten las medidas para la otra cresta y se pro-
 porciona el valor promedio como el ancho radial. Si los pun-
 tos de difracción discretos no son simétricos, se mide en -
 15 milímetros la distancia N entre las dos crestas. El ángulo
 de difracción θ_3 se calcula y luego se calcula el ancho ra-
 dial de conformidad con la siguiente ecuación:

$$\tan \theta_3 = N/6400$$

$$\text{Ancho Radial} = 2(\theta_2 - \theta_3)$$

20 Se hace un segundo cálculo, usando el valor para θ_2
 que se determina de la otra cresta, y se proporciona el va-
 lor promedio como el ancho radial. Los valores del ancho ra-
 dial que varían hasta un grado, pueden observarse en algu-
 nas muestras, pero de conformidad con la presente invención
 25 se ha encontrado que $0,50^\circ$ es un límite superior crítico -
 del ancho radial para las estructuras de fibra que exhiben
 un comportamiento elástico y que $0,40^\circ$ es un límite supe- -
 rior típico de ancho radial para las estructuras de fibra -
 que exhiben una recuperación de trabajo elevada. Se obser-
 30 van los valores del ancho radial hasta aproximadamente de

328109

18 JUN



1 0,15°.

El ángulo de orientación de la fibra, se determina mediante el método general que se describe por Krimm y Tolbolsky, Diario de Investigación Textil, volumen 21, páginas 5 805-22 (1951).

Como se ha dado a conocer en lo que antecede, el ángulo de orientación debe ser menor que la cantidad, $10(2\eta_{inh} + 1)$, para fibras elásticas útiles; de otra manera, las fibras son demasiado quebradizas. Para las fibras que exhiben una recuperación de trabajo elevada, el ángulo de orientación debe ser menor que el valor de $10(\eta_{inh} + 1)$. Una disminución de los ángulos de orientación indican una orientación aumentada de las moléculas poliméricas en la fibra. Los ángulos de orientación tan bajos como de aproximadamente 15 20°, que se miden como se ha descrito en lo que antecede indican un alto grado de orientación. Se observan los valores tan bajos así como de 12°.

Las Figuras 4a y 4b, aún cuando no se destinan a tomarse como limitativas, son conformaciones propuestas de la 20 molécula de la polipivalolactona, en las formas cristalinas alfa y beta. En cada caso, se muestran dos unidades estructurales periódicas completas, más ciertos grupos adyacentes. La distancia periódica o de repetición de 4,74 Angstroms, - está cerca de aquella que se esperaría (de 4,9 Angstroms), para un zig-zag planar extendido, y por lo tanto, se hipotetiza 25 que en la forma cristalina beta de la polipivalolactona, los átomos que comprenden la cadena polimérica principal, - quedan prácticamente en un solo plano, solo con una leve deformación. La distancia de repetición o periódica de 5,97 30 Angstroms, que se observa en la forma cristalina alfa es de



328109

1 masiado grande para que sea la causa de una sola unidad es
2 tructural periódica, y para dos unidades estructurales pe-
3 riódicas que se compriman a esta distancia, parece ser que
4 la cadena polimérica debe doblarse o combarse de cierta ma-
5 nera que no sea plana, posiblemente en un tipo de configu-
6 ración en espiral.

La "viscosidad inherente", como se usa en la pre-
sente, se define como la propiedad polimérica que se deter-
mina de conformidad con la siguiente relación:

10
$$\eta_{inh} = \frac{\eta_{rel}^{ln}}{c}$$

en donde la viscosidad relativa, η_{rel} , se calcula dividiendo el tiempo de flujo en el viscosímetro capilar de una solución diluída del polímero, mediante el tiempo de flujo para el solvente puro, el ácido trifluoracético. La concentración (c) que se usa en los ejemplos es de 0,5 gramos de polímero por 100 mililitros de solución, y las medidas se hacen a temperatura de 30°C. Se observa frecuentemente una disminución en la viscosidad inherente de un polímero, cuando el polímero se extruye a temperatura elevada a través de los orificios capilares, para formar fibras. Se ha encontrado que hay un requisito mínimo de viscosidad inherente de 0,75, que se mide cuando el polímero ya está en forma de fibra, tanto para las fibras elásticas de la invención como para aquellas que exhiben una recuperación de trabajo elevada. Se observan los valores de la viscosidad inherente hasta de 3 y más elevados.

25 TR_5 , la recuperación de tensión a partir de una
30 elongación de 5 por ciento, es una medida del grado hasta el cual una fibra o un hilo recuperan su longitud original,

328109

18



1 después de haberse alargado, según se determina de la cur-
va de esfuerzo-fatiga. En esta prueba, la muestra se alarga
a un régimen de 10 por ciento de su longitud de prueba por
minuto, hasta que ha alcanzado aproximadamente un 5 por -
5 ciento de elongación, después de lo cual se mantiene a esta
elongación durante 30 segundos, y luego se permite que se -
retraiga a un régimen controlado de 10 por ciento por minu-
to, basándose en su longitud de prueba original. La exten-
sión durante la elongación y la recuperación durante la re-
10 tracción, se miden a lo largo del eje de elongación. TR_5 es
la relación en porcentaje de la cantidad de retracción de -
fibra a la cantidad de su elongación.

WR_5 la recuperación de trabajo de una elongación al
5 por ciento, es una medida de la exención de re--alineamien-
15 to permanente de las moléculas poliméricas, que sigue del -
alargamiento de la fibra o del hilo. La recuperación de tra-
bajo se determina a partir de la misma curva de esfuerzo-fa-
tiga que se emplea para medir TR_5 , WR_5 es la relación del -
área bajo la curva de aflojamiento controlada al área bajo
20 la curva de alargamiento que se expresa como un porcentaje.

Al probar la curva de esfuerzo-fatiga, para la de-
terminación de $TR_{50/1/2}$, la muestra de la fibra se alarga a
un régimen de 100 por ciento de su longitud de prueba por -
minuto, hasta que alcanza aproximadamente una elongación -
25 del 50 por ciento. Se mantiene a esta elongación durante 1
minuto, y luego se permite que se retraiga a razón de 100 -
por ciento por minuto, basándose en su longitud de prueba -
original. La muestra se vuelve a sujetar para eliminar cual-
quier aflojamiento. Luego se lleva a cabo un segundo ciclo
30 en donde la muestra de fibra se ~~al~~arga a un régimen de 100

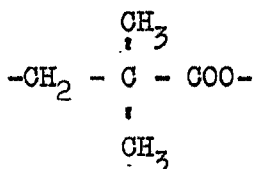
328 109

18 JUN



1 por ciento por minuto, hasta que haya alcanzado aproximada-
 mente una elongación del 50 por ciento, se mantiene ahí du-
 rante 1 minuto, y luego se deja retraer a un régimen de 100
 5 por ciento por minuto. La extensión durante la elongación
 y la recuperación durante la retracción se miden a lo lar-
 go del eje de elongación. $TR_{50/1/2}$ se calcula entonces co-
 mo la regulación en porcentaje de la cantidad de retracción
 de fibra, a la cantidad de su elongación.

10 Mediante el término "polipivalolactona", se quiere
 dar a entender un poliéster de condensación lineal que con-
 siste esencialmente en unidades estructurales de éster pe-
 riódicas de la fórmula:



15

20

El poliéster se prepara fácilmente, mediante la po-
 limerización del ácido hidroxipiválico o sus ésteres, según
 se da a conocer por Alderson en su Patente de los Estados
 Unidos Número 2.658.055; o mediante la polimerización de -
 la pivalolactona, el éster intramolecular del ácido hidro-
 xipiválico, según se da a conocer por Reynolds, y Vickers
 en su Patente Británica Número 766.347.

