

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

ES (19)  
(21)  
(23)

NUMERO	466307
FECHA DE PRESENTACION	25-Enero-1.978

(10) A 1

5 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

(46) PRIORIDADES: (51) NUMERO		(42) FECHA	(32) PAIS
Int. Cl. <sup>3</sup> D 01 F 6/92			
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL D 01 F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
(14) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FILAMENTOS DE POLIESTER MEJORADOS"			
(71) SOLICITANTE (S) CELANESE CORPORATION (Docket No. f-5668 US. Appn. No. 735.849)			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1211 Avenue of the Americas, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de América.			
(72) INVENTOR (ES) Herbert L. Davis, Michael L. Jaffe, Herman L. La Nieve, III y Edward J. Powers.			
(73) TITULAR (ES)			
(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.995)			

COMPENDIO DE LA DESCRIPCION

Se proporciona un procedimiento mejorado para producir un hilo multifilamentario de poliéster (que tiene, cuando menos, 85 por ciento de moles de tereftalato de polietileno), de gran rendimiento. El producto posee una gran resistencia (cuando menos, 7,5 gramos por denier) y una estructura interna inusitadamente estable que hace que se le considere como particularmente adecuado para usarse en aplicaciones industriales, a temperaturas elevadas. Los filamentos se hilan por fusión y se enfrían uniformemente en condiciones de tensión relativamente intensas (como se describe, para dar lugar a un material filamentosos tal como queda hilado, el cual tiene una birrefringencia relativamente grande ( $+9 \times 10^{-3}$  a  $+70 \times 10^{-3}$ ) y pasa en línea de la zona de la zona de enfriamiento a una primera zona de estirado, en donde se estira a una proporción de 1,01:1 a 3,0:1 y, posteriormente, se estira (como se describe hasta lograr cuando menos el 85 por ciento de la proporción máxima de estirado del material filamentosos tal como queda hilado. El material filamentosos resultante muestra características inusitadamente bajas de contracción e histéresis (o sea, características de pérdida de funcionamiento), así como características de gran resistencia. En consecuencia, cuando se utiliza para formar la cuerda de una llanta y se incrusta en una matriz de hule, puede obtenerse una llanta sumamente estable que muestra una producción de calor considerablemente menor al flexionarse.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

Los filamentos de tereftalato de polieti

leno de gran resistencia se conocen bien en la técnica, y comúnmente se utilizan en aplicaciones industriales. Pueden diferenciarse de las fibras de poliéster textiles comunes porque exhiben características de mayores niveles de tenacidad y de módulos y, a menudo, por tener un mayor denier por filamento. Por ejemplo, las fibras de poliéster industriales poseen comúnmente una tenacidad mínima de 7,5 (v.gr.: 84) gramos por denier, y un denier por filamento de alrededor de 3 a 15, en tanto que las fibras de poliéster textiles poseen comúnmente una tenacidad aproximada de 3,5 a 4,5 gramos por denier, y un denier por filamento de 1 a 2, aproximadamente. Las fibras de poliéster comunes en la industria se utilizan para producir cuerdas de llantas, correas transportadoras, cinturones de seguridad para asientos, correas en V, mangueras, hilos para coser, alfombras, etc.

Quando el tereftalato de polietileno se utiliza como material de partida, se selecciona, por lo general, un polímero que tiene una viscosidad intrínseca (V.I.) de 0,6 a 0,7 decilitros por gramo, cuando se forman fibras textiles, y comúnmente se selecciona un polímero que posee una viscosidad intrínseca de 0,7 a 1,0 decilitros por gramo, cuando se trata de producir fibras industriales. Hasta ahora, se han empleado procedimientos de hilatura tanto a gran tensión como a baja tensión, durante la formación de fibras de poliéster. Los procedimientos de hilatura representativos, propuestos en la técnica anterior, que utilizan una tensión superior a la usual en la línea de hilatura, incluyen a los que se describen en las patentes estadounidenses números 2.604.657,

2.604.689 y 3.946.100 y en la patente británica número 1.375.151. Sin embargo y hasta ahora, las fibras de poliéster se han producido, más comúnmente, utilizando condiciones de hilatura a una tensión relativamente pequeña, para dar lugar a un material filamentario de birrefringencia relativamente pequeña (es decir, menor de  $\pm 2 \times 10^{-3}$ ), el cual se presta, en particular, a un considerable estirado en caliente, con lo cual se producen los valores finales de tenacidad que se requieren.

Dichas fibras de poliéster, tal como son hiladas, se someten comúnmente a un subsecuente estirado en caliente, el cual puede o no llevarse a cabo en línea cuando se trata de formar fibras textiles, así como industriales, con el fin de generar las propiedades de tracción necesarias.

Hasta ahora, las fibras de tereftalato de polietileno de gran resistencia (v.gr.: cuando menos, 7,5 gramos por denier) han experimentado una contracción considerable (v.gr.: cuando menos del 10 por ciento) cuando se calientan. También hasta ahora, cuando dichas fibras de poliéster industriales se incorporan a la matriz de hule de una llanta, se ha observado que, a medida que la llanta gira durante su uso, las fibras se estiran y relajan sucesivamente en un grado pequeño durante cada revolución de la llanta. Más específicamente, la presión interior del aire fatiga el refuerzo fibroso de la llanta, y la rotación de ésta, mientras está cargada axialmente, ocasiona repetidas variaciones de la fatiga o tensión. En virtud de que se consume más energía durante el estiramiento de las fibras, que la que se recupera mien-

5 tras se relajan, la energía o, mejor, la diferencia en energía, se disipa como calor y puede calificarse como histéresis o pérdida de funcionamiento. Por lo tanto, se han observado aumentos considerables en la temperatura cuando las llantas giran al usarse, lo que, cuando menos en parte, se atribuye a este efecto de histéresis de las fibras. Las proporciones bajas de generación de calor en las llantas hacen que disminuyan las temperaturas de operación de éstas, mantienen mayores valores de módulos en la fibra de refuerzo, y extienden la duración de ésta al reducirse al mínimo la degradación en la fibra de refuerzo y en lamatriz de hule. Se ha reconocido el efecto que producen los hules que muestran una histéresis menor. Véase, por ejemplo, Rubber Chem. Technol., 45, 1, de Kainrald y G. Kaufmann (1972). Sin embargo, es poco lo que se ha publicado sobre las diferencias de la histéresis en las fibras de refuerzo y, en particular, sobre las diferencias de la histéresis entre varias fibras de poliéster. Véase, por ejemplo, la patente estadounidense No. 3.553.307 de F. J. Kovac y G. W. Rye.

15 En nuestra solicitud de patente estadounidense, Expediente No. 735.850, presentada al mismo tiempo que la presente y titulada "Improved Polyester Yarn of High Strength Possessing an Unusually Stable Internal Structure" ("Hilo de Poliéster Mejorado de Gran Resistencia, que Posee una Estructura Interna Inusitadamente Estable", se reivindica un producto hilo que puede obtenerse por el procedimiento del presente invento.

25 Un objetivo del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento mejorado para producir

30

— fibras de poliéster de gran rendimiento y gran resistencia, adecuadas en particular para usarse en aplicaciones industriales.

5 Otro objetivo del presente invento estriba en suministrar un procedimiento mejorado para producir fibras de poliéster que poseen una estructura interna inusitadamente estable.

10 Otro objetivo del presente invento reside en deparar un procedimiento para producir fibras industriales de poliéster, de gran resistencia, las cuales muestran características de contracción inusitadamente pequeña a temperaturas elevadas (es decir, una estabilidad dimensional mejorada).

15 Otro objetivo del presente invento es el de proporcionar un procedimiento mejorado para producir fibras de poliéster de gran resistencia, según el cual, los filamentos, tal como son hilados, requieren de un estirado considerablemente menor que el que se efectúa comúnmente para obtener valores de gran tenacidad.

20 Otro objetivo del presente invento estriba en suministrar un procedimiento para producir fibras de poliéster industriales, las cuales resultan adecuadas en particular para usarse como un refuerzo fibroso en llantas de hule.

25 Un objetivo más del presente invento reside en deparar un procedimiento para producir fibras de poliéster de gran resistencia, que muestran características de histéresis considerablemente menor (o sea, características de generación de calor) que las fibras de poliéster de la técnica anterior.

30

Los anteriores, así como otros objetivos, deben ser evidentes para los expertos en la técnica después de leer la siguiente descripción y las cláusulas anexas.

5

#### SUMARIO DEL INVENTO

Se ha descubierto que un procedimiento para producir filamentos de poliéster mejorado, de gran resistencia, que tienen una estructura interna inusitadamente estable y que se adaptan, en particular, para usarse a temperaturas elevadas, consiste en:

10

a) extruir un poliéster fundido, susceptible de hilarse por fusión, que contiene de 85 a 100 por ciento de moles de tereftalato de polietileno, y de 0 a 15 por ciento de moles de unidades de éster copolimerizado, distintas del tereftalato de polietileno, que tienen una viscosidad intrínseca de 0,5 a 2,0 decilitros por gramo a través de un orificio de extrusión configurado que presenta una diversidad de aberturas para formar un material filamentario fundido;

15

20

b) pasar el material filamentario fundido resultante, en el sentido de su longitud, a través de una zona de solidificación que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida, en la cual, el material filamentario fun

25

30

dido se enfría uniformemente y se transforma en un material filamento sólido;

5 c) retirar el material filamento sólido de la zona de solidificación, mientras está a una tensión considerable, de 0,015 a 0,150 de gramo por denier; medida inmediatamente por debajo del extremo de salida de la zona de solidificación;

10 d) transportar en forma continua el material filamento hilado, que resulta, del extremo de salida de la zona de solidificación a un primer dispositivo aislante de la tensión; a medida que el material filamento entra en el primer dispositivo aislante de la tensión muestra una birrefringencia relativamente alta, de  $49 \times 10^{-3}$  a  $470 \times 10^{-3}$ ;

15 e) transportar de manera continua el material filamento resultante, del primer dispositivo aislante de la tensión a una primera zona de estirado;

20 f) estirar constantemente el material filamento resultante, a una proporción de estirado de 1,01:1 a 3,0:1, mientras se encuentra en la primera zona de estirado y

25

30

5 g) a continuación, tratar térmicamente el material filamentario previamente estirado, mientras se encuentra bajo una tensión longitudinal y a una temperatura superior a la de la primera zona de estirado, para lograr, cuando menos, un 85 por ciento de la proporción máxima de estirado del material filamentario hilado, e impartir una tenacidad mínima de 7,5 gramos por denier a dicho material, desarrollándose, cuando menos la parte final del tratamiento térmico, a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre 90°C. menos que la temperatura de fusión máxima del material, registrada en el calorímetro explorador del diferencial, y una temperatura inferior a aquella a la cual ocurre la coalescencia de los filamentos.

#### DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

25 La figura 1 ilustra un dispositivo de aparato representativo para llevar a cabo las etapas a) a f). del procedimiento del presente invento, colectándose el material filamentario antes de la etapa g).

30 La figura 2 ilustra un dispositivo de

aparato representativo para llevar a cabo la etapa g) del presente invento, en la cual el material filamentario es tratado térmicamente mientras está bajo una tensión longitudinal, mientras pasa sobre un par de zapatas de estirado calentadas, según se describe.

La figura 3 ilustra un circuito de histéresis (o sea, pérdida de funcionamiento) representativo de un hilo convencional de tereftalato de polietileno, de 1000 deniers, para cuerda de llanta, correspondiente a la técnica anterior y que tiene una longitud de 25,40 centímetros.

La figura 4 ilustra un circuito de histéresis (es decir, pérdida de funcionamiento) representativo de un hilo de tereftalato de polietileno de 1000 deniers, para cuerda de llanta, que consta de fibras formadas de acuerdo con el presente procedimiento y que tienen una longitud de 25,40 centímetros.

La figura 5 ilustra una presentación tridimensional que traza la birrefringencia (40,160 a 40,189), el valor del índice de estabilidad (de 6 a 45) y el valor del índice de tracción (de 830 a 2500) de un hilo multifilamentario de poliéster mejorado, el cual puede producirse por el procedimiento del presente invento, y que posee una estructura interna inusitadamente estable, como lo evidencia la novedosa combinación de características que se describe. Estas características del material filamentario resultante se expondrán con detalle más adelante.

