



(19) ES	(11) NUMERO	(10) A3
(21)	450913	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	4 AGO. 1976	

PATENTE DE INTRODUCCION

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL
	C08G

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN
"Procedimiento de la obtención de fibras de poli(tereftalato de etileno) de elevada resistencia al impacto".

(56) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
Procedente de patente alemana nº 2.203.486 de 22/1/72

(71) SOLICITANTE (S)
LA SIDA DE BARCELONA, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Vía Augusta, 197-199

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. Joaquín Bolibar Pera

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

5 La presente patente tiene por objeto un procedimiento de obtención de fibras o filamentos de poli (tereftalato de etileno).

10 Los poliésteres lineales sintéticos, como el poli (tereftalato de etileno) son conocidos productos comerciales útiles en las aplicaciones en que se requiere gran resistencia, un módulo elevado y buena estabilidad ante la acción de la luz, el calor, y los productos químicos. Pero en numerosas aplicaciones industriales, como en la fabricación de cinturones de seguridad, de neumáticos, y otros usos, tiene una importancia básica que los hilos

15 de poliéster utilizados posean una gran resistencia al impacto, es decir, que posean un elevado alargamiento a la rotura y una gran resistencia cuando al ser sometidos a esfuerzos de compresión o tracción sufren fuerte deformación.

20 Las fibras de poliéster de gran tenacidad o resistencia son ya conocidas técnicamente, y se obtienen generalmente según un procedimiento en el que las fibras o hilos no estirados y con una debil orientación de las moléculas se estiran en una o varias etapas. El estiraje

25 produce un aumento de la resistencia y del módulo juntamente con una disminución del alargamiento a la rotura, y por consiguiente es característico el hecho de que cuando en la fabricación de estas fibras o hilos se busca obtener una resistencia máxima, se rompen con alargamientos

relativamente pequeños. En las aplicaciones en que se requiere gran resistencia a los esfuerzos de tracción y de compresión, así como un elevado alargamiento a la rotura si se fabrica el hilo de manera que se obtenga la máxima resistencia, se produce una reducción de la capacidad de
5 alargamiento, por lo que hay que tener en cuenta los factores que ejercen influencia sobre el alargamiento a la rotura y considerar la relación entre la resistencia y el alargamiento a la rotura. Desgraciadamente, para un
10 polímero determinado y empleando un procedimiento determinado, ha sido hasta ahora relativamente difícil modificar la relación entre la resistencia y el alargamiento a la rotura, y en aquellos casos en que se ha podido modificar esta relación, las materias obtenidas no conservaron sus
15 propiedades. Al ensayar, por ejemplo, fibras de poliéster en las condiciones usuales a 23°C y a 100% por minuto, se puede comprobar que presentan una gran resistencia y un elevado alargamiento a la rotura, pero generalmente pierden gran parte de su elasticidad y resistencia al ensayarlos a temperaturas más bajas y con valores de alargamiento
20 más altos, de forma que muchas veces quedan seriamente limitadas sus posibilidades de utilización.

El procedimiento de la presente patente proporciona fibras o hilos de poli (tereftalato de etileno) que
25 presentan una gran resistencia y un elevado alargamiento a la rotura, manteniendo estas propiedades tanto a la temperatura ambiente como a temperaturas más bajas y tanto con valores de alargamiento elevados como normales. Los hilos obtenidos por este procedimiento presentan propiedades mejoradas, y especialmente una mayor resistencia al

impacto lo que se expresa mediante el índice de tenacidad que se define como el producto de la tenacidad multiplicado por (alargamiento a la rotura)^{1/2}.

Las nuevas fibras o hilos obtenidos según este procedimiento presentan una configuración molecular y una configuración de su estructura cristalina particulares que se definen por los siguientes parámetros que se obtienen mediante los métodos que se exponen más adelante:

1.- El peso molecular medio, que depende de los valores de la viscosidad de la solución, se halla comprendido entre 15.000 y 45.000 aproximadamente.

2.- El grado de cristalinidad X es mayor que el 50%. El grado de cristalinidad se determina mediante la dispersión de los rayos X, utilizando el método de P.H. Hermans y A Weidniger, J. Applied Physics, 19, página 491 (1948).

