

Fundamento del invento

Los filamentos de poli(tereftalato de etileno) de elevada resistencia son muy conocidos en la técnica y se utilizan comúnmente en aplicaciones industriales. Dichos filamentos pueden diferenciarse de las fibras textiles usuales de poliéster por los altos niveles de sus características de tenacidad y módulo y a menudo por un denier por filamento más elevado. Por ejemplo, las fibras industriales de poliéster poseen comúnmente una tenacidad de al menos 7,5 (por ejemplo 8+) gramos por denier y un denier por filamento de aproximadamente 3 a 15, mientras que las fibras textiles de poliéster poseen comúnmente una tenacidad de aproximadamente 3,5 a 4,5 gramos por denier y un denier por filamento de aproximadamente 1 a 2. Las fibras industriales de poliéster se emplean comúnmente en la formación de cordón para neumáticos, cintas transportadoras, cinturones de seguridad, correas en forma de V, manguera, hilo para coser, alfombras, etc.

Cuando se utiliza poli(tereftalato de etileno) como material de partida, se selecciona comúnmente un polímero que tiene una viscosidad intrínseca (V.I.) de aproximadamente 0,6 a 0,7 decilitros por gramo, cuando se forman fibras textiles, y un polímero que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,7 a 1,0 decilitros por gramo cuando se forman fibras industriales. Hasta ahora se han utilizado tanto los procedimientos de hilado con alta tensión como con baja tensión durante la formación de fibras de poliéster. Los procedimientos de hilado representativos propuestos en la técnica anterior que utilizan

tensiones mayores que las usuales en la línea de hilado incluyen los de las patentes de EE.UU. Nº 2.604.667; 2.604.689; 3.946.100; y de la patente británica Nº 1.375.151. Sin embargo, las fibras de poliéster hasta ahora se han formado más comúnmente por la utilización de condiciones de hilado de tensión relativamente baja proporcionando un material filamentososo de birrefringencia relativamente baja (es decir por debajo de aproximadamente $\pm 2 \times 10^{-3}$) que particularmente es susceptible de un amplio estiramiento en caliente con lo que se desarrollan finalmente los valores de tenacidad requeridos. Dichas fibras de poliéster recién hiladas se someten comúnmente a estiramiento en caliente subsiguiente que puede realizarse o no en serie cuando se forman telas, así como fibras industriales con el fin de desarrollar las propiedades de tracción requeridas.

Hasta ahora las fibras de poli(tereftalato de etileno) de elevada resistencia (por ejemplo de al menos 7,5 gramos por denier) experimentan comúnmente cuando se calientan una contracción sustancial (por ejemplo al menos 10%). También hasta ahora, cuando se incorporan dichas fibras industriales de poliéster en una matriz de caucho de un neumático, se ha reconocido que a medida que el neumático gira durante su empleo las fibras se tensan y relajan secuencialmente hasta un grado mínimo durante cada revolución del neumático. Más específicamente, la presión de aire interna somete a esfuerzo al refuerzo fibroso del neumático, y el giro del neumático aunque cargado axialmente origina variaciones de tensión repetidas. Puesto que se consume más energía durante el tensado de las fibras que se

recupera durante la relajación de las mismas, la diferencia de energía se disipa en forma de calor y puede denominarse histéresis o pérdida de trabajo. Por consiguiente, se han observado incrementos significativos de la temperatura al girar los neumáticos durante su empleo, que son atribuibles al menos en parte a este efecto de histéresis de las fibras. Cuanto menores son las velocidades de generación de calor en los neumáticos, menores serán las temperaturas de trabajo de los neumáticos, se mantendrán mayores los valores del módulo en la fibra de refuerzo, y se alargará la vida de la misma por la minimización de la degradación en la fibra de refuerzo y en la matriz de caucho. Ha sido reconocido el efecto de cauchos de histéresis más baja. Véase, por ejemplo, Rubber Chem. Technol., 45, 1, trabajo de P. Kainradl y G. Kaufmann (1972). Sin embargo, poco se ha publicado sobre las diferencias de histéresis en las fibras de refuerzo y particularmente las diferencias de histéresis en las diversas fibras de poliéster. Véase por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 3.553.307 de F. J. Kovac y G. W. Rye.

En la solicitud de patente de EE.UU. de los mismos inventores que la presente Nº 735.849, presentada junto la prioritaria correspondiente a la presente, y titulada "Production of Improved Polyester Filaments of High Strength Possessing an Unusually Stable Internal Structure" (Producción de filamentos de poliéster mejorados de elevada resistencia que poseen una estructura interna inusualmente estable), se reivindica un nuevo procedimiento con el que puede formarse el producto de hilo del presente invento. El contenido de esta solicitud pendiente

se incorpora en la presente memoria como anterioridad.

Es un objeto del presente invento proporcionar un hilo de poliéster de comportamiento muy mejorado de alta resistencia que es particularmente adecuado para empleo en aplicaciones industriales.

Es un objeto del presente invento proporcionar un hilo de poliéster mejorado que posee una estructura interna inusualmente estable.

Es un objeto del presente invento proporcionar un hilo industrial de poliéster de elevada resistencia que presenta características de contracción inusualmente bajas a temperaturas elevadas (es decir estabilidad dimensional mejorada).

Es un objeto del presente invento proporcionar un hilo industrial de poliéster que es particularmente adecuado para empleo como refuerzo fibroso en neumáticos de caucho.

Un objeto del presente invento es proporcionar un hilo de poliéster de elevada resistencia que tiene una estructura interna que presenta características de histéresis significativamente más bajas (es decir características de generación de calor) que los materiales fibrosos de poliéster de la técnica anterior.

Es otro objeto del presente invento proporcionar un neumático de caucho en el que el hilo multifilamentoso de elevado comportamiento del presente invento sirve como refuerzo fibroso, siendo sustituido el refuerzo de fibras de poliéster de la técnica anterior por dicho refuerzo mejorado.

Estos y otros objetos serán evidentes para los

expertos en la técnica de la descripción y reivindicaciones anejas siguientes.

Resumen del invento

5 Se ha encontrado que un hilo multifilamentoso de poliéster de comportamiento elevado mejorado comprende al menos 85% en moles de poli(tereftalato de etileno), tiene un denier por filamento de 1 a 20, no presenta tendencia sustancial a experimentar auto-ondulación por la aplicación de calor, y posee una estructura interna inusualmente estable como se pone de manifiesto por la nueva combinación de características siguiente:

10 (a) un valor de birrefringencia de $\pm 0,160$ a $\pm 0,189$,

15 (b) un valor del índice de estabilidad de 6 a 45 obtenido tomando el recíproco del producto que resulta de multiplicar la contracción a 175°C en aire, medida en porcentaje, por la pérdida de trabajo a 150°C , cuando se somete a un ciclo entre una tensión de 0,6 gramos por denier y 0,05 gramos por denier, medida a un grado de deformación constante de 1,27 cm por minuto en kilográmetros en un hilo de 25 cm de longitud, normalizada para la de un hilo multifilamentoso de 1000 denier totales, y

20 (c) un valor del índice de tracción mayor que 825 medido a 25°C y obtenido multiplicando la tenacidad expresada en gramos por denier por el módulo inicial expresado en gramos

por denier.

Adicionalmente, se ha encontrado que un hilo multifilamentoso de poliéster de comportamiento elevado mejorado comprende al menos 85% en moles de poli(tereftalato de etileno), tiene un denier por filamento de 1 a 20, no presenta tendencia sustancial a experimentar auto-ondulación por la aplicación de calor, y posee una estructura interna inusualmente estable como se pone de manifiesto por la nueva combinación de características siguiente:

- 10 (a) una cristalinidad de 45 a 55%,
- (b) una función de orientación cristalina de al menos 0,97,
- (c) una función de orientación amorfa de 0,37 a 0,60,
- 15 (d) una contracción menor del 8,5% en aire a 175°C,
- (e) un módulo inicial de al menos 110 gramos por denier a 25°C,
- (f) una tenacidad de al menos 7,5 gramos por denier a 25°C, y
- 20 (g) una pérdida de trabajo de 0,00004 a 0,0002 kilográmetros cuando se somete a un ciclo entre una tensión de 0,6 gramos por denier y 0,05 gramos por denier a 150°C, medido
- 25 a un grado de deformación constante de 1,27 cm por minuto en un hilo de 25 cm de longitud, normalizada a la de un hilo multifilamentoso de 1000 denier totales.

Descripción de los dibujos

5 La Figura 1 ilustra una representación tridi-
mensional que presenta gráficamente la birrefringencia
(+0,160 a +0,189), el valor del índice de estabilidad
(6 a 45), y el valor del índice de tracción (830 a 2500)
de un hilo multifilamentoso de poliéster mejorado del pre-
sente invento que posee una estructura interna inusualmen-
te estable, como se pone de manifiesto por la nueva combi-
10 nación de características expuesta. Estas características
del material filamentososo se analizan con detalle a conti-
nuación.

15 La Figura 2 ilustra un ciclo de histéresis re-
presentativo (es decir pérdida de trabajo) para un hilo
para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno)
convencional de la técnica anterior de 1000 denier, que
tiene una longitud de 25 cm.

20 La Figura 3 ilustra un ciclo de histéresis re-
presentativo (es decir pérdida de trabajo) para un hilo
para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno)
de 1000 denier del presente invento que tiene una longi-
tud de 25 cm.

30 Las Figuras 4 y 5 ilustran una disposición de
aparato representativo para llevar a cabo un procedimien-
to con el que se forma el hilo multifilamentoso del poliés-
ter del presente invento.
05058

Descripción de las realizaciones
preferidas

30 El hilo multifilamentoso de poliéster de ele-

vada resistencia del presente invento posee una estructura interna inusualmente estable como se describe a continuación y contiene al menos 85% en moles de poli(tereftalato de etileno), y preferiblemente al menos 90% en moles de poli(tereftalato de etileno). En una realización particularmente preferida el poliéster es sustancialmente poli(tereftalato de etileno) en su totalidad. Alternativamente, el poliéster puede incorporar como unidades copolímeras cantidades menores de unidades derivadas de uno o más ingredientes que forman éster, distintas del etilenglicol y del ácido tereftálico o sus derivados. Por ejemplo, el poliéster puede contener 85 a 100% en moles (preferiblemente 90 a 100% en moles) de unidades estructurales de poli(tereftalato de etileno) y 0 a 15% en moles (preferiblemente 0 a 10% en moles) de unidades de éster copolimerizadas distintas de poli(tereftalato de etileno). Ejemplos ilustrativos de otros ingredientes que forman éster que pueden copolimerizarse con las unidades de poli(tereftalato de etileno) incluyen glicoles tales como dietilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, etc., y ácidos dicarboxílicos tales como ácido isoftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido dibenzoico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, etc.

El hilo multifilamentoso del presente invento posee comúnmente un denier por filamento de aproximadamente 1 a 20 (por ejemplo, aproximadamente 3 a 15) y consta comúnmente de alrededor de 6 a 600 filamentos continuos (por ejemplo aproximadamente 20 a 400 filamentos continuos). El denier por filamento y el número de filamentos continuos presentes en el hilo pueden ser variados amplia-

mente como será evidente para los expertos en la técnica.