25

Como se usa en la presente, "una fibra que consis-
 te esencialmente de polipivalolactona" se refiere no sola-
 mente a las fibras en donde el único constituyente políme-
 rico formador de fibra es la polipivalolactona, sino también
 a las fibras que se forman a partir de ciertas mezclas de
 copolímeros y polímeros, según se indica a continuación. -
 30 De esta manera, pueden tener presentes componentes copoli-



1 méricos en cantidades hasta de aproximadamente 10 por cien
to molar, y en algunos casos tan elevadas como del 25 por
ciento molar siempre y cuando no impidan que la fibra adop
te la orientación elevada con un caracter cristalino alfa,
5 bien desarrollado. A cantidades más elevadas de contenido
del componente copolimérico, se prefiere que las unidades
copoliméricas se agrupen en secuencia alternando con secuen
cias de polipivalolactona, más prolongadas para formar un -
copoliéster en segmentos o de bloque. Como componentes copo
10 liméricos, las lactonas o los ácidos hidroxí son particular
mente apropiados y especialmente las beta-propiolactonas, -
según se da a conocer por Etienne y Fischer en la Patente -
Francesa Número 1.231.163. Por ejemplo los copolímeros que
consisten esencialmente de las siguientes unidades $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
15 y hasta un 25 por ciento molar de $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}- \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
 $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}- \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ se derivan de la co
polimerización de la pivalolactona y de la alfa, alfa-dietil
propiolactona según se propone en la presente. Las mezclas
20 de polipivalolactona de hasta aproximadamente 10 por ciento
o más en peso de poliamidas, u otros polímeros que no afec
ten materialmente las propiedades de la polipivalolactona,
también son apropiadas en la invención. Desde luego, pueden
tener presentes en las fibras aditivos convencionales, ta--
25 les como colorantes, pigmento, estabilizadores, etc.

En los siguientes ejemplos, que sirven para ilus--
trar el alcance de la invención todas las partes son en pe--
so a no ser que se indique lo contrario. La abreviación -
"elong", se usa para dar a entender "elongación a la rotura"
30 y la abreviación "mod." para "módulo", en algunas de las ta



1 bulaciones de los datos en los ejemplos.

EJEMPLO I

Recuperación de Trabajo Elevada, Fibra Elástica

5 Se extruye polipivalolactona fundida que tiene una
viscosidad inherente de 2,6 y que tiene 0,1 por ciento de
2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano en peso, a temperatura de
260°C., desde un orificio de 0,020 in (0,508 mm.) de diáme-
tro. El filamento extruído se hace pasar a través de un tu-
bo cilíndrico de recocido de 7,62 centímetros de diámetro
10 y 15,24 centímetros de largo, que tiene una temperatura de
superficie de 300°C., después de lo cual se enfría rápida-
mente haciéndose pasar a través de aire a temperatura am-
biente. Después de hacerse pasar a través de un rodillo de
alimentación que funciona a 558,45 metros por minuto, y es-
tirarse a una relación de estiraje de 2,5 veces, a través
15 de una plancha caliente a temperatura de 190°C., con una -
longitud de contacto de 0,914 metros, el filamento se enro-
lla. Tiene un denier de 10,3. La viscosidad inherente del
polímero que comprende el filamento es de 2,2. Una muestra
20 del filamento estirado que se enrolla tenso en una bobina,
se calienta durante 16 horas a temperatura de 175°C., y -
luego se "hierve" sumergiéndolo, exento de tensión, en agua
hirviendo que contiene 0,1 por ciento de detergente duran-
te 30 minutos. Después del tratamiento térmico, el hilo -
25 tiene un valor de WR_5 de 92 por ciento y un $TR_{50/1/2}$ de 94
por ciento.

Según se caracteriza mediante medidas de Rayos X,
el hilo de alta recuperación de trabajo, elástico, tratado
térmicamente tiene una relación alfa de 3,27, tamaño de -
30 cristalito alfa de 219 Angstroms, un ancho radial de 0,30 μ

328109



JUN 1966

1 y un ángulo de orientación de 21° . Su tenacidad es de 2,5
gramos por denier, su elongación a la rotura del 76 por -
ciento, su módulo inicial de 28 gramos por denier, y su va
lor TR_5 de 96 por ciento.

5

EJEMPLO II

Recuperación de Trabajo Elevada, Fibra Elástica

Una polipivalolactona que tiene una viscosidad in-
herente de 1,54 se extruye por fusión a temperatura de 280
°C., a partir de una placa de hilar que contiene 15 orifi-
10 cios, cada uno de 0,229 milímetros de diámetro. Los fila-
mentos extruídos se hacen pasar a través de un tubo verti-
cal de enfriamiento por agua, que se alimenta continuamen-
te, mediante agua que se mantiene a temperatura de 6°C., -
desde una bandeja cilíndrica que está por encima del tubo
15 y que se mantiene llena de agua. Los filamentos se hacen -
pasar a través de una guía de convergencia y el hilo forma
do de esta manera, se recoge en un rodillo a 822,60 metros
por minuto, y luego se hacen pasar a través de un rodillo
de estiraje a 1035,56 metros por minuto, para una relación
20 de estiraje de 1,26 veces, después de lo cual el hilo se en-
rolla a razón de 1030,99 metros por minuto. La viscosidad
inherente del polímero que comprende el hilo, es de 1,23.-
Una muestra del hilo estirado que está enrollado tenso en
la bobina, se calienta durante 16 horas a temperatura de 175
25 °C., y luego se hierve durante 20 minutos. Después del tra-
tamiento térmico, el hilo tiene un valor de WR_5 de 90 por
ciento. El $TR_{50/1/2}$ de una muestra de hilo tratado térmica-
mente es de 72 por ciento.

30

Según se caracteriza mediante la medida de rayos X
el hilo de alta recuperación de trabajo, elástico, tratado



328109

1 térmicamente, tiene una relación alfa de 2,26, un tamaño de
cristalito alfa de 163 Angstroms, un ancho radial de 0,32^o
y un ángulo de orientación de 15^o. Su tenacidad es de 4,36
gramos por denier, su elongación a la rotura de 85 por -
5 ciento, su módulo inicial de 34 gramos por denier, y su va
lor TR₅ es de 94 por ciento.

EJEMPLO III

Ilustración de los Límites Críticos Estructurales

10 La polipivalolactona que tiene una viscosidad inhe
rente de 2,5 se extruye a temperatura de 265^oC., a partir
de una placa de hilar que tiene 15 orificios, cada uno de
0,178 milímetros de diámetro. Los filamentos extruídos, se
enfrian rápidamente haciéndolos pasar a través de aire a -
temperatura ambiente y pasan a través de una guía de con--
15 vergencia, después de lo cual, el hilo formado de esta ma
nera se enrolla a razón de 182,80 metros por minuto. El hi
lo se orienta subsecuentemente estirándolo a una relación
de estiraje de 3,62 veces alrededor de un perno caliente,
a temperatura de 130^oC., después de lo cual nuevamente se
20 enrolla. La viscosidad inherente del polímero que compren
de el hilo es de 1,44. En el Cuadro I se enumeran los pará
metros estructurales del hilo estirado según se determinan
mediante una caracterización de Rayos X, y las propiedades
físicas del hilo estirado.

25 Una muestra del hilo estirado que se ha enrollado
tenso en una bobina, se convierte en un hilo de alta recu
peración de trabajo calentándolo durante 2 minutos, a tem
peratura de 170^oC., después de lo cual el hilo térmicamen
te tratado, se hierve durante 30 minutos. Una segunda mues
30 tra del hilo estirado que está enrollado tenso en una bobi

328109



1966

1 na, se convierte en un hilo elástico de alta recuperación de trabajo, calentándolo durante 16 horas a temperatura de 170°C., después de lo cual el hilo se hierve durante 30 minutos. Como un control, se hierve una tercera muestra del

5 hilo estirado durante 30 minutos, sin el calentamiento anterior del hilo a temperatura de 170°C. Los parámetros estructurales de cada uno de estos hilos según se determina mediante caracterización de Rayos X, y las propiedades físicas de los hilos se enumeran en el Cuadro 1.