3.- La birrefringencia, que es un índice de la orientación total de las moléculas se encuentra aproximadamente entre 0,158 y 0,170 y se determina mediante el compensador Berek.

4.- Se obtiene la orientación de los cristales f_c a lo largo del eje de la fibra midiendo la dispersión de los rayos X y se expresa como la mitad de la anchura de un arco ecuatorial determinado. El factor f_c de orientación de los cristales se define mediante la siguiente ecuación:

$$f_c = 1/2 (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1)$$

en que θ es el ángulo entre un eje de la cadena y el eje de la fibra y se determina con el método de Dumpleton

utilizando el ancho del círculo del vértice de la reflexión
105 de la dispersión de los rayos X. En Dumpleton et al.,
J. Appl. Plyner Science, 12, pág. 2067 (1968) se puede en-
contrar una explicación detallada de este método y de la
5 relación entre la medida del ancho y $\cos^2 \theta$.

Con respecto a las fibras, f_c posee un valor apro-
ximadamente de 0,887 a 0,902.

5.- Se determina la orientación de las regiones
 f_{am} no cristalinas según la ecuación siguiente:

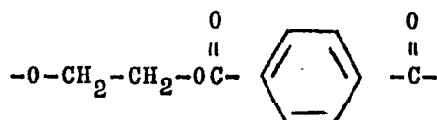
10
$$\Delta = X f_c \cdot \Delta^{\circ C} + (1-X) f_{am} \cdot \Delta^{\circ}_{am} \quad (2)$$

en que Δ significa la birrefringencia medida, X la crista-
linidad de volumen, f_c la función de orientación cristalina
 f_{am} la función de orientación no cristalina o amorfa y
15 $\Delta^{\circ C}$ y Δ°_{am} la birrefringencia de los segmentos en la re-
gión cristalina y amorfa, respectivamente. $\Delta^{\circ C}$ y Δ°_{am} de-
penden de la estructura molecular y cristalográfica y se
conocen las de muchos polímeros hilables. En el caso del
poli (tereftalato de etileno) $\Delta^{\circ C}$ y Δ°_{am} vienen a ser
20 0,220 y 0,275, respectivamente. Así, pues, de la ecuación
(2) resulta que la función de orientación amorfa se halla
aproximadamente entre los límites de 0,430 a 0,500, siendo
la diferencia entre la orientación cristalina y la amorfa
($f_c - f_a$) aproximadamente igual a 0,380.

25 Las fibras obtenidas según el procedimiento de
la presente patente poseen un conjunto de propiedades físi-
cas que no se habían podido obtener hasta ahora, es decir,
un alargamiento a la rotura (UE) de no menos de 18%, una
resistencia al desgarro (UTS) de no menos de 6,8 g/denier

y una resistencia al impacto mejorada expresada por el índice de tenacidad ($TE^{1/2}$) con valores de no menos de 30 g/denier. Se obtienen estas excelentes propiedades en condiciones normales y también bajo condiciones de temperaturas más bajas y con cargas normales y también mayores, como se detallará más adelante.

Las fibras obtenidas por el procedimiento de la presente patente se componen de poliésteres del tipo de poli (tereftalato de etileno), como por ejemplo poli (tereftalato de etileno) de poliésteres, derivados del ácido tereftálico y glicol etilénico, glicoles como trans-Bis-1,4 (hidroximetil)-ciclohexano, etc. Los polímeros que las componen están formados de al menos 90%, y preferentemente de 95% a 97%, de monómeros repetidos de tereftalato de etileno de fórmula:



Así, pues, se entenderá que la denominación "poli (tereftalato de etileno)", tal como se emplea en esta memoria descriptiva, significa polímeros que comprenden también aproximadamente hasta 10% en moles y preferentemente menos de 5% en moles, de otros monómeros modificados. Entre estos monómeros que pueden encontrarse en dichas pequeñas proporciones se encuentran el dietilenglicol; otros polimetilenglicoles con 1 a 10 átomos de carbono, como hexahidro-0-xililenglicol etc; otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido isoftálico, ácido dibenzoico, ácidos cicloalifáticos, como ácido hexahidrotereftálico; ácidos alifáticos,

como ácido adípico; oxiacidos, como ácido hidroxiaacético.