El hilo multifilamentoso es particularmente adecuado para empleo en aplicaciones industriales en las que han sido utilizadas en la técnica anterior fibras de poliéster de elevada resistencia. La nueva estructura interna (analizada más adelante) del material filamentososo se ha encontrado que es inusualmente estable y hace a las fibras particularmente adecuadas para empleo en medios en los que se encuentran temperaturas elevadas (por ejemplo 80 a 180°C). El material filamentososo no solamente experimenta un grado de contracción relativamente bajo para un material fibroso de elevada resistencia, sino que presenta un grado de histéresis o pérdida de trabajo inusualmente bajo durante el empleo en medios en los que se tensa y relaja repetidamente.

El hilo multifilamentoso no se auto-ondula y no presenta una tendencia sustancial a experimentar auto-ondulación por la aplicación de calor. El hilo puede ensayarse convenientemente, en cuanto a la propensión a la auto-ondulación, calentando por medio de una estufa de aire caliente a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea, por ejemplo a 100°C, si bien en un estado exento de contracción. Un hilo que se auto-ondula asumirá espontáneamente una configuración al azar no lineal, mientras que un hilo que no se auto-ondula tenderá a mantener su configuración lineal original aunque experimentando posiblemente alguna contracción.

La estructura interna inusualmente estable del material filamentososo se pone de manifiesto por la nueva combinación de características siguiente:

5

(a) un valor de birrefringencia de $\pm 0,160$ a $\pm 0,189$,

10

(b) un valor del índice de estabilidad de 6 a 45 obtenido tomando el recíproco del producto que resulta de multiplicar la contracción a 175°C en aire, medida en porcentaje, por la pérdida de trabajo a 150°C entre un ciclo de torsión de 0,6 gramos por denier y 0,05 gramos por denier, medido a un grado de deformación constante de 1,27 cm por minuto en kilográmetros en un hilo de 25 cm de longitud, normalizada para la de un hilo multifilamentoso de 1000 denier totales, y

15

(c) un valor del índice de tracción mayor que 825 (por ejemplo 830 a 2500 u 830 a 1500) medido a 25°C y obtenido multiplicando la tenacidad expresada en gramos por denier por el módulo inicial expresado en gramos por denier.

20

Véase la Figura 1 que ilustra una presentación tridimensional que representa la birrefringencia, el valor del índice de estabilidad y el valor del índice de tracción de un hilo de poliéster mejorado del presente invento.

25

Dicho de otro modo, la estructura interna inusualmente estable del material filamentososo se pone de manifiesto por la nueva combinación de características siguiente:

30

05058

- 5
- (a) una cristalinidad de 45 a 55%,
- (b) una función de orientación cristalina de al menos 0,97,
- (c) una función de orientación amorfa de 0,37 a 0,60,
- (d) una contracción menor de 8,5 % en aire a 175°C, y
- (e) un módulo inicial de al menos 110 gramos por denier a 25°C (por ejemplo 110 a 150 gramos por denier),
- 10
- (f) una tenacidad de al menos 7,5 gramos por denier a 25°C, (por ejemplo 7,5 a 10 gramos por denier) y preferiblemente al menos 8 gramos por denier a 25°C, y
- 15
- (g) una pérdida de trabajo de 0,00004 a 0,0002 kilográmetros entre un ciclo de tensión de 0,6 gramos por denier y 0,05 gramos por denier a 150°C, medida a un grado de deformación constante de 1,27 cm por minuto en un hilo de 25 cm de longitud normalizada para la de un hilo multifilamentoso de 1000 denier total.
- 20

25

Como será evidente para los expertos en la técnica, la birrefringencia del producto se mide en filamentos individuales representativos del hilo multifilamentoso y es una función de la parte cristalina del filamento y de la parte amorfa del filamento. Véase, por ejemplo, el artículo de Robert J. Samuels en J. Polymer Science, A2, 10, 781 (1972). La birrefringencia puede expresarse por la ecuación:

30

$$\Delta_n = X f_c \Delta_{n_c} + (1-X) f_a \Delta_{n_a} + \Delta_{n_f} \quad (1)$$

en la que:

Δ_n = birrefringencia

5

X = fracción cristalina

f_c = función de orientación cristalina

Δ_{n_c} = birrefringencia intrínseca del cristal

$\angle 0,220$ para el poli(tereftalato de etileno)]

10

f_a = función de orientación amorfa

Δ_{n_a} = birrefringencia intrínseca de la porción

amorfa $\angle 0,275$ para el poli(tereftalato de etileno)]

Δ_{n_f} = birrefringencia de forma

15

(valores suficientemente pequeños para ser despreciables en este sistema).

La birrefringencia del producto puede determinarse empleando un compensador Berek montado en un microscopio de luz polarizada, y expresa la diferencia del índice de refracción paralela y perpendicularmente al eje de la fibra. La fracción cristalina, X, puede determinarse por medidas de densidad convencionales. La función de orientación cristalina, f_c , puede calcularse a partir del ángulo de orientación medio, Θ , determinado por difracción de rayos X de ángulo amplio. Las fotografías del espectro de difracción pueden analizarse por la anchura angular media de los arcos de difracción (010) y (100) para obtener el ángulo de orientación medio, Θ . La función de orientación cristalina, f_c , puede calcularse de la ecuación siguiente:

25

30

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

Una vez que se conocen Δn , X y f_c , puede calcularse f_a de la ecuación (1). Δn_c y Δn_a son propiedades intrínsecas de una estructura química dada y cambiarán algo cuando se altere la constitución química de la molécula, es decir, por copolimerización, etc.

El valor de la birrefringencia mostrado de $\pm 0,160$ a $\pm 0,189$ (por ejemplo $\pm 0,160$ a $\pm 0,185$) tiende a ser menor que el presentado por filamentos de hilos para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) comercialmente disponibles formados por un procedimiento de hilado con tensión relativamente baja, seguido de estiramiento sustancial fuera de la columna de hilado. Por ejemplo, los filamentos de hilos para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) comercialmente disponibles presentan comúnmente un valor de la birrefringencia de aproximadamente $\pm 0,190$ a $\pm 0,205$. Adicionalmente como se ha descrito en la patente de EE.UU. N.º 3.946.100 el producto del procedimiento que implica el empleo de una zona de acondicionamiento inmediatamente por debajo de la zona de enfriamiento súbito en ausencia de aislamiento de tensión, presenta un valor de birrefringencia sustancialmente menor que el de los filamentos formados por el presente procedimiento. Por ejemplo, los filamentos de poli(tereftalato de etileno) formados por el procedimiento de la patente de EE.UU. N.º 3.946.100 presentan un valor de birrefringencia de aproximadamente $\pm 0,100$ a $\pm 0,140$.

Puesto que los valores de cristalinidad y de función de orientación cristalina (f_c) tienden a ser sus-

tencialmente iguales a los de los hilos para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) comercialmente disponibles, es evidente que el presente hilo es un material fibroso cristalizado completa y sustancialmente estirado. Sin embargo, el valor de la función de orientación amorfa (f_a) (es decir 0,37 a 0,60) es menor que el presentado por hilos para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) comercialmente disponibles, que tienen propiedades de tracción equivalentes (es decir tenacidad y módulo inicial). Por ejemplo, los valores de orientación amorfa de al menos 0,64 (por ejemplo 0,8) se presentan en hilos para cordón de neumáticos comercialmente disponibles.

Los parámetros de caracterización citados en la presente memoria, distintos de la birrefringencia, cristalinidad, función de orientación cristalina, y función de orientación amorfa pueden determinarse convenientemente ensayando el hilo multifilamentoso, aunque conste de filamentos sustancialmente paralelos. Puede ensayarse el hilo multifilamentoso completo, o alternativamente, un hilo que consiste en un gran número de filamentos puede dividirse en un haz multifilamentoso representativo de menor número de filamentos que se ensaya para indicar las propiedades correspondientes del haz mayor completo. El número de filamentos presentes en el haz de hilos multifilamentosos que experimenta el ensayo puede ser convenientemente de alrededor de 20. Los filamentos presentes en el hilo durante el ensayo están sin retorcer.

Los valores de tenacidad muy satisfactorios (es decir al menos 7,5 gramos por denier), y los valores

del módulo inicial (es decir al menos 110 gramos por denier) del presente hilo se comparan favorablemente con estos parámetros particulares presentados por hilos para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) comercialmente disponibles. Las propiedades de tracción citadas en la presente memoria pueden determinarse por la utilización de un aparato de ensayo de tracción Instron (modelo TM), empleando una longitud de calibre de 8,46 cm y un grado de deformación de 60 por ciento por minuto de acuerdo con ASTM D2256. Las fibras antes de ensayarse se acondicionan durante 48 horas a 21°C y una humedad relativa del 65% de acuerdo con ASTM D1776.

El hilo multifilamentoso de alta resistencia del presente invento posee una morfología interna que manifiesta una propensión a la contracción inusualmente baja menor de 8,5%, y preferiblemente menor de 5% cuando se mide en aire a 175°C. Por ejemplo, los filamentos de hilos para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) comercialmente disponibles se contraen comúnmente alrededor de 12 a 15% cuando se ensayan en aire a 175°C. Estos valores de contracción pueden determinarse por la utilización de un analizador termomecánico DuPont (Modelo 941) hecho funcionar bajo una carga aplicada de acero y a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, manteniendo la longitud de calibre constante a 1,27 cm. Dicha estabilidad dimensional mejorada es de particular importancia si el producto sirve como refuerzo fibroso en un neumático radial.

La estructura interna inusualmente estable del hilo del presente invento se manifiesta además en su baja

pérdida de trabajo o sus bajas características de histéresis (es decir bajas características de generación de calor), además de su propensión a la contracción relativamente baja para un material fibroso de elevada resistencia. El hilo del presente invento presenta una pérdida de trabajo de 0,00004 a 0,0002 kilográmetros, cuando se somete a un ciclo entre una tensión de 0,6 gramos por denier y 0,05 gramos por denier a 150°C medida a un grado de deformación constante de 1,27 cm por minuto en un hilo de 25 cm de longitud, normalizada para la de un hilo multifilamentoso de 1000 denier total como se describe más adelante. Por el contrario dichas características de pérdida de trabajo del hilo para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) comercialmente disponible (que se hiló inicialmente en condiciones de tensión relativamente bajas de aproximadamente 0,002 gramos por denier para formar un hilo recién hilado que tenía una birrefringencia de ± 1 a $\pm 2 \times 10^{-3}$, y se estiró subsiguientemente para desarrollar las propiedades de tracción deseadas) es aproximadamente 0,0005 a 0,001 kilográmetros en las mismas condiciones. Las características de pérdida de trabajo citadas en la presente memoria pueden determinarse de acuerdo con el procedimiento de ensayo a velocidad lenta descrito en el trabajo " A Technique for Evaluating the Hysteresis Properties of Tire Cords", de Edward J. Powers que aparece en Rubber Chem. and Technol., 47, número 5, Diciembre 1974, páginas 1053-1065, y se describe adicionalmente con detalle más adelante.