#### DESCRIPCION DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

El poliéster hilado por fusión, que se

utiliza en el presente procedimiento, consiste principalmente en un tereftalato de poliestileno y contiene, cuando menos, 85 por ciento de moles de tereftalato de polietileno y, de preferencia y cuando menos, 90 por ciento de moles de tereftalato de polietileno. En una modalidad que se prefiere en particular, del procedimiento, del poliéster que se hila por fusión consiste materialmente en su totalidad de tereftalato de polietileno. De modo alternativo, durante la preparación del poliéster, pueden copolimerizarse cantidades menores de uno o más ingredientes formadores de éster distintos del glicol de etileno y del ácido de tereftalato, o de sus derivados. Por ejemplo, el poliéster hilable por fusión puede contener de 85 a 100 por ciento de moles (de preferencia, de 90 a 100 por ciento de moles) de unidades estructurales de tereftalato de polietileno, y de 0 a 15 por ciento de moles (de preferencia, de 0 a 10 por ciento de moles) de unidades de éster copolimerizadas distintas del tereftalato de polietileno. Los ejemplos ilustrativos de los otros ingredientes formadores de éster, que pueden copolimerizarse con las unidades de tereftalato de polietileno, incluyen glicoles como el glicol de dietileno, glicol de trimetileno, glicol de tetrametileno, glicol de hexametileno, etc., y ácidos dicarboxílicos, como el ácido isoftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido bibenzóico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, etc.

El poliéster hilable por fusión, que se usa en el presente procedimiento antes de la extrusión, se selecciona de manera que tenga una viscosidad intrínse

ca (V.I.) de 0,5 a 2,0 decilitros por gramo y, de preferencia, una viscosidad intrínseca relativamente alta, de 0,8 a 2,0 decilitros por gramo (v.gr.: de 0,8 a 1 decilitro por gramo) y, más preferiblemente, de 0,85 a 1 decilitro por gramo (v.gr. de 0,9 a 0,95 decilitros por gramo). La viscosidad intrínseca del poliéster hilable por fusión puede determinarse, de modo conveniente, por la ecuación:

$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta}{c}$ , en la cual:  $\eta_r$  es la "viscosidad relativa"

que se obtiene dividiendo la viscosidad de una solución diluida del polímero entre la viscosidad del disolvente que se emplee (v.gr.: orto-clorofenol), medida a la misma temperatura, y  $c$  es la concentración del polímero en la solución, que se expresa en gramos/100 ml. Adicionalmente y de manera común, el polímero de partida muestra un grado de polimerización (G.P.) de 140 a 420 y, de preferencia, de 140 a 180. Comúnmente, el material de partida, o sea, el tereftalato de poliestileno, muestra una temperatura de transición de vidrio de 75° a 80°C., y una temperatura de fusión de 250 a 265°C., v.gr.: de alrededor de 260°C.

El orificio de extrusión configurado (es decir, la tobera) tiene una diversidad de aberturas, y puede seleccionarse de entre los que se utilizan comúnmente durante la extrusión por fusión de materiales filamentosos. El número de aberturas de la tobera puede variar ampliamente. Una tobera cónica normal, que contenga de 6 a 600 agujeros (v.gr.: de 20 a 400 agujeros), como la que se utiliza por lo general en la hilatura por fu-

sión del tereftalato de polietileno, con un diámetro de 127 a 1,270 micrómetros (v.gr.: de 254 a 762 micrómetros), puede emplearse en el procedimiento. Por lo general, se forman hilos de 20 a 400 filamentos continuos. El poliéster hilable por fusión se suministra al orificio de extrusión a una temperatura superior a su punto de fusión, e inferior a la temperatura a la cual el polímero se degrada en forma considerable.

Un poliéster fundido que consta, de preferencia, de tereftalato de polietileno, se encuentra a una temperatura de 270 a 325°C y, más preferiblemente, a una temperatura de 280 a 320°C., cuando se extruye a través de la tobera.

Después de la extrusión a través del orificio configurado, el material filamentario de poliéster fundido que resulta pasa, en el sentido de su longitud, por una zona de solidificación que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida, y en la cual, el material filamentario fundido se enfría uniformemente y se transforma en un material filamentario sólido. El enfriamiento que se emplea es uniforme en el sentido de que no se considera un enfriamiento diferencial o asimétrico. La naturaleza exacta de la zona de solidificación no representa un factor crítico para la operación del procedimiento, siempre que se efectúe un enfriamiento materialmente uniforme. En una modalidad preferida del procedimiento, la zona de solidificación es una atmósfera gaseosa que se encuentra a la temperatura requerida. Dicha atmósfera gaseosa de la zona de solidificación puede estar a una temperatura menor de 80°C. Dentro de la zona

de solidificación, el material fundido pasa del estado de fusión a una consistencia semisólida, y de ésta a una consistencia sólida. Mientras se encuentra en la zona de solidificación, el material experimenta una orientación considerable mientras está presente como un semisólido, como se describirá posteriormente. La atmósfera gaseosa presente dentro de la zona de solidificación circula de preferencia de modo de producir una termotransferencia más eficiente. Según una modalidad preferida del procedimiento, la atmósfera gaseosa de la zona de solidificación se dispone a una temperatura de 10 a 60°C (v.gr.: de 10 a 50°C) y, más preferiblemente, de 10° a 40°C. (v.gr.: a la temperatura ambiente, o a 25°C.). La composición química de la atmósfera gaseosa no constituye un factor crítico para el funcionamiento del procedimiento, siempre que la atmósfera gaseosa no reaccione indebidamente con el material filamentario polimérico. En una modalidad del procedimiento, que se prefiere en particular, la atmósfera gaseosa de la zona de solidificación consiste en aire. Otras atmósferas gaseosas representativas, que pueden seleccionarse para utilizarse en la zona de solidificación, incluyen gases inertes como el helio, el argón, el nitrógeno, etc.

Como se indica previamente, la atmósfera gaseosa de la zona de solidificación choca sobre el material de poliéster extruido, de manera de producir un enfriamiento uniforme, sin que aparezca a través del producto una orientación heterogénea o desproporcionada radial considerable. La uniformidad del enfriamiento puede demostrarse si se examina el material filamentario resul-

tante en cuanto a su capacidad para no mostrar una tendencia significativa a sufrir una auto-ondulación después de la aplicación del calor. Por ejemplo, un hilo sometido a un enfriamiento desigual, en el sentido en el término se emplea en la presente solicitud, será auto-ondulable y experimentará un rizado espontáneo al calentarse a una temperatura superior a su temperatura de transición de vidrio, mientras se encuentra en estado libre de contraerse.

De preferencia, la zona de solidificación se dispone inmediatamente por debajo del orificio de extrusión configurado, y el material polimérico extruido se presenta mientras está axialmente suspendido, durante un tiempo de permanencia de 0,0015 a 0,75 de segundo y, de preferencia, durante un tiempo de permanencia de 0,065 a 0,25 de segundo. Comúnmente, la zona de solidificación posee una longitud de 7,62 cm a 6,096 m y, de preferencia, tiene una longitud de 30,48 cm a 2,13 m. Asimismo y de preferencia, la atmósfera gaseosa se introduce por el extremo inferior de la zona de solidificación, y se retira a lo largo de su lado, descendiendo desde la tobera la extensión continuamente móvil del material polimérico. Puede utilizarse un enfriamiento central de circulación, o cualquiera otra técnica capaz de producir el enfriamiento que convenga.

En seguida, el material filamentario sólido es retirado de la zona de solidificación, mientras está a una tensión considerable, de 0,015 a 0,150 gramos por denier y, de preferencia, a una tensión material de 0,015 a 0,1 gramo por denier (v.gr.: de 0,015 a 0,06 gra-

mo por denier). La tensión se mide en un punto situado inmediatamente por debajo del extremo de salida de la zona de solidificación. Por ejemplo, la tensión puede medirse colocando un tensiómetro sobre el material filamentario, a medida que éste sale de la zona de solidificación. Como resulta evidente para los expertos en la técnica, la tensión exacta que se ejerce sobre el material filamentario es influenciada por el peso molecular del poliéster, por la temperatura del poliéster fundido al extruirse, por el tamaño de las aberturas de la tobera, por la proporción del rendimiento del polímero durante la extrusión por fusión, por la temperatura del enfriamiento, y por la velocidad a la cual el material filamentario hilado es retirado de la zona de solidificación. Comúnmente, el material filamentario hilado es retirado de la zona de solidificación, mientras está bajo la tensión material indicada, a razón de 500 a 3000 metros por minuto (v.gr.: a una velocidad de 1000 a 2000 metros por minuto).

En el procedimiento de hilatura por fusión a una tensión relativamente grande, a que se refiere el presente invento, el material filamentario extruido, intermedio entre el punto de su área de máxima dilatación en el troquel y el punto en que es retirado de la zona de solidificación, comúnmente muestra una reducción considerable. Por ejemplo, el material filamentario hilado puede exhibir una proporción de reducción de 100:1 a 3000:1 y, más comúnmente, una proporción de reducción de 500:1 a 2000:1. La expresión "proporción de reducción", tal como se emplea previamente, se define co-

5 mo la proporción del área seccional transversal de máxima dilatación en el troquel, con respecto al área seccional transversal del material filamentario al salir de la zona de solidificación. Dicho cambio considerable en el área seccional transversal ocurre casi exclusivamente en la zona de solidificación antes de un enfriamiento completo.

10 A medida que sale de la zona de solidificación, el material filamentario hilado muestra comúnmente un denier por filamento de 4 a 80.

15 El material filamentario hilado es transportado en el sentido de su longitud del extremo de salida de la zona de solidificación a un primer dispositivo aislante de la tensión. No hay aislamiento de la tensión a lo largo del material filamentario que se encuentra en un punto intermedio entre el orificio de extrusión configurado (o sea, la tobera) y el primer dispositivo aislante de la tensión. El primer dispositivo aislante de la tensión puede tener varias formas, como es evidente en la técnica. Por ejemplo, puede tener la forma de un par de rodillos oblicuos. El material filamentario hilado puede enrollarse en una diversidad de vueltas alrededor de los rodillos oblicuos, lo cual sirve para aislar la tensión sobre ellos, a medida que el material filamentario se aproxima a los rodillos, contra la tensión que se ejerce sobre el material filamentario a medida que sale de los rodillos. Otros dispositivos representativos que pueden cumplir con la misma función incluyen: boquillas de aire, pasadores de amortiguación, varillas de cerámica, etc.

20

25

30

La tensión relativamente grande de la línea de hilatura sobre el material filamentario produce un material filamentario de birrefringencia relativamente alta. Por ejemplo, al entrar en el primer dispositivo aislante de la tensión, el material filamentario muestra una birrefringencia de  $49 \times 10^{-3}$  a  $470 \times 10^{-3}$  (v.gr.: de  $9 \times 10^{-3}$  a  $440 \times 10^{-3}$ ) y, de preferencia, de  $49 \times 10^{-3}$  a  $430 \times 10^{-3}$  (v.gr.:  $49 \times 10^{-3}$  a  $425 \times 10^{-3}$ ). Para determinar la birrefringencia del material filamentario en este punto del procedimiento, sencillamente puede colectarse una muestra representativa en el primer dispositivo aislante de la tensión, y analizarse conforme a los procedimientos convencionales en un sitio fuera de la línea. Por ejemplo, la birrefringencia de los filamentos puede determinarse utilizando un compensador Berek montado en un microscopio de luz polarizante, el cual expresa la diferencia en el índice de refracción paralelo y perpendicular al eje de la fibra. El nivel de birrefringencia obtenido es directamente proporcional a la tensión que se ejerce sobre el material filamentario, como se expone con anterioridad. Los procedimientos de la técnica anterior para producir materiales filamentosos de poliéster hilados, destinados finalmente a aplicaciones textiles o industriales, se han llevado a cabo comúnmente en condiciones de hilatura a una tensión relativamente pequeña, y han dado lugar a materiales filamentosos hilados que tienen una birrefringencia considerablemente menor (v.gr.: una birrefringencia aproximada de  $41 \times 10^{-3}$  a  $42 \times 10^{-3}$ ).

El material filamentario hilado es trans

portado constantemente en el sentido de su longitud, desde el primer dispositivo aislante de la tensión hasta una primera zona de estirado, en la cual se estira en una base de continuidad, mientras pasa por la primera zona de estirado bajo una tensión longitudinal. Cuando está presente en la primera zona de estirado, el material filamentario hilado es estirado, de preferencia y cuando menos, al 50 por ciento de su máxima proporción de estirado (v.gr.: de 50 a 80 por ciento de la máxima proporción de estirado). La expresión "máxima proporción de estirado", del material filamentario hilado, se define como la máxima proporción de estirado a la cual puede estirarse el material filamentario hilado en una base práctica y reproducible, sin que se tropiece con su rotura. Por ejemplo, la proporción máxima de estirado del material filamentario hilado puede determinarse estirándolo en una diversidad de etapas, a temperaturas sucesivamente elevadas, y observando empíricamente el límite superior práctico de la proporción total de estirado en todas las etapas, efectuándose la primera etapa de estirado de una manera lineal, inmediatamente después de la hilatura.

