

408087

408087
PATENTE DE INVENCION

Le A 14 056-Sp.



Int. Cl.: <i>DD1D</i>

Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN CIERRES DE CREMALLERAS DE DIMENSIONES
ESTABLES DE MONOHILOS DE POLIESTER.-

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La invención se refiere a cierres de cremallera,
de dimensiones estables, de monohilos de poliéster.

Los poliésteres se pueden hilar, como es sabido,
mediante grupos hiladores a través de toberas finas para

5. formar hilos o alambres. Aquí se hilan, por ejemplo, los hi-



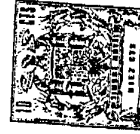
408087.

los en un baño de agua caliente y para mejorar las propiedades mecánicas y textiles se estiran a continuación a un múltiplo de su longitud original. Para lograr las mejores propiedades posibles se estira en una proporción determinada (aproximadamente 1:3 a 1:6) y en un margen de temperaturas más o menos estrechamente limitado (entre 80 y 220°C). Los hilos se estiran en la mayoría de los casos en placas calentadas, o galletas calientes, mientras que los alambres se estiran preferentemente en agua caliente debido a la mejor transmisión térmica. Los monhilos fabricados de esta manera tienen, según la proporción de estirado, unas resistencias medias de 20 a 40 Rkm con una dilatación de un 15 a un 30 %. Para evitar el elevado encogimiento por hervor (medido después de 10 minutos en agua hirviendo) de aproximadamente un 10 % de estos alambres se fija a continuación bien en agua caliente, en galletas calentadas o en aire caliente.

Esto se puede realizar tanto bajo tensión como también sin tensión.

Los monhilos obtenidos se pueden emplear para diferentes finalidades, tales como fabricación de cuerdas y maromas, filtros y tamices o también cierres de cremallera.

En el sector de los cierres de cremallera se ha demostrado, sin embargo, que los monhilos con las propiedades medias arriba mencionadas solo se pueden emplear en forma limitada ya que, a los efectos finales, la resistencia y la dilata-



408087

ción no tienen una importancia tan decisiva, siendo más importantes otros criterios.

Se ha descubierto ahora que para la elaboración libre de problemas de alambres de poliéster a cierres de cremallera son importantes las siguientes características:

5.

1.- El peso molecular, que es una medida para la viscosidad básica o la viscosidad intrínseca J (Determinación de la viscosidad intrínseca véase W.N. Dawydorf: "Bestimmung des Molekulargewichtes con Poyamiden" ("Determinación del peso molecular de poliamidas") VEB Verlag Technik Berlin, 1959, pág. 44).

10.

Los monohilos con una viscosidad intrínseca $J = 0,80 - 1,07$, preferentemente $0,82 - 0,92$ son los que mejor se pueden elaborar a cremalleras.

15.

2.- La orientación de los cristalitas en dirección del eje del alambre, determinado por comprobaciones del ángulo por rayos X e indicado en grados, debe encontrarse entre 17 y 26° .

20.

Entre la viscosidad intrínseca y el ángulo de orientación existe una relación numérica. Solamente se pueden elaborar a cierres de cremallera, sin problema alguno, aquellos monohilos de poliéster para los que vale:

$$\text{Angulo de orientación} = 8 (4 \times J - 1),$$

considerándose la ecuación como cumplida cuando el ángulo medido no sobrepase en exceso o en defecto en más

25.



408087

de 2° el valor dado por la ecuación.

3.- La anchura media del cristalito, en dirección transversal al alambre, asciende a 80 a 200 Å .

4.- La oscilación media del tamaño de los cristalitos en dirección del alambre, indicado convenientemente por el ancho de valor medio del reflejo del ángulo pequeño de rayos X, debe alcanzar como máximo $0,40^{\circ}$.

5.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a cierres de cremallera, de dimensiones estables, de alambres macromoleculares de poliéster o copoliéster, que se caracteriza porque la viscosidad intrínseca J del monohilo asciende a 0,80 a 1,07, el ángulo de orientación de los cristalitos, dentro de los monohilos, se encuentra entre 17° y 26° , entre la viscosidad intrínseca J y el ángulo de orientación de los cristalitos vale la relación numérica.

10.