10

CUADRO 1

COMPARACION DE LAS ESTRUCTURAS Y DE LAS PROPIEDADES DE LA FIBRA

Hilo Enfriado por Aire, Hilado a razón de 182,80 Metros por Minuto y Estirado en Perno a 3,72 veces a temperatura de 130°C.; Antes y Después de los Varios Tratamientos Térmicos

15

	<u>Fibra</u> <u>esti-</u> <u>rada</u>	<u>Fibra de</u> <u>alto</u> <u>valor de</u> <u>WR₅</u>	<u>Fibra elás-</u> <u>tica de alto</u> <u>valor de</u> <u>WR₅</u>	<u>Control</u>	
	-	170°C., duran te 2 minutos; 30 minutos de hervido	170°C., duran te 16 horas; 30 minutos de hervido	30 minu tos de hervido	
	WR ₅	68%	81%	82%	65%
	TR _{50/1/2}	23%	50%	80%	24%
	η _{inh} de la fi- bra	1,44	1,44	1,44	1,44
	Relación alfa	1,63	2,19	2,26	2,12
	Tamaño de cris- talito alfa	93Å	123Å	171Å	116Å
	Ancho radial	0,52º	0,37º	0,31º	0,50º
	Angulo de orien- tación	24,5º	21º	22º	23º
	Tenacidad, gra- mos por denier	3,5	4,0	3,1	3,3
	Elongación	90%	81%	96%	102%
	Módulo, g.p.d.	27	26	26	21
	TR ₅	90%	94%	95%	90%

25

30



328109

1 Según se muestra en el Cuadro, la fibra estirada -
tiene un grado de orden relativamente bajo de un carácter
cristalino alfa paralelo al eje de la fibra según se ilus-
tra mediante el ancho radial de $0,52^\circ$, y su valor de WR_5 es
5 solamente del 68 por ciento. Su valor del ancho radial y -
de la recuperación de trabajo, relativamente quedan inalte-
radas durante el hervido. Cuando el hilo estirado se calien-
ta durante 2 minutos a temperatura de 170°C ., y se hierve,
sin embargo, su valor de ancho radial disminuye hasta $0,37$
10 $^\circ$ y el valor WR_5 se eleva hasta 81 por ciento. El tamaño -
del cristalito alfa de este hilo es solamente de 123 Angs-
troms, el hilo no se considera elástico, el valor de $TR_{50/1}$
/2 es solamente de 50 por ciento. Durante un calentamiento
prolongado a temperatura de 170°C ., sin embargo, el tamaño
15 del cristalito alfa se eleva hasta 171 Angstroms, y el va-
lor de $TR_{50/1/2}$ se eleva hasta 80 por ciento.

EJEMPLO IV

Ilustración Adicional de los límites Típicos Estructurales

20 Una polivalolactona que tiene una viscosidad inhe-
rente de 1,61 y que contiene 0,1 por ciento de TiO_2 se ex-
truye a temperatura de 275°C ., a partir de una placa de hi-
lar que tiene 15 orificios cada uno de 0,229 milímetros de
diámetro. Los filamentos extruídos se enfrían rápidamente -
haciéndolos pasar a través de un tubo de enfriamiento de -
25 agua fría y se forman en un hilo pasando a través de una -
guía de convergencia. El hilo se enrolla en un rodillo de
alimentación que se hace funcionar a una velocidad perifé-
rica de 822,60 metros por minuto, se hace pasar hasta un -
rodillo de estiraje a una relación de estiraje de 1,3 ve-
30 ces y luego se enrolla. La viscosidad inherente del políme



JUN. 1966

1 ro que comprende el hilo es de 1,35. En el Cuadro 2 se enu-
meran los parámetros estructurales del hilo estirado según
se determina mediante una caracterización de Rayos X y las
propiedades físicas del hilo.

5 La muestra del hilo estirado que está enrollado -
tenso en una bobina se convierte en un hilo de alta recupe-
ración de trabajo calentándolo durante 5 minutos a tempera-
tura de 175°C. Una segunda muestra del hilo estirado que -
está enrollado tenso en una bobina se convierte en un hilo
10 elástico de alta recuperación de trabajo calentándolo du-
rante 5 minutos, a temperatura de 200°C. Los datos de ra-
yos X así como las propiedades físicas para cada uno de es-
tos hilos, que se determinan en este caso en las muestras
del hilo que no se ha sometido al tratamiento de ebullición
15 se enumeran en el Cuadro 2. Los datos también se enumeran
para un control que comprende una tercera muestra del hilo
estirado y que se hierve durante 30 minutos, sin calenta-
miento previo del hilo.

CUADRO 2

20 COMPARACION DE LAS ESTRUCTURAS Y DE LAS PROPIEDADES DE LA FIBRA

Hilo enfriado con Agua e Hilado a razón de 822,60 metros por minuto y estirado 1,3 veces; Antes y Después de los -
distintos Tratamientos Térmicos.

	<u>Fibra</u> <u>esti-</u> <u>rada</u>	<u>Fibra de alto</u> <u>valor de</u> <u>WR₅</u>	<u>Fibra de al</u> <u>to valor de</u> <u>WR₅ elástica</u>	<u>Control</u>
25	Tratamiento tér- mico aplicado a la fibra estira- da	175°C., duran- te 5 minutos	200°C., du- rante 5 mi- nutos	30 minu- tos de ebulli- ción
	WR ₅	44%	80%	83%
30	TR _{50/1/2}	(se rompe)	25%	77%
				16%



1 GUADRO 2 (continuación)

	Fibra esti- rada	Fibra de alto valor de WR ₅	Fibra de al to valor de WR ₅ elástica	Control	
5	η_{inh} de la fi bra	1,35	1,35	1,35	1,35
	Relación alfa	0,19	2,10	2,18	2,26
	Tamaño de cris- talito alfa	33 Å	114 Å	150 Å	82 Å
	Ancho radial	-	0,39 ^o	0,37 ^o	0,59 ^o
10	Angulo de orien- tación	16 ^o	16 ^o	16 ^o	21 ^o
	Tenacidad, gra- mos por denier	5,3	5,3	6,2	2,9
	Elongación	39%	73%	80%	97%
	Módulo, g.p.d.	71	27	32	29
15	TR ₅	72%	95%	94%	90%

Como se muestra en el Cuadro, la fibra estirada -
tiene una relación alfa baja, y un tamaño bajo de cristalito -
alfa. El diseño de Rayos X para el ancho radial es demasia
do tenue para medirse. Al hervirse, la relación alfa y el
tamaño de cristalito alfa, aumentan, sin embargo, la fibra
tiene solamente un grado de orden bajo del caracter crista
lino alfa, que es paralelo al eje de la fibra, como se -
ilustra mediante el ancho radial de 0,59^o. El valor de WR₅
es solamente del 69 por ciento. Cuando el hilo estirado se
calentó durante 5 minutos a temperatura de 175^oC., el va-
lor del ancho radial disminuyó hasta 0,39^o y el valor de
WR₅ se elevó hasta 80 por ciento. Sin embargo, el tamaño -
del cristalito alfa, es solamente de 114 Angstroms, y el -
valor de TR_{50/1/2} es solamente del 25 por ciento. Durante
el calentamiento del hilo enrollado durante 5 minutos a -



JUN. 1966

1 temperatura de 200°C., sin embargo, el tamaño del cristalito alfa, se eleva hasta 150 Angstroms, y el valor de $TR_{50/1/2}$ se eleva al 77 por ciento.