A medida que giran los neumáticos de capa en diagonal, se cargan cíclicamente los cordones que sirven

como refuerzo fibroso (véase R. G. Patterson, Rubber Chem. Technol., 42, 1969, pág. 812). Típicamente, se consigue más trabajo al cargar (tensor) un material que se recupera durante la descarga (relajación). Y, la pérdida de trabajo o histéresis, se disipa en forma de calor que aumenta la temperatura del material deformado cíclicamente. (T. Alfrey, "Mechanical Behavior of High Polymers", Interscience Publishers, Inc., New York, 1948, página 200; J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley y Sons, Inc., New York, 1970, página 607; E.H. Andrews en "Testing of Polymers", 4, W.E. Brown, Ed., Interscience Publishers, New York, 1969, páginas 248-252).

Como se ha descrito en el artículo identificado antes de Edward J. Powers el ensayo de pérdida de trabajo que proporciona los valores de pérdida de trabajo identificados se realiza dinámicamente y simula un ciclo de tensión encontrado en un neumático de caucho para vehículos, durante su empleo en el que las fibras de poliéster sirven como refuerzo fibroso. El método de ensayo cíclico se seleccionó en base a los resultados publicados por Patterson (Rubber Chem. Technol., 42, 1969 pág. 812) en el que se informaba de las cargas máximas que había que imponer en cordones por la presión del aire del neumático y se informaba de la descarga que ocurría en los cordones que pasan a través de una impresión de rodamiento del neumático. Para comparaciones en ensayos a baja velocidad de hilos se seleccionó una tensión máxima de 0,6 gramos por denier y una tensión mínima de 0,05 gramos por denier que estaban dentro del campo de valores encontrados en los neumáticos. Se seleccionó una temperatura de ensayo de 150°C. Esta se-

ría una temperatura severa de trabajo del neumático, pero representativa del comportamiento de pérdida de trabajo a elevada temperatura de los cordones para neumáticos. Se ensayan consistentemente idénticas longitudes de hilo (25 cm) y se normalizan los datos de pérdida de trabajo a los de un hilo de 1000 denier totales. Puesto que el denier es una medida de masa por unidad de longitud, al producto de longitud y denier se atribuye una masa específica de material que es un factor de normalización adecuado para comparar datos.

En términos generales el procedimiento de ensayo a baja velocidad empleado permite controlar las cargas máximas y mínimas y medir el trabajo. Un gráfico representa la carga (es decir fuerza o tensión en el hilo) frente al tiempo sincronizándose la velocidad del gráfico con la velocidad de cruceta del aparato de tracción utilizado para llevar a cabo el ensayo. El tiempo puede convertirse por consiguiente para el desplazamiento del hilo que experimenta el ensayo. Midiendo la superficie bajo la curva fuerza-desplazamiento del gráfico del aparato de ensayo de tracción, se obtiene el trabajo realizado en el hilo para producir la deformación. Para obtener la pérdida de trabajo, la superficie debajo de la curva de descarga (relajación) se resta de la superficie debajo de la curva de carga (tensión). Si se hace girar la curva de descarga, 180° alrededor de una línea trazada verticalmente desde la intersección de las curvas de carga y descarga, se obtiene un ciclo de histéresis típico. La pérdida de trabajo es la integral de fuerza-desplazamiento dentro del ciclo de histéresis. Estos ciclos se generarían directamente si

la dirección del gráfico del aparato de ensayo de tracción se invirtiera sincronizadamente con las direcciones de carga y descarga de la cruceta del aparato de ensayo de tracción. Sin embargo, esto no es conveniente en la práctica, y la superficie dentro del ciclo de histéresis puede determinarse aritméticamente.

Como se ha indicado anteriormente, las comparaciones de los resultados del procedimiento de pérdida de trabajo a baja velocidad indican que los hilos multifilamentosos de poli(tereftalato de etileno) químicamente idénticos, que se forman por tipos de tratamiento diferentes, presentan un comportamiento de pérdida de trabajo significativamente diferente. Dichos resultados de ensayos diferentes pueden atribuirse a variaciones significativas en la morfología interna de los mismos. Puesto que la pérdida de trabajo se convierte en calor, el ensayo ofrece una medida de la característica de producción de calor que tendrán hilo o cordones comparables durante deformaciones similares a las encontradas en un neumático cargado en rodamiento. Si la morfología de un cordón o hilo dado es tal que produce menos calor por ciclo, es decir, en una revolución del neumático, entonces su régimen de generación de calor será menor a frecuencias de deformación mayores, es decir, mayores velocidades de neumático, y su temperatura resultante será menor que la de un hilo o cordón que produce más calor por ciclo.

Las Figuras 2 y 3 ilustran ciclos de histéresis representativos (es decir pérdidas de trabajo) para longitudes de 25 cm de hilos para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) de 1000 denier, de resistencia

elevada formados por diferentes técnicas de tratamiento, que proporcionan productos que tienen diferentes estructuras internas. La Figura 2 es representativa de la curva de histéresis para un hilo para cordón de neumático de poli(tereftalato de etileno) convencional en el que el material filamentososo está inicialmente hilado en condiciones de tensión relativamente bajas de aproximadamente 0,002 gramos por denier formando un hilo recién hilado que tiene una birrefringencia de ± 1 a $\pm 2 \times 10^{-3}$, y que se estira subsiguientemente para desarrollar las propiedades de tracción deseadas. La Figura 3 ilustra un ciclo de histéresis representativo para un hilo para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) que consiste en fibras formadas de acuerdo con el presente procedimiento.

A continuación se recoge una descripción detallada del procedimiento de ensayo a baja velocidad para determinar el valor de pérdida de trabajo para un hilo multifilamentoso dado que emplea un aparato de ensayo de tracción Instron modelo TTD con horno, célula de carga y gráfico.

- A. Calientese el horno a 150°C.
- B. Determinése el denier del hilo que ha de ensayarse.
- C. Calíbrese el equipo
Ajústese la carga a escala completa (CEC) para imponer un gramo por denier de tensión en el hilo a escala total.
Ajústese la velocidad de cruceta a 1,27 cm por minuto.

30

05058

D. Colocación de la muestra.

Con el equipo a la temperatura de ensayo se asegura el hilo en la mordaza superior y se mantiene a una tensión de 0,01 gramos por denier (g/d) cuando se sujeta la mordaza inferior. Debe tenerse cuidado en colocar el hilo rápidamente, evitando un encogimiento excesivo de la muestra. La longitud del calibre del hilo que ha de ensayarse debe ser de 25 cm.

E. Ensayo de operación.

1. Póngase en marcha el gráfico.
2. Comiencese a hacer descender la cruceta.
3. En la carga que produce una tensión de 0,6 g/d inviértase la cruceta.
4. En la carga que produce una tensión de 0,5 g/d inviértase la cruceta.
5. Efectúese cuatro veces un ciclo entre 0,6 y 0,5 gramos por denier.
6. En la siguiente subida de la cruceta, inviértase el movimiento de la cruceta a 0,4 g/d.
7. Efectúense ciclos entre 0,6 g/d y 0,4 g/d para cuatro ciclos.
8. En la siguiente subida de la cruceta, inviértase el movimiento de la cruceta a 0,3 g/d.
9. Continúese de esta forma, efectúense ciclos entre 0,6 g/d y 0,3 g/d para cuatro ciclos, luego entre 0,6 g/d y 0,2 g/d para cuatro ciclos, luego entre 0,6 g/d y 0,1 g/d para cuatro ciclos, y finalmente entre 0,6 g/d

y 0,05 g/d para cuatro ciclos.

F. Recogida de datos

Para la pérdida de trabajo por ciclo por una longitud de 25 cm de hilo, normalizada para la de un hilo de 1000 denier total puede emplearse la fórmula siguiente. Empléense sólo los datos del cuarto ciclo del ciclo de carga de 0,6 g/d a 0,05 g/d cuando se determina la pérdida de trabajo citada en la presente memoria.

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

W = trabajo (kilográmetros/ciclo/1000 denier-25 cm)

A_c = Superficie bajo la curva (bien en carga o en descarga)

CEC = carga a escala completa (kilogramos)

VC = Velocidad de cruceta (cm/minuto)

A_t = superficie generada por el estilete en la carga de escala completa durante 1 minuto

Pérdida de trabajo = $W_I - W_O$

W_I = trabajo realizado para la muestra cargada

W_O = trabajo recuperado durante la relajación.

Las superficies A_c y A_t pueden determinarse por cualquier número de métodos, como contando pequeños cuadrados o empleando un planímetro polar.

También es posible realizar una copia de la curva, cortar las curvas y pesar el papel. Sin embargo, debe tenerse cuidado en permitir alcanzar el papel un contenido de humedad en equilibrio reproducible. Por este método la fórmula anterior para determinar el trabajo se transforma:

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

W = trabajo (kilográmetros/ciclo/1000 denier/25 cm)

Wt_c = peso de la curva recortada (por ejemplo en gramos)

CEC = como se ha definido antes

VC = como se ha definido antes.

Wt_T = peso de la superficie de papel producida por la carga a escala completa durante un minuto (por ejemplo en gramos).

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

Debe observarse que el ensayo puede automatizarse y facilitarse la recogida de datos intercalando un integrador digital con el aparato de ensayo de tracción Instron como se ha descrito en el artículo antes definido de Edward J. Powers.

Existe desacuerdo en la bibliografía respecto a los porcentajes relativos de calor total en un neumático producido por los cordones, caucho, fricción de la pista etc.

F.S. Conant, Rubber Chem. Technol., 44, 1971, página 297
P. Kainradl y G. Kaufmann, Rubber Chem. Technol., 45,
1972, página 1; N.M. Trivisonno, "Thermal Analysis of a
Rolling Tire", SAE Paper 7004 4, 1970; P.R. Willett,
5 Rubber Chem. Technol., 46, 1973, página 425; J.M. Collins,
W.L. Jackson y P.S. Oubridge, Rubber Chem. Technol., 38
1965, página 400. Sin embargo, los cordones son el ele-
mento que soporta la carga en los neumáticos y cuando au-
menta su temperatura se producen varias consecuencias in-
deseables. A medida que aumentan las temperaturas, aumen-
ta generalmente el calor generado por ciclo por los cor-
dones. Es muy conocido que aumentan las velocidades de de-
gradación química al aumentar la temperatura. Y, también
es muy conocido que los módulos de las fibras disminuya
a medida que aumentan las temperaturas del cordón lo que
15 permite mayores deformaciones en el neumático al aumentar
el calor generado en el caucho. Todos estos factores ten-
drán a aumentar la temperatura de los cordones todavía
más y si los aumentos son bastante grandes, puede dar co-
mo resultado el fallo del neumático. Es evidente que un
comportamiento de cordón óptimo, particularmente en apli-
caciones críticas, resultará de cordones que tengan una
característica de generación de calor mínima (pérdida de
trabajo por ciclo por cantidad unitaria de cordón).