De acuerdo con el procedimiento de la presente patente se hila un polímero orientable y cristalizable hasta obtener una forma alargada de fibras, hilos, cintas, etc., (a continuación denominado "hilo no estirado"), el hilo no estirado, se solidifica y se estira en una o varias etapas, para obtener una orientación cristalina de un elevado número de moléculas, y se deja que dicho hilo de fuerte orientación molecular así obtenido se contraiga por lo menos un 10% pero no más de un 25% de su longitud estirada, manteniendo el hilo estirado bajo una tensión de tracción a una temperatura comprendida entre 150°C y 250°C aproximadamente, con preferencia entre 175°C y 230°C.

Es obvio que en la Técnica se conocen las etapas de hilado, solidificación y estirado de las fibras orientables. En la Técnica también se conoce la etapa de contracción térmica.

Pero estos tratamientos sólo se empleaban para mejorar la estabilidad dimensional a temperaturas elevadas, reducir la facultad de encogimiento, reducir la capacidad de manchado o la acumulación de calor durante los esfuerzos de tracción cíclicos. Estos tratamientos de contracción o relajación para obtener uno o varios de los efectos citados, comprenden generalmente pequeñas contracciones del orden del 2% al 10%.

El procedimiento de la presente patente se basa esencialmente en que se ha comprobado que cuando se deja que las fibras de poliéster de un peso molecular determinado, se contraigan después de su orientación mediante un

estirado, etc., de por lo menos un 10%, pero no más de un 25%, de su longitud estirada, este tratamiento sirve evidentemente para reducir la orientación de la zona no cristalina de la fibra, mientras que no influye esencialmente en la zona cristalina. El resultado es que el alargamiento a la rotura resulta como mínimo el doble del que se obtiene cuando se impide la contracción, se conserva una resistencia elevada y se mejora la resistencia al impacto que, expresada por el índice de tenacidad, es por lo menos de 30 g/denier.

Es esencial que el peso molecular medio M_n del polímero empleado sea por lo menos de 15.000, porque no se obtienen los resultados deseados si se emplean polímeros de pesos moleculares más bajos. También se pueden emplear polímeros de pesos moleculares más altos de 45.000, pero no son convenientes porque su fabricación no es económica y presenta problemas al convertir los polímeros en fibras, como por ejemplo, degradación durante el alargamiento, roturas durante el proceso de hilado del polímero fundido, etc. Además es esencial que el grado de cristalinidad sea por lo menos de un 50% y que la birrefringencia no sea menor de 0,158, determinándose dichos valores por los métodos citados anteriormente. Se ha comprobado que las fibras o hilos con una cristalinidad de menos del 50%, no son estables dimensionalmente a temperaturas elevadas y muestran fuerte tendencia al encogimiento cuando se calientan a temperaturas superiores a 150°C. Además, las fibras con una birrefringencia de menos de 0,158 tienen un módulo que es demasiado pequeño para las aplicaciones que requieren una

gran resistencia y un elevado valor de índice de tenacidad. En cambio, si la birrefringencia es mayor de 0,170, las fibras podrán ser muy resistentes, pero no poseen el elevado alargamiento a la rotura necesario para alcanzar los valores deseados del índice de tenacidad.

5 Cuando se dejan contraer las fibras o hilos estirados en menos del 10% de su longitud estirada, no se obtienen los resultados deseados como un alargamiento a la rotura doble de lo usual conservando el índice de tenacidad de aproximadamente 30 g/denier. Si se dejan contraer las fibras o hilos en más del 25%, se reducen drásticamente la resistencia y empeoran en general sus propiedades. Son preferibles contracciones de aproximadamente 15% a 20%.

10 En la etapa de contracción la tensión es resultado del calentamiento de la fibra. La tensión que se produce es principalmente función de la temperatura del elemento de calefacción (bloque, cilindro, etc.), del tiempo de estancia en el elemento de calefacción (velocidad lineal del hilo) y de la estructura del hilo. Así, pues, la tensión específica no es crítica y será suficiente para obtener los resultados deseados siempre que se mantenga la necesaria zona de temperatura. No obstante, para el procedimiento es esencial que el hilo quede bajo tensión durante la contracción, para descartar los problemas de encogimiento y deslizamiento. Se obtiene una tensión suficiente si se mantiene la temperatura de la etapa de contracción 15 20 25 entre 150°C y 200°C aproximadamente.