EJEMPLO V

5 Criticidad del Angulo de Orientación

Una polipivalolactona que tiene una viscosidad inherente de 1,25 se extruye a temperatura de 260°C., a partir de una placa de hilar que tiene 15 orificios, cada uno de 0,127 milímetros de diámetro. Los filamentos extruídos se enfrían rápidamente haciéndolos pasar a través de aire a temperatura ambiente, y el hilo se enrolla a razón de 594,10 metros por minuto. La viscosidad inherente del hilo hilado es de 1,10 y sus propiedades estructurales y físicas son las siguientes:

15	WR_5	- 36%
	$TR_{50/1/2}$	- 23%
	Relación alfa	- 2,06
	Tamaño de cristalito alfa	- 83 ^o Å
	Ancho radial	- 0,77 ^o
20	Angulo de orientación	- 33 ^o
	Tenacidad/elong./mod.	- 1,1 g.p.d./295%/24 g.p.d.
	TR_5	- 64%

25 Una muestra del hilo hilado se convirtió en un hilo elástico calentándolo, exento de tensión, durante un minuto a temperatura de 197°C. EL hilo tratado tenía las siguientes propiedades estructurales y físicas:

30	WR_5	- 73%
	$TR_{50/1/2}$	- 81%
	Relación alfa	- 2,52
	Tamaño de cristalito alfa	- 152 ^o Å

18 JUN



1	Ancho radial	- 27°
	Angulo de orientación	- 27°
	Tenacidad/elong/mod.	- 1,1 g.p.d./268%/19 g.p.d.
	TR ₅	- 94%

5 Aun cuando este hilo es un hilo elástico no es un hilo de alta recuperación de trabajo. Su valor de ancho radial está al límite para los hilos de alta recuperación de trabajo y su ángulo de orientación está por encima del límite para los hilos de recuperación de trabajo elevada, según se calcula mediante la expresión.

10

$$10(\eta_{inh} + 1) = 10(1,1 + 1) = 21°$$

15 La naturaleza crítica del ángulo de orientación para los hilos de alta recuperación de trabajo, se apreciará además comparando el ángulo de orientación de 21° del hilo anterior con el ángulo de orientación de 16° del hilo elástico del Ejemplo IV, que exhibe un valor de WR₅ de 83 por ciento. Este último hilo, que exhibe prácticamente el mismo tamaño de cristalito alfa como el hilo anterior que tiene valores generalmente semejantes para la relación alfa y el ancho radial, se hace mediante un procedimiento que introduce mayor orientación en el hilo.

20

25 Otra muestra del hilo hilado se convierte en un hilo elástico calentándolo, exento de tensión, durante 35 minutos a temperatura de 197°C. Después del tratamiento térmico, el hilo tiene las siguientes propiedades:

30	WR ₅	- 76%
	TR _{50/1/2}	- 94%
	Relación alfa	- 2,65
	Tamaño de cristalita alfa	- 180Å



JUN 1968

1	Ancho radial	- 0,41 ^o
	Angulo de orientación	- 31 ^o
	Tenacidad/elong./mod.	- 1,0 g.p.d./248%/ 21 g.p.d.
	TR ₅	- 95%

5 El hilo anterior aún cuando exhibe un alto grado - de recuperación elástica, también exhibe cierta tendencia a fragilidad. La fragilidad se hace bastante marcada, por encima del límite crítico de $10(2\eta_{inh} + 1)$, que tiene un valor de 32^o en el ejemplo presente.

10 Para comparación, se hierve una muestra del hilo - hilado durante 1 hora sin el calentamiento térmico a temperatura de 197^oC. El hilo hervido tiene las siguientes propiedades estructurales físicas:

	WR ₅	- 53%
15	TR _{50/1/2}	- 22%
	Relación alfa	- 2,36
	Tamaño de cristalito alfa	- 97 ^o Å
	Ancho radial	- 0,62 ^o
	Angulo de orientación	- 33 ^o
20	Tenacidad/elong/mod.	- 0,6 g.p.d./241%/ 21 g.p.d.
	TR ₅	- 78%

Aún después de someterse al tratamiento de ebullición durante 8 horas, el hilo tiene un TR_{50/1/2} de solamente 21 por ciento.

25

EJEMPLO VI

Fibras de Recuperación de Trabajo Elevada

30

Una polipivalolactona que tiene una viscosidad inherente de 2,6 se extruye a temperatura de 280^oC., a partir de una placa de hilar que tiene 15 orificios, cada uno de 0,178 milímetros de diámetro. Los filamentos se hacen -



328109

1 pasar a través de un tubo de enfriamiento de agua fría a -
 una velocidad de hilado de 502,70 metros por minuto, y a -
 través de una guía de convergencia, después de lo cual el
 hilo formado de esta manera, se enrolla en un rodillo de -
 5 alimentación, se hace pasar hasta un rodillo de estiraje a
 una relación de estiraje de 1,25 veces, y luego se enrolla.
 La viscosidad inherente del polímero que comprende el hilo
 es de 1,36. Las propiedades de la fibra estirada son las -
 siguientes:

10	WR ₅	- 53%
	TR _{50/1/2}	- baja (calculada como de 20%)
	Relación alfa	- 0,60
	Tamaño de cristalito alfa	- 36Å
	Ancho radial	- 0,54µ
15	Angulo de orientación	- 20º
	Tenacidad/elong/mod.	- 4,7 g.p.d./55%/35 g.p.d.
	TR ₅	- 78%

Una muestra del hilo estirado que está enrollado -
 tenso en una bobina se convierte en un hilo de recuperación
 20 de trabajo elevada, calentándolo durante un minuto en aire
 a temperatura de 170°C.; sin embargo, el régimen de calen-
 tamiento es de manera tal que la temperatura de la superfi-
 cie de la bobina se eleva por encima de 150°C., solamente
 después de que hayan transcurrido 30 segundos del tiempo -
 25 de calentamiento. Después del tratamiento térmico durante
 1 minuto, el hilo se hierve durante 30 minutos. Las propie-
 dades de la fibra tratada térmicamente son las siguientes:

30	WR ₅	- 81%
	TR _{50/1/2}	- 19%
	Relación alfa	- 1,72

- 37 -
328109



JUN. 1968

1	Tamaño de cristalito alfa	- 92 ^o
	Ancho radial	- 0,40 ^o
	Angulo de orientación	- 19 ^o
	Tenacidad/elong/mod.	- 5,9 g.p.d./68%
5	TR ₅	- 95% 30 g.p.d.

Para fines de comparación, una muestra del hilo es tirado que se hirvió durante 30 minutos sin tratamiento en aire a temperatura de 170^oC., tiene un grado de orden relativamente bajo del caracter cristalino alfa paralelo al eje de la fibra. Sus propiedades estructurales físicas, se resumen a continuación:

	WR ₅	- 72%
	TR _{50/1/2}	- 18%
	Relación alfa	- 1,62
15	Tamaño de cristalito alfa	- 74 ^o
	Ancho radial	- 0,52 ^o
	Angulo de orientación	- 21,5 ^o
	Tenacidad/elong/mod.	- 4,5 g.p.d./96%/ 27 g.p.d.
	TR ₅	- 91%

20 Una muestra del hilo estirado que se calienta a temperatura de 125^oC., durante dos minutos, de manera semejante, tiene un valor de WR₅ de solamente 71 por ciento y un grado de orden relativamente bajo del caracter cristalino alfa paralelo al eje de la fibra.

25

EJEMPLO VII

Recuperación de Trabajo Elevada, Fibra Elástica

Una muestra del hilo estirado del Ejemplo VI se calienta, exento de tensión, a temperatura de 170^oC., durante 16 horas, para convertirlo en un hilo elástico de recuperación de trabajo elevada.

30



1 Las propiedades de la fibra, después de este tratamiento térmico aflojado son las siguientes:

	WR ₅	- 87%
	TR _{50/1/2}	- 81%
5	Relación alfa	- 2,28
	Tamaño de cristalito alfa	- 157Å
	Ancho radial	- 0,36º
	Angulo de orientación	- 22,5º
	Tenacidad/elong/mod.	- 3,6 g.p.d./91%/ 28 g.p.d.
10	TR ₅	- 97%

15 Otra muestra del hilo estirado del Ejemplo VI, se enrolla tenso en una bobina y se convierte en un hilo elástico de alta recuperación de trabajo calentándolo durante 16 horas en aire a temperatura de 170°C., seguido por tratamiento en agua hirviendo durante 30 minutos.