La proporción de estirado que se utiliza en la primera zona de estirado varía de 1,01:1 a 3,0:1 y, de preferencia, del 0,4:1 a 3,0:1 (v.gr.: de 1,7:1 a 3,0:1). Dichas proporciones de estirado se basan en las velocidades superficiales de los rodillos, inmediatamente antes y después de la zona de estirado. De modo común, aunque no necesariamente, las proporciones menores de estirado, dentro de esta escala, se emplean jun

to con filamentos hilados que tienen los mayores niveles de birrefringencia especificados, y las proporciones mayores de estirado se emplean con los menores niveles de birrefringencia especificados. El aparato que se utiliza para llevar a cabo el grado necesario de estirado, en la primera zona de estirado, puede variar ampliamente. Por ejemplo, la primera etapa de estirado puede efectuarse, de manera conveniente, haciendo pasar el material filamentario, en el sentido de su longitud, a través de un chorro de vapor mientras está bajo una tensión longitudinal. Asimismo, puede emplearse otro equipo de estirado que se utilice con poliésteres en la técnica anterior. Al consumarse la primera etapa de estirado del presente procedimiento, el material filamentario muestra, por lo general, una tenacidad aproximada de 3 a 5 gramos por denier, medida a 25°C.

Se ha descubierto, de acuerdo con nuestras investigaciones experimentales, que es esencial que la primera etapa de estirado del presente procedimiento se lleve a cabo en una base continua, inmediatamente después de la hilatura y de la solidificación, si se trata de obtener finalmente un producto filamentario que posea las convenientes propiedades físicas y de estructura interna. Por ejemplo, si el material filamentario se colecta en el extremo de salida de la zona de solidificación, se almacena durante 24 horas en condiciones ambiente y luego se somete a un estirado, se ha observado que las características del estirado deben modificarse (o sea, que se reduce la proporción de estirado máxima obtenible) y se ha descubierto que es imposible estirarlo para lo-

grar las convenientes propiedades de tracción.

Después de la primera etapa de estirado, el material filamentario es tratado térmicamente, mientras está bajo una tensión longitudinal, a una temperatura superior a la de la primera zona de estirado. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo de una manera lineal continua, inmediatamente después de pasar desde la primera zona de estirado; o bien, el material filamentario puede colectarse después de pasar por la primera zona de estirado y, por último, someterse al tratamiento térmico en un tiempo posterior. De preferencia, el tratamiento térmico se efectúa en una diversidad de etapas, a temperaturas sucesivamente elevadas. Por ejemplo y de manera conveniente, el tratamiento térmico puede llevarse a cabo en dos, tres, cuatro o más etapas. La naturaleza de los medios de transferencia térmica que se utilicen durante el tratamiento térmico puede variar ampliamente. Por ejemplo, el medio de transferencia térmica puede consistir en un gas calentado, o en una superficie de contacto calentada, por ejemplo, una o más zapatas calientes o rodillos calientes. De preferencia, la tensión longitudinal que se utiliza es suficiente para evitar la contracción durante cada etapa del tratamiento térmico en cuestión; no obstante, no cada etapa necesita ser una etapa de estirado, llevándose a cabo una o más de las etapas por una duración esencialmente constante. Durante el tratamiento térmico, el material filamentario se estira para obtener, cuando menos, el 85 por ciento de la proporción máxima de estirado (previamente descrita) y, de preferencia y cuando menos, el 90 por cien-

to de la proporción máxima de estirado.

El tratamiento térmico imparte al material filamentario una tenacidad mínima de 7,5 gramos por denier, medida a 25°C. y, de preferencia, una tenacidad mínima de 8 gramos por denier. Las propiedades de tracción mencionadas en la presente pueden determinarse utilizando un probador de la tracción Instron (Modelo TM), que utiliza un manómetro de 8,46 cm, y un grado de deformación de 60 por ciento por minuto, de acuerdo con el método D2256 de la ASTM. Antes de la prueba, las fibras se acondicionan durante 48 horas a 21,1°C., y al 65 por ciento de humedad relativa, conforme al método D1776 de la ASTM.

Es esencial que la parte final del tratamiento térmico se lleve a cabo a una temperatura comprendida entre 90°C. menos que la temperatura máxima de fusión, del material filamentario, registrada en el calorímetro explorador del diferencial, y una temperatura inferior a aquella a la cual ocurre la coalescencia de los filamentos adyacentes. Según una modalidad preferida del procedimiento, la parte final del tratamiento térmico se efectúa a una temperatura comprendida entre 60°C. menos que la temperatura máxima de fusión, registrada en el calorímetro explorador del diferencial, y una temperatura inferior a aquella a la cual ocurre la coalescencia de filamentos adyacentes. Tratándose de un material filamentario de poliéster que consista totalmente en tereftalato de polietileno, la temperatura máxima de fusión, del material filamentario, registrada en el calorímetro explorador del diferencial, se observa comúnmen-

te en 260°C., aproximadamente. La parte final del tratamiento térmico se desarrolla a una temperatura de 220° a 250°C., sin que aparezca la coalescencia de los filamentos.

5 Si se estima conveniente, puede llevarse a cabo una etapa opcional de contracción, en la cual, el material filamentario que resulta del tratamiento térmico previamente descrito, se contrae ligeramente y, por tanto, se alteran ligeramente sus propiedades. Por ejemplo, puede dejarse que el material filamentario resultante se contraiga en la proporción de 1 a 10 por ciento (de preferencia, de 2 a 6 por ciento) calentando a una temperatura superior a la de la parte final del tratamiento térmico, mientras se coloca entre rodillos móviles que posean tal proporción de velocidades superficiales que permita la contracción conveniente. Dicha etapa opcional de contracción tiende a reducir más las características de contracción residual y a aumentar el alargamiento del producto final.

10 15 20 El hilo multifilamentario que se obtiene por el procedimiento del presente invento posee comúnmente un denier por filamento de 1 a 20 (v.gr.: de 3 a 15), y por lo general consta de 6 a 600 filamentos continuos (v.gr.: de 20 a 400 filamentos continuos). El denier por filamento y el número de filamentos continuos presentes en el hilo puede variar ampliamente si se ajustan los parámetros del procedimiento, como será evidente para los expertos en la técnica.

25 30 En particular, el producto filamentario es adecuado para usarse en aplicaciones industriales, en

las cuales, dentro de la técnica anterior, se han utilizado fibras de poliéster de gran resistencia. La novedosa estructura interna (que se describirá en lo sucesivo) del material filamento, según se ha descubierto, es inusitadamente estable y hace que las fibras se consideren como adecuadas en particular para usarse en medios en los que se encuentran temperaturas elevadas (v.gr.: de 80 a 180°C.). El material filamento no sólo experimenta un grado relativamente pequeño de contracción en un producto de gran resistencia, sino que muestra un grado insólitamente bajo de histeréresis, o pérdida de funcionamiento, durante su uso en medios en los cuales se estira y relaja en forma repetida.

El producto consistente en el hilo de filamentos múltiples no se ondula automáticamente y no exhibe ninguna tendencia considerable a auto-ondularse después de que se le aplica calor. De manera conveniente, el hilo puede probarse en cuanto a la propensión a auto-ondularse, calentándolo mediante un horno de aire caliente, a una temperatura superior a su temperatura de transición de vidrio, v.gr.: a 100°C., mientras se encuentra en libertad de contraerse. Un hilo autoondulable adopta de modo espontáneo una configuración casual no lineal, en tanto que un hilo que no se auto-ondula tiende a conservar su configuración lineal original, aunque posiblemente sufra cierta contracción.

La estructura interna inusitadamente estable del material filamento se evidencia por la siguiente combinación novedosa de características:

a) un valor de birrefringencia de +0,160

a 40,189.

5 b) un valor de índice de estabilidad de 6 a 45, que se obtiene tomando el valor recíproco del producto que resulta de la multiplicación de la contracción a 175°C. en aire, medida en porcentaje de veces de pérdida del funcionamiento a 150°C., entre un ciclo de tensión de 0,6 gramo por denier y 0,05 gramo por denier, que se mide a un grado de deformación constante de 1,27 cm por minuto, en julios, en un tramo de 25,40 cm de hilo, normalizado al de un hilo multifilamentario de un denier total de 1000 y

10 c) un valor de índice de tracción mayor de 825 (v.gr.: de 830 a 2500, o de 830 a 1500), medido a 25°C., y que se obtiene multiplicado la tenacidad, expresada en gramos, por veces de denier del módulo inicial, que se expresan en gramos por denier.

15 Debe consultarse la figura 5, que ilustra una presentación tridimensional que traza la birrefringencia, el valor del índice de estabilidad y el valor del índice de tracción de un hilo de poliéster mejorado que puede formarse mediante el procedimiento del presente invento.

25 En otros términos, la estructura interna inusitadamente estable del material filamentario se

30

evidencia por la siguiente combinación novedosa de características:

- a) una cristalinidad de 45 a 55 por ciento;
- b) una función de orientación cristalina de 0,97, cuando menos;
- c) una función de orientación amorfa de 0,37 a 0,60;
- d) una contracción menor del 8,5 por ciento, al aire y a 175°C.;
- e) un módulo inicial mínimo de 110 gramos por denier, a 25°C. (v.gr.: de 110 a 150 gramos por denier);
- f) una tenacidad mínima de 7,5 gramos por denier a 25°C. (v.gr.: de 7,5 a 10 gramos por denier) y, de preferencia y cuando menos, de 8 gramos por denier a 25°C. y
- g) una pérdida de funcionamiento de 0,00045192 a 0,0022596 julios, entre un cinco de tensión de 0,6 gramo por denier y 0,05 gramo por denier, a 150°C., medida a un grado de deformación constante de 1,27 cm por minuto, sobre un tramo de 25,40 cm de hilo normalizado al de un hilo multifiamentario de un denier total de 1000.

Como es evidente para los expertos en la técnica, la birrefringencia del producto se mide en fi

lamentos individuales representativos del hilo multifilamentario, y es función de la porción cristalina del filamento y de la porción amorfa del filamento. Véase, por ejemplo, el artículo de Robert J. Samuels publicado en J. Polymer Science, Al, 10, 781 (1972). La birrefringencia puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$\Delta n = X f_c \Delta n_c + (1-X) f_a \Delta n_a + \Delta n_f \quad (1)$$

en la cual:

$\Delta$  = birrefringencia

X = fracción cristalina

$f_c$  = función de la orientación cristalina

$\Delta n_c$  = birrefringencia intrínseca del cristal (0,220 para el tereftalato de polietileno)

$f_a$  = función de orientación amorfa

$\Delta n_a$  = birrefringencia intrínseca de la función amorfa (0,275 para el tereftalato de polietileno)

$\Delta n_f$  = birrefringencia de la forma (los valores son lo bastante pequeños para no hacer caso de ellos en este sistema).

La birrefringencia del producto puede determinarse empleando un compensador Berek montado en un microscopio de luz polarizante, y expresa la diferencia en el índice de refracción paralelo y perpendicular al eje de la fibra. La fracción cristalina, X, puede determinarse por medio de medidas convencionales de la densidad. La función de orientación cristalina,  $f_c$ , puede

calcularse del ángulo de orientación promedio,  $\theta$ , determinado por la difracción de los rayos X de ángulo amplio. Pueden analizarse fotografías del curso de la difracción en cuanto a la anchura angular promedio de los arcos de difracción (010) y (100), para obtener el ángulo de orientación promedio,  $\theta$ . La función de orientación cristalina,  $f_c$ , puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

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

Tan pronto como se conocen  $\Delta n_c$ ,  $X$  y  $f_c$ , puede calcularse  $f_a$  de la ecuación (1).  $\Delta n_c$  y  $\Delta n_a$  son propiedades intrínsecas de una estructura química determinada, y cambian un poco a medida que se modifica la constitución química de la molécula (o sea, por la copolimerización, etc.).

El valor de birrefringencia, de +0,160 a +0,189 (v.gr.: +0,160 a +0,185), que mostró el producto del presente procedimiento, tiende a ser menor que el de los filamentos de tereftalato de polietileno de las cuerdas comerciales de llantas, que se forman mediante un procedimiento de hilatura a una tensión relativamente pequeña, seguido por un estiramiento considerable por fuera de la columna de hilatura. Por ejemplo, los filamentos de las cuerdas comerciales para llantas, basadas en tereftalato de polietileno, muestran comúnmente un valor de birrefringencia de +0,190 a +0,205. Adicionalmente, como se informa en la patente estadounidense No. 3.946.100, comúnmente cedida, el producto del procedimiento que implica el uso de una zona de acondicionamiento inmediatamente inferior a la zona de enfriamiento, en ausencia de un ais-

lamiento de la tensión, exhibe un valor de birrefringencia considerablemente inferior al de los filamentos que se forman por el presente procedimiento. Por ejemplo, los filamentos de tereftalato de polietileno que se obtienen por el procedimiento de la patente estadounidense No. 3.946.100 muestran un valor de birrefringencia aproximado de +0,100 a +0,140.

