

363813

49



PATENTE DE INVENCION

SC 3277.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>D</u>	<u>01</u>
SUBCLASE <u>H</u>	<u>    </u>

"PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA FABRICACION DE  
UN HILO SINTETICO TERMOPLASTICO TEXTURADO".-

-----

*Solicitante:* SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en 21,  
rue Jean-Goujon, Paris-8e, Francia.

-----

La presente invención se refiere a un nuevo artículo textil que comprende hilos texturados con gran volumen aparente y con rizado tridimensional no helicoidal. Se refiere igualmente a un procedimiento para la obtención de tales productos y describe también un dispositivo de fabri-

5.

cación de hilos según la invención.



Existen ya una gran variedad de hilos llamados texturados que se pueden clasificar esquemáticamente en hilos con rizado helicoidal e hilos con rizado no helicoidal. Los primeros se obtienen por torsión, fijado, destorsión, generalmente por medio de un procedimiento de falsa torsión en continuo. Estos hilos son notables por una gran elasticidad que debe reducirse para ciertas aplicaciones merced a un tratamiento suplementario de fijado.

5.

10.

Los segundos presentan rizados de diversas configuraciones y son generalmente mucho menos elásticos, lo que no es generalmente molesto. Estos hilos se obtienen por distintos procedimientos tales como los que utilizan dispositivos mecánicos, neumáticos o mecánico-neumáticos. Estos procedimientos presentan el inconveniente de una velocidad de producción relativamente limitada como consecuencia de la utilización de órganos en movimiento.

15.

20.

Igualmente se han utilizado procedimientos químicos para texturar hilos. Parece lógico, en efecto, esperar a priori, obtener fácilmente condiciones más reproducibles por vía química.

25.

Pero hasta el presente este modo de texturación ha permanecido poco desarrollado porque los procedimientos encontrados no han dado resultados industriales comparables a los obtenidos por vía mecánica, tales como por ejemplo por falsa torsión.

30.

Se ha observado desde hace mucho tiempo que los hilos de polienida mojados con agua o con un no disolvente hidroxilado tal como un alcohol alifático inferior, un glicol, un hidroxíéster, son más fáciles de estirar en frío.

19 FEB



También se ha propuesto fabricar un hilo rizado por mojado con agua de un hilo de poliamida, no estirado o parcialmente estirado, por estirado de este hilo en frío, después secado en estado destendido. El hilo se somete a un tratamiento térmico antes o después del estirado en frío, pero antes de la puesta en estado relajado y el secado.

Más tarde, se ha puesto en evidencia que el estirado de hilos sintéticos en tales baños conducía a la formación de fisuras o cuarteados superficiales. A partir de estas observaciones, se ha propuesto un procedimiento de fabricación de hilos nodulares que consiste en someter los mencionados filamentos a una tensión durante la cual están en contacto con un agente de formación de cuarteados, estirar el hilo cuarteado a por lo menos 1,01 veces su longitud antes del estirado y en general hasta 2,5 veces su longitud inicial, sustraer el filamento de la influencia del agente de formación de cuarteados y estirar el filamento para producir un filamento nodular que tenga una estructura orientada.

Igualmente se ha propuesto fabricar hilos texturados a partir de un hilo cuya estructura se ha hecho asimétrica durante el hilado por acción de un agente refrigerante sometién-dole a una tensión durante la cual está en contacto con un baño de cuarteado mojándolo con ayuda de un medio líquido exento de agente de cuarteado, y estirándolo en estado mojado. También se han fabricado hilos con estructura fisurada, por maduración en un baño de fisuración con un ligero estirado, después sustracción de los hilos a los agentes de fisuración y fuerte estirado. Pero igualmente este procedimiento no conduce a hilos texturados sino a hilos con superficie nervuda, necesita un tiempo de operación de varios días.



19 FEB

5. Todos estos métodos conducen bien a un producto, tal como un hilo nodular que no puede pretenderse sustituya a un hilo texturado, bien a un hilo texturado pero haciendo referencia a un estadio cualquiera de su fabricación, con otro proceso clásico de obtención de un hilo texturado, tal como la refrigeración asimétrica del hilo en el hilado, que es una operación delicada de realizar.