25 Adicionalmente, se ha encontrado que el hilo
del presente procedimiento exhibe una resistencia a la fa-
tiga muy mejorada, cuando se compara con las fibras de
poli(tereftalato de etileno) de elevada resistencia uti-
lizadas convencionalmente para formar cordones para neu-
máticos. Dicha resistencia a la fatiga permite al refuer-

30

05058

zo fibroso cuando está empotrado en el caucho resistir mejor la flexión, torsión, cizallamiento y compresión. La superior resistencia a la fatiga del producto del presente invento puede demostrarse por el empleo de: (1) el ensayo de fatiga de Goodyear Mallory (ASTM-D-885-59T), o (2) el ensayo a la fatiga por cizallamiento-compresión-extensión de Firestone (CCEF). Por ejemplo, se ha encontrado que cuando se utiliza el ensayo de fatiga de Goodyear Mallory que combina la compresión con la generación de temperatura interna, el producto del presente invento trabaja aproximadamente 5 a 10 veces más que el testigo de cordón de neumático de poliéster convencional, y las cámaras de ensayo están a aproximadamente 18°C más frías que el testigo. En el ensayo de fatiga por cizallamiento-compresión-extensión de Firestone, que simula flexionar la pared lateral el producto del presente invento, sobrepasa el rendimiento del testigo de cordón para neumático de poliéster convencional en aproximadamente 400% a igual torsión.

A continuación se identifica una descripción de un procedimiento que los autores del presente invento han encontrado que es capaz de formar el hilo de poliéster mejorado del presente invento que se ha descrito anteriormente. Ha de entenderse sin embargo, que el producto de hilo reivindicado a continuación no está limitado por los parámetros de la descripción que sigue.

El poliéster (como se ha identificado anteriormente) que sirve como material de partida en el procedimiento de producción de hilo que se describe, puede tener una viscosidad intrínseca (V.I.) de aproximadamente 0,5 a

2,0 decilitros por gramo, y preferiblemente una viscosidad intrínseca relativamente elevada de 0,8 a 2,0 decilitros por gramo (por ejemplo 0,8 a 1 decilitro por gramo) y más preferiblemente 0,85 a 1 decilitro por gramo (por ejemplo 0,9 a 0,95 decilitro por gramo). La V.I. del poliéster hilable en fusión puede determinarse convenientemente por la ecuación $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta}{c} = \frac{\ln \eta_r}{c}$, en la que η_r es la "viscosidad relativa" obtenida dividiendo la viscosidad de una solución diluida del polímero por la viscosidad del disolvente empleado (por ejemplo orto-clorofenol) medida a la misma temperatura, y c es la concentración de polímero en la solución expresada en gramos/100 ml. Adicionalmente el polímero de partida presenta comúnmente un grado de polimerización (G. P.) de aproximadamente 140 a 420, y preferiblemente de aproximadamente 140 a 180. El material de partida de poli(tereftalato de etileno) presenta comúnmente una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 75 a 80°C y un punto de fusión de aproximadamente 250 a 265°C, por ejemplo aproximadamente 260°C.

El orificio de extrusión conformado (es decir la hilera) tiene una pluralidad de aberturas y puede seleccionarse entre las utilizadas comúnmente durante la extrusión en fusión de materiales filamentosos. El número de aberturas en la hilera puede variar ampliamente. Puede utilizarse en el procedimiento una hilera cónica normalizada que contiene 6 a 600 agujeros (por ejemplo 20 a 400 agujeros), tal como la empleada comúnmente en el hilado de fusión de poli(tereftalato de etileno), que tiene un diámetro de aproximadamente 127 a 1270 micras (por ejemplo, 254 a 762 micras). Se forman comúnmente hilos de apro-

ximadamente 20 a 400 filamentos continuos. El poliéster hilable en fusión se suministra al orificio de extrusión a una temperatura por encima de su punto de fusión y por debajo de la temperatura a la que se degrada sustancialmente el polímero.

Un poliéster fundido que consiste principalmente en poli(tereftalato de etileno) está preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 270 a 325°C, y más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 280 a 320°C cuando se extruye a través de la hilera.

Después de la extrusión a través del orificio conformado el material filamentosos de poliéster fundido resultante se hace pasar en la dirección de su longitud a través de una zona de solidificación que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida, en el que se enfría súbitamente de modo uniforme, el material filamentosos fundido y se transforma en un material filamentosos sólido. El enfriamiento súbito empleado es uniforme en el sentido que no se considera un enfriamiento diferencial o asimétrico. La naturaleza exacta de la zona de solidificación no es crítica en la operación del procedimiento, siempre que se realice un enfriamiento súbito sustancialmente uniforme. En una realización preferida del procedimiento la zona de solidificación es una atmósfera gaseosa que está a la temperatura requerida. Dicha atmósfera gaseosa de la zona de solidificación puede estar a una temperatura por debajo de aproximadamente 80°C. Dentro de la zona de solidificación el material fundido pasa desde la masa fundida a una consistencia semi-sólida, y de la consistencia semi-sólida a una consistencia sólida. Mientras está pre-

sente en la zona de solidificación el material experimenta una orientación sustancial aunque presente como un semi-sólido como se analiza más adelante. La atmósfera gaseosa presente en la zona de solidificación circula preferiblemente de modo que se consiga una transferencia de calor más eficaz. En una realización preferida del procedimiento, la atmósfera gaseosa de la zona de solidificación está a una temperatura de aproximadamente 10 a 60°C (por ejemplo 10 a 50°C) y más preferiblemente a aproximadamente 10 a 40°C (por ejemplo a la temperatura ambiente o a aproximadamente 25°C). La composición química de la atmósfera gaseosa no es crítica para la operación del procedimiento siempre que la atmósfera gaseosa no reaccione indebidamente con el material filamentosos polímero. En una realización particularmente preferida del procedimiento, la atmósfera gaseosa de la zona de solidificación es aire. Otras atmósferas gaseosas representativas que pueden seleccionarse para utilización en la zona de solidificación incluyen gases inertes tales como helio, argón, nitrógeno, etc.

Como se ha indicado anteriormente, la atmósfera gaseosa de la zona de solidificación incide en el material de poliéster extruido de modo que produzca un enfriamiento súbito uniforme en el que no exista homogeneidad radial sustancial u orientación desproporcional a través del producto. La uniformidad del enfriamiento súbito puede demostrarse por un examen del material filamentosos resultante, por su capacidad para no presentar tendencia sustancial a experimentar auto-ondulación por aplicación de calor. Por ejemplo, un hilo que ha experimentado un

enfriamiento súbito no uniforme en el sentido que se utiliza la expresión en la presente solicitud se auto-ondulará y experimentará una ondulación espontánea cuando se caliente por encima de su temperatura de transición vítrea aunque en un estado exento de contracción.

Preferiblemente la zona de solidificación está dispuesta inmediatamente debajo del orificio de extrusión conformado y el material polímero extruido está presente mientras se pone en suspensión axialmente en él, durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,0015 a 0,75 segundos, y más preferiblemente durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,065 a 0,25 segundos. Comúnmente la zona de solidificación posee una longitud de aproximadamente 7,5 a 600 cm, y preferiblemente una longitud de 30 a 210 cm. La atmósfera gaseosa se introduce también preferiblemente por el extremo inferior de la zona de solidificación y se retira a lo largo de su lado con la longitud continua móvil del material polímero pasando aguas abajo a través de la hilera. Puede utilizarse alternativamente un enfriamiento súbito de flujo central o cualquier otra técnica capaz de proporcionar el enfriamiento súbito deseado.

El material filamentososo sólido se retira a continuación de la zona de solidificación aunque bajo una tensión sustancial de 0,015 a 0,150 gramos por denier, y preferiblemente bajo una tensión sustancial de 0,015 a 0,1 gramos por denier (por ejemplo 0,015 a 0,06 gramos por denier). La tensión se mide en un punto inmediatamente por debajo del extremo de salida de la zona de solidificación. Por ejemplo, la tensión puede medirse colocando

un tensiómetro en el material filamentosos a medida que sale de la zona de solidificación. Como será evidente para los expertos en la técnica, la tensión exacta en el material filamentosos está influenciada por el peso molecular del poliéster, la temperatura del poliéster fundido cuando se extruye, el tamaño de las aberturas de la hileras, el caudal del polímero durante la extrusión de la masa fundida, la temperatura de enfriamiento súbito, y la velocidad a la que el material filamentosos recién hilado se retira de la zona de solidificación. Comúnmente, el material filamentosos recién hilado se retira de la zona de solidificación, aunque bajo la tensión sustancial indicada, a una velocidad de aproximadamente 500 a 3000 metros por minuto (por ejemplo a una velocidad de 1000 a 2000 metros por minuto).

En el procedimiento de hilado de masa fundida de tensión relativamente elevada del presente invento el material filamentosos extruido situado entre el punto de su área de expansión máxima dentro de la matriz y su punto de retirada de la zona de solidificación presenta comúnmente un estiramiento sustancial. Por ejemplo, el material filamentosos recién hilado puede presentar una relación de estiramiento de aproximadamente 100:1 a 3000:1, y más comúnmente una relación de estiramiento de aproximadamente 500:1 a 2000:1. La "relación de estiramiento" como se ha empleado antes, se define como la relación entre el área de la sección transversal de expansión máxima dentro de la matriz y el área de la sección transversal del material filamentosos cuando abandona la zona de solidificación. Dicho cambio sustancial en el área de la sec-

ción transversal ocurre casi exclusivamente en la zona de solidificación antes de que se complete el enfriamiento súbito.

5 El material filamentoso recién hilado cuando abandona la zona de solidificación presenta comúnmente un denier por filamento de aproximadamente 4 a 80.

10 El material filamentoso recién hilado se desplaza en la dirección de su longitud desde el extremo de salida de la zona de solidificación hasta un primer dispositivo de aislamiento de tensión. No existe aislamiento de tensión a lo largo de la longitud del material filamento-
15 toso entre el orificio de extrusión conformado (es decir, la hilera) y el primer dispositivo de aislamiento de tensión. El primer dispositivo de aislamiento de tensión puede tomar una variedad de formas como será evidente en la técnica. Por ejemplo, el primer dispositivo de aislamiento de tensión puede convenientemente tomar la forma de un
20 par de rodillos sesgados. El material filamentoso recién hilado puede enrollarse en una pluralidad de vueltas alrededor de los rodillos sesgados, que sirven para aislar la tensión en los mismos, cuando el material filamentososo se aproxima a los rodillos, de la tensión en el material filamentososo cuando se aleja de los rodillos. Otros dispositivos representativos que pueden servir para la misma función incluyen: chorros de aire, pasadores de frenado, varillas cerámicas, etc.