En virtud de que los valores de cristalinidad y de función de orientación cristalina ( $f_c$ ) del producto tienden a ser esencialmente iguales a los de las cuerdas comerciales para llanta basadas en tereftalato de polietileno, es evidente que el producto del procedimiento consiste en un material fibroso cristalizado y material y totalmente estirado. Empero, el valor de la función de orientación amorfa ( $f_a$ ) del producto (v.gr.: de 0,37 a 0,60) es menor que el que muestran los hilos comerciales para cuerdas de llanta que se basan en tereftalato de polietileno y que tienen propiedades de tracción equivalentes (o sea, módulos de tenacidad e iniciales). Por ejemplo, valores de orientación amorfa de 0,64 cuando menos (v.gr.: de 0,8) se encuentran en los hilos comerciales para cuerdas de llantas.

Los parámetros para caracterizar el producto, que se mencionan en la presente y que no se refieren a la birrefringencia, a la cristalinidad, a la función de orientación cristalina y a la función de orientación amorfa, pueden determinarse en forma conveniente probando los hilos multifilamentarios resultantes que constan de filamentos esencialmente paralelos. Todo el hilo multifilamentario puede probarse o, alternativamente,

un hilo que consta de un gran número de filamentos puede dividirse en un haz multifilamentario representativo de un menor número de filamentos, el cual se prueba para indicar las propiedades correspondientes de todo el haz, que es más grande. El número de filamentos presentes en el haz multifilamentario de hilo, sujeto a la prueba, puede ser de alrededor de 20. Los filamentos presentes en el hilo durante la prueba no son torcidos.

Los valores de tenacidad sumamente satisfactorios (es decir, cuando menos de 7,5 gramos por denier) y los valores de módulo inicial (o sea, cuando menos de 110 gramos por denier), del producto del presente procedimiento, se comparan favorablemente con estos parámetros particulares que exhiben los hilos comerciales de tereftalato de polietileno para cuerdas de llantas, y pueden determinarse de acuerdo con el método D2256 de la ASTM, como se indica previamente.

El producto multifilamentario de gran resistencia, del presente procedimiento, posee una morfología interna que manifiesta una propensión inusitadamente pequeña a la contracción, menor del 8,5 por ciento y, de preferencia, inferior al 5 por ciento, cuando se mide al aire, a 175°C. Por ejemplo, los filamentos de hilos comerciales de tereftalato de polietileno para cuerdas de llantas se contraen comúnmente de un 12 a un 15 por ciento, cuando se prueba al aire, a 175°C. Estos valores de contracción pueden determinarse utilizando un Analizador Termomecánico DuPont (Modelo 941), que funciona a una carga aplicada de cero, y a 10°C./minuto, como régimen de calentamiento, manteniéndose constante, a 1,27

cm, la extensión del manómetro. Dicha estabilidad dimensional mejorada reviste particular importancia si el producto sirve como refuerzo fibroso en una llanta radial.

5 La estructura interna inusitadamente estable del producto del presente invento se manifiesta, además, en sus características de pequeña pérdida de funcionamiento o de pequeña histéresis (o sea, en características de poca producción de calor), además de su propensión relativamente pequeña a la contracción, en cuanto a un material fibroso de gran resistencia. El producto del presente invento muestra una pérdida de funcionamiento de 0,00045192 a 0,0022596 julios, cuando recorre un ciclo comprendido entre una tensión de 0,6 gramo por denier y 0,05 gramo por denier, a 150°C., medida a un grado de deformación constante de 1,27 cm por minuto, sobre un tramo de 25,40 cm de hilo normalizado al de un hilo multifilamentario de un denier total de 1000, como se describirá posteriormente. Por el contrario, dichas características de pérdida de funcionamiento del hilo comercial de tereftalato de polietileno para cuerdas de llantas (que se hiló inicialmente en condiciones de tensión relativamente pequeña, de alrededor de 0,002 gramo por denier, para formar un hilo hilado que tiene una birrefringencia de  $+1$  a  $+2 \times 10^{-3}$  y que, subsecuentemente, se hiló para generar las convenientes propiedades de tracción) muestra de 0,00508410 a 0,011298 julios, en las mismas condiciones. Las características de pérdida de funcionamiento, que se citan en la presente, pueden establecerse según el procedimiento experimental a baja velocidad que se describe en la publicación "A Technique

10

15

20

25

30

for Evaluating the Hysteresis Properties of Tire Cords"  
("Técnica Para Evaluar las Propiedades de Histéresis de  
las Cuerdas de Llantas", de Edward J. Power, que aparece  
en Rubber Chem. and Tenhnol., 47, No. 5, de diciembre de  
5 1974, páginas 1053-1065 y que, adicionalmente, se descri-  
birá con detalle en lo sucesivo.

A medida que giran las llantas de plie-  
gues sesgados, las cuerdas que sirven como refuerzo fibro  
so se cargan cíclicamente (véase el artículo de R. G. Pa-  
10 tterson publicado en Rubber Chem. Technol., 42, 1969, pá-  
gina 812). De manera característica, se trabaja más para  
cargar (estirar) un material que lo que se recupera du-  
rante la descarga (relajación). Y la pérdida del funcio-  
namiento, o histéresis, se disipa como calor que eleva  
15 la temperatura del material cíclicamente deformado. (T.  
Alfrey, "Mechanical Behavior of High Polymers" ("Conduc-  
ta Mecánica de los Polímeros Superiores"), de Interscien-  
ce Publishers, Inc., Nueva York, 1948, página 200; J. D.  
Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers" (Propieda-  
20 des Viscoelásticas de los Polímeros"), publicado por John  
Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1970, página 607; E.H.  
Andrews en el trabajo "Testing of Polymers" ("Pruebas de  
Polímeros"), publicado por W. E. Brown, Ed., Interscien-  
ce Publishers, New York, 1969, páginas 248-252).

25 Como se describe en el aludido artícu-  
lo de Edward J. Powers, la prueba de pérdida de funciona-  
miento, que da lugar a los valores de pérdida de funciona-  
miento identificados, se efectúa dinámicamente y simula  
un ciclo de tensión con que se tropieza en una llanta de  
30 hule para vehículo, durante su uso, en donde las fibras

de poliéster sirven como un refuerzo fibroso. El método de ciclización se seleccionó basándose en los resultados publicados por Patterson (Rubber Chem. Technol., 42, 1969, página 812); según dicho método, se reportó que las cargas máximas se impusieron a las cuerdas mediante la presión de aire para las llantas, y se informó que la descarga ocurrió en cuerdas que siguieron la huella de una llanta. Para establecer comparaciones experimentales a baja velocidad de los hilos, una tensión máxima de 0,6 gramo por denier y una tensión mínima de 0,05 gramo por denier se seleccionaron dentro de la región de los valores encontrados en las llantas. Se seleccionó una temperatura de prueba de 150°C, la cual representa una temperatura de funcionamiento intenso de la llanta, pero representativa de la conducta de pérdida de funcionamiento a temperatura elevada de las cuerdas de la llanta. Se probaron, consecuentemente, tramos idénticos de hilo (de 25,40 cm), y los datos de pérdida de funcionamiento se normalizaron a los de un hilo de 1000 denier total. En virtud de que el denier es una medida de masa por unidad de longitud, el producto de la longitud y el denier establece una masa específica de material que constituye un factor de normalización adecuado para datos de comparación.

En términos generales, el procedimiento experimental a baja velocidad que se empleó permite controlar las cargas máxima y mínima y medir el funcionamiento. Una gráfica registra la carga (o sea, la fuerza o tensión sobre el hilo) versus el tiempo, sincronizándose la velocidad de la gráfica con la velocidad de crucero del

probador de la tracción utilizado para llevar a cabo la prueba. En consecuencia, el tiempo puede convertirse en el desplazamiento del hilo sujeto a la prueba. Si se mide el área situada debajo de la curva de desplazamiento de la fuerza, de la gráfica probadora de la tracción, resulta la acción efectuada sobre el hilo para producir la deformación. Para obtener la pérdida de funcionamiento, el área situada bajo la curva de descarga (relajación) se resta del área que está bajo la curva de carga (estiramiento). Si la curva de descarga gira en 180° alrededor de una línea trazada verticalmente desde la interceptación de las curvas de carga y descarga, resulta un circuito característico de histéresis. La pérdida de funcionamiento es el desplazamiento de fuerza integral dentro del circuito de la histéresis. Estos circuitos se general directamente si la dirección de la gráfica probadora de la tracción se invierte sincrónicamente con las direcciones de carga y descarga de la cruceta del probador de la tracción, lo cual, sin embargo, no es conveniente en la práctica, y el área comprendida dentro del circuito de histéresis puede determinarse aritméticamente.

Como se indica previamente, las comparaciones de los resultados del procedimiento de pérdida de funcionamiento a baja velocidad indican que los hilos de múltiples filamentos de tereftalato de polietileno, químicamente idénticos, que se forman por tipos diferentes de tratamiento, muestran una conducta de pérdida de funcionamiento considerablemente distinta. Dichos resultados experimentales diferentes pueden atribuirse a las considerables variaciones que se registran en la morfolo-

gía interna de dichos hilos. En virtud de que la pérdida de funcionamiento se convierte en calor, la prueba depara una medida de la característica productora de calor, que tendrán hilos o cuerdas comparables durante deformaciones semejantes a las que se encuentran en una llanta cargada que rueda. Si la morfología de una cuerda o hilo determinado es de tal naturaleza que produzca menos calor por ciclo, v.gr.: en una revolución de la llanta, su proporción de generación de calor será menor a mayores frecuencias de formación, o sea, a mayores velocidades de la llanta, y su temperatura resultante será inferior a la de un hilo o cuerda que produzca más calor por ciclo.

Las figuras 3 y 4 ilustran circuitos de histéresis representativos (es decir, pérdida de funcionamiento para tramos de 25,40 cm de hilos de tereftalato de polietileno de 1000 denier, para cuerdas de llantas, los cuales tienen una gran densidad y se forman por diferentes técnicas de tratamiento que dan lugar a productos de distintas estructuras internas. La figura 3 es representativa de la curva de histéres correspondiente a un hilo convencional de tereftalato de polietileno para cuerda de llanta, ; el material filamentario se hila inicialmente en condiciones de tensión relativamente pequeña, de alrededor de 0,002 gramo por denier, para formar un hilo hilado que tiene una birrefringencia de  $+1$  a  $+2 \times 10^{-3}$ , y que es subsecuentemente estirado para formar las propiedades de tracción convenientes. La figura 4 ilustra un circuito de histéresis representativo de un hilo de tereftalato de polietileno para cuerdas de llan-

tas, que consta de fibras formadas de acuerdo con el presente procedimiento.

En seguida, se ofrece una descripción detallada del procedimiento de prueba, a baja velocidad, para determinar el valor de pérdida de funcionamiento de un hilo multifilamentario determinado, empleando un probador de tracción Instron, Modelo TTD, provisto de horno, celda de carga y gráfica.

A. Calentar el horno a 150°C.

B. Determinar el denir del hilo que va a probarse.

C. Calibrar el equipo.

Instalar la carga de escala completa (CEC) de manera de imponer sobre el hilo una tensión de 1 gramo por denier, a escala completa. Fijar la velocidad de la cruceta a razón de 1,27 cm por minuto.

D. Colocar la muestra.

Estando el equipo a la temperatura experimental, el hilo se sujeta en la mordaza superior, y se sostiene a una tensión de 0,01 gramo por denier (g/d) a medida que se sujeta la mordaza inferior. Debe tenerse el cuidado de poner el hilo con rapidez, evitando una contracción excesiva de la muestra. La longitud del calibre del hilo que va a probarse debe ser de 25,40 centímetros.

## E. Desarrollar la prueba.

1. Poner a funcionar la gráfica.
2. Poner la cruceta hacia abajo.
3. A la carga que produce una tensión de 0,6 g/d, invertir la cruceta.
4. A la carga que produce una tensión de 0,5 g/d, invertir la cruceta.
5. Efectuar un ciclo de cuatro veces entre 0,6 y 0,5 gramo por denier.
6. En el siguiente movimiento de la cruceta hacia arriba, invertir el movimiento de la cruceta a 0,4 g/d.
7. Ciclar entre 0,6 g/d y 0,4 g/d durante cuatro ciclos.
8. En el siguiente movimiento de la cruceta hacia arriba, invertir el movimiento de la cruceta a 0,3 g/d.
9. Continuar de este modo, ciclando entre 0,6 g/d y 0,3 g/d durante cuatro ciclos; en seguida, entre 0,6 g/d y 0,2 g/d, durante cuatro ciclos; luego, entre 0,6 g/d y 0,1 g/d durante cuatro ciclos y, por último, entre 0,6 g/d y 0,05 g/d durante cuatro ciclos.