Las propiedades de esta fibra son:

	WR ₅	- 88%
	TR _{50/1/2}	- 72%
	Relación alfa	- 2,50
20	Tamaño de cristalito alfa	- 148Å
	Relación radial	- 0,30º
	Angulo de orientación	- 16º
	Tenacidad/elong./mod.	- 5,5 g.p.d./88%/ 31 g.p.d.
	TR ₅	- 97%

25

EJEMPLO VIII

Recuperación de Compresión de los Gránulos de Fibra Corta

30

Una polipivalolactona fundida que tiene una viscosidad inherente de 1,82 se extruye a temperatura de 285°C. a partir de una placa de hilar que contiene 15 orificios, cada uno de 0,229 milímetros de diámetro. Los filamentos -

39 -
328109



JUN. 1966

1 extruídos se hacen pasar a través de un tubo de enfriamien
to vertical con agua que se alimenta continuamente median-
te agua que se mantiene a temperatura de 13°C., a partir -
de una bandeja cilíndrica por encima del tubo y que se man-
5 tiene llena de agua. Los filamentos se hacen pasar a tra--
vés de una guía de convergencia y el hilo formado de esta
manera se enrolla mediante un rodillo a 914 metros por mi-
nuto, y luego se hace pasar hasta un rodillo de estiraje a
razón de 1005,4 metros por minuto, para una relación de es-
10 tiraje de 1,1 veces, después de lo cual el hilo se enrolla.
La viscosidad inherente del polímero que comprende el hilo
es de 1,5. El hilo se pliega, (30 cabos) a 63,98 metros -
por minuto y se fija térmicamente haciéndose pasar a la -
misma velocidad a través de un rodillo calentado a tempera-
15 tura de 175°C., siendo el tiempo de contacto de 0,5 segun-
dos. El hilo entonces se impregna con una solución acuosa
al 5 por ciento de un agente de acabado textil aniónico, -
la absorción del agente de acabado en el hilo, siendo apro-
ximadamente del 1 por ciento, después de lo cual una hoja
20 o lámina de 23 cabos doblados, se alimenta en un dispositi-
vo de rizar de prensaestopas y se riza. El hilo rizado se
corta para proporcionar fibras cortas de 7,62 centímetros,
que luego se blanquean durante 1 hora a 35°C., en una solu-
ción detergente a 0,1 por ciento, se enjuagan, y se secan
25 al aire. Las fibras cortas preparadas de esta manera, se -
designan como "muestra A de Control". Una porción de la -
muestra A de control se calienta, exenta de tensión duran-
te 10 minutos a temperatura de 175°C., y las fibras cortas
resultantes se designan como "Muestra B de Control". Una -
30 segunda porción de la muestra A de control se calienta, -



1 exenta de tensión, durante 16 horas, a temperatura de 175°C
 y las fibras cortas resultantes se designan como la "Mues-
 tra de Prueba". Los parámetros estructurales de cada uno -
 de estos hilos según se determina mediante una caracteriza
 5 ción de Rayos X, así como las propiedades físicas de los -
 hilos, se enumeran en el Cuadro 3.

CUADRO 3

PROPIEDADES DE LOS HILOS DE FIBRA CORTA

	<u>Muestra A</u> <u>de control</u>	<u>Muestra B</u> <u>de control</u>	<u>Muestra de</u> <u>Prueba</u>
10 WR ₅	67%	78%	86%
TR _{50/1/2}	20%	36%	89%
Relación alfa	2,12	2,23	2,39
Tamaño de cristalito alfa	75Å	105Å	168Å
15 Ancho radial	0,56 μ	0,45 μ	0,32 μ
Angulo de orientación	23 $^{\circ}$	23 $^{\circ}$	19 $^{\circ}$
Tenacidad g.p.d.	4,0	4,0	4,1
Elongación	80%	91%	84%
Módulo g.p.d.	22	23	25
20 TR ₅	83%	85%	94%

Las muestras de las fibras cortas se configuran a
 mano en gránulos de fibra corta y se someten a la prueba de
 recuperación de compresión standard de Busse. La prueba de
 recuperación de compresión de Busse, mide la capacidad de -
 un gránulo o tapón de fibras cortas, para recuperarse de -
 25 las fuerzas de compresión y se expresa en porcentaje. El -
 aparato que se usó para la prueba de Busse se describe en
 el Diario de investigación Textil, 23, 84 (1953). La prue-
 ba se efectúa a una humedad relativa del 65 por ciento y a
 30 temperatura de 21°C. Un copo de las fibras cortas, que pe-

328109



JUN 1966

1 sa 0,3 gramos se toma de una cinta o huata y se coloca en
un cilindro metálico que tiene un área de 5,16 centímetros
cuadrados. El copò de la fibra corta se forma en un gránulo
5 suelto, comprimiéndolo con una varilla de madera ligera
a presión de aproximadamente 0,014 kilogramos por centímetro
cuadrado. La altura inicial del gránulo suelto entonces
se mide bajo esta carga. La varilla de madera se reem-
plaza por una varilla de acero y se aplica una fuerza de -
carga de 703 kilogramos por centímetro cuadrado al gránulo
10 durante 1 minuto. Este gránulo de fibra comprimido se qui-
ta entonces del filtro y se deja recuperar. La recuperación
en porcentaje se calcula de la relación de la altura recu-
perada del gránulo a la altura inicial del gránulo. Debido
a la separación de la varilla, antes de la medida final, -
15 la recuperación puede ser mayor en algunos casos que la al-
tura inicial.

Para fines de comparación, una muestra de fibra -
corta de tereftalato de polietileno, standard semi-opacos,
de tenacidad normal (fibra corta de tereftalato de polieti-
20 leno standard que se produce por la E.I. Du Pont de Nemours
and Company, Inc., como Tipo 54), exenta de tensión, duran-
te 4 horas a temperatura de 175°C. Las fibras cortas resul-
tantes, que tienen un valor de WR_5 de 31 por ciento, tam-
bién se someten a la prueba de recuperación de compresión
25 de Busse. Los resultados de estas pruebas se enumeran en -
el Cuadro 4.

CUADRO 4

PRUEBA DE RECUPERACION DE COMPRESION DE BUSSE



328109

1	<u>Muestra de la Fibra corta</u>	<u>WR₅</u>	<u>Recuperación (inmediata)</u>	<u>Recuperación (después de 15 minutos)</u>
	<u>Tereftalato de polietileno</u>	31%	13%	19%
	<u>Fibras de Polipivalolactona</u>			
5	Muestra A de Control	67%	27%	53%
	Muestra B de Control	78%	38%	65%
	Muestra de Prueba	86%	78%	102%

Como una revisión en el nivel de recuperación de -
trabajo de la muestra de tereftalato de polietileno, se hi
10 la una muestra de hilo de tereftalato de polietileno fila-
mentoso y se estira a 2,46 veces a una velocidad de estira
je de 2513,5 metros por minuto, a través de un baño acuoso
que se mantiene a una temperatura de 90°C., y una tempera-
tura de rodillo de estiraje de 101°C., de conformidad con
15 el procedimiento que se describe por Dusenbury en su Paten
te de los Estados Unidos Número 3.091.805. Una muestra del
hilo estirado se hierve durante 30 minutos, mientras que -
se mantiene tenso y tiene un valor de WR₅ de 35 por ciento.
Una muestra que se hierve, exenta de tensión, durante 30 -
20 minutos, tiene un valor de WR₅ de 28 por ciento. Otra mues
tra calentada a 170°C., duante 30 minutos, mientras que se
mantiene tensa y luego se hierve exenta de tensión durante
30 minutos, tiene un valor de WR₅ de 33 por ciento.