10. Se puede preparar un nuevo artículo textil que comprende hilos texturados con gran volumen aparente y rizado tridimensional no helicoidal, obteniéndose estos hilos por estirado en baño de cuarteado y tratamiento térmico en estado relajado. Este procedimiento da buenos resultados, pero carece de flexibilidad para determinadas aplicaciones.

15. Se ha encontrado ahora, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, un nuevo artículo textil que comprende hilos con multifilamentos continuos de materia sintética termoplástica cuyos filamentos comprenden cada uno alternativamente zonas cuyo diámetro crece y decrece progresivamente entre al menos dos valores medios diferentes, cuyas zonas de diámetro más pequeño corresponden a las zonas que presentan un índice de cristalinidad más elevado y una orientación molecular superior, teniendo cada filamento un rizado tridimensional no helicoidal y un gran volumen aparente, estando caracterizado este artículo porque en cada filamento  
20. todas las zonas presentan al menos una cierta cristalinidad.

25. El artículo textil según la invención puede ser de cualquier materia sintética termoplástica, y principalmente de poliéster.

30. En el caso del politereftalato de etileno, el índice de cristalinidad de las zonas delgadas está comprendido prefe-



19 F

- rentemente entre 15 y 60 %, ventajosamente entre 20 y 40 %, y el índice de cristalinidad de las zonas espesas es preferentemente inferior al 25 % y ventajosamente comprendido entre 5 y 25 %. La orientación molecular de las partes delgadas es superior a la de las partes espesas y el ángulo de orientación  $\phi$  de estas partes delgadas es ventajosamente inferior a 45°. Igualmente, el diámetro de las zonas espesas es de 1,01 veces al menos el diámetro de las zonas delgadas, ventajosamente de 1,05 a 1,20 veces.
- 5.
10. La medida del índice de cristalinidad global se ha determinado por el método W.O. Statton [Journal of Applied Polymer Science, Vol. 7, páginas 803-815-(1.963)]7, las medidas del ángulo de orientación por el método de W.A. Sisson [Journal of Textile Research, vol. 7, página 425-(1.937)]7.
15. Los valores de los índices de cristalinidad y de los ángulos de orientación para las diferentes zonas se han determinado, teniendo en cuenta los índices de cristalinidad y de orientación global del hilo, las proporciones en volumen de las diferentes zonas, la observación de los clichés de Rayos X, las comparaciones de fluorescencia después de tinción de las diferentes zonas de un mismo hilo o de varios hilos y la morfología de estas zonas.
20. Igual que los hilos texturados sintéticos, principalmente a base de poliéster, obtenidos por estirado en contacto de un agente de cuarteado y tratamiento térmico en estado relajado en una sola fase, los hilos según la invención presentan una voluminosidad mejorada, una afinidad tintorial que permite teñirlos sin vehiculadores y un encogido en agua hirviente relativamente pequeño; además presentan conjuntamente
25. a buenas características mecánicas principalmente en lo que
- 30.



19 Feb

se refiere a la resistencia a la rotura, y una buena estabilidad dimensional que se conserva incluso bajo el efecto de agentes mecánicos y/o térmicos. Lo que viene a decir que los hilos texturados según la invención presentan cualidades difíciles de obtener simultáneamente, tales como una buena estabilidad dimensional, una carga a la rotura suficiente y una gran flexibilidad.

5.

La presente invención se refiere igualmente a un nuevo procedimiento de texturación de un hilo con multifilamentos continuos de materia sintética termoplástica principalmente de poliéster, por estirado parcial de un hilo en contacto con un agente de cuarteado después de tratamiento térmico en estado relajado, caracterizado porque se somete el hilo estirado en contacto con el agente de cuarteado a una relajación en al menos dos fases, acompañándose al menos la última de estas fases de un tratamiento térmico. Preferentemente, cada fase de relajación está acompañada de un tratamiento térmico. Ventajosamente, el último tratamiento térmico tiene lugar con choque térmico.

10.

15.

20.

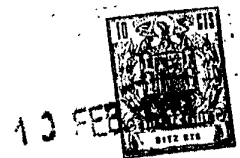
Por "choque térmico", se designa un tratamiento térmico que se efectúa bajo un fuerte gradiente de temperatura.