25 La tensión en línea de hilatura relativamente alta en el material filamentososo proporciona un material filamentososo de birrefringencia relativamente elevada. Por
30 ejemplo, el material filamentososo cuando entra en el primer

dispositivo de aislamiento de tensión presenta una birrefringencia de $\pm 9 \times 10^{-3}$ a $\pm 70 \times 10^{-3}$ (por ejemplo, $\pm 9 \times 10^{-3}$ a $\pm 40 \times 10^{-3}$), y preferiblemente $\pm 9 \times 10^{-3}$ a $\pm 30 \times 10^{-3}$ (por ejemplo, $\pm 9 \times 10^{-3}$ a $\pm 25 \times 10^{-3}$). Con el fin de

5 determinar la birrefringencia del material filamentosos en este punto del procedimiento, puede recogerse simplemente una muestra representativa en el primer dispositivo de aislamiento de tensión y analizarse de acuerdo con procedimientos convencionales en un lugar fuera de la línea.

10 Por ejemplo, la birrefringencia de los filamentos puede determinarse empleando un compensador Berek montado en un microscopio de luz polarizada, que expresa la diferencia del índice de refracción paralelo y perpendicular al eje de la fibra. El nivel de birrefringencia alcanzado es directamente proporcional a la tensión ejercida sobre el ma-

15 terial filamentosos como se ha dicho anteriormente. Los procedimientos de la técnica anterior para la producción de materiales filamentosos de poliéster recién hilados destinados últimamente a aplicaciones bien textiles o industriales, se han llevado a cabo comúnmente en condiciones de hilado de tensión relativamente baja y han proporcionado materiales filamentosos recién hilados de birrefringencia considerablemente más baja (por ejemplo una birrefringencia de aproximadamente $\pm 1 \times 10^{-3}$ a $\pm 2 \times 10^{-3}$).

20

25 El material filamentosos recién hilado se desplaza de forma continua en la dirección de su longitud desde el primer dispositivo de aislamiento de tensión hasta una primera zona de estiramiento en la que se estira en una base continua mientras pasa a través de la primera

30 zona de estiramiento bajo tensión longitudinal. Mientras

está presente en la primera zona de estiramiento el material filamentosamente recién hilado se estira preferiblemente al menos 50% de su relación de estiramiento máxima (por ejemplo aproximadamente 50 a 80% de la relación de estiramiento máxima). La "relación de estiramiento máxima" del material filamentosamente recién hilado se define como la relación de estiramiento máxima a la que puede estirarse el material filamentosamente recién hilado en una base práctica y reproducible y sin romperlo. Por ejemplo, la relación de estiramiento máxima del material filamentosamente recién hilado puede determinarse estirando dicho material en una pluralidad de etapas a temperaturas sucesivamente elevadas, y observando empíricamente el límite superior práctico para la relación de estiramiento global para todas las etapas, realizándose la primera etapa de estiramiento de una forma en serie inmediatamente después del hilado.

La relación de estiramiento utilizada en la primera zona de estiramiento varía de 1,01:1 a 3,0:1, y preferiblemente de 1,4:1 a 3,0:1 (por ejemplo, aproximadamente 1,7:1 a 3,0:1). Dichas relaciones de estiramiento se basan en las velocidades superficiales de los rodillos inmediatamente antes y después de la zona de estiramiento. Se emplean comúnmente pero no necesariamente las relaciones de estiramiento más bajas dentro de este intervalo junto con filamentos recién hilados de niveles de birrefringencia más altos especificados, y las relaciones de estiramiento más altas con los niveles de birrefringencia más bajos especificados. El aparato utilizado para llevar a cabo el grado requerido de estiramiento en la primera zona de estiramiento puede ser variado ampliamente. Por

ejemplo, la primera etapa de estiramiento puede llevarse a cabo convenientemente haciendo pasar el material filamentososo en la dirección de su longitud a través de un chorro de vapor, aunque bajo tensión longitudinal. Puede emplearse de modo similar otro equipo de estiramiento utilizado con poliésteres en la técnica anterior. Al terminar la primera etapa de estiramiento del presente procedimiento el material filamentososo presenta comúnmente una tenacidad de aproximadamente 3 a 5 gramos por denier medida a 25°C.

El material filamentososo después de la primera etapa de estiramiento se trata térmicamente aunque bajo una tensión longitudinal, a una temperatura por encima de la de la primera zona de estiramiento. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo de una forma continua en serie inmediatamente después de pasar desde la primera zona de estiramiento, o el material filamentososo puede recogerse después de pasar por la primera zona de estiramiento y someterse finalmente al tratamiento térmico posteriormente. El tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente en una pluralidad de etapas a temperaturas sucesivamente elevadas. Por ejemplo, el tratamiento térmico puede llevarse a cabo convenientemente en dos, tres, cuatro o más etapas. La naturaleza de los medios de transferencia de calor utilizados durante el tratamiento térmico puede variar ampliamente. Por ejemplo, el medio de transferencia de calor puede ser un gas calentado, o una superficie de contacto calentada, tal como una o más zapatas calientes o rodillos calientes. La tensión longitudinal utilizada preferiblemente es suficiente para evitar la contracción durante cada

etapa del tratamiento térmico en discusión; sin embargo, no necesita cada etapa ser una etapa de estiramiento, llevándose a cabo uno o más de las etapas a una longitud sustancialmente constante. Durante el tratamiento térmico el material filamentososo se estira para alcanzar al menos 85% de la relación de estiramiento máxima (descrita anteriormente), y preferiblemente al menos 90% de la relación de estiramiento máxima.

El tratamiento térmico imparte una tenacidad de al menos 7,5 gramos por denier al material filamentososo medido a 25°C, y preferiblemente una tenacidad de al menos 8 gramos por denier.

La parte final del tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 90°C por debajo de la temperatura de fusión máxima del calorímetro de exploración diferencial del material filamentososo hasta por debajo de la temperatura a la que ocurre la coalescencia de los filamentos adyacentes. En una realización preferida del procedimiento, la parte final del tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 60°C por debajo de la temperatura de fusión máxima en calorímetro de exploración diferencial hasta por debajo de la temperatura a la que ocurre la coalescencia de los filamentos adyacentes. Para un material filamentososo de poliéster que es sustancialmente todo poli(tereftalato de etileno), la temperatura de fusión máxima del calorímetro de exploración diferencial del material filamentososo se observa que es comúnmente alrededor de 260°C. La parte final del tratamiento térmico se lleva a cabo comúnmente a una temperatura de aproximadamen-

te 220 a 250°C en ausencia de coalescencia de filamentos.

Si se desea, puede llevarse a cabo una etapa de
contracción opcional en la que el material filamentososo re-
sultante del tratamiento térmico anteriormente descrito se
deja contraer ligeramente, y con ello se alteran ligeramen-
te sus propiedades. Por ejemplo, el material filamentososo
resultante puede dejarse contraer hasta aproximadamente 1
a 10% (preferiblemente 2 a 6%), calentando a una temperatu-
ra por encima de la de la parte final del tratamiento tér-
mico aunque colocado entre rodillos móviles que tengan una
relación de velocidades superficiales tales que permitan
la contracción deseada. Dicha etapa de contracción opcio-
nal tiende a reducir más las características de contrac-
ción residuales y a aumentar el alargamiento del producto
final.

Los ejemplos siguientes se dan como ilustracio-
nes específicas del presente invento, con referencia a las
Figuras 4 y 5 de los dibujos. Sin embargo, ha de entenderse
que el invento no está limitado a los detalles específicos
recogidos en los Ejemplos.

Como material de partida se seleccionó poli(te-
reftalato de etileno) que tiene una viscosidad intrínseca
(V.I.) de 0,9 decilitros por gramo. La viscosidad intrínse-
ca se determinó en una solución de 0,1 gramo de polímero
en 100 ml de orto-clorofenol a 25°C.

Como se ilustra en la Figura 4, el polímero de
poli(tereftalato de etileno) en forma de partículas se co-
locó en la tolva 1 y se hizo avanzar hacia la hilera 2 con
ayuda de un transportador de tornillo 4. El calentador 6
originó la fusión de las partículas de poli(tereftalato de

etileno) formando una fase homogénea que se hizo avanzar más hacia la hilera 2 con ayuda de la bomba 8. La hilera 2 tenía una entrada cónica típica y un anillo de agujeros de extrusión, teniendo cada uno un diámetro de 250 micras.

5 El poli(tereftalato de etileno) extruido resultante 10 se hizo pasar directamente desde la hilera 2 a través de la zona de solidificación 12. La zona de solidificación 12 tenía una longitud de 1,80 metros y estaba dispuesta verticalmente. Se introdujo continuamente aire a 100C en la zona de solidificación 12 por 14, que se suministró por el conducto 16 y el ventilador 18. El aire se retiró de modo continuo de la zona de solidificación 12 por el conducto alargado 20 dispuesto verticalmente en comunicación con la pared de la zona de solidificación 12, 15 y de allí se retiró continuamente por el conducto 22. Mientras atravesaba la zona de solidificación, el poli(tereftalato de etileno) extruido se enfrió súbitamente de modo uniforme y se transformó en una longitud continua de hilo de poli(tereftalato de etileno) recién hilado. El material 20 polímero se transformó primero desde una masa fundida a una consistencia semi-sólida, y luego desde una consistencia semi-sólida a una consistencia sólida mientras pasaba por la zona de solidificación 12.

25 Después de abandonar el extremo de salida de la zona de solidificación 12, el material filamentososo se puso en contacto suave con el aplicador de lubricante 24, y se desplazó de modo continuo a un primer dispositivo de aislamiento de tensión que consistía en un par de rodillos sesgados 26 y 28, y se enrolló alrededor de éstos en cuatro 30 vueltas. El material filamentososo se hizo pasar desde los

rodillos sesgados 26 y 28 a una primera zona de estiramiento que consistía en un chorro de vapor 32 a través del cual se pulverizaba tangencialmente vapor de agua sobre el material filamentosos móvil desde un único orificio. Inicialmente se suministró vapor a presión elevada a $1,7 \text{ kg/cm}^2$ manométricos a un calentador 34 en el que se calentó a 250°C , y a continuación se trasladó al chorro de vapor 32. El material filamentosos se aumentó hasta una temperatura de aproximadamente 85°C cuando se puso en contacto con el vapor y se estiró en la primera zona de estiramiento. Se creó la tensión longitudinal suficiente para realizar el estiramiento en la primera zona de estiramiento regulando la velocidad de un segundo par de rodillos sesgados 36 y 38, alrededor de los cuales se enrolló el material filamentosos en cuatro vueltas. El material filamentosos se empaquetó luego en 40.