Se pueden variar los procedimientos de hilatura y estirado en una o varias etapas y se pueden realizar se-

gún cualquiera de los procedimientos conocidos en la Técnica. Se pueden emplear las condiciones de estirado que se emplean usualmente en la Técnica utilizando las instalaciones convencionales, como cilindros calientes, vapor de agua, etc., para calentar el hilo a la temperatura de estirado. Generalmente, son aceptables las relaciones de estirado de 4:1 a 10:1 aproximadamente, dependiendo la relación específica de las condiciones de la hilatura, del peso molecular del polímero, etc.

Los ejemplos siguientes facilitarán la comprensión del procedimiento.

EJEMPLO 1.

a) Se extruyó en estado fundido un polímero seco de poli(tereftalato de etileno) preparado a partir de etilenglicol y ácido tereftálico, que tenía un peso molecular (M_n) de 32.000, empleando un extrusor de Reifenhauer con tres zonas de temperatura, de 1,3 cm y una relación longitud/diámetro de 22:1. El extrusor estaba dotado de una bomba dosificadora Zenith (capacidad de expulsión 0,584 cm³/r.p.m.), de un conjunto de filtro de 100 mallas y de una boquilla para una pluralidad de hilos con siete aberturas de un diámetro de 0,5 mm. Las temperaturas en el extrusor en las tres zonas eran 304°C, 304°C y 310°C. La velocidad de paso del polímero era de 22 cm³/min., la velocidad del tornillo sin fin era de 45 r.p.m., la temperatura de la masa fundida era de 307°C y se obtuvo una presión retroactiva del tornillo sin fin de 68 atm.

Después de abandonar la boquilla los hilos fundidos pasaron a través de una zona de aire de 25 cms. mantenida

a una temperatura nominal de 249°C, siendo luego el hilo enfriado de súbito por un aire mantenido a 16°C y soplado con una velocidad de 40 cms/seg. en sentido perpendicular al eje de la fibra. Luego la fibra pasó a unos cilindros Godet a una velocidad de 315 cms/seg. y se recogió con un aparato enrollador de Leesona para ser estirado.

b) Se comenzó por estirar los hilos no estirados hasta un máximo en dos etapas. En el procedimiento de estirado se utilizó una varilla de cerámica de 16 mm calentada y una placa de estiraje de 18 cms calentada.

Se condujeron los hilos al cilindro de estiraje de la primera etapa y alrededor del mismo (a una temperatura de la varilla de 80°C y una temperatura de la placa de 100°C), este cilindro de estiraje giraba a una velocidad superficial aproximadamente el cuádruple de la del cilindro de alimentación, siendo luego los hilos estirados conducidos a un cilindro de estiraje de la segunda etapa y alrededor del mismo (temperatura de la varilla 80°C y temperatura de la placa 225°C), girando dicho cilindro a una velocidad superficial aproximadamente 1,5 veces mayor que la del cilindro de alimentación, con lo cual se obtuvo una relación total de estiraje de 6,3:1.

c) Después del estiraje, los hilos completamente estirados y altamente orientados, que mostraban un alargamiento a la rotura de menos de un 10% se rebajaron de 10 a 25% de la longitud estirada, sobre un bloque de estiraje de 18 cms. calentado a una temperatura de aproximadamente 200 a 225°C. Se controlaba la proporción de relajación haciendo girar el cilindro de alimentación del 10 al 25%

más rápidamente que el cilindro receptor, manteniendo con ello suficiente tensión para evitar un deslizamiento o un encogimiento de los hilos.

EJEMPLO 2.

5 a) Se extruyó un poli (tereftalato de etileno) de un peso molecular de 27.000 utilizando los mismos aparatos, la misma velocidad de estrusión y la misma velocidad del tornillo sin fin que en Ejemplo 1 a). Las temperaturas de extrusión eran 299°C, 304°C y 304°C, y se obtuvo una
10 temperatura de la masa fundida de unos 304°C. Se enfrió súbitamente el polímero y se le hizo pasar por el cilindro de la misma manera que en el Ejemplo 1 a), con la diferencia de que se redujo la velocidad del aire de enfriamiento a unos 2,5 cms/seg.