Los agentes de cuarteado utilizados pueden ser de cualquier tipo conocido tales como alcoholes, glicoles, dimetil formamida, queroseno, percloroetileno, los líquidos polioxietilénicos del tipo "Carbowax", la piridina, etc.. Tales compuestos están frecuentemente descritos en la literatura. Preferentemente se hace mención a los agentes relativamente de buen precio, tales como los alcoholes inferiores.

25.

30.

Esta relajación múltiple puede tener lugar en continuo o en el transcurso de operaciones separadas. De forma prác-



5. tica, el hilo sufre en continuo con el estirado en contacto con un agente de cuarteado, un primer tratamiento térmico en estado al menos parcialmente relajado, después un segundo tratamiento con un choque térmico realizado sobre el artículo obtenido a partir de este hilo, estando mantenido el mencionado artículo en el transcurso de este tratamiento en estado de relajación máxima. Este segundo tratamiento puede acompañarse de un tratamiento de tinturá y seguido de un tercer tratamiento térmico de secado en estado tenso. Si se trata de un tejido, este último tratamiento tiene lugar en resma y no modifica las propiedades del hilo estabilizado por las operaciones anteriores, principalmente por el choque térmico del segundo tratamiento.
10. La presente invención comprende igualmente un dispositivo para la realización del procedimiento anteriormente citado, que comprende medios de alimentación del hilo, medios de estirado en baño de cuarteado, medios relajadores, eventualmente combinados con medios de calentamiento, y medios de enrollado. Este dispositivo puede igualmente comprender medios que sirven para la realización de tratamientos anexos pero efectuados simultáneamente con la invención, tales como por ejemplo dispositivos para la tintura que comprenden una pared porosa, tales como el descrito en la patente francesa 1.502.746 de la Solicitante.
15. La presente invención será mejor comprendida con ayuda de los ejemplos siguientes dados a título indicativo y de ningún modo limitativo.
20. La figura 1 es una vista esquemática del dispositivo utilizado.
25. 30.



La figura 2 es una vista esquemática de un dispositivo con tintura del hilo sobre una pared porosa.

La figura 3 es una representación esquemática de un filamento de un hilo preparado según el presente procedimiento tratado sin choque térmico.

5.

La figura 4 es una representación esquemática del mismo filamento obtenido igualmente según el presente procedimiento pero tratado con choque térmico.

10.

Una bobina (2) montada sobre un bastidor (1) entrega un hilo sintético no estirado (3) atraído por roldanas de entrega (4) y (5) pasando por un guía-hilos (6). (ver figura 1).

15.

El hilo (3) se pone en contacto con un agente de cuarteado en una artesa (7) y es estirado entre el sistema de roldanas de entrega (4) y (5) y un primer juego de roldanas estiradoras (8) y (9), después es relajado entre este juego de roldanas y un juego de roldanas relajadoras (10) y (11) pasando por una placa calentadora (12). El hilo penetra a continuación en un cajón calentador (13) donde sufre un segundo tratamiento térmico en estado completamente relajado, merced a una velocidad de las roldanas relajadoras (14) y (15) inferior a la velocidad de las roldanas (10) y (11). El hilo se enrolla a continuación sobre un huso (16) merced a un sistema con anillo y cursor.

20.

25.

Según una variante, se suprime el cajón de calentamiento (13) y el hilo sufre su segundo tratamiento térmico en estado relajado, bien en el transcurso de un tratamiento de tintura, bien de cualquier otra operación de terminación. Este segundo tratamiento térmico puede efectuarse bien sobre el hilo, bien sobre una tela realizada con este hilo.

30.



19

- Según otra variante, se inserta entre la placa calentadora (12) y el juego de roldanas (10) y (11) un dispositivo de tintura tal como el descrito en la patente francesa 1.502.746 de la Solicitante, que comprende (ver figura 2) una pared porosa (20) que presenta una superficie lisa sensiblemente plana para hacer pasar el líquido de tratamiento a través de la pared porosa, esta pared porosa está dispuesta en un tubo (21) según su sección recta y casi en la extremidad del tubo (21). El hilo (3) pasa verticalmente a gran velocidad delante de la superficie útil de la pared porosa delimitada por una ranura (22). El trayecto del hilo cerca de la pared porosa está regulado por medio de dos elementos de guiado (23) y (24). La pared porosa está alimentada en líquido por intermedio de un conducto (25).
5. En los ejemplos siguientes, el politereftalato de etileno utilizado presenta una viscosidad intrínseca en ortoclorofenol de un valor corriente para hilos textiles, del orden de 0,65.