15.

$$\text{ángulo de orientación} = 8 (4 \times J - 1)$$

considerándose cumplida la ecuación cuando el ángulo medido no sobrepase, en exceso o en defecto, el valor previamente dado por la ecuación en más de 2° , el ancho medio de cristalito en dirección transversal al alambre asciende a 80 a 200 Å y la oscilación media del tamaño de los cristalitos en dirección del alambre, indicado numericamente por el ancho de valor medio del reflejo del ángulo pequeño de rayos X alcanza como máximo $0,40^{\circ}$.

20.

25.

La orientación de los cristalitos se determina por las



408087

5. mediciones del ángulo ancho de rayos X. Para esta finalidad se mide en un goniómetro de tubo contador la distribución azimutal de intensidad del reflejo (010) ($2\theta = 17,5^\circ$). Después de separar el fondo de dispersión de la curva de campana por una recta se determina la anchura de la curva de distribución con intensidad media máxima y se calcula en grados de ángulo (véase L. Alexander "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1969, pág. 198-279).

10. La anchura media de los cristalitas en dirección transversal al alambre se calcula asimismo de una curva goniométrica del ángulo ancho (véase H. Klug, L. Alexander "X-Ray Diffraction Procedures" Verlag J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1954, pág. 491 - 538). La anchura de los cristalitas se determina según la ecuación,

15. anchura de cristalito =
$$\frac{W}{0,01745 (D^2 - I^2)^{1/2} \cdot \cos 8,75^\circ}$$

20. donde W significa la longitud de onda (\AA) empleada en la radiación de rayos X, D (grados) el ancho con media altura de reflejo e I (grados) el ancho de reflejo a media altura de un reflejo de un estándar de silicio metálico (ensanchamiento del reflejo por el instrumento), Como reflejo más favorable se ofrece en poliéster el reflejo (010) cuyo ancho de valor medio se determina según procedimientos tradicionales.

25. Una medida para la variación de la separación del punto de gravedad de las zonas cristalinas en dirección del alam-

408087

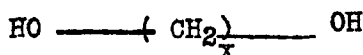


bre está dada por el ancho del valor medio del reflejo meridiano de valor pequeño de rayos X. Para determinar estos márgenes de valor medio se empleó una cámara de Kratky (véase H.Neff, "Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse" Verlag R. Oldenbourg, München, 1959, pág. 321 - 325). Para esta finalidad se separó el fondo bajo el máximo de dispersión por una recta que une las intensidades a $2\theta = 0,35^\circ$ y $2\theta = 1,25^\circ$. De la cresta que queda se mide de nuevo el ancho de reflejo con intensidad máxima media.

5.

10.

Bajo poliésteres se han de entender tanto los homopolíesteres de etilenglicol y ácido tereftálico como también los polietilentereftalatos modificados, que poseen, por ejemplo, como componente glicólico un compuesto de fórmula general



15.

donde x significa un número entre 2 y 8. Como ácido dicarboxílico se puede emplear, además del ácido tereftálico, también el ácido isoftálico, ácido ftálico o ácido hexahidrotereftálico.

20.

Los monohilos de estos poliésteres se pueden elaborar, por ejemplo, a cierres de cremallera de dimensiones estables si muestran las características de la presente invención. Las ventajas de estos resultantes se describen a continuación con más detalle.

25.

La fabricación de cierres de cremallera de monohilos sintéticos ya se conoce desde hace tiempo. Para ello se



408087.

5. aplanan por presión o por golpeo los alambres a unas distancias determinadas con un dispositivo de estampación. El alambre se puede entonces, por ejemplo, tejer en un trozo de tejido. Dos trozos de tejido con monohilos aplanados por estampación en posición final se pueden enganchar entonces entre sí mediante una corredera, disponiéndose así de un cierre de cremallera. El alambre con cabezas estampadas a una distancia determinada se puede moldear también en forma de espiral. Dos de estas espirales se pueden entonces enganchar entre sí de manera que sean sujetadas entre sí por las cabezas estampadas.
10. Si se elaboran entonces monohilos de poliéster que no muestran las características arriba exigidas, según la presente invención, a cierres de cremallera se presentan las siguientes dificultades: al estampar las levas sufre el alambre una sollicitud transversal muy grande y se revienta.
15. Los cierres de cremallera con lugares de estampación reventados naturalmente no se pueden emplear. Esto se evita empleando un polietilentereftalato con una viscosidad intrínseca J de 0,80 a 1,07, preferentemente 0,82 a 0,92. Esto significa que, según aumenta el peso molecular, aumenta la resistencia transversal, ya que las moléculas de cadena largas, según aumenta la viscosidad intrínseca, más difícilmente se pueden alinear al estirar el alambre en dirección longitudinal. Se encuentran en parte aún en posición transversal con relación al eje longitudinal del monohilo y aportan, según aumenta el peso molecu
- 20.
- 25.