La Figura 5 ilustra la disposición del equipo en el que se llevó a cabo el tratamiento térmico subsiguiente. El paquete 40 resultante se desenrolló a continuación y se hizo pasar en cuatro vueltas alrededor de los rodillos sesgados 82 y 84 que servían como un dispositivo de aislamiento de tensión. De los rodillos sesgados 82 y 84 se hizo pasar el material filamentosos en contacto deslizante con la zapata caliente 86 que tenía una longitud de 60 cm, que servía como una segunda zona de estiramiento y se mantuvo bajo una tensión longitudinal ejercida por los rodillos sesgados 88 y 90 alrededor de los cuales se enrolló el material filamentosos en cuatro vueltas. La zapata caliente 86 se mantuvo a una temperatura por encima de la que experimentó el material filamentosos en la pri-

5 mera zona de estiramiento. El material filamentosos después de trasladarse desde los rodillos sesgados 88 y 90 se hizo pasar en contacto deslizante con la zapata caliente 92 que tenía una longitud de 60 cm, que servía como zona en la que se llevó a cabo la parte final del tratamiento térmico. Los rodillos sesgados 94 y 96 mantenían una tensión longitudinal en el material filamentosos cuando se hizo pasar sobre la zapata caliente 92. El material filamentosos asumía sustancialmente la misma temperatura que las zapatas calientes 86 y 92, mientras estaba en contacto deslizante con ellas. La temperatura de fusión máxima, en el calorímetro de exploración diferencial, del material filamentosos era 260°C en cada ejemplo, y no ocurrió coalescencia del filamento durante el tratamiento térmico ilustrado en la Figura 5. A continuación se especifican más detalles referentes a los Ejemplos.

EJEMPLO I

20 La hilera 2 consistía en 20 agujeros, y el poli(tereftalato de etileno) estaba a una temperatura de aproximadamente 316°C cuando se extruyó. El caudal de poliéster a través de la hilera 2, era 12 gramos por minuto y la presión del paquete de hilatura de 108 kg/cm² manométricos.

25 La tensión relativamente alta ejercida sobre el material filamentosos en el extremo de salida de la zona de solidificación 12, cuando se midió en el punto 30, era 0,019 gramos por denier. El material filamentosos recién hilado se enrolló alrededor de los rodillos sesgados 26 y 30 28 a una velocidad de 500 metros por minuto, y en ese pun-

to del procedimiento presentaba una birrefringencia relativamente elevada de $49,32 \times 10^{-3}$, y un denier total de 216. La relación de estiramiento máxima para el material filamentososo recién hilado antes de entrar en la primera zona de estiramiento era aproximadamente 4,2:1.

En la Tabla I siguiente se resumen los parámetros adicionales y los resultados alcanzados para una pluralidad de experimentos en los que se variaron las condiciones de: (1) el primer estiramiento, (2) el segundo estiramiento, y (3) la parte final del tratamiento térmico por un ajuste de las velocidades relativas de los rodillos sesgados 36 y 38, 82 y 84, 88 y 90, 94 y 96, así como las temperaturas de las zapatas calientes 86 y 92.

En la Tabla I, así como en las otras Tablas siguientes se utilizan las abreviaturas y términos siguientes.

RE = relación de estiramiento expresada en:

1 basada en la relación de las velocidades de la superficie del rodillo.

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

RE máximo = relación de estiramiento máxima, expresada en :1 a la que puede estirarse el hilo recién hilado en una base práctica y reproducible sin rotura.

DPF = denier por filamento

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

Pérdida de trabajo = pérdida de trabajo a 150°C cuando se efectúa un ciclo entre una tensión de 0,6 gramos por denier y 0,05 gramos por denier, medida a un grado de deformación constante de 1,25 cm por minuto en kilogrametros medida sobre una longitud de 25 cm de hilo, normalizada para la de un hilo multifilamentoso de 1000 denier total como se ha descrito en la presente memoria.

Índice de estabilidad = el recíproco del producto que resulta de multiplicar la contracción por la pérdida de trabajo.

Índice de tracción = el producto obtenido multiplicando la tenacidad por el módulo inicial

Cristalinidad = cristalinidad expresada en porcentaje.

fa = función de orientación amorfa

fc = función de orientación cristalina.

TABLA I

TRATAMIENTO TERMICO SUBSIGUIENTE

Experi- mento Nº	PRIMER ESTIRAMIENTO				SEGUNDO ESTIRAMIENTO				PORCION FINAL DEL TRATAMIENTO TERMICO				Estiramiento hasta % de RE máx.			
	RE	TEN	A	MI	RE	DT	TEN	A	MI	RE	DT	TEN		A	MI	RE TOTAL
1	2,70	4,45	40,0	95,7	1,36	180	8,02	8,15	129	1,05	220	8,47	7,64	132	3,86	92
2	2,70	4,45	40,0	95,7	1,36	180	8,02	8,15	129	1,10	240	7,92	8,13	134	4,04	96
3	2,70	4,45	40,0	95,7	1,36	200	7,87	8,42	126	1,04	220	8,20	8,02	132	3,02	91
4	2,70	4,45	40,0	95,7	1,36	200	7,87	8,42	126	1,10	240	8,77	7,36	144	4,04	96
5	2,53	4,27	45,5	88,6	1,45	190	8,05	7,97	131	1,06	230	8,43	7,67	128	3,89	93

CARACTERIZACION ADICIONAL DEL PRODUCTO

Experimento Nº	DFP	Birrefringencia	Contrac- ción	Pérdida de trabajo	Indice de estabilidad	Indice de tracción	Cristali- nidad	Estiramiento	
								fa	fc
1	3,1	+0,1866	7,8	0,00022	6,8	1118	48,4	0,580	0,979
2	3,1	+0,1780	5,5	0,00017	12,4	1061	48,7	0,522	0,974
3	3,1	+0,1816	7,2	0,00018	8,6	1082	48,6	0,522	0,970
4	3,0	+0,1887	6,0	0,00020	9,7	1263	47,7	0,598	0,979
5	3,1	+0,1862	6,4	0,00022	8,3	1079	48,6	0,577	0,979

EJEMPLO II

La hilera 2 consistía en 20 agujeros, y el poli(tereftalato de etileno) estaba a una temperatura de aproximadamente 312°C cuando se extruyó. El caudal de poliéster a través de la hilera 2 era 12 gramos por minuto y la presión del paquete de hilatura era 130 kg/cm^2 manométricos.

La tensión relativamente elevada ejercida sobre el material filamentososo en el extremo de salida de la zona de solidificación 12, cuando se mide en el punto 30, era 0,041 gramos por denier. El material filamentososo recién hilado se enrolló alrededor de los rodillos sesgados 26 y 28 a una velocidad de 1000 metros por minuto, y en ese punto presentaba una birrefringencia relativamente elevada de $\pm 20 \times 10^{-3}$ y un denier total de 108. La relación de estiramiento máxima para el material filamentososo recién hilado antes de entrar en la primera zona de estiramiento era de aproximadamente 3,2:1.

En la Tabla II siguiente se resumen los parámetros adicionales y los resultados alcanzados para una pluralidad de experimentos, en los que se variaron las condiciones de: (1) el primer estiramiento, (2) el segundo estiramiento, y (3) la parte final del tratamiento térmico, por un ajuste de las velocidades relativas de los rodillos sesgados 36 y 38, 82 y 84, 88 y 90, 94 y 96, así como las temperaturas de las zapatas calientes 86 y 92.

TABLA II

Experi- mento Nº	PRIMER ESTIRAMIENTO				SEGUNDO ESTIRAMIENTO				PORCION FINAL DEL TRATAMIENTO TERMICO				RE TOTAL de RE max.	Estiramient hasta % de RE max.		
	RE	TEN	A	MI	RE	DT	TEN	A	MI	RE	DT	TEN			A	MI
	1	2,11	4,20	41,67	76	1,38	180	7,72	8,20	116	1,06	220			8,47	7,43
2	2,11	4,20	41,67	76	1,38	180	7,72	8,20	116	1,06	240	8,54	7,34	151	3,09	97
3	2,11	4,20	41,67	76	1,38	200	8,02	8,28	113	1,06	220	8,46	7,37	146	3,09	97
4	2,11	4,20	41,67	76	1,38	200	8,02	8,28	113	1,06	240	8,25	7,43	148	3,09	97
5	2,25	4,56	36,62	81	1,34	190	8,01	8,07	120	1,06	230	8,35	7,51	145	3,19	100

CARACTERIZACION ADICIONAL DEL PRODUCTO

Experimento Nº	DPF	Birrefrin- gencia	Contra- ción	Pérdida de trabajo	Indice de estabilidad	Indice de tracción	Indice de Cris- tali- nidad	fa	fc
1	2,1	+0,1815	5,6	0,000046	44,6	1245	45,8	0,562	0,970
2	2,1	+0,1785	5,0	0,00014	16,4	1289	46,2	0,536	0,976
3	2,2	+0,1827	5,8	0,00016	12,3	1235	48,0	0,557	0,976
4	2,2	+0,1823	4,8	0,00013	18,3	1221	49,4	0,545	0,979
5	2,2	+0,1819	5,4	0,00016	13,2	1211	50,8	0,538	0,976

EJEMPLO III

La hilera 2 consistía en 20 agujeros, y el poli(tereftalato de etileno) estaba a una temperatura de aproximadamente 316°C cuando se extruyó. El caudal de poliéster a través de la hilera 2 era 12 gramos por minuto y la presión del paquete de hilatura era 102 kg/cm² manométricos.

La tensión relativamente alta ejercida sobre el material filamentososo en el extremo de salida de la zona de solidificación 12, medida en el punto 30 era 0,058 gramos por denier. El material filamentososo recién hilado se enrolló alrededor de los rodillos sesgados 26 y 28 a una velocidad de 1150 metros por minuto, y en ese punto presentaba una birrefringencia relativamente alta de $+30 \times 10^{-3}$, y un denier total de 94. La relación de estiramiento máxima para el material filamentososo recién hilado antes de entrar en la primera zona de estiramiento era aproximadamente 2,6:1.

En la Tabla III siguiente se resumen parámetros adicionales y los resultados alcanzados para una pluralidad de experimentos en los que se variaron las condiciones de: (1) el primer estiramiento, (2) el segundo estiramiento, y (3) la parte final del tratamiento térmico por un ajuste de las velocidades relativas de los rodillos sesgados 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 SUBSIGUIENTE

Experi- mento No	PRIMER ESTIRAMIENTO			SEGUNDO ESTIRAMIENTO			PORCION FINAL DEL TRATAMIENTO TERMICO			Estiramien hasta % de RE max			
	RE	TEN	A MI	RE	DT	TEN A MI	RE	DT	TEN A MI		Total RE		
1	1,17	2,85	121 33	1,95	180	7,54 125	1,04	220	8,77	7,26	128	2,37	91
2	1,17	2,85	121 33	1,95	180	7,54 125	1,04	240	8,83	7,60	131	2,37	91
3	1,17	2,85	121 33	2,03	200	8,49 126	1,02	220	9,02	7,21	133	2,42	93
4	1,17	2,85	121 33	2,03	200	8,49 126	1,03	240	9,11	7,29	134	2,45	94
5	1,17	2,70	134 30	2,01	190	7,51 119	1,04	230	7,48	8,33	132	2,32	89

CARACTERIZACION ADICIONAL DEL PRODUCTO

Experi- mento No	DPF	Birrefrin- gencia	Contra- cion	Pérdida de trabajo	Índice de estabilidad	Índice de tracción	Cristali- nidad	fa	fc
1	2,0	+0,1632	5,5	0,00014	15,3	1122	48,2	0,417	0,979
2	2,0	+0,1625	4,2	0,00014	20,0	1157	51,4	0,385	0,981
3	2,0	+0,1643	5,6	0,00017	12,2	1200	47,5	0,428	0,981
4	2,0	+0,1707	4,9	0,00014	16,7	1221	48,1	0,485	0,978
5	2,1	+0,1643	5,0	0,00014	16,8	987	49,6	0,415	0,978

EJEMPLO IV

La hilera 2 consistía en 34 agujeros, y el poli(tereftalato de etileno) estaba a una temperatura de aproximadamente 325°C cuando se extruyó. El caudal de poliéster a través de la hilera 2 era 13 gramos por minuto y la presión del paquete de hilatura era 51 kg/cm² manométricos.