## F. Colección de los Datos.

Para una pérdida de funcionamiento por ciclo, por un tramo de 25,40 centímetros de hilo, normalizada a la de un hilo de un denier total de 1000, puede aplicarse la fórmula siguiente. Deben utilizarse sólo los datos que resultan del cuarto ciclo, del ciclo de carga de 0,6 g/d a 0,05 g/d, al determinar la pérdida de funcionamiento que se menciona en la presente.

$$W = A_c \times \frac{CEC \times VC}{A_t} \times \frac{1000}{\text{denier del hilo}}$$

W = funcionamiento (julios/ciclo/denier de 1000-25,40 centímetros)

$A_c$  = el área bajo la curva (en carga o descarga)

CEC = carga a escala completa (kgs.)

VC = velocidad de la cruceta (cms/minuto)

$A_t$  = área generada por la pluma, a una carga de escala completa, durante un minuto

Pérdida de funcionamiento =  $W_I - W_O$

$W_I$  = acción sobre la muestra de carga

$W_O$  = funcionamiento recuperado durante el relajamiento.

Las áreas  $A_c$  y  $A_t$  pueden determinarse por cualquier método, como la cuenta de cuadrados pequeños, o utilizando un planímetro polar.

También es posible hacer una copia de la curva, cortar las curvas y pesar el papel. Sin embargo, debe tenerse el cuidado de dejar que el papel alcance un contenido equilibrado y reproducible de humedad. Mediante este método la fórmula previa para determinar el funcionamiento se convierte en:

$$W = \frac{Wt_c \times CEC \times VC \times 1000}{Wt_T \cdot \text{denier del hilo}}$$

$W$  = funcionamiento (julios/ciclo/denier de 1000-25,40 centímetros)

$Wt_c$  = peso de la curva cortada (en gramos)

$CEC$  = carga de escala completa (kgs)

$VC$  = velocidad de la cruceta (cm/minuto)

$Wt_T$  = peso del área de papel generada por la carga de escala completa durante un minuto (v.gr.: en gramos).

La fórmula anterior para la pérdida de funcionamiento es la misma.

Debe observarse que la prueba puede automatizarse y la colección de los datos facilitarse interponiendo un integrador digital en el probador de la tracción Instron, como se describe en el mencionado artículo

de Edward J. Powers.

Hay un desacuerdo en la bibliografía en cuanto al porcentaje o, mejor dicho, a los porcentajes respectivos del calor total en una llanta producido por las cuerdas, el hule, la fricción del camino, etc. Al respecto, véase el trabajo de F. S. Conant, publicado en Rubber Chem. Technol., 44, 1971, página 297; el de P. Kainrald y G. Kaufmann, en Rubber Chem. Technol., 45, 1972, página 1; el de N. M. Trivisonno, en "Thermal Analysis of a Rolling Tire", Documento 7004 4 de la SAE, 1970; el de P. R. Willett, en Rubber Chem. Technol., 46, 1973, página 425; el de J. M. Collins, W. L. Jackson y P. S. Oubridge, en Rubber Chem. Technol., 38, 1965, página 400. Sin embargo, las cuerdas son el elemento de soporte de la carga en llantas y, a medida que su temperatura aumenta, surgen varias consecuencias inconvenientes. Al subir las temperaturas, por lo general aumenta el calor generado por ciclo por las cuerdas. Se sabe bien que las proporciones de degradación química aumentan al elevarse la temperatura. Asimismo, se sabe bien que los módulos de las fibras disminuyen al aumentar las temperaturas de las cuerdas, lo cual permite mayores deformaciones en la llanta para aumentar el calor generado en el hule. Todos estos factores tienden a aumentar aún más la temperatura de las cuerdas, y si los aumentos son bastante grandes, puede resultar la rotura de la llanta. Es evidente que puede haber un rendimiento óptimo de las cuerdas, particularmente en aplicaciones críticas, con cuerdas que tengan una característica mínima de generación de calor (pérdida de funcionamiento por ciclo por cantidad unitaria de cuerda).

5

10

15

20

25

30

Adicionalmente, se ha descubierto que el producto fibroso del presente procedimiento muestra una resistencia considerablemente mejorada a la fatiga, cuando se le compara con las fibras de tereftalato de polietileno, de gran resistencia, que se utilizan comúnmente para formar cuerdas de llantas. Dicha resistencia a la fatiga permite que el refuerzo fibroso, cuando se incrusta en el hule, soporte mejor la flexión, la torsión, el esfuerzo cortante y la compresión. La resistencia superior a la fatiga, del producto del presente invento, puede demostrarse utilizando: 1) el Probador de Fatiga Goodyear Mallory (D-885-59T de la ASTM) ó 2) el Probador de Fatiga por Esfuerzo Cortante, Compresión, Extensión, de Firestone (SCEF). Por ejemplo, se ha descubierto que, cuando se utiliza la prueba de Fatiga Goodyear Mallory, que combina la compresión con la generación de temperatura interna, el producto del presente invento funciona de 5 a 10 veces más que el control consistente en la cuerda común de poliéster para llantas, y que los tubos de ensayo funcionan a 10°C. menos que el control. En la Prueba Firestone de la Fatiga por Esfuerzo Cortante, Compresión y Extensión, que simula la flexión de la pared lateral, el producto del presente invento sobrepasó el rendimiento del control consistente en la cuerda común de poliéster para llantas en un 400 por ciento, a una torsión igual.

Los ejemplos siguientes se ofrecen como ilustraciones específicas del procedimiento del presente invento, con relación a las figuras 1 y 2 de los dibujos. Empero, debe entenderse que el invento no se limita a los detalles específicos que se asientan en los ejemplos.

Un tereftalato de polietileno, con una viscosidad intrínseca (V.I.) de 0,9 decilitros por gramo se seleccionó como material de partida. La viscosidad intrínseca se determinó en una solución de 0,1 gramo del polímero en 100 ml de orto-clorofenol, a 25°C.

Como se ilustra en la figura 1, el polímero de tereftalato de polietileno, en forma desmenuzada en partículas, se puso en una tolva 1, y se hizo avanzar hacia la tobera 2 con el auxilio de un transportador de tornillo sin fin 4. Un calentador 6 hizo que las partículas de tereftalato de polietileno se fundieran para formar una fase homogénea, la cual avanzó más hacia la tobera 2 mediante una bomba 8. La tobera 2 tenía una entrada cónica normal y un anillo de agujeros de extrusión, cada uno de los cuales tenía un diámetro de 254 micrómetros.

El tereftalato de polietileno extruido resultante 10 pasó directamente de la tobera 2 a la zona de solidificación 12, la cual tenía una longitud de 1,83 metros, y se dispuso en sentido vertical. Constantemente se introdujo aire, a 10°C., dentro de la zona de solidificación 12, por el punto 14; dicho aire se suministró por el conducto 16 y un ventilador 18. El aire fue retirado constantemente de la zona de solidificación 12 a través de un conducto alargado 20, dispuesto verticalmente en comunicación con la pared de la zona de solidificación 12, de donde fue constantemente retirado mediante un conducto 22. Al pasar por la zona de solidificación, el tereftalato de polietileno extruido fue enfriado uniformemente y se transformó en un tramo continuo de hilo de tereftalato de polietileno hilado. El material polimé-



5 continuación y dio cuatro vueltas alrededor de los rodillos oblicuos 82 y 84, que sirvieron como dispositivos aislantes de la tensión. De los rodillos oblicuos, 82 y 84, el material filamentario pasó en contacto deslizante con una zapata caliente 86 de 60,96 cm de largo, la cual sirvió como una segunda zona de estirado, y se mantuvo bajo una tensión longitudinal ejercida por unos rodillos oblicuos, 88 y 90, alrededor de los cuales se enrolló el material filamentario dando cuatro vueltas.

10 La zapata caliente 86 se mantuvo a una temperatura superior a la experimentada por el material filamentario en la primera zona de estirado. Después de ser llevado desde los rodillos oblicuos 88 y 90, el material filamentario pasó en contacto de deslizamiento con una zapata caliente 92, que tenía una longitud de 60,96 cm, y que sirvió como zona en la cual se llevó a cabo la parte final del tratamiento térmico. Unos rodillos oblicuos, 94 y 96 mantuvieron una tensión longitudinal sobre el material filamentario durante el paso de éste sobre la zapata caliente 92. El material filamentario adoptó materialmente la misma temperatura que las zapatas calientes 86 y 92, durante su contacto deslizante con éstas. La temperatura máxima de fusión del material filamentario, registrada en el calorímetro explorador del diferencial, fue

15 20 25 de 260°C. en cada Ejemplo, sin que ocurriera ninguna coalescencia de los filamentos durante el tratamiento térmico que se ilustra en la figura 2. Más adelante se especifican otros detalles relativos a los Ejemplos.

#### EJEMPLO I

30 La tobera 2 contenía 20 agujeros, y el

tereftalato de polietileno estuvo a una temperatura aproximada de 316°C. al extruirse. El rendimiento del poliéster a través de la tobera 2 fue de 12 gramos por minutos, y la presión de la paca de hilatura fue de 108,5 atmósferas.

La tensión relativamente grande ejercida sobre el material filamentario en el extremo de salida de la zona de solidificación 12, medida en el punto 30, fue de 0,019 gramo por denier. El material filamentario hilado se enrolló alrededor de los rodillos oblicuos 26 y 28, a razón de 500 metros por minutos, y al llegar a esa altura del procedimiento mostró una birrefringencia relativamente alta, de  $49,32 \times 10^{-3}$  y un denier total de 216. La proporción máxima de estirado del material filamentario hilado, antes de entrar en la primera zona de estirado fue, aproximadamente, de 4,2:1.

En la siguiente Tabla I se sintetizan unos parámetros adicionales del procedimiento, así como los resultados obtenidos en una diversidad de pruebas efectuadas conforme al procedimiento del presente invento, en las cuales variaron las condiciones: 1) del primer estiramiento, 2) del segundo estiramiento y 3) de la parte final del tratamiento térmico, mediante un ajuste de las velocidades respectivas de los rodillos oblicuos 36 y 38, 82 y 84, 88 y 90, y 94 y 96, así como las temperaturas de las zapatas calientes 86 y 92.

En la Tabla I, así como en las demás Tablas que siguen, se utilizaron las siguientes abreviaturas y términos:

PE = proporción de estirado, que se

expresa como: 1, basándose en la relación de las velocidades de las superficies de los rodillos;

TEN = tenacidad del hilo en gramos por denier, medida a 25°C.;

A = alargamiento del hilo, en porcentaje, medido a 25°C.

MI = módulo inicial del hilo en gramos por denier, medido a 25°C.;

P.Máx.E. = proporción máxima de estirado, que se expresa como: 1, a la cual puede estirarse un hilo hilado, en una base práctica y reproducibile, sin rotura;

DPF = denier por filamento;

Contracción = contracción longitudinal medida a 175°C., al aire, en porcentaje;

Pérdida de

Funcionamiento = pérdida de funcionamiento a 150°C., al ciclar entre una tensión de 0,6 gramo por denier y 0,05 gramo por denier, medida a un grado de deformación constante de 1,27 cm por minuto, en julios, que se mide sobre un tramo de 25,40 cm de hilo normalizado al de un hilo de múltiples filamentos que tie-

5

10

15

20

25

30

ne un denier total de 1000, como se describe en la presente;

Indice de Es

tabilidad = valor recíproco del producto que resulta de multiplicar las veces en que ocurre la contracción por la pérdida de funcionamiento;

Indice de

Tracción = el producto que se obtiene multiplicando la tenacidad por el módulo inicial;

Cristalini-

dad = cristalinidad expresada en porcentaje

fa = función de orientación amorfa

fc = función de orientación cristalina.

TABLA I

TRATAMIENTO TERMICO SUBSECUENTE

Prue ba No.	<u>PRIMER ESTIRAMIENTO</u>				<u>SEGUNDO ESTIRAMIENTO</u>				
	<u>PE</u>	<u>TEN</u>	<u>A</u>	<u>MI</u>	<u>PE</u>	<u>DT</u>	<u>TEN</u>	<u>A</u>	<u>MI</u>
1	2,70	4,45	40,0	95,7	1,36	180	8,02	8,15	129
2	2,70	4,45	40,0	95,7	1,36	180	8,02	8,15	129
3	2,70	4,45	40,0	95,7	1,36	200	7,87	8,42	126
4	2,70	4,45	40,0	95,7	1,36	200	7,87	8,42	126
5	2,53	4,27	45,5	88,6	1,45	190	8,05	7,97	131

TABLA I (Cont.)