EJEMPLOS 1 a 5

20. Con el dispositivo según la primera variante, se estira a un grado de 3 en un baño acuoso al 25 % de etanol, a temperatura ambiente, un hilo de politereftalato de etileno, 7 deniers por filamento/22 filamentos, después se le relaja a grados y a temperatura de placa (12) diferentes.
25. El hilo es a continuación tratado térmicamente en estado completamente relajado en las condiciones siguientes.
- Se sumerge el hilo en agua a 40°C, se eleva progresivamente la temperatura de este agua hasta 100°C y se mantiene el hilo a esta temperatura durante cinco minutos. El
30. hilo se seca a continuación sin tensión al aire libre, des-



pués se estufa durante cinco minutos a 180°C.

Se ha definido el grado de relajación por la sobre-alimentación del hilo entre el juego de rodillos (8)-(9) y el juego de rodillos (10)-(11).

5. Los resultados obtenidos están consignados en la tabla siguiente:

EJEMPLO	1	2	3	4	5
Grado de relajación	12,6	26,8	8,2	1,3	4,8
Temperatura de la placa (12) en °C	190	190	130	95	95
Encogido en agua hirviente en %	11,7	6,7	12	17	13
Encogido a 130°C vapor en %	7,4	3,6	10,5	15,9	11,9
Efecto espuma en %	1,82	3,7	1,3	1,5	1,4
Voluminosidad en cm <sup>3</sup> /g	1,7	2,2	1,5	1,6	1,6
Fluencia en %	1	1,4	0,8	0,7	0,6

La voluminosidad es la obtenida por la prueba de Koningh.

10. El efecto espuma se obtiene midiendo el hilo bajo una carga de 0,05 g/den. lo que da una longitud  $l_1$ , después dejando el hilo 24 h bajo una carga de 0,001 g/den. y midiendo la nueva longitud  $l_2$ . El efecto espuma se determina entonces

$$\text{por la relación, } \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100$$

15. El encogido en agua hirviente se determina de la forma siguiente:

- se mide una longitud del hilo  $L_1$  bajo una carga de 0,05 g/den.



18 FEB 1960

- se sumerge este hilo en agua hirviente durante dos minutos,
  - se seca en la estufa a 100°C durante 30 minutos,
  - se suspende el hilo y se le deja en reposo durante 15 minutos, después se le vuelve a aplicar la carga de 0,05 g/den. lo que da una longitud  $L_2$ .
- 5.

El encogido con agua caliente se expresa por la fórmula

$$\frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100$$

- 10.
- El encogido residual sobre hilo a 130°C vapor se obtiene de la misma forma que el encogido en agua hirviente, pero el hilo en lugar de estar sumergido en el agua hirviente durante dos minutos está colocado en un autoclave, la subida de temperatura se hace en 15 minutos y el hilo permanece a 130°C en el vapor saturado durante 15 minutos.

- 15.
- El flujo se determina por la deformación permanente tomada por un hilo tras aplicación de una carga del orden de 40 % de la carga de rotura.

EJEMPLO 6

- 20.
- Se estira a un grado de 3 un hilo de politereftalato de etileno 7 deniers por filamento/22 filamentos en un baño acuoso al 25 % de etanol, a temperatura ambiente. Se relaja este hilo a un grado de relajación de 2,9 % sin tratamiento térmico, es decir sin placa calentadora (12).

El hilo sufre a continuación un segundo tratamiento térmico idéntico al de los ejemplos precedentes.

- 25.
- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| encogido en agua caliente | 14,7 %                    |
| encogido a 130°C vapor    | 17,40 %                   |
| efecto espuma             | 1,01 %                    |
| voluminosidad             | 1,4 en cm <sup>3</sup> /g |



19 FEB. 1969

fluencia

0,7 en %

EJEMPLO 7

Este ejemplo tiene por objeto poner en evidencia la ventaja de un choque térmico durante el segundo tratamiento térmico.

5.