408087

lar, una contribución incrementada a la resistencia transversal.

5. Esto lo muestra también en el alambre la orientación de los cristalitas, medido en grados de ángulo. Un ángulo grande, con alta viscosidad intrínseca, significa que se encuentran menos cristalitas en dirección longitudinal, mientras con un peso molecular bajo resulta un ángulo relativamente pequeño que indica una mayor orientación preferente de los cristalitas en dirección longitudinal.

10. También se ha demostrado que los cierres de cremallera de alambres de poliéster con una viscosidad intrínseca de 0,80 a 1,07, preferentemente 0,82 a 0,92 son especialmente flexibles, dúctiles y estables en sus dimensiones, si en los monofilos la anchura media de los cristalitas en dirección transversal al alambre asciende a 80 a 200 Å y la oscilación media del tamaño de los cristalitas en dirección del alambre, expresado numericamente por el ancho de valor medio del reflejo del ángulo pequeño de rayos X, no sobrepasa 0,40°.

15. Los cierres de cremallera de tales alambres de poliéster demuestran su flexibilidad y ductibilidad debido a qué, bajo una solicitud a la flexión, retornan inmediatamente de nuevo a su posición de partida. La estabilidad a la dimensión se puede verificar mediante un ensayo en agua hirviendo. El cierre de cremallera se coloca durante 10 minutos en agua hirviendo y después se mide el encogimiento indicado en por-

20.

25.

403087



- cientos. Los cierres de cremallera aptos para su utilización deben encoger menos de un 1 %, pues en los cierres de cremallera con su encogimiento por hervor superior a un 1 % disminuyen, por ejemplo, después del teñido, después de un lavado en caliente o después del planchado, las levas aplastadas de manera que el cierre de cremallera ya no se engancha y bajo la más ligera solicitud se revienta. Además, la pieza de vestimenta en la que se ha cosido la cremallera arroja arrugas después de este tratamiento térmico, ya que la cremallera se ha vuelto más corta.
- 5.
- 10.

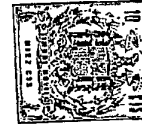
Ejemplo 1.

- Un polietilentereftalato con un punto de fusión de 256°C y una viscosidad intrínseca de 0,85 se hila a un alambre en una extrusora de fusión. A continuación se estira en un baño de agua caliente de 95°C a 4,6 veces su longitud original. Sigue entonces una fijación en aire caliente donde los monchilos se pueden encoger. Muestran las siguientes propiedades: (diámetro 0,50 cm),
- 15.

- | | | |
|-----|---|--------|
| 20. | viscosidad intrínseca : | 0,85 |
| | ángulo de orientación de los cristalitos: | 20,00° |
| | anchura media de los cristalitos: | 86 Å |
| | tamaño de los cristalitos: | 0,36° |

- Un monchilo con estas características se puede elaborar sin problemas a un cierre de cremallera con total estabilidad de forma y dimensiones. El encogimiento por hervor
- 25.

408087



después de 10 minutos en agua hirviendo es $\angle 1\%$. Empleando por el contrario un polietilentereftalato con una viscosidad intrínseca de 0,65 entonces se mide con un ángulo de orientación de los cristalitas de $13,4^\circ$ un valor que se confirma por cálculo según la fórmula hallada de

5.

$$\text{ángulo de orientación} = 8 (4 \times J - 1)$$

$$\text{un ángulo de orientación para la viscosidad intrínseca} \\ = 0,65 = 12,8^\circ.$$

10.

