

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 875**

51 Int. Cl.:
D06M 15/568 (2006.01)
D06M 15/572 (2006.01)
D06M 15/507 (2006.01)
B60R 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05818008 .4**
96 Fecha de presentación: **26.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1819870**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **Método para mejorar la cohesión de haces de hebras de aramida**

30 Prioridad:
01.12.2004 EP 04028395

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.04.2012

73 Titular/es:
TEIJIN ARAMID B.V.
WESTERVOORTSEDIJK 73
6827 AV ARNHEM, NL

72 Inventor/es:
WILLEMSSEN, Stephanus;
PETERS, Martinus y
JANSSEN, Johannes

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 377 875 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para mejorar la cohesión de haces de hebras de aramida

La invención se refiere a un método para mejorar la cohesión de un haz de hebras de aramida, a un método para tricotar, coser o trenzar dichos haces para aplicaciones en automoción.

5 Los cordones de aramida de hebras hiladas o hebras cortas o rotas estiradas se usan frecuentemente como materiales de refuerzo en materiales de caucho, termoplásticos o termoconjuntos. Los cordones de aramida constan de dos o más hebras hiladas enrolladas o hebras rotas estiradas que son hiladas en un cordón. El cordón se utiliza como tal o después de ser procesado en un equipo adecuado tal como un tricotado, un trenzado o un tejido. El procesamiento de tales cordones de aramida en máquinas, sin embargo es problemáticos y a menudo conduce a roturas o paradas repetidas de la máquina de tricotado, trenzado o cosido, o del telar, que se está utilizando. Además, durante el procesamiento de tales cordones de aramida los fragmentos se sueltan fácilmente y partes del polímero se salen fácilmente de los hebras individuales y forman depósitos sobre y dentro de las partes de la máquina. Particularmente, el bloqueo de las agujas utilizadas para el tricotado o cosido produce irregularidades en la forma final de refuerzo. Como resultado, de estas irregularidades el refuerzo del cordón falla en la matriz y la vida útil del material de refuerzo se reduce drásticamente.

15 Los haces de aramida han sido tratados con distintos componentes. Por ejemplo, en el documento JP 10158939 un haz de hebras de múltiples filamentos, que incluye aramida, es tratado con un aceite para evitar la formación de pelusa durante el proceso de acabado. En el documento JP 09041274 un haz de fibras de aramida es tratado con un poliéster soluble en agua para mejorar la potencia de unión, pero los materiales son utilizados para una aplicación completamente diferente, es decir, materiales de refuerzo para materiales de cemento.

20 Cuando los haces de hebras de aramida son utilizadas para tricotado, trenzado o cosido, los haces conocidos tienen las desventajas anteriormente mencionadas. Las hebras de aramida adecuadas (fibras) no son conocidas para tal fin. Es por tanto un objeto de la presente invención proporcionar un haz de hebras de aramida, que tenga excelente cohesión de haz y al mismo tiempo un coeficiente de fricción bajo para permitir el fácil tricotado, trenzado y cosido. El término "haz de hebras de aramida" incluye un haz de al menos dos hebras individuales, particularmente cordones fabricados de hebras de aramida.

25 En el documento US 4455341 una hebra de múltiples filamentos de una poliamida aromática, en particular poli-p-fenileno tereftalamida, se proporcionó con un tamaño soluble en agua. Además del tamaño, la hebra puede estar provista de una cera no iónica. La hebra dimensionada es utilizada como hebra de urdimbre y trama en la industria del tejido. Se a encontrado (véase el ejemplo 3) que la fricción de la hebra de este modo tratada con cera no iónica es todavía demasiado alta para hacer que estas hebras sean óptimamente adecuadas para utilizar en máquinas de tricotado de cordones. Por lo tanto, aún existe una necesidad de obtener hebras con un coeficiente de fricción bajo y al mismo tiempo que tengan buena cohesión de haz.

30 Se ha encontrado un método que satisface estos requisitos. Para este fin, la invención se refiere a un método para mejorar la cohesión de un haz de hebras de aramida y disminuir el coeficiente de fricción, que comprende añadir al haz de hebras 0,1 -3,0 % en peso, en base al peso de la hebra, de un agente aglutinante de formación de película soluble o dispersable en agua seguido de un tratamiento del haz de hebras con un aceite que tiene una viscosidad intrínseca menor que 100 mmm²/s (a 25°C).

35 Los haces de hebras de aramida, tales como cordones, de acuerdo con la invención son tratados con un agente aglutinante de formación de película y un acabado de revestimiento. El agente aglutinante mejora el interfilamento y la cohesión de hebra y debería ser un polímero de formación de película. Preferiblemente, el agente aglutinante es un poliuretano soluble o dispersable en agua y/o resina de poliéster sulfonada. Ejemplos de poliésteres adecuados son los polímeros derivados del ácido carboxílico sulfonado, un ácido carboxílico y un diol. Se prefiere el poliéster derivado del ácido dimetil sodio sulfo-isoftálico, ácido isoftálico y etilenglicol. Tal producto está disponible bajo el nombre Eastman® LB-100. Ejemplos de poliuretanos adecuados son dispersiones de poliéter poliuretano o poliéster poliuretano, disponibles bajo los nombres comerciales Alberdingk® U400N e Impranil® DLF, respectivamente.

40 El acabado de revestimiento es un aceite de baja viscosidad, que reduce la hebra a la fricción de metal del cordón. Preferiblemente el acabado de revestimiento es un aceite de éster. Estas características de cordón dan lugar a un comportamiento de tricotado, cosido o trenzado libre de fallos. Ejemplos de aceites adecuados son 2