Se estira a un grado de 3,3 un hilo de politereftalato de etileno de 7 deniers por filamento/22 filamentos, en un baño acuoso al 25 % de etanol, a temperatura ambiente. Se hace sufrir a este hilo un primer tratamiento sobre una placa (12) a una temperatura de 195°C, con una relajación de 22,5 %.

10.

Se revela a continuación este hilo por medio de un segundo tratamiento térmico con vapor en estado completamente relajado, en primer lugar sin choque térmico, es decir colocando el hilo por encima de un recipiente que contiene agua y llevando el agua a ebullición ocasionando un desprendimiento de vapor relativamente progresivo, después con choque térmico, es decir introduciendo bruscamente el hilo en un recinto lleno de vapor, a la misma temperatura que anteriormente.

15.

20.

Las figuras 3,4 dan una representación esquemática de un filamento elemental de este hilo respectivamente tras el tratamiento sin choque térmico, y finalmente después del tratamiento con choque térmico.

25.

En el primer caso, el filamento presenta un diámetro medio de 20 micras y las variaciones de diámetro son muy pequeñas.

30.

En el último caso, el diámetro medio ha aumentado ligeramente y ha pasado a 21 micras y el diámetro medio de las partes espesas es de 23 micras.



Se observa que el choque térmico desorienta ligeramente las zonas mas espesas del filamento, creando un encogido y un apretado superiores que van acompañados de un rizado más importante.

5. El hilo tratado sin choque térmico presenta en efecto 56 semi-ondulaciones sobre una longitud de 10 cm mientras que el hilo tratado con choque térmico presenta 90 semi-ondulaciones para una misma longitud de 10 cm.

10. Este hilo presenta por otra parte un título por filamento de 3,3 deniers en lugar de 3,04 deniers y su alargamiento a la rotura es del 93 % en lugar del 81 %. La tenacidad del hilo es en los dos casos de aproximadamente 3,5 g/den. El encogido en agua hirviendo es del 12 %, el efecto espura de 1,05 %, la voluminosidad de 1,6 cm<sup>3</sup>/g y la fluencia del 1,0 %.

15. El diámetro medio de un filamento tratado con choque térmico es ligeramente más elevado (22 micras) que el del tratado sin choque térmico (20 micras). Además, las diferencias de diámetro entre partes delgadas y partes espesas son más acentuadas.

20. En los dos casos, la estructura molecular es sensiblemente la misma, es decir que las partes delgadas presentan una cristalinidad media del 20 al 25 % y una buena orientación molecular (ángulo  $\hat{p} = 25$  a  $30^\circ$ ). Las partes espesas están desorientadas y su índice de cristalinidad es de aproximadamente 10 %, el índice de cristalinidad medio del hilo es de aproximadamente 20 %.

30. El hilo según la invención da telas de aspecto y de tacto agradables, y además presenta una afinidad tintorial particularmente interesante que se puede poner en evidencia de la manera siguiente.



Se tiñe el hilo según la invención y un hilo de poli-  
tereftalato de etileno standard con una mezcla de color-  
rantes constituida por:

- 0,3 % en peso de "Disperse Orange 11" -(C.I. 60.700)
- 5. - 0,4 % de "Disperse violet 1" -(C.I. 61100)
- 4 % de "Disperse blue 9".-(C.I. 61.115)

Los nombres de los colorantes son los del Colour Index  
of Dyers and Colourists. Se tiñen dos piezas tricotadas con  
una mezcla de estos dos hilos, en un baño, con inmersión  
10. en dicho baño a 40°C, se eleva progresivamente la tempera-  
tura a 1°C por minuto, hasta 98°C, después se mantiene a  
esta temperatura durante 90 mn.

Se observa entonces que el hilo standard no se ha te-  
ñido mientras que el hilo según la invención toma un matiz  
15. azul marino.

Además, el hilo teñido presenta buena solidez al lavado,  
al sudor y a la luz, así como atestiguando los resultados  
siguiendo medidas según las medidas del Código F.C.E. (2ª  
edición 1.958 y suplementos). Este Código E.C.E. está edi-  
20. tado por "l'Association pour l'etude et la publication des  
méthodes de détermination des solidités," 12 rue d'Anjou,  
París 8ª.

- solidez al lavado a 60°C 5/8
- solidez al sudor 5/8
- 25. - solidez a la luz artificial 5/8.