Este ángulo es inferior al reivindicado según la presente invención. Si bien el ancho medio de los cristalitas asciende a 89 \AA y el tamaño de los cristalitas es de $0,39^\circ$ con los monohilos de polietilentereftalato con estas propiedades no se pueden fabricar cierres de cremallera ya que los alambres al ser elaborados se revientan continuamente. En 100 estampaciones se contaron 30 agrietamientos. Se resúmen de nuevo las propiedades de estos monohilos malos:

15.

viscosidad intrínseca: 0,65

ángulo de orientación de los cristalitas: $13,40^\circ$

anchura media de los cristalitas: 89 \AA

20.

tamaño de los cristalitas: $0,39^\circ$

Si se quiere hilar un polietilentereftalato con una viscosidad intrínseca de más de 1,07 por ejemplo, 1,10, entonces este ya no se puede hilar a alambres debido a su viscosidad elevada.

25.

Ejemplo 2

408087



Un polietilentereftalato con un punto de fusión de 256°C y una viscosidad intrínseca de 0,90 se hila en una extrusionadora de fusión. A continuación se estira en un baño de agua caliente de 95°C a 4,8 veces su longitud original. A continuación se fija en aire caliente pudiendo encoger el alambre.

5.

Se midieron las siguientes propiedades:

viscosidad intrínseca: 0,90
ángulo de orientación de los cristalitas: 20,60
anchura media de los cristalitas: 98 Å
tamaño de los cristalitas: 0,35°

10.

Un alambre con estas propiedades se pueden elaborar sin dificultad alguna a un cierre de cremallera. No muestra ningún agrietamiento, es muy blanco, dúctil y muestra, después de 10 minutos en agua hirviendo, un encogimiento de $< 1\%$.

15.

Empleando por el contrario alambres de polietilentereftalato que, si bien tienen una viscosidad intrínseca de 0,90, por un hilado incorrecto o un tratamiento ulterior indebido no poseen las propiedades reivindicadas, se obtienen cierres de cremallera que no son estables en sus dimensiones.

20.

Se midieron, por ejemplo, las siguientes propiedades:

viscosidad intrínseca: 0,90
ángulo de orientación de los cristalitas: 29,20°
anchura media de los cristalitas: 47 Å
tamaño de los cristalitas: 0,50°

25.



Se aprecia que no se cumple la fórmula hallada

$$\text{ángulo de orientación} = 8 (4 \times J - 1)$$

5. pues debiera dar un ángulo de orientación de los cristallitos de 20,8°. Además, la anchura media de los cristallitos de 47 Å es demasiado pequeña y la oscilación media del tamaño de los cristallitos, indicado numericamente por el ancho de valor medio del reflejo del ángulo pequeño de rayos X es con 0,50° demasiado grande.


10. Un cierre de cremallera de estos monohilos muestra, después de 10 minutos en agua hirviendo, un encogimiento por hervor de un 5 %. El cierre de cremallera resulta inservible ya que las levas, al cerrar, solo enganchan en parte y después, a la más reducida solicitud de tracción, se revientan.

N O T A

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 Alemania con fecha y número siguientes: 29 de octubre de 1971, nº P 21 53 945.7; 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

20.

25. que se solicita Patente de Invención por 20 años en España

408087 

sobre: Perfeccionamientos en cierres de cremalleras de dimensiones estables de monohilos de poliéster; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Perfeccionamientos en cierres de cremalleras, de dimensiones estables de monohilos de poliéster, caracterizados porque la viscosidad intrínseca J del monohilo asciende a 0,80 a 1,07, el ángulo de orientación de los cristalitas se encuentra dentro del monohilo entre 170° y 260° , porque entre la viscosidad intrínseca J y el ángulo de orientación de los cristalitas existe la relación numerica,
- 10.

$$\text{ángulo de orientación} = 8 (4 \times J - 1)$$

- considerándose cumplida la ecuación, cuando el ángulo medido no sobrepasa el valor previamente dado por la ecuación, en exceso o en defecto, en más de 20° , y porque la anchura media de los cristalitas, en dirección transversal al alambre, asciende a 80 a 200 \AA y la oscilación media del tamaño de los cristalitas en dirección del alambre, indicado numeralmente por la anchura de valor medio del reflejo del ángulo pequeño de rayos X asciende como máximo a $0,40^\circ$.
- 15.

20. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la viscosidad intrínseca del monohilo asciende a 0,82 a 0,92.

25. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque los monohilos se componen de polietilentereftalato.





4.- Perfeccionamientos en cierres de cremalleras de dimensiones estables de monohilos de poliéster; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 28 OCT. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
Por el Firmante L. Goeta Fernández