15 Se estiraron los hilos utilizando el procedimiento del Ejemplo 1 b), con la diferencia de que se ajustó el estirado de la segunda etapa de tal forma que resultó una relación total de estiraje de 6,65:1, dejando luego contraerse los hilos estirados como en el Ejemplo 1 c).

20 EJEMPLO 3.

 Se repitió el Ejemplo 1 con la diferencia de que el poli (tereftalato de etileno) tenía un M_n de 21.500 y las temperaturas del extrusor eran de 277, 277 y 282°C. Se estiraron y se relajaron los hilos extruídos de la misma
25 manera que en el Ejemplo 1. La relación total de estiraje vino a ser de 6,1:1.

EJEMPLO 4.

 Se repitió el Ejemplo 3 con la diferencia de que el polímero del poli (tereftalato de etileno) tenía un peso

molecular de 13,500. Se estiraron los hilos extruídos hasta obtener una relación total de estiraje de 4,55:1. Se ensayaron las propiedades físicas de los hilos obtenidos según los Ejemplos 1, 2 y 4, y los resultados se recogen en la

5 Tabla 1. Se realizaron los ensayos a 23°C y -100°C con velocidades de estiraje de 100% por minuto. Para fines de comparación también se prepararon muestras empleando los mismos polímeros y procedimientos que en los Ejemplos, pero con la diferencia de que se omitió la etapa de relajamiento o

10 de supresión progresiva de la tensión. Los resultados se recogen también en la Tabla 1. Se midió la resistencia al impacto, es decir, el comportamiento a elevados valores de tensión, con un "Plastechon Universal High Speed Tester" en el cual se colocaron muestras de 19 cms de largo en forma

15 de lazos alrededor de los dispositivos de sujeción que tienen forma de disco. Se unió el dispositivo de unión superior a un instrumento de medida de la tensión Kistler y se sujetó el dispositivo de sujeción inferior a un émbolo cuyo movimiento se regulaba con ayuda de un sistema de gas a alta presión. Se anotaron los valores que se ven en la tabla

20 del alargamiento y de las temperaturas en el punto de rotura de la muestra. Puede verse una descripción más completa del dispositivo y de los ensayos en Lothrop, "Stress-strain Properties of Tire Cords as a Function of Temperature and Rate of Extension", Applied Polymer Symposia nº 1, pág. 111

25 hasta 124 (1965).

En la Tabla 1 las abreviaciones tienen el siguiente significado: UE significa el alargamiento a la rotura; UTS significa la resistencia al desgarró; TM el módulo de tracción y $TE^{1/2}$ el índice de tenacidad.

T A B L A 1

Ejemplo	M _n	Relación de estiraje	contracción	temperatura de ensayo	UE %	JTS (g/den)	TM (g/den)	TE ^{1/2} (g/den)
1 a	32.000	6,3 : 1	10	23	18,0	7,5	178	31,80
1*	32.000	6,3 : 1	0	23	7,6	9,4	205	25,94
1 b	32.000	6,3 : 1	20	23	27,8	7,0	120	36,89
2 a	27.000	6,65:11	20	23	27,8	6,8	118	35,56
2 a*	27.000	6,65: 1	0	23	7,6	9,1	205	25,12
2 b	27.000	6,65: 1	20	-100	23,4	9,2	175	44,53
4 a*	13.500	4,55: 1	20	23	22,0	4,8	108	24,48
4 b*	13.500	4,55: 1	0	23	6,3	5,9	198	14,81

* Ejemplos de comparación.

T A B L A 1
 =====

Ejemplo	M _n	Relación de estiraje	contrac- ción	tempe- ratura de ensa- yo	UE %	JTS (g'den)	(g.
1 a	32.000	6,3 : 1	10	23	18,0	7,5	1
1*	32.000	6,3 : 1	0	23	7,6	9,4	20
1 b	32.000	6,3 : 1	20	23	27,8	7 0	10
2 a	27.000	6,65:11	20	23	27,8	6,8	10
2 a*	27.000	6,65: 1	0	23	7,6	9,1	20
2 b	27.000	6,65: 1	20	-100	23,4	9 2	10
4 a*	13.500	4,55: 1	20	23	22,0	4 8	10
4 b*	13.500	4,55: 1	0	23	6,3	5,9	10

* Ejemplos de comparación.