Se repite la misma experiencia, pero esta vez añadien-  
do a la composición tintorial, 7 g/litro de un vehiculador,  
constituído por ortofenil fenato de sodio.

En este caso, el hilo standard sigue sin tomar el tin-  
30. te, mientras que el hilo según la invención presenta un

19 FEB



matiz azul marino ligeramente más intenso que en la experiencia precedente.

5. Así como lo ilustran los ejemplos, gracias a la presente invención, es posible obtener directamente en continuo a partir del hilado-extrusión un hilo sintético texturado voluminoso, dimensionalmente estable, fácil de teñir, particularmente apreciado en bonetería y en tejido y pueden convenir para todas las demás aplicaciones textiles bien en forma de hilo continuo, bien en forma de fibras cortadas.

10. NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 19 de febrero de 1963, nº PV. 140.387; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:

20. Procedimiento y dispositivo para la fabricación de un hilo sintético termoplástico texturado; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la fabricación de un hilo sintético termoplástico texturado, de buena afinidad tintorial y con estabilidad dimensional mejorada, por estirado parcial de un hilo sintético en contacto con un agente de cuarteado, después tratamiento térmico de este hilo en estado relajado, caracterizado porque se somete el hilo estirado en contacto con el agente de cuarteado a una relajación en al menos

30.

19 FEB.



dos fases, acompañándose al menos la última de estas fases de un tratamiento térmico.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cada fase de relajación está acompañada de un tratamiento térmico.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos el último tratamiento térmico en estado de relajado se efectúa con aplicación de un gradiente de temperatura muy elevado.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer tratamiento térmico se efectúa sobre un hilo al menos parcialmente relajado.
15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el último tratamiento térmico se efectúa sobre un hilo al menos completamente relajado.
20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el último tratamiento térmico se efectúa sobre una tela, principalmente tejida o tricotada, realizada a partir de este hilo.
25. 7.- Dispositivo para efectuar el procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende medios de alimentación del hilo, medios de estirado en baño de cuarteado, medios relajadores, medios calentadores y medios de enrollado y además medios de tintura en continuo.
30. 8.- Dispositivo según la reivindicación 7, caracterizado porque los medios de tintura en continuo están constituidos por una pared porosa que presenta una superficie lisa sensiblemente plana y medios para hacer pasar el líquido de tratamiento a través de la pared porosa.
30. 9.- Procedimiento y dispositivo para la fabricación de

13 FEB



un hilo sintético termoplástico texturado; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina.

5. por una sola cara.