EJEMPLO IX

25 Fibra de Copoliéster de alta Recuperación de Trabajo

Treinta mililitros de benceno se someten a reflujo
en un matraz de tres cuellos de 500 mililitros que está -
equipado con un agitador y un condensador, con 1,0 milili-
tros de una solución de concentración de 0,1 normal, de la
30 sal de tetrabutylamonio del ácido hexildimetilacético (mez

328109



JUN. 1966

1 cla de ácidos trialquilacético de C_9-C_{11} , que puede obte--
nerse comercialmente como ácido "Versático", de la Shell
Development Co.) en benceno. A estos se añaden 1,92 gramos
de alfa, alfa-dietilpropiolactona. Se continua el reflujo
5 durante 20 minutos, a través de cuyo tiempo se precipita -
un polímero altamente hinchado. Se agregan 65 mililitros -
de benceno adicionales, y se llevan a temperatura de refluj
jo, después de lo cual se añaden 8,5 gramos de pivalolacto
na, y ocurre una polimerización exotérmica vigorosa. Des--
10 pués de 20 minutos, se añaden otros 30 mililitros de bence
no y se llevan a reflujo, con lo cual se introduce una se-
gunda porción de 1,92 gramos de alfa, alfa-dietilpropiolac
tona. Se continúa el reflujo durante 20 minutos, después -
de lo cual se añaden 65 mililitros más de benceno, la mez-
15 cla se lleva nuevamente a ebullición y se añade una segun-
da porción de 8,5 gramos de pivalolactona. La mezcla se so
mete a reflujo durante 1,5 horas finales, y se deja en- -
friar. El copolímero resultante, la poli(pivalolactona/al-
fa, alfa-dietilpropiolactona), (85/15 porcentaje molar), se
20 coagula entonces mediante la adición de 200 mililitros de
alcohol, que se recoge por filtración usando más alcohol -
para lavar el copolímero y se seca en un horno de vacío a
temperatura de 100°C. El rendimiento es de 20,6 gramos, y
la viscosidad inherente es de 1,47. Se extruye un tapón -
25 del copolímero a temperatura de 250°C., a partir de un so-
lo orificio que tiene un diámetro de 0,305 milímetros. El
filamento se enfría en agua de hielo y se enrolla a razón
de 1462,4 metros por minuto. Una muestra del filamento ca-
lentada a temperatura de 170°C., durante 3,5 horas, tiene
30 las siguientes propiedades estructurales y físicas:

328⁴⁴109

18 JUN



1	WR ₅	- 83%
	TR _{50/1/2}	- 35%
	Relación alfa	- 2,03
	Relación de cristalito alfa	- 97Å
5	Ancho radial	- 0,30 ^o
	Angulo de orientación	- 16 ^o
	TR ₅	- 94%

Los valores de tenacidad/elongación/módulo de 5,2
gramos por denier/76 por ciento/26 gramos por denier, se
10 miden en la muestra del mismo filamento que se calienta -
tenso a temperatura de 175°C., durante solamente dos ho--
ras.

EJEMPLO X

Fibra de Copoliéster Elástica, de Alta Recuperación de Tra-
15 bajo

Una mezcla de 400 gramos de pivalolactona y 13,4
gramos de alfa, alfa-dietilpropiolactona, se añaden a una
solución de reflujo de 4,1 gramos de trietilenodiamina, y
0,41 gramos de TiO₂ finamente dividido en 1650 mililitros
20 de hexano. Ocurrirá una reacción exotérmica, después de la -
cual se continúa el reflujo durante 2 horas. El copolímero
resultante, la poli(pivalolactona/alfa, alfa-dietilpropio--
lactona) (97,5/2,5 porcentaje molar) se recoge por filtra-
ción y se seca. El rendimiento es del 92 por ciento y la -
25 viscosidad inherente es de 1,5. Una muestra del copolímero
se hila y se estira de conformidad general con el procedi-
miento del Ejemplo II. La viscosidad inherente en la forma
del hilo es de 0,94. Una muestra de hilo estirado que está
enrollado tenso en la bobina, se calienta durante 16 horas
30 a temperatura de 170°C., y luego se hierve durante 30 minu



JUN 1966

328109

1 tos. Después del tratamiento térmico, el hilo tiene las siguientes propiedades estructurales y físicas:

	WR ₅	- 84%
	TR _{50/1/2}	- 61%
5	Relación alfa	- 2,25
	Tamaño de cristalito alfa	- 140 ^o Å
	Ancho radial	- 0,39 ^o
	Angulo de orientación	- 15 ^o
	Tenacidad/elong./mod.	- 3,9 g.p.d./70%/36 g.p.d.
10	TR ₅	- 96%

EJEMPLO XI

Fibra Elástica de una Mezcla por fusión de Polipivalolactona/Copolamida de Recuperación de Trabajo Elevada

15 Una copoliamida derivada de 10,96 gramos de hexametileno-diamina, 9,04 gramos de ácido adípico, 10,22 gramos de ácido sebácico y 16,80 gramos de caprolactama, mediante calentamiento lento a temperatura de 215^o a 245^oC., con una etapa de policondensación final a temperatura de 245^oC., - durante 1 hora, a un milímetro de mercurio tiene un peso -
20 molecular de 2450 mediante titulación del grupo de extremo. A 90 partes de polipivalolactona pulverizada se añaden 10 partes de la copoliamida que se disuelve en una cantidad - de un solvente que comprende 4 partes de etanol y 3 partes de cloroformo. Se quita el solvente calentándose y se moldea un tapón de una mezcla de 90/10 por ciento en peso. La
25 mezcla entonces se hila por fusión a partir de una placa - de hilar de prensa, a temperatura de 230^oC., y una velocidad de hilado de 457 metros por minuto, para formar un filamento que luego se estira a 1,74 veces en una plancha ca
30 liente a temperatura de 155^oC. La viscosidad inherente de

18 JUN



328109

1 la mezcla polimérica, que comprende el filamento es de 1,4.
 Una muestra del filamento enrollado tenso en una bobina, -
 se calienta durante 2 horas, a temperatura de 170°C., y -
 luego se hierve durante 30 minutos. El filamento térmicamen
 5 te tratado tiene las siguientes propiedades estructurales
 y físicas:

	WR ₅	- 82%
	TR _{50/1/2}	- 74%
	Relación alfa	- 2,17
10	Tamaño de cristalito alfa	- 144Å
	Ancho radial	- 0,28μ
	Angulo de orientación	- 17°
	Tenacidad/elong./mod.	- 3,8 g.p.d./75%/ 32 g.p.d.
	TR ₅	- 94%

15

EJEMPLO XII

20

25

30

Una polipivalolactona que tiene una viscosidad inherente de 1,5 se extruye por fusión a temperatura de 280°C., a partir de una placa de hilar que contiene 30 orificios cada uno de 0,178 milímetros de diámetro. Los filamentos extruídos se hacen pasar a través de un tubo vertical de enfriamiento con agua alimentando continuamente el agua que se mantiene a temperatura de 14°C. Los filamentos se hacen pasar a través de una guía de convergencia, y el hilo formado de esta manera, se enrolla, mediante un rodillo a razón de 639,80 metros por minuto, y luego se hace pasar hacia un rodillo de estiraje a razón de 745,82 metros por minuto, para una relación de estiraje de 1,17 veces, después de lo cual el hilo se enrolla. El hilo estirado tiene un denier de 70. La viscosidad inherente del polímero que comprende el hilo es de 1,06.

328109



JUN 1966

1 Una tela de tafeta de tejido sencillo que tiene -
una construcción acabada de 120 cabos y 75 pasadas, se hi-
la a partir de este hilo. Una muestra de la tela, designa-
da "tela de prueba", se calienta a temperatura de 170°C.,
5 durante 16 horas; y una segunda muestra de la tela, desig-
nada "tela de control", se calienta en agua hirviendo du-
rante 1 hora. Los filamentos que se eliminan de la urdim-
bre y trama de la tela de prueba, se encuentra que tienen
un valor de WR_5 de 85 por ciento, mientras que los filamen-
10 tos que se quitan de manera semejante del urdibre y de la
trama, de la tela de control, se encuentra que tienen un -
valor de WR_5 de 75 por ciento. La Tela de Prueba, exhibe -
una recuperación superior del arrugamiento, tanto bajo con-
diciones húmedas como secas, en comparación con la Tela de
15 Control.