PARTE FINAL DEL TRATA-  
MIENTO TERMICO

Prueba No.	PE	DT	TEN	A	MI	PE TOTAL	Estirado a un % de PE Máx.
5	1,05	220	8,47	7,64	132	3,86	92
	1,10	240	7,92	8,13	134	4,04	96
	1,04	220	8,20	8,02	132	3,82	91
	1,10	240	8,77	7,36	144	4,04	96
	1,06	230	8,43	7,67	128	3,89	93

10

TABLA I (Cont.)

CARACTERIZACION ADICIONAL DEL PRODUCTO

Prueba No.	DPF	Birre frin-gencia	Contra-ción	Pérdida de Funciona-miento	Indice de Estabili-dad
15	3,1	40,1866	7,8	0,0189	6,8
	3,1	40,1780	5,5	0,0147	12,4
	3,1	40,1816	7,2	0,0161	8,6
	3,0	40,1887	6,0	0,0172	9,7
20	3,1	40,1862	6,4	0,0188	8,3

TABLA I (Cont.)

Prueba No.	Indice de Tracción	Cristalinidad	fa	fc
25	1118	48,4	0,580	0,979
	1061	48,7	0,522	0,974
	1082	48,6	0,522	0,970
	1263	47,7	0,598	0,979
	1079	48,6	0,577	0,979

30

EJEMPLO II

La tobera 2 contenía 20 agujeros, y el tereftalato de polietileno estaba a una temperatura de alrededor de 312°C., al extruirse. El rendimiento del poliéster a través de la tobera 2 fue de 12 gramos por minuto, y la presión de la paca de hilatura fue de 133 atmósferas.

La tensión relativamente grande ejercida sobre el material filamentario en el extremo de salida de la zona de solidificación 12, medida en el punto 30, fue de 0,041 gramo por denier. El material filamentario hilado se enrolló alrededor de los rodillos oblicuos 26 y 28 a razón de 1000 metros por minutos, y al llegar a ese punto del procedimiento, mostró una birrefringencia relativamente alta, de  $420 \times 10^{-3}$ , y un denier total de 108. La proporción máxima de estirado del material filamentario hilado, antes de entrar en la primera zona de estirado, fue de 3,2:1, aproximadamente.

En la Tabla II que sigue se sintetizan unos parámetros adicionales del procedimiento, así como los resultados obtenidos en una diversidad de pruebas efectuadas según el procedimiento del presente invento, en las cuales variaron las condiciones: 1) del primer estiramiento, 2) del segundo estiramiento y 3) de la parte final del tratamiento térmico, mediante un ajuste de las velocidades respectivas de los rodillos oblicuos 36 y 38, 82 y 84, 88 y 90, y 94 y 96, así como las temperaturas de las zapatas calientes 86 y 92.

TABLA II

## TRATAMIENTO TERMICO SUBSECUENTE

Prueba No.	PRIMER ESTIRAMIENTO				SEGUNDO ESTIRAMIENTO				
	PE	TEN	A	MI	PE	DT	TEN	A	MI
1	2,11	4,20	41,67	76	1,38	180	7,72	8,20	116
2	2,11	4,20	41,67	76	1,38	180	7,72	8,20	116
3	2,11	4,20	41,67	76	1,38	200	8,02	8,28	113
4	2,11	4,20	41,67	76	1,38	200	8,02	8,28	113
5	2,25	4,56	36,62	81	1,34	190	8,01	8,07	120

TABLA II (Cont.)

PARTE FINAL DEL TRATAMIENTO  
TERMICO

Prueba No.	PE	DT	TEN	A	MI	PE To tal	Estirado a un % de PE Máx.
1	1,06	220	8,47	7,43	1,47	3,09	97
2	1,06	240	8,54	7,34	151	3,09	97
3	1,06	220	8,46	7,37	146	3,09	97
4	1,06	240	8,25	7,43	148	3,09	97
5	1,06	230	8,35	7,51	145	3,19	100

TABLA II (Cont.)

## CARACTERIZACION ADICIONAL DEL PRODUCTO

Prueba No.	DPF	Birrefringencia	Contracción	Pérdida de Funcionamiento	Indice de Estabilidad
1	2,1	40,1815	5,6	0,0040	44,6
2	2,1	40,1785	5,0	0,0122	16,4
3	2,2	40,1827	5,8	0,0140	12,3
4	2,2	40,1823	4,8	0,0114	18,3
5	2,2	40,1819	5,4	0,0140	13,2

TABLA II (Cont.)

Prueba No.	Indice de Tracción	Cristalinidad	fa	fc
1	1245	45,8	0,0562	0,970
2	1289	46,2	0,536	0,976
3	1235	48,0	0,557	0,976
4	1221	49,4	0,545	0,979
5	1211	50,8	0,538	0,976

## EJEMPLO III

La tobera 2 contenía 20 agujeros, y el tereftalato de polietileno estaba a una temperatura aproximada de 316°C., al ser extruido. El rendimiento del poliéster a través de la tobera 2 fue de 12 gramos por minuto y la presión de la paca de hilatura fue de 105 atmósferas.

La tensión relativamente grande ejercida

sobre el material filamentario en el extremo de salida de la zona de solidificación 12, medida en el punto 30, fue de 0,058 gramo por denier. El material filamentario hilado se enrolló alrededor de los rodillos oblicuos 26 y 28 a razón de 1150 metros por minutos, y al llegar a ese punto del procedimiento mostró una birrefringencia relativamente alta, de  $+30 \times 10^{-3}$ , y un denier total de 94. La proporción máxima de estirado del material filamentario hilado, antes de entrar en la primera zona de estirado fue de alrededor de 2,6:1.

En la siguiente Tabla II se sintetizan unos parámetros adicionales del procedimiento, así como los resultados obtenidos en una diversidad de pruebas efectuadas según el procedimiento del presente invento, en las cuales variaron las condiciones: 1) del primer estiramiento, 2) del segundo estiramiento y 3) de la parte final del tratamiento térmico mediante un ajuste de las velocidades respectivas de los rodillos oblicuos 36 y 38, 82 y 84, 88 y 90 y 94 y 96, así como las temperaturas de las zapatas calientes 86 y 92.

TABLA III

TRATAMIENTO TERMICO SUBSECUENTE

Prueba No.	PRIMER ESTIRAMIENTO				SEGUNDO ESTIRAMIENTO				
	PE	TEN	A	MI	PE	DT	TEN	A	MI
1	1,17	2,85	121	33	1,95	180	7,54	7,54	125
2	1,17	2,85	121	33	1,95	180	7,54	7,54	125
3	1,17	2,85	121	33	2,03	200	8,49	7,40	126
4	1,17	2,85	121	33	2,03	200	8,49	7,40	126
5	1,17	2,70	134	30	2,01	190	7,51	8,30	119

TABLA III (Cont.)

PARTE FINAL DEL TRATAMIENTO  
TERMICO

5	Prueba No.	PE	DT	TEN	A	MI	Pe Total	Estirado a un % de PE Máx.
	1	1,04	220	8,77	7,26	128	2,37	91
	2	1,04	240	8,83	7,60	131	2,37	91
	3	1,02	220	9,02	7,21	133	2,42	93
	4	1,03	240	9,11	7,29	134	2,45	94
10	5	1,04	230	7,48	8,33	132	2,32	89

TABLA III (Cont.)

CARACTERIZACION ADICIONAL DEL PRODUCTO

15	Prueba No.	DPF	Birrefringencia	Contracción	Pérdida de Funcionamiento	Índice de Estabilidad
	1	2,0	+0,1632	5,5	0,0119	15,3
	2	2,0	+0,1625	4,2	0,0119	20,0
20	3	2,0	+0,1643	5,6	0,0146	12,2
	4	2,0	+0,1707	4,9	0,0122	16,7
	5	2,1	+0,1643	5,0	0,0119	16,8

25

30

TABLA III (Cont.)

<u>Prueba No.</u>	<u>Indice de Tracción</u>	<u>Cristalinidad</u>	<u>fa</u>	<u>fc</u>
1	1122	48,2	0,417	0,979
2	1157	51,4	0,385	0,981
3	1200	47,5	0,428	0,981
4	1221	48,1	0,485	0,978
5	987	49,6	0,415	0,978

EJEMPLO IV

La tobería contenía 34 agujeros, y el tereftalato de polietileno estaba a una temperatura de alrededor de 325°C., al ser extruido. El rendimiento del poliéster a través de la tobera 2 fue de 13 gramos por minuto y la presión de la paca de hilatura fue de 52,5 atmósferas.

La tensión relativamente grande ejercida sobre el material filamentario en el extremo de salida de la zona de solidificación 12, medida en el punto 30, fue de 0,076 gramo por denier. El material filamentario hilado se enrolló alrededor de los rodillos oblicuos 26 y 28 a razón de 1300 metros por minuto, y al llegar a ese punto del procedimiento mostró una birrefringencia relativamente alta, de  $438 \times 10^{-3}$ , y un denier total de 90. La proporción máxima de estirado del material filamentario hilado, antes de entrar en la primera zona de estirado, fue de alrededor de 2,52:1.

En la siguiente Tabla IV se sintetizan unos parámetros adicionales del procedimiento, así como

los resultados obtenidos de acuerdo con el procedimiento del presente invento.

TABLA IV

TRATAMIENTO TERMICO SUBSECUENTE

<u>PRIMER ESTIRAMIENTO</u>				<u>SEGUNDO ESTIRAMIENTO</u>				
<u>PE</u>	<u>TEN</u>	<u>A</u>	<u>MI</u>	<u>PE</u>	<u>DT</u>	<u>TEN</u>	<u>A</u>	<u>MI</u>
1,75	4,14	33,8	79	1,35	100	7,94	7,13	128

TABLA IV (Cont.)

<u>PARTE FINAL DEL TRATAMIENTO TERMICO</u>					<u>PE Total</u>	<u>Estirado a un % de PE Máx.</u>
<u>PE</u>	<u>DT</u>	<u>TEN</u>	<u>A</u>	<u>MI</u>		
1,07	230	8,76	6,75	131	2,52	100

TABLA IV (Cont.)

CARACTERIZACION ADICIONAL DEL PRODUCTO

<u>DPF</u>	<u>Birrefringencia</u>	<u>Contracción</u>	<u>Pérdida de Funcionamiento</u>	<u>Indice de Estabilidad</u>
1,1	40,161	5,0	0,0142	1148

TABLA IV (Cont.)

<u>Indice de Tracción</u>	<u>Cristalinidad</u>	<u>fa</u>	<u>fc</u>
1148	50,3	0,381	0,970

EJEMPLOS COMPARATIVOS

Se ha demostrado que los filamentos de poliéster mejorados, que se forman mediante el procedimiento del presente invento, no se producen si unos segmentos de un hilo comercial de tereftalato de polietileno, de gran resistencia, para cuerdas de llantas, se someten al tratamiento térmico después de los procedimientos de elaboración (que se expondrán en lo sucesivo). El material de partida para las pruebas se hilo en fusión, en condiciones convencionales de baja tensión, para formar un material filamentario hilado que tenía una birrefringencia de alrededor de  $+1 \times 10^{-3}$ ; se estiró en caliente al 85 por ciento de su máxima proporción de estirado, en una diversidad de etapas que se llevaron a cabo de una manera lineal después de la hilatura por fusión y se relajó en un 6 por ciento. El tratamiento térmico posterior al cual se sometió el hilo comercial de gran resistencia para cuerdas de llantas se efectuó haciendo pasar el hilo sobre una zapata caliente (dispuesta a diversas temperaturas), mientras se mantuvo bajo una tensión longitudinal (dispuesta a diversos niveles para producir las proporciones de estirado que se indican). En la siguiente Tabla V se identifican las características del material de partida, la temperatura de la zapata caliente que se empleó durante el tratamiento térmico posterior, la proporción de estirado que se utilizó en el tratamiento térmico posterior, y las características del material filamentario después del tratamiento térmico posterior. Los términos y abreviaturas que se emplearon son los que se han expuesto con anterioridad.

5

10

15

20

25

30

TABLA V (Ejemplos Comparativos)

Prueba No.	TRATAMIENTO TERMICO POSTERIOR		CARACTERIZACION DEL PRODUCTO		
	PE	DT	Birrefringencia	Contracción	Pérdida de Funcionamiento
	5	ninguna	ninguno	+0,1892	11,4
1	1,1	220	+0,1889	13,6	0,072
2	1,0	220	+0,1885	11,2	0,084
10	3	220	+0,1727	8,2	0,099
4	1,0	240	+0,1789	8,0	0,054
5	1,0	200	+0,1830	10,2	0,083
6	1,05	210	+0,1920	13,3	0,082
7	1,05	230	+0,1900	12,5	0,077
15	8	230	+0,1811	6,6	0,084
9	0,95	210	+0,1770	7,2	0,078

TABLA V (Cont.)