La tensión relativamente elevada ejercida sobre el material filamentososo en el extremo de salida de la zona de solidificación 12 medida en el punto 30 era 0,076 gramos por denier. El material filamentososo recién hilado se enrolló alrededor de los rodillos sesgados 26 y 28 a una velocidad de 1300 metros por minuto, y en ese punto presentaba una birrefringencia relativamente elevada de $+38 \times 10^{-3}$, y un denier total de 90. La relación de estiramiento máxima para el material filamentososo recién hilado antes de entrar en la primera zona de estiramiento era aproximadamente 2,52:1.

En la Tabla IV siguiente se resumen los parámetros adicionales y los resultados alcanzados.

TABLA IV

TRATAMIENTO TERMICO SUBSIGUIENTE

<u>PRIMER ESTIRAMIENTO</u>		<u>SEGUNDO ESTIRAMIENTO</u>			<u>PORCION FINAL DEL TRATAMIENTO TERMICO</u>			<u>Estiramien hasta % de RE max</u>							
<u>RE</u>	<u>TEN</u>	<u>A</u>	<u>MI</u>	<u>RE</u>	<u>DT</u>	<u>TEN</u>	<u>MI</u>	<u>RE total</u>							
1,75	4,14	33,8	79	1,35	190	7,94	7,13	128	1,07	230	8,76	6,75	131	2,52	100

CARACTERIZACION ADICIONAL DEL PRODUCTO

<u>DPF</u>	<u>Birrefrin- gencia</u>	<u>Contrac- ción</u>	<u>Pérdida de trabajo</u>	<u>Índice de estabilidad</u>	<u>Índice de tracción</u>	<u>Cristali- nidad</u>	<u>fa</u>	<u>fc</u>
1,1	40,161	5,0	0,00016	14,1	1148	50,3	0,381	0,970

EJEMPLOS COMPARATIVOS

5 Se ha demostrado que no se obtiene el hilo de poliéster mejorado del presente invento si los segmentos de un hilo para cordón de neumáticos de poli(tereftalato de etileno) de resistencia elevada comercialmente disponible, se someten a procedimientos de tratamiento térmico posterior (identificados más adelante). El material de partida para los ensayos se hiló en masa fundida en condiciones de baja tensión convencionales para formar un material filamentosamente hilado que posee una birrefringencia de aproximadamente $\pm 1 \times 10^{-3}$, se estiró en caliente hasta aproximadamente 85% de su relación de estiramiento máxima en una pluralidad de etapas que se llevaron a cabo de una forma en serie después del hilado en masa fundida, y se relajó a aproximadamente el 6%. El tratamiento térmico posterior al que se somete el hilo para cordón de neumático de resistencia elevada comercialmente disponible se llevó a cabo haciendo pasar el hilo sobre una zapata caliente (dispuesta a diversas temperaturas) aunque bajo una tensión longitudinal (dispuesta a varios niveles para producir las relaciones de estiramiento indicadas). En la Tabla V siguiente se identifican las características del material de partida, la temperatura de la zapata caliente empleada durante el tratamiento térmico posterior, la relación de estiramiento utilizada en el tratamiento térmico posterior, y las características del material filamentosamente hilado después del tratamiento térmico posterior. Los términos y abreviaturas utilizadas son como se han definido anteriormente.

5

10

15

20

25

30

TABLA V (Ejemplos Comparativos)

TRATAMIENTO TERMICO		CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO									
Experimento No	RE	POSTERIOR		Birefringencia	Contracción	Pérdida de trabajo	TEN	MI	Indice de estabilidad	Indice de tracción	
		DT									
Testigo	ninguno	ninguno	+0,1892	11,4	0,00093	8,3	110	1,1	913		
1	1,1	220	+0,1889	13,6	0,00083	8,3	126	1,0	1046		
2	1,0	220	+0,1885	11,2	0,00097	8,2	112	1,1	918		
3	0,9	220	+0,1727	8,2	0,0011	6,6	60	1,2	396		
4	1,0	240	+0,1789	8,0	0,00062	7,9	102	2,3	806		
5	1,0	200	+0,1830	10,2	0,00096	8,0	104	1,2	832		
6	1,05	210	+0,1920	13,3	0,00094	8,3	126	0,92	1046		
7	1,05	230	+0,1900	12,5	0,00089	8,6	130	1,0	1118		
8	0,95	230	+0,1811	6,6	0,00097	7,7	92	1,8	708		
9	0,95	210	+0,1770	7,2	0,00090	7,7	89	1,8	685		

Además se ha demostrado que no se obtiene el hilo de poliéster mejorado del presente invento si se termina un procedimiento convencional para la formación de un hilo para cordón de neumáticos de resistencia elevada, después de la primera etapa de estiramiento, y los segmentos del material filamentososo resultante se someten subsiguientemente a varios procedimientos de estiramiento en caliente. El material de partida para el ensayo se hiló en masa fundida en condiciones de baja tensión convencionales, formando un material filamentososo recién hilado que poseía una birrefringencia de aproximadamente $\pm 1 \times 10^{-3}$, se estiró en caliente a una relación de estiramiento de 3,65:1 en una única etapa llevada a cabo de una forma en serie después del hilado en la masa fundida, y se recogió. El procedimiento de estiramiento en caliente subsiguiente se llevó a cabo haciendo pasar el material de partida de hilo sobre una zapata caliente, (dispuesta a diversas temperaturas), aunque bajo una tensión longitudinal (dispuesta a diversos niveles para producir las relaciones de estiramiento indicadas). En la Tabla VI siguiente se identifican las características del material de partida, la temperatura de la zapata caliente empleada durante el procedimiento de estiramiento en caliente subsiguiente, la relación de estiramiento utilizada durante el estiramiento en caliente subsiguiente y las características del material filamentososo después del estiramiento en caliente subsiguiente. Los términos y abreviaturas utilizadas son las mismas que se han definido antes.

TABLA VI (Ejemplos comparativos)

CARACTERIZACION DEL PRODUCTO

ESTIRAMIENTO
SUBSIGUIENTE

Experimento No	RE	ninguno	DF	Birrefringencia	Contracción	Pérdida de trabajo	TEN	MI	Indice de estabilidad	Indice de tracción
Testigo		no	ninguno	+0,1428	16	-	3,6	65	-	234
1	1,31	160	160	+0,1846	23	0,0015	6,6	105	0,33	693
2	1,21	160	160	+0,1804	21	0,0012	5,1	101	0,46	515
3	1,62	180	180	+0,1930	19,2	0,0015	8,0	111	0,41	888
4	1,80	180	180	+0,1809	21,2	0,0014	6,1	100	0,40	610
5	1,63	200	200	+0,1884	17,6	0,0013	8,2	110	0,49	902
6	1,91	200	200	+0,1830	17,0	0,0013	6,2	113	0,51	639
7	1,7	180	180	+0,1927	19,7	0,0015	8,7	124	0,39	1079
8	1,8	220	220	+0,1945	13,5	0,00098	8,6	118	1,1	1015
9	1,6	220	220	+0,1917	14,4	0,00087	7,7	117	1,1	901
10	1,4	220	220	+0,1802	13,3	0,00085	6,6	98	1,0	647

Para más ejemplos comparativos véanse los ejemplos N.º 1 a 13 de la solicitud patente de EE.UU. S.N. 400.864, presentada el 26 de Septiembre de 1973, que se incorpora en la presente memoria como anterioridad. Estos 5 ejemplos ilustran los valores de tenacidad relativa, módulo inicial e índice de tracción relativamente bajos alcanzados comúnmente cuando se practican varios procedimientos de formación de fibras de poli(tereftalato de etileno) distintos del descrito en la presente memoria, incluyendo 10 otros procedimientos que emplean condiciones de hilado con tensión relativamente elevada.

Aunque el invento ha sido descrito con referencia a las realizaciones, ha de entenderse que se puede recurrir a variaciones y modificaciones que serán evidentes 15 para los expertos en la técnica. Dichas variaciones y modificaciones han de considerarse dentro del punto de vista y alcance de las reivindicaciones que se acompañan.

1

REIVINDICACIONES

5

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

10

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un hilo multifilamentoso de poliéster de buenas características de comportamiento funcional, cuyo hilo comprende al menos 85% de poli(tereftalato de etileno) y que tiene un denier por filamento de 1 a 20, no presentando tendencia sustancial a experimentar auto-ondulación por aplicación de calor, que es particularmente adecuado para empleo en aplicaciones industriales a temperaturas elevadas, y que posee una estructura interna inusualmente estable como se pone de manifiesto por la nueva combinación de características siguientes: (a) un valor de birrefringencia de +0,160 a +0,189, (b) un valor del índice de estabilidad de 6 a 45, obtenido tomando el recíproco del producto que resulta de multiplicar la contracción a 175°C en aire, medida en porcentaje, por la pérdida de trabajo a 150°C, cuando se efectúa un ciclo entre una tensión de 0,6 gramos por denier y 0,05 gramos por denier, medida a un grado de deformación constante de 1,25 cm por minuto en kilográmetros sobre una longitud de hilo de 25 cm, normalizada para la de un hilo multifilamentoso de 1000 denier total, y (c) un valor del índice de tracción mayor que 825, medido a 25°C, obtenido multiplicando la tenacidad expresada en gramos por denier por el módulo inicial

15

20

25

30

24118

1 expresado en gramos por denier.

2^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicho poliéster comprende al menos 90% en moles de poli(tereftalato de etileno).

5 3^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicho poliéster es sustancialmente poli(tereftalato de etileno) en su totalidad.

10 4^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales los filamentos de dicho hilo tienen un denier por filamento de 3 a 15.

5^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales el hilo consiste en aproximadamente 6 a 600 filamentos continuos.

15 6^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales el hilo presentan una cristalinidad de 45 a 55%, una función de orientación cristalina de al menos 0,97, y una función de orientación amorfa de 0,37 a 0,60.

20 7^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales el hilo presenta una tenacidad de al menos 7,5 gramos por denier.

8^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales el hilo presenta un módulo inicial de al menos 110 gramos por denier.

25 9^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales el hilo presenta un valor del índice de tracción de 830 a 2500.