UE JTS TM TE^{1/2}
 % (g/den) (g/den) (g/den)

,0	7,5	178	31,80
,6	9,4	205	25,94
,8	7,0	120	36,89
,8	6,8	118	35,56
,6	9,1	205	25,12
,4	9,2	175	44,53
,0	4,8	108	24,48
,3	5,9	198	14,81

De la Tabla 1 se desprende que la etapa de contracción del presente procedimiento da lugar a la obtención de fibras o hilos con un alargamiento a la rotura doble del que se obtiene sin dicha etapa. Además, los hilos
5 contraídos presentan combinaciones de gran resistencia y de elevado alargamiento, como resulta del índice de tenacidad $TE^{1/2}$ y, como muestra el Ejemplo 2, estas propiedades se mantienen incluso a temperaturas muy bajas. Los Ejemplos de comparación 4 a) y 4 b) demuestran que los po-
10 límeros con pesos moleculares fuera de los límites indicados por ejemplo inferiores a 15.000, no producen los resultados deseados, y que a pesar de que el alargamiento a la rotura pueda haber sido elevado por la etapa de contracción los hilos poseen una resistencia y una resistencia al im-
15 pacto insuficiente, como se ve por el bajo índice de tenacidad.

Se ensayaron de igual manera, los polímeros de los Ejemplos 1, 2 y 4, con el fin de determinar sus propiedades a los valores más elevados de alargamiento, utilizando, sin embargo, una velocidad de alargamiento de un 1.000%
20 por minuto. Los resultados se muestran en la Tabla II.

T A B L A II

Peso molecular Contracción Temperatura UE ITS VE 1/2
 del polímero. de ensayo (g/den.) (g/den.)

Peso molecular del polímero.	Contracción	Temperatura de ensayo	UE (%)	ITS (g/den.)	VE 1/2 (g/den.)
A) 32.000					
1)	0	23	6,1	10,2	24,7
2)	20	23	22,2	7,4	34,9
3)	0	-100	5,0	11,2	25,1
4)	20	-100	19,3	7,5	33,0
B) 27.000					
1)	0	23	5,2	10,8	24,6
2)	20	23	20,5	7,2	32,6
C) 13.500					
1)	0	23	4,1	6,5	13,2
2)	20	23	20,0	4,3	19,2

I
==

JTS TE 1/2
(g/den.) (g/den.)

10,2	24,7
7,4	34,9
11,2	25,1
7,5	33,0
10,8	24,6
7,2	32,6
6,5	13,2
4,3	19,2

Los hilos, fibras, etc. obtenidas según el procedimiento de la presente patente son utilizables como cables de refuerzo para neumáticos, cinturones de seguridad, y en todas aquellas aplicaciones que requieran una elevada resistencia al impacto y gran capacidad de resistencia a esfuerzos de tracción muy fuertes.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de Introducción.

1.- Procedimiento de obtención de fibras de poli (tereftalato de etileno) de elevada resistencia al impacto caracterizado por extruir por fusión polímero de poli (tereftalato de etileno) con un peso molecular de 15.000 a 45.000 aproximadamente hasta obtener una forma alargada, solidificar los hilos no estirados y estirarlos al menos en una etapa de estiraje, incrementándose el alargamiento a la rotura al menos a 18% y el índice de tenacidad al menos a 30 g/denier; dejar contraerse los hilos estirados al menos un 10%, pero no más de un 25% de su longitud estirada mientras se calientan los hilos en forma continua y bajo tensión a una temperatura comprendida entre 150°C y 250°C.

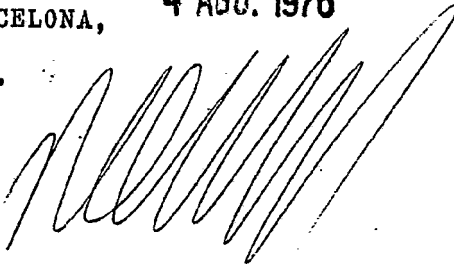
2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por dejar contraer los hilos aproximadamente de 15 a 20% a una temperatura de 175 a 230°C.

3.- Procedimiento de obtención de fibras de poli (tereftalato de etileno) de elevada resistencia al impacto.

Esta memoria consta de diez y seis páginas escritas por una sólo cara.

BARCELONA, - 4 AGO. 1976

P.A.

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke at the end.