EJEMPLO XIII

Una polipivalolactona que tiene una viscosidad in-
herente de 1,6 se extruye a temperatura de 280°C.; a par-
tir de una placa de hilar que tiene 25 orificios, cada uno
20 comprendiendo tres ranuras de 0,076 milímetros por 0,305
milímetros intersecándose en una configuración de "Y". Los
filamentos se enfrían rápidamente, mediante una corriente
de aire de flujo cruzado a temperatura ambiente, que se su-
ministra a un régimen de 2,83 metros cúbicos por minuto, -
25 después de lo cual se juntan como un hilo y se enrollan me-
diante un rodillo de avance a razón de 731,2 metros por mi-
nuto. El hilo entonces se hace pasar continuamente bajo un
perno de estiraje que está sumergido en un baño de agua que
se mantiene a temperatura de 90°C., y fuera del baño a tra-
30 vés de un par de guías hasta un par de rodillos de estira-

328109

18



1 je que se mantienen a temperatura de 100°C., y se hacen -
funcionar a una velocidad periférica de 1645,2 metros por
minuto. La viscosidad inherente del polímero que comprende
el hilo es de 1,5.

5 Los hilos tienen una tenacidad de 2,7 gramos por -
denier, una elongación de 50 por ciento, un módulo inicial
de 40 gramos por denier, y un valor de WR_5 de 65 por cien-
to. El hilo se teje para formar una tela de tafeta que tie-
ne una construcción de 104 cabos y 76 pasadas por 2,54 cen-
10 tímicos. La tela se blanquea a temperatura de 35°C., y se
seca a temperatura ambiente. Una muestra de la tela se mar-
ca "muestra de control"; mientras que una segunda muestra
se fija térmicamente en un horno a temperatura de 175°C.,
durante una hora, permitiendo un encogimiento del 5 por -
15 ciento en la dirección de trama y se designa como la "mues-
tra de Prueba". Los filamentos que se quitan del urdimbre
y de la trama de la muestra de control, tienen un valor pro-
medio de WR_5 de 67 por ciento, mientras que los filamentos
que se quitan del urdimbre y de la trama de la muestra de
20 prueba tienen un valor promedio de WR_5 de 89%.

Se lleva a cabo una prueba de recuperación al arru-
gamiento tanto en la muestra de control como en la muestra
de prueba. En esta prueba, una muestra de la tela se enro-
lla alrededor de una forma cilíndrica que consiste de un -
25 resorte en espiral cubierto con una tela revestida con -
plástico de manera que la forma es compresible en la direc-
ción perpendicular a la base del cilindro. El cilindro en-
rollado se comprime hasta la mitad de su altura original y
se retiene de esta manera durante 4 minutos. Se quita la -
30 presión y la muestra de tela se cuelga verticalmente y se

- 49 -
328109



JUN 1966

1 fotografía a intervalos mientras que se recupera del arru-
gamiento que se imparte durante la prueba. La tela de prue-
ba tiene un grado marcadamente inferior de arrugamiento im-
partido que la tela de control; mientras que el régimen y
5 el grado de recuperación del arrugamiento de la tela de -
prueba es marcadamente superior a aquel de la tela de con-
trol. La tela de prueba también es marcadamente superior -
en esta prueba, con respecto a una tela de condición seme-
jante que se prepara a partir de hilo de tereftalato de po-
10 lietileno.

EJEMPLO XIV

Una polipivalolactona que tiene una viscosidad in-
herente de 1,91 se extruye a temperatura de 280°C., a par-
tir de una placa de hilar que tiene 3 orificios, cada uno
15 de 0,178 milímetros de diámetro. Los filamentos extruídos
se enfrían rápidamente haciéndolos pasar a través de aire
a temperatura ambiente, hasta una guía que está colocada a
152,40 centímetros debajo de la placa de hilar después de
lo cual se hacen pasar a un enrollamiento a razón de 548,4
20 metros por minuto. El hilo de 3 filamentos resultantes, --
tiene una viscosidad inherente de 1,65, y los filamentos -
individuales tienen un denier promedio de 5,5. Las propie-
dades estructurales físicas del hilo hilado son las si- -
guientes:

25	WR ₅	- 35%
	TR _{50/1/2}	- 23%
	Relación alfa	- 2,36
	Tamaño de cristalito alfa	- 77 ^o Å
	Ancho radial	- (demasiado tenue para medirse)
30	Angulo de orientación	- 31 ^o

328109

18 JUN



1	Tenacidad/elong./mod.	- 1,2 g.p.d./210%/ 21 g.p.d.
	TR ₅	- 65%

Una muestra del hilo hilado se convierte en un hilo elástico haciendo pasar 50 vueltas del hilo a baja tensión entre un rodillo que se mantiene a temperatura de 180°C y un rodillo separador. La velocidad del hilo es de 95,97 yardas por minuto y el tiempo de contacto en el rodillo calentado es de 27 segundos. Después del tratamiento térmico el hilo tiene las siguientes propiedades estructurales y físicas:

10	WR ₅	- 54%
	TR _{50/1/2}	- 93%
	Relación alfa	- 2,42
	Tamaño de cristalito alfa	- 228Å
15	Ancho radial	- 0,31 ^o
	Angulo de orientación	- 31 ^o
	Tenacidad/elong./mod.	- 1,3 g.p.d./180%/ 14 g.p.d.
	TR ₅	- 78%

Según se muestra mediante las propiedades anteriormente citadas, el hilo térmicamente tratado, es un hilo elástico aún cuando no es un hilo de alta recuperación de trabajo. El hilo exhibe una potencia extraordinariamente alta, según se muestra mediante los siguientes valores de módulo en el estado alargado (que se mide en el segundo ciclo) a la elongación indicada. La potencia de un hilo Spandex, de filamento continuo de 40 denier obtenible comercialmente (Hilo Spandex "Lycra" de Du Pont), también se mide y se muestran los resultados a continuación para fines de comparación.

30 Potencia (módulo) en gramos por denier



1968

328 109

1	Elongación	<u>50%</u>	<u>60%</u>	<u>75%</u>	<u>90%</u>
	Hilo de polipivalolactona	1,30	1,36	1,30	1,31
	Hilo Spandex	0,14	0,135	0,16	0,195

5 Los hilos de estirado hilados en núcleo, se preparan mediante el procedimiento de Humpreys en su Patente de los Estados Unidos Numero 3.038.295, usando como hilos de núcleo los hilos de polipivalolactona que se describen en lo que antecede. El procedimiento se lleva a cabo en una placa de hilar convencional. Las mechas que tienen un peso

10 de 0,454 kilogramos por madeja de 767,66 metros y consisten en 70 por ciento de una fibra corta, bi-componente - acrílica (Fibra de tipo 23 acrílica "Orlon" de Du Pont), y 30 por ciento de fibra corta acrílica), (fibra del tipo 42 acrílica "Orlon" de Du Pont") se hila para formar un

15 hilo de 251 denier (recuento de algodón 20/1), que se retuerce a 18,2 vueltas por 2,54 centímetros, en la dirección "S" con la introducción de un hilo de núcleo al cual se aplica un estiraje de 1,8. La velocidad de enrollamiento final es de 9.688 metros por minuto. Al aplicar el procedimiento al hilo de polipivalolactona hilado como el

20 hilo de núcleos, se observa que el hilo hilado se estira durante la etapa de estiraje y el producto es un hilo de hilado de núcleo no elástico. El hilo de polipivalolactona térmicamente tratado rinde un hilo elástico hilado en núcleo que tiene un contenido de núcleo de 5,5 por ciento y un módulo de 0,39 gramos por denier, a elongación del 90 por ciento. El hilo elástico hilado por núcleo, preparado de esta manera, es útil para la preparación de telas capaces de estirarse.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solici

328109



1 ta, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5 1. Un procedimiento para la producción de una fibra que consiste esencialmente en polipivalolactona que tiene un ángulo de orientación menor que el valor numérico que se proporciona mediante la expresión $10(2\eta_{inh} + 1)$ en donde η_{inh} , la viscosidad inherente del polímero, es por lo menos de 0,75, una relación alfa de cuando menos 1,70, un tamaño de cristalito alfa transversal al eje de la fibra, de por lo menos 85 Angstroms, y un ancho radial de no más de 0,50, pero con la salvedad de que (a) cuando el ángulo de orientación es mayor de $10(\eta_{inh} + 1)$, el tamaño del cristalito alfa es por lo menos de 140 Angstroms, y la relación alfa es por lo menos de 2,15; (b) cuando el ancho radial es mayor de 0,4 el tamaño del cristalito alfa transversal al eje de la fibra es por lo menos de 140 Angstroms, y la relación alfa, es por lo menos de 2,15; (c) cuando el tamaño del cristalito alfa es menor de 140 Angstroms, el ancho radial es de no más de 0,40 y el ángulo de orientación es no mayor del valor numérico que se proporciona mediante la expresión $10(\eta_{inh} + 1)$, y (d) cuando la relación alfa es menor de 2,15, el ángulo de orientación es menor que el valor numérico proporcionado mediante la expresión $10(\eta_{inh} + 1)$, y el ancho radial es no mayor de 0,40, caracterizado porque una fibra que consiste esencialmente en polipivalolactona que tiene una viscosidad inherente, η_{inh} de cuando menos aproximadamente 0,75 y un ángulo de orientación menor que el valor de la expresión $\eta_{inh} + 17$, se calienta hasta una temperatura de cuando menos 150°C.