Prueba No.	TEN	MI	Indice de Estabilidad	Indice de Tracción	
20	Control	8,3	110	1,1	913
1	8,3	126	1,0	1046	
2	8,2	112	1,1	918	
3	6,6	60	1,2	396	
25	4	7,9	102	2,3	806
5	8,0	104	1,2	832	
6	8,3	126	0,92	1046	
7	8,6	130	1,0	1118	
8	7,7	92	1,8	708	
30	9	1,7	89	1,8	685

Además, se ha demostrado que los filamentos de poliéster mejorados, que se forman por el procedimiento del presente invento, no se producen si un procedimiento convencional para formar un hilo de gran resistencia para cuerdas de llantas se termina después de la primera etapa de estirado, y si unos segmentos del material filamentario resultante se someten subsecuentemente a varios procedimientos de estirado en caliente. El material de partida para las pruebas se hiló en fusión, bajo condiciones comunes de baja tensión, para formar un material filamentario hilado que poseía una birrefringencia de alrededor de  $41 \times 10^{-3}$ , se estiró en caliente a una proporción de estirado de 3,65:1 en una sola etapa que se llevó a cabo de una manera lineal, después de la hilatura por fusión, y se colectó. El procedimiento subsecuente de estirado en caliente se efectuó haciendo pasar el hilo material de partida sobre una zapa caliente (dispuesta a diversas temperaturas), mientras estuvo bajo una tensión longitudinal (que se dispuso a diversos niveles para producir las proporciones de estirado que se indican). En la siguiente Tabla VI se identifican las características del material de partida, la temperatura de la zapata caliente empleada durante el procedimiento subsecuente de estirado en caliente, la proporción de estirado utilizada durante el estirado en caliente y las características del material filamentario después del subsecuente estirado en caliente. Los términos y abreviaturas que se emplearon fueron los que se indican previamente.

TABLA VI (Ejemplos Comparativos)

Prueba No.	ESTIRADO SUB SECUENTE		CARACTERIZACION DEL PRODUCTO			
	PE	DT	Birrefringencia	Contracción	Pérdida del Funcionamiento	
5	Control	ninguna	ninguno	+0,1428	16	—
	1	1,31	160	+0,1846	23	0,131
	2	1,21	160	+0,1804	21	0,104
10	3	1,62	180	+0,1930	19,2	0,128
	4	1,80	180	+0,1809	21,2	0,118
	5	1,63	200	+0,1884	17,6	0,115
	6	1,91	200	+0,1830	17,0	0,116
	7	1,7	180	+0,1927	19,7	0,131
15	8	1,8	220	+0,1945	13,5	0,085
	9	1,6	220	+0,1917	14,4	0,076
	10	1,4	220	+0,1802	13,3	0,074

TABLA VI (Cont.)

Prueba No.	CARACTERIZACION DEL PRODUCTO				
	TEN	MI	Indice de Estabilidad	Indice de Tracción	
20	Control	3,6	65	—	0,234
	1	6,6	105	0,33	693
	2	5,1	101	0,46	515
25	3	8,0	111	0,41	888
	4	6,1	100	0,40	610
	5	8,2	110	0,49	902
	6	6,2	103	0,51	639
30	7	8,7	124	0,39	1079

TABLA VI (Cont.)

	8	8,6	118	1,1	1015
	9	7,7	117	1,1	901
5	10	6,6	98	1,0	647

10 Por lo que se refiere a otros ejemplos comparativos, véanse los Ejemplos Nos. 1 a 13 de la solicitud, comúnmente cedida, de patente estadounidense, Expediente No. 400.864, registrada el 26 de septiembre de 1973, que se incorporan a la presente como referencia. Estos ejemplos ilustran la tenacidad relativa pequeña, el módulo inicial y los valores de índice de tracción que se obtienen comúnmente cuando se llevan a la practica varios

15 procedimientos para formar fibras de tereftalato de polietileno distintos de los que se reivindican por la presente, incluyendo otros procedimientos que emplean condiciones de hilatura bajo una tensión relativamente grande.

20 Aunque el invento se ha descrito conforme a modalidades preferidas, debe entenderse que puede recurrirse a variaciones y modificaciones, como será evidente para los expertos en la técnica. Dichas variaciones y modificaciones se considerarán dentro del propósito y alcance de las cláusulas anexas.

25

30

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para producir filamentos de poliéster mejorados, de gran resistencia, que tienen una estructura interna inusitadamente estable y que resultan adecuados para usarse, en particular, a temperaturas elevadas; dicho procedimiento consiste en: a) extruir un poliéster fundido hilable por fusión, que con tiene de 85 a 100 por ciento de moles de tereftalato de polietileno, y de 0 a 15 por ciento de moles de unidades de éster copolimerizadas, distintas del tereftalato de polietileno, que tienen una viscosidad intrínseca de 0,5 a 2,0 decilitros por gramo, a través de un orificio de extrusión configurado que presenta una diversidad de aberturas para formar un material filamentario fundido; b) pa sar el material filamentario fundido resultante, en el sentido de su longitud, a través de una zona de solidifi cación que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida, en la cual el material filamentario fundido se enfría uniformemente y se transforma en un material filamen tario sólido; c) retirar el material filamentario sólido de la zona de solidificación, mientras está bajo una ten sión material de 0,015 a 0,150 gramo por denier, medida inmediatamente por debajo del extremo de salida de la zo-

15

20

25

30

na de solidificación; d) transportar continuamente el material filamentario hilado resultante del extremo de salida de la zona de solidificación a un primer dispositivo aislante de la tensión; a medida que entra en el primer dispositivo aislante de la tensión, el material filamentario muestra una birrefringencia relativamente grande, de  $49 \times 10^{-3}$  a  $470 \times 10^{-3}$ ; e) transportar continuamente el material filamentario resultante del primer dispositivo aislante de la tensión a una primera zona de estirado; f) estirar continuamente el material filamentario resultante a una proporción de estirado de 1,01:1 a 3,0:1, mientras se encuentra presente en la primera zona de estirado y g) a continuación, tratar térmicamente el material filamentario previamente estirado, mientras está bajo una tensión longitudinal y a una temperatura superior a la de la primera zona de estirado, para lograr cuando menos un 85 por ciento de la proporción máxima de estirado en el material filamentario hilado, e impartir a éste una tenacidad mínima de 7,5 gramos por denier; desarrollándose, cuando menos la parte final del tratamiento térmico, a una temperatura comprendida entre 90°C menos que la temperatura de fusión máxima, de dicho material, registrada en el calorímetro explorador del diferencial, y a una temperatura inferior a aquella a la cual ocurre la coalescencia de los filamentos.

2ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1ª, en el cual, el poliéster hilable por fusión consiste casi en su totalidad en tereftalato de polietileno.

3ª.- Un procedimiento como el que se des

cribe en la reivindicación 1ª, en el cual, el poliéster, -  
antes de la extrusión, tiene una viscosidad intrínseca de  
0,8 a 2,0 decilitros por gramo.

5 4a.- Un procedimiento como el que se des--  
cribe en la reivindicación 1ª, en el cual, la zona de so-  
lidificación está prevista de una atmósfera gaseosa a una  
temperatura comprendida, aproximadamente, entre 10º y 60º C.

10 5a.- Un procedimiento como el que se des--  
cribe en la reivindicación 4ª, en el cual, la atmósfera -  
gaseosa de la zona de solidificación es aire.

15 6a.- Un procedimiento como el que se des--  
cribe en la reivindicación 1ª, en el cual, el material fi-  
lamentario sólido es retirado de la zona de solidificación  
mientras está bajo una tensión material de 0,015 a 0,1 -  
gramo por denier, que se mide inmediatamente por debajo -  
del extremo de salida de la zona de solidificación.

20 7a.- Un procedimiento como el que se des--  
cribe en la reivindicación 1ª, en el cual, el material fi-  
lamentario sólido entra en el primer dispositivo aislante  
de la tensión a razón de 500 a 3000 metros por minuto.

25 8a.- Un procedimiento como el que se descri-  
be en la reivindicación 1ª, en el cual, a medida que el ma-  
terial filamentario sólido entra en el primer dispositivo  
aislante de la tensión, muestra una birrefringencia de -  
 $+9 \times 10^{-3}$  a  $+40 \times 10^{-3}$ .

30 9a.- Un procedimiento como el que se des--  
cribe en la reivindicación 1ª, en el cual, el material fila-  
mentario hilado, al entrar en el primer dispositivo aislan-  
te de la tensión, exhibe una birrefringencia de  $+9 \times 10^{-3}$   
a  $+30 \times 10^{-3}$ .

10a.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1a, en el cual, el material filamentario resultante es estirado a una proporción de estirado de 1,4:1 a 3;0:1, mientras se encuentra presente en la primera zona de estirado.

11a.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1a, en el cual, el material filamentario consta, aproximadamente, de 6 a 600 filamentos.

12a.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1a, en el cual, el tratamiento térmico que se describe en la etapa g) se lleva a cabo en una diversidad de etapas, a temperaturas sucesivamente elevadas.

13a.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1a, en el cual, cuando menos la parte final del tratamiento térmico que se describe en la etapa g) se desarrolla a una temperatura comprendida entre 60°C menos que la temperatura de fusión máxima, del material filamentario, registrada en el calorímetro explorador del diferencial, y una temperatura inferior a aquella a la cual ocurre la coalescencia de los filamentos.

14a.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1a, en el cual, después del tratamiento térmico que se describe en la etapa g), el material filamentario tiene un denier promedio por filamento de 1 a 20, aproximadamente.

15a.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1a, en el cual se producen filamentos de poliéster mejorados, de gran resistencia, que tienen una estructura interna inusitadamente estable y -

que resultan adecuados, en particular, para usarse a temperaturas elevadas; dicho procedimiento consiste en: a) extruir un poliéster fundido, hilable por fusión, que contiene de 90 a 100 por ciento de moles de tereftalato de polietileno, y de 0 a 10 por ciento de moles de unidades de éster copolimerizadas, distintas del tereftalato de polietileno, que tienen una viscosidad intrínseca de 0,8 a 1,0 decilitro por gramo, a través de un orificio de extrusión configurado que presenta una diversidad de aberturas para formar un material filamentario fundido; b) pasar el material filamentario de poliéster fundido resultante, en el sentido de su longitud, a través de una zona de solidificación que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida, provista de una atmósfera gaseosa que está a una temperatura menor de 80°C., en la cual el material filamentario fundido se enfría uniformemente y se transforma en un material filamentario sólido; c) retirar el material filamentario sólido de la zona de solidificación, mientras está bajo una tensión material de 0,015 a 0,1 gramo por denier, medida inmediatamente por debajo del extremo de salida de la zona de solidificación; d) transportar continuamente el material filamentario hilado resultante del extremo de salida de la zona de solidificación a un primer dispositivo aislante de la tensión; a medida que entra en el primer dispositivo aislante de la tensión, el material filamentario muestra una birrefringencia relativamente alta, de  $49 \times 10^{-3}$  a  $440 \times 10^{-3}$ , aproximadamente; e) transportar continuamente el material filamentario resultante del primer dispositivo aislante de la tensión a una primera zona de estirado; f) estirar

continuamente el material filamentario resultante, mientras está presente en la primera zona de estirado, a una proporción aproximada de 1,4:1 a 3,0:1 y g) a continuación, tratar térmicamente el material filamentario previamente estirado, mientras está bajo una tensión longitudinal y a una temperatura superior a la de la primera zona de estirado, para lograr cuando menos un 90 por ciento de la máxima proporción de estirado en el material filamentario hilado, e impartir a éste una tenacidad promedio del filamento sencillo de 7,5 gramos por denier, cuando menos; la parte final, cuando menos, del tratamiento térmico se desarrolla a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre 220° y 250°C., sin que haya coalescencia de los filamentos.

15                    16ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 15, en el cual, el poliéster hilable por fusión consiste materialmente en su totalidad en tereftalato de polietileno.

20                    17ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 16ª, en el cual, antes de la extrusión, el poliéster tiene una viscosidad intrínseca de 0,85 a 1,0 decilitros por gramo.

25                    18ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 16ª, en el cual, el poliéster fundido hilable por fusión se encuentra a una temperatura de 270° a 325°C. cuando se extruye a través del orificio configurado.

30                    19ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 15ª, en el cual, la zona de solidificación está provista de una atmósfera gaseosa a

una temperatura de 10° a 50°C.

20ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 19ª, en el cual, la atmósfera gaseosa de la zona de solidificación es aire.