30 10^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicho poliéster tiene las características siguientes: (a) una cristalinidad de 45 a

1 55%, (b) una función de orientación cristalina de al menos
0,97, (c) una función de orientación amorfa de 0,37 a 0,60,
(d) una contracción menor de 8,5% en aire a 175°C, (e) un
5 módulo inicial de al menos 110 gramos por denier a 25°C,
(f) una tenacidad de al menos 7,5 gramos por denier a 25°C,
y (g) una pérdida de trabajo de 0,00004 a 0,0002 kilográme-
tros cuando se efectúa un ciclo entre una tensión de 0,6
gramos por denier y 0,05 gramos por denier a 150°C, medida a
10 un grado de deformación constante de 1,25 cm por minuto en
una longitud de hilo de 25 cm, normalizada para la de un hi-
lo multifilamentoso de 1000 denier en total.

11ª.- PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN HI-
LO MULTIFILAMENTOSO DE POLIESTER DE BUENAS CARACTERISTICAS
DE COMPORTAMIENTO FUNCIONAL:

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

Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas
escritas a máquina por una sola cara.

20 Madrid, 28. NOV. 1978

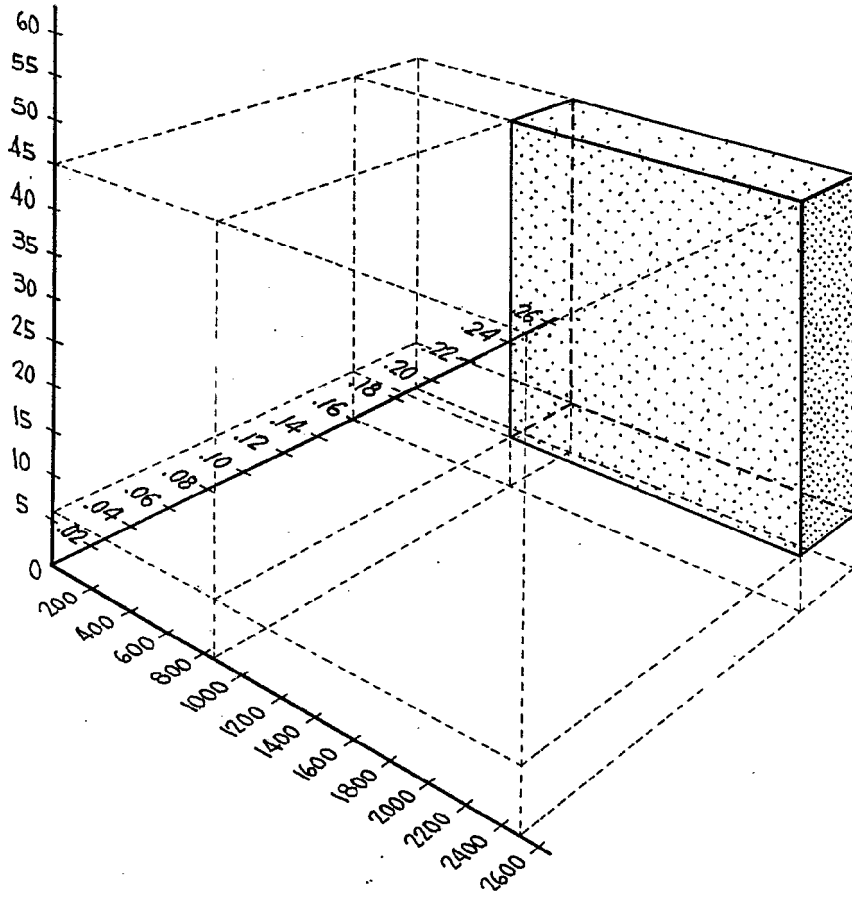
P.A.

25 Oscar de Elizaburu
Por Poder.

30
24118
ACM.

pey

FIG. 1



Oscar of Finkburg
Per Poder. *Oscar*

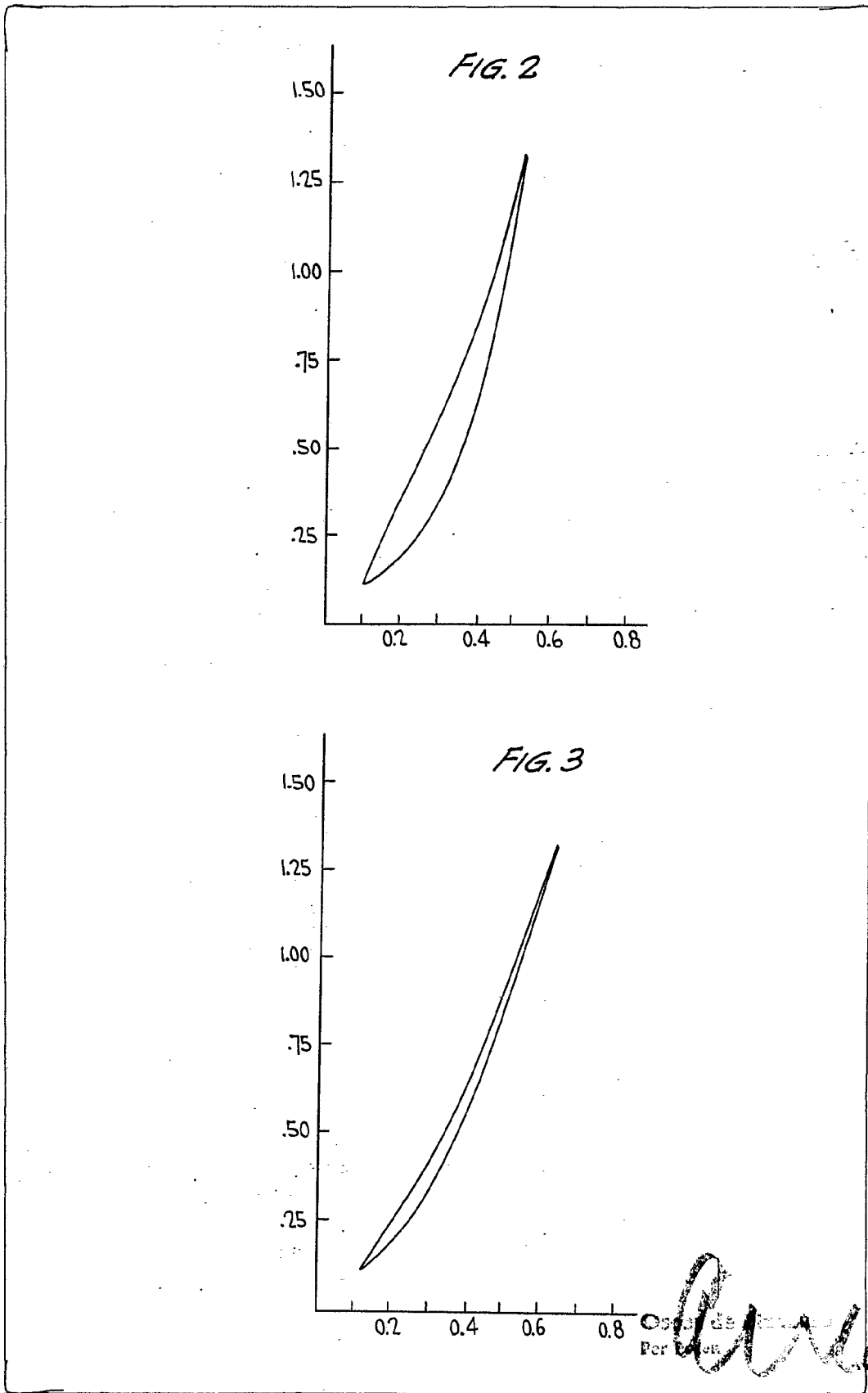


FIG. 4

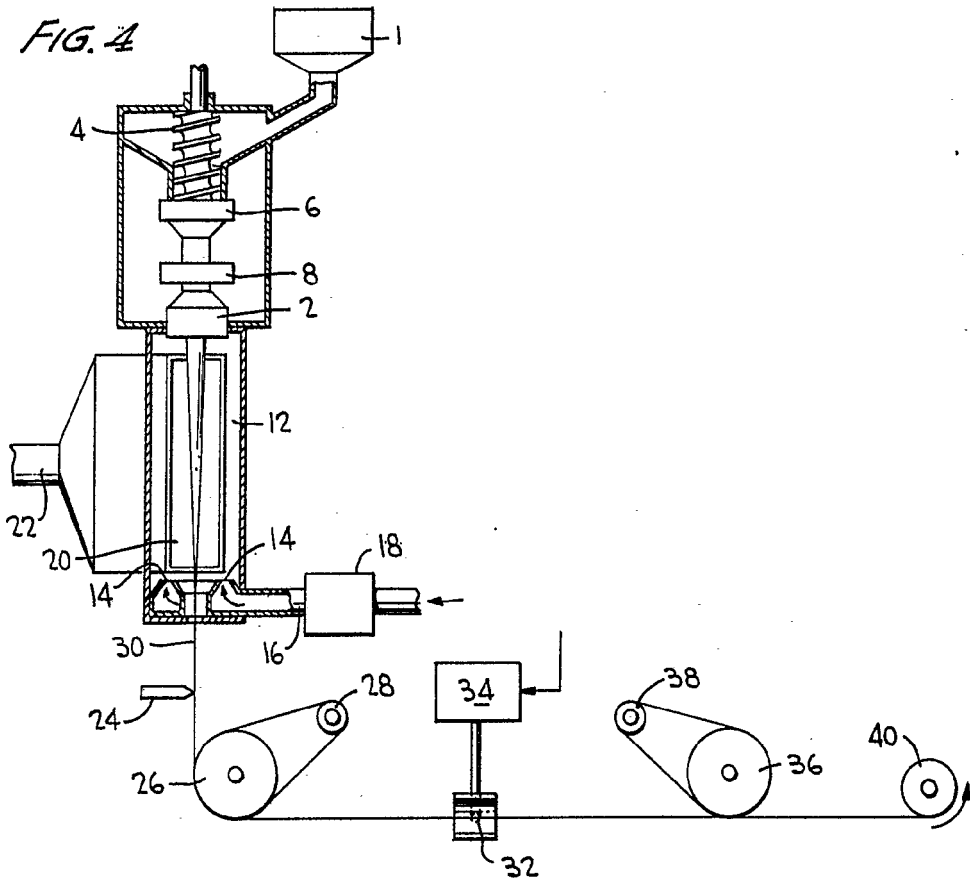
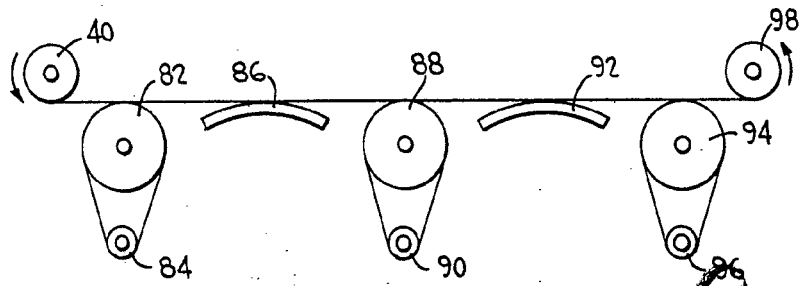


FIG. 5



Handwritten signature or mark