Madrid,

SOCIETE RHODIACETA

19 FEB. 1967

GOMEZ ACEBO Y MODI

Dr. D. Firmado: F. Hernández Ruiz

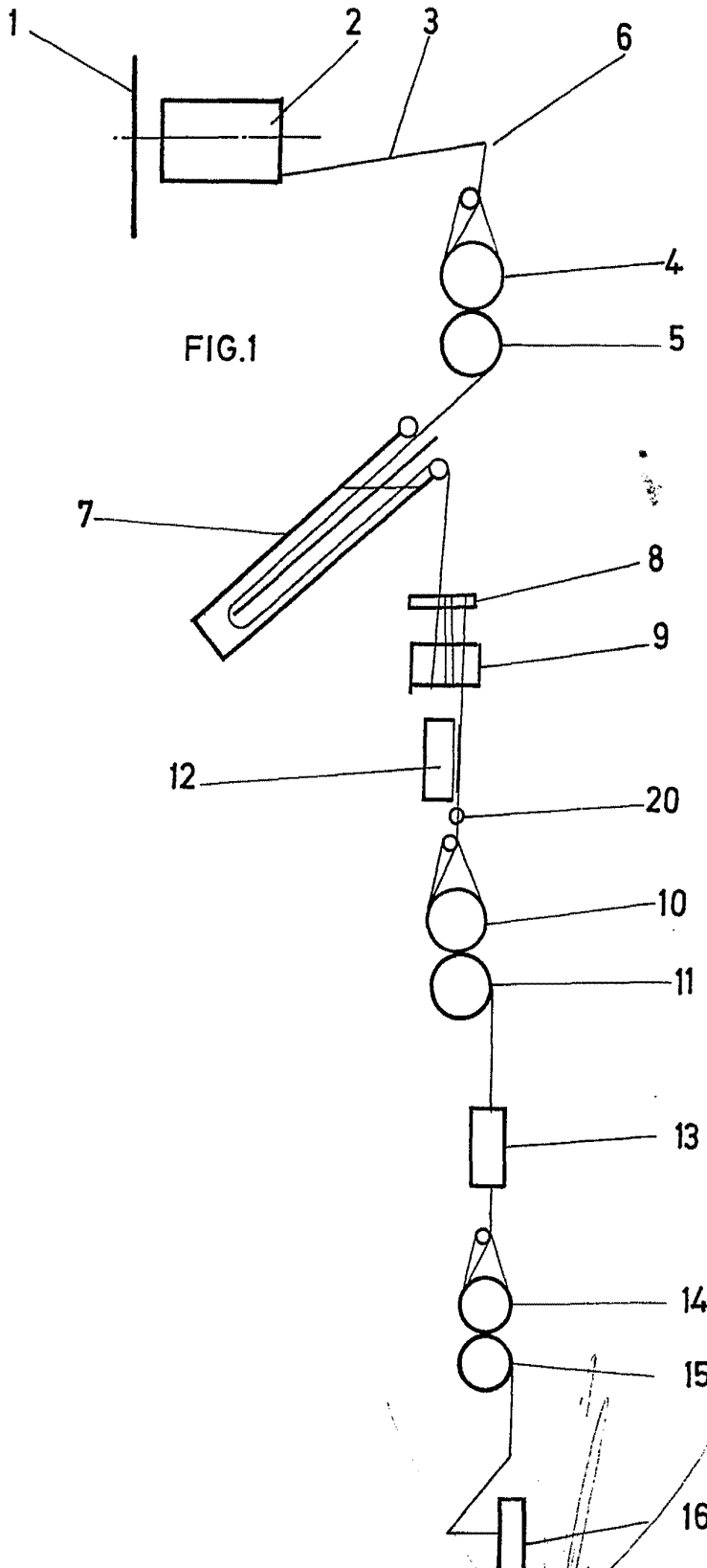
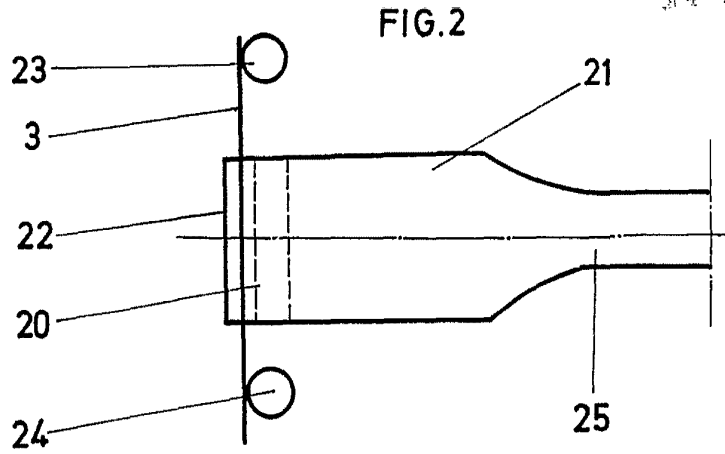


FIG.1

ESCALA VARIABLE

Modelo FEB. 1929  
Nº 1000

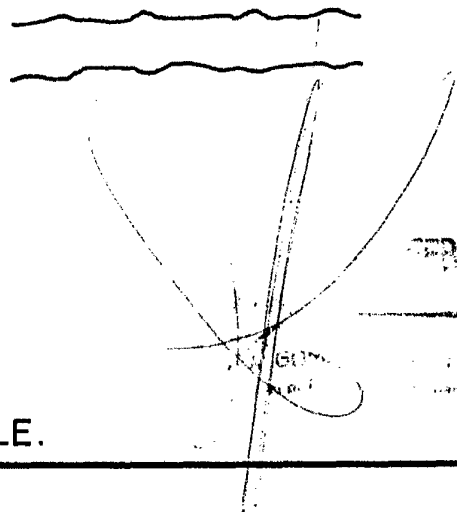


ESCALA

FIG.3



FIG.4



ESCALA VARIABLE.