5  
21ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 15ª, en el cual, el material filamentario sólido es retirado de la zona de solidificación mientras está bajo una tensión material de 0,015 a 0,06 gramo por denier, medida inmediatamente por debajo del extremo de salida de la zona de solidificación.

10  
22ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 21ª, en el cual, el material filamentario hilado, a medida que entra en el primer dispositivo aislante de la tensión, muestra una birrefringencia de  $+9 \times 10^{-3}$  a  $+30 \times 10^{-3}$ .

15  
23ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 15ª, en el cual, el material filamentario sólido entra en el primer dispositivo aislante de la tensión a razón de 1000 a 2000 metros por minuto.

20  
24ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 15ª, en el cual, el material filamentario resultante es estirado a una proporción de estiramiento de 1,7:1 a 3,0:1, mientras está presente en la primera zona de estirado.

25  
30  
25ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 15ª, en el cual, el tratamiento térmico que se describe en la etapa g) se lleva a cabo en una diversidad de etapas, a temperaturas sucesi-

vamente elevadas.

26ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 15ª, en el cual, el material filamentario consta de 20 a 400 filamentos.

5 27ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 15ª, en el cual, después del tratamiento térmico que se describe en la etapa g), el material filamentario tiene un denier promedio por filamento de 1 a 20.

10 28ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1ª, en el cual se producen filamentos de poliéster mejorados, de gran resistencia, los cuales resultan adecuados en particular para usarse a temperaturas elevadas; dicho procedimiento consiste en: a) extruir un tereftalato de polietileno fundido, que tiene  
15 una viscosidad intrínseca de 0,9 a 0,95 decilitros por gramo, a través de un orificio de extrusión configurado que presenta una diversidad de aberturas, mientras está a una temperatura aproximada de 280º a 320ºC, para formar un material filamentario fundido; b) pasar el mate-  
20 rial de tereftalato de polietileno fundido resultante, en el sentido de su longitud, a través de una zona de solidificación que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida, y que está provista de una atmósfera gaseosa a una temperatura aproximada de 10º a 40ºC, en la cual,  
25 el material tereftalato de polietileno extruido se enfría uniformemente y se transforma en un material filamentario sólido; c) retirar el material filamentario sólido de la zona de solidificación, mientras se encuentra bajo una tensión material de 0,015 a 0,06 gramo por denier, medida  
30 inmediatamente por debajo del extremo de salida de la zo-

na de solidificación; d) transportar continuamente el material filamentario hilado resultante del extremo de salida de la zona de solidificación a un primer dispositivo aislante de la tensión, a razón de 500 a 2000 metros por minuto; a medida que el material filamentario entra en el primer dispositivo aislante de la tensión muestra una birrefringencia relativamente alta, de  $+9 \times 10^{-3}$  a  $+30 \times 10^{-3}$ ; e) transportar continuamente el material filamentario resultante del primer dispositivo aislante de la tensión a una primera zona de estirado; f) estirar continuamente el material filamentario resultante, mientras está presente en la primera zona de estirado, a una proporción de estirado de 1,4:1 a 3,0:1 y g) a continuación, tratar térmicamente el material filamentario previamente estirado, mientras está bajo una tensión longitudinal y a una temperatura superior a la de la primera zona de estirado, para lograr cuando menos un 90 por ciento de la proporción máxima de estirado en el material filamentario hilado, y para impartir a éste una tenacidad promedio de filamento sencillo de 7,5 gramos, cuando menos, por denier; desarrollándose, cuando menos la parte final del tratamiento térmico, a una temperatura comprendida entre 220° y 250°C.

29ª.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 28ª, en el cual, el material filamentario resultante es estirado a una proporción de estiramiento de 1,7:1 a 3,0:1, mientras se encuentra presente en la primera zona de estirado.

30ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FILAMENTOS DE POLIESTER MEJORADOS".

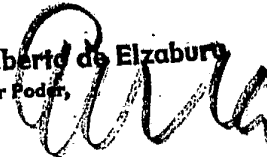
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25.ENE.1978

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,



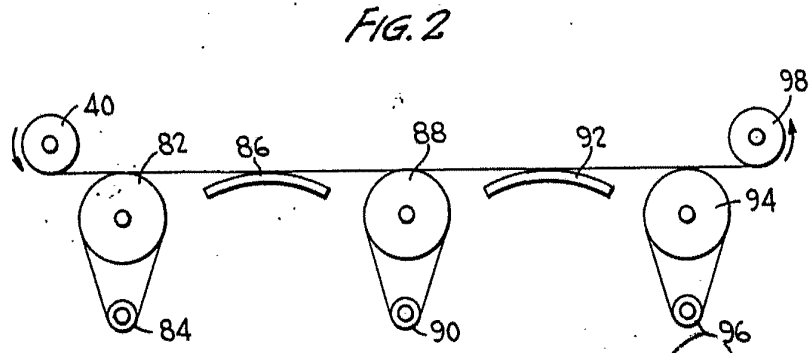
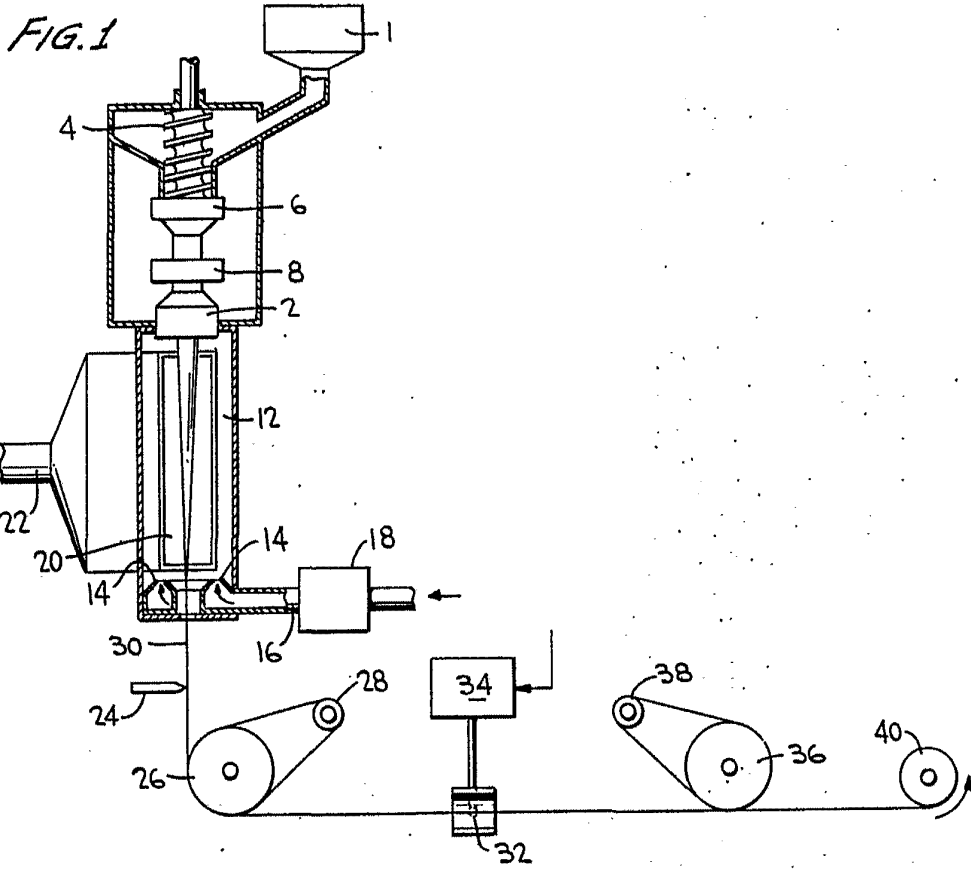
5

10

15

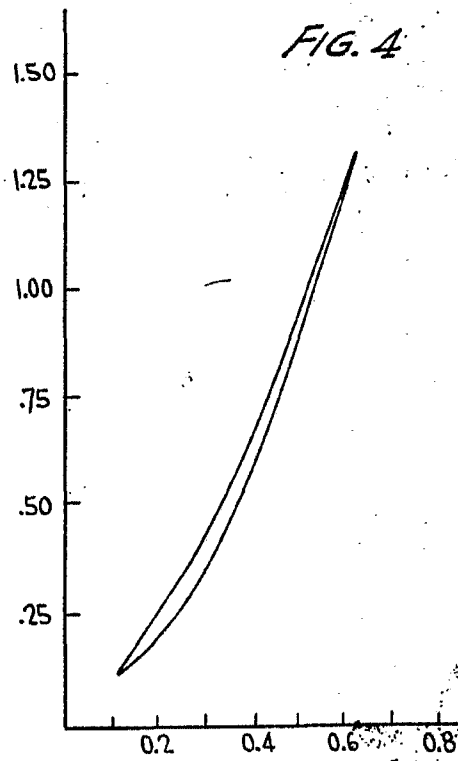
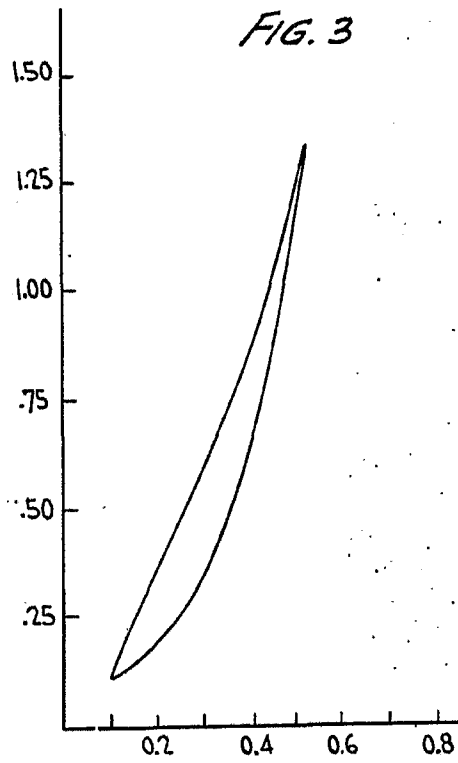
20

25



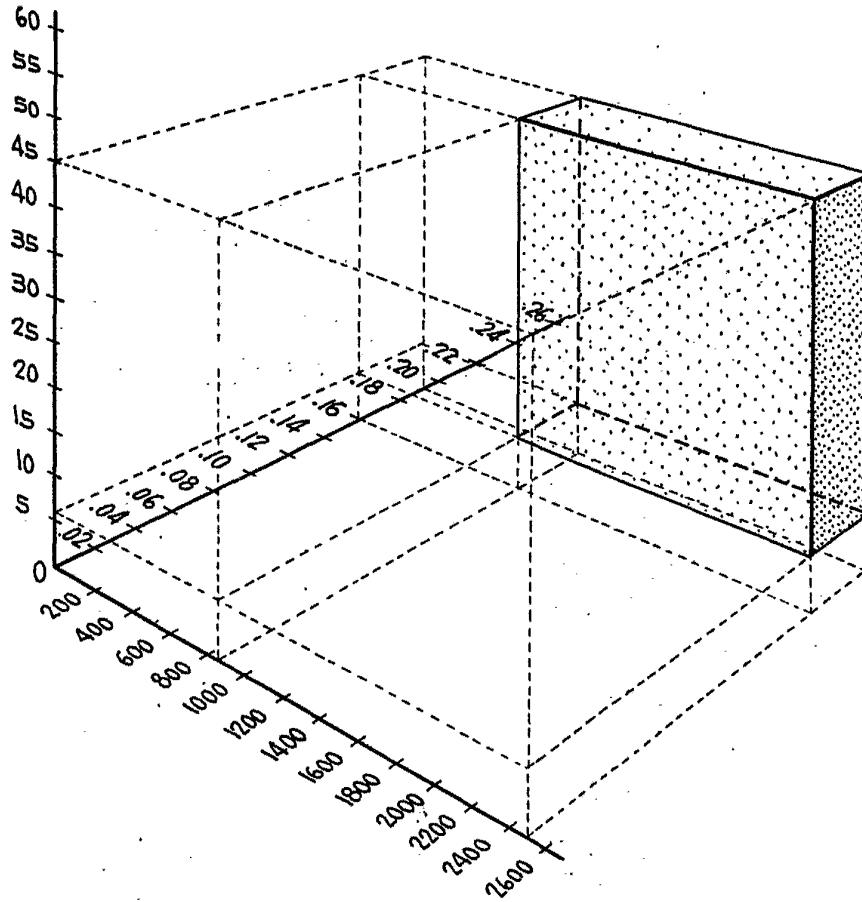
Alberto de Elzaburu  
Per Roda

Alberto de Elzaburu  
Per Roda



Alberto de Elabun  
Per Poder,

FIG. 5



Albergo de Elizaburu  
For Patent