30 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, -

328109



1

que está caracterizado en que dicha fibra se incorpora en una estructura fibrosa, antes del calentamiento.

5

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA FIBRA QUE CONSISTE ESENCIALMENTE EN POLIPIVALOLACTONA".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cincuenta y tres páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 18 de junio de 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15

20

25

30

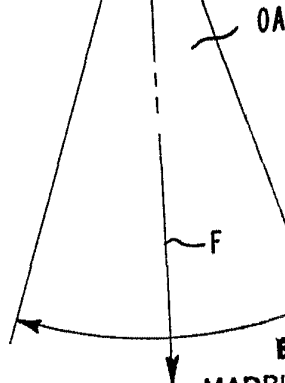
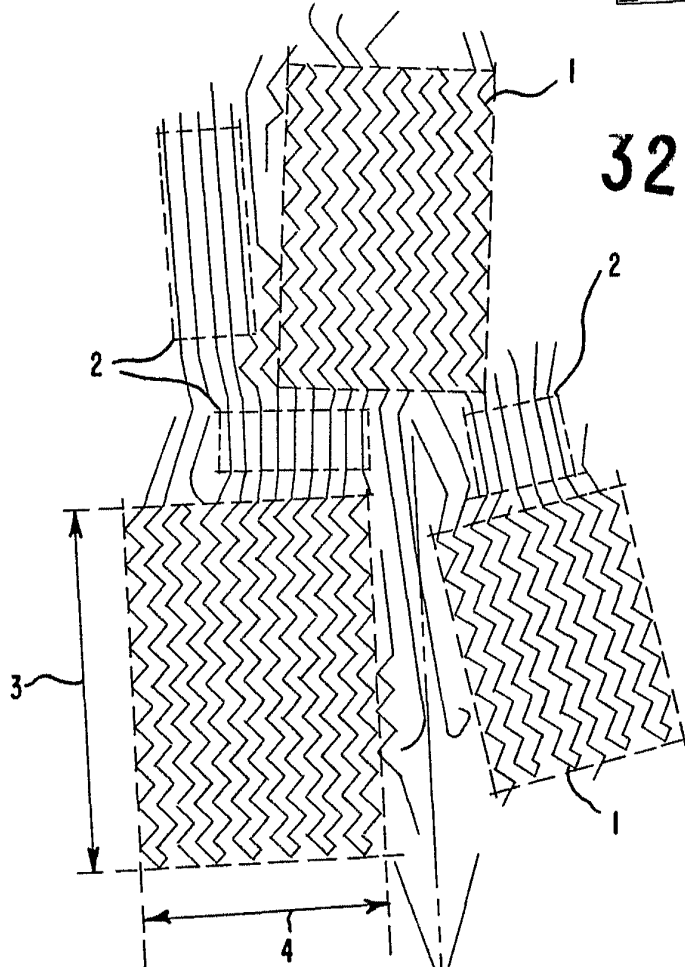
328109

FIG. 1

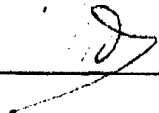


JUN. 1966

328109



ESCALA VARIABLE
MADRID, 18 DE Junio DE 1966
BERNARDO UNGRIA
P. P.

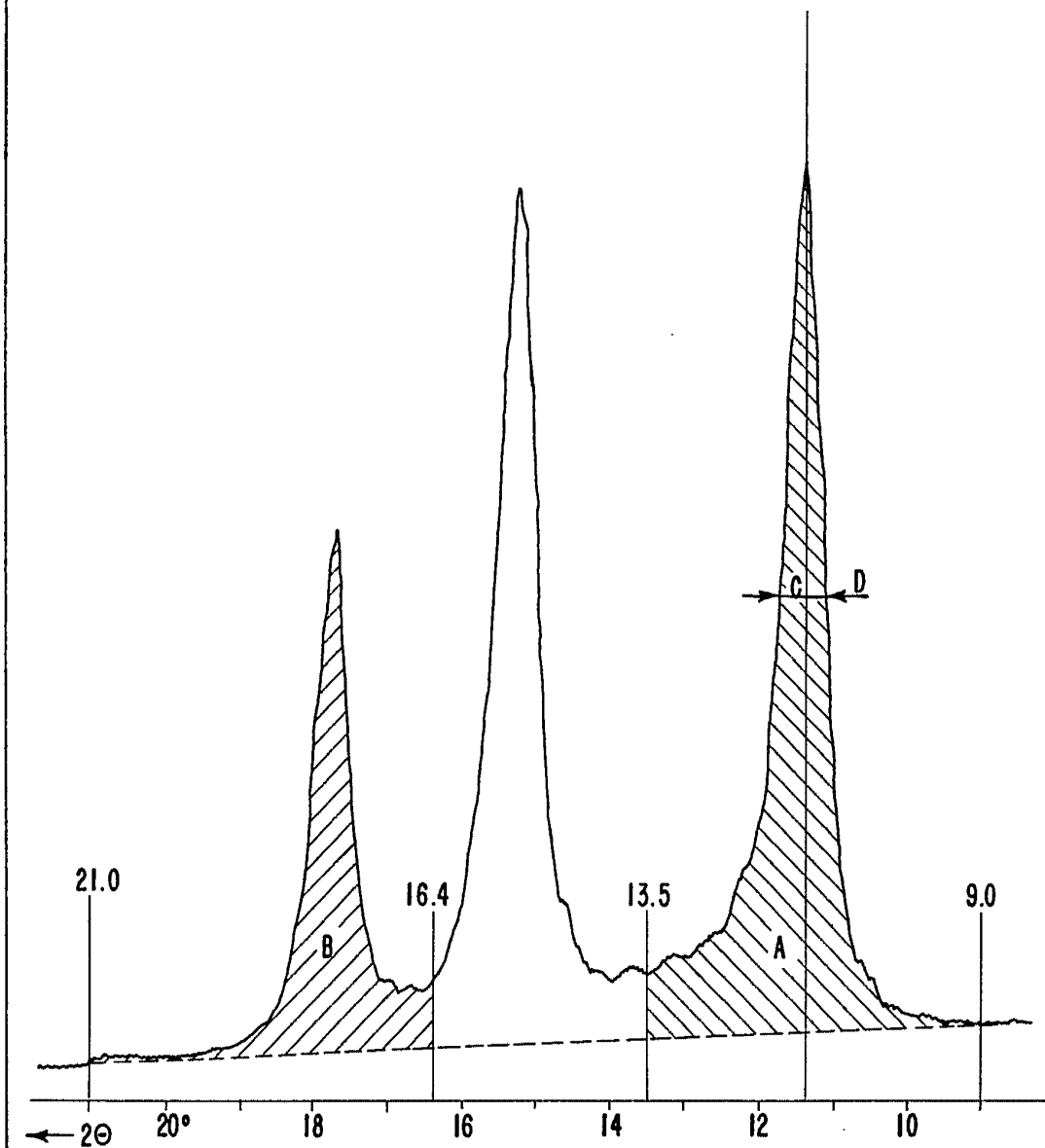


328109



FIG. 2

328109



ESCALA VARIABLE

MADRID, 18 DE Junio DE 1966

BERNARDO UNGRÍA

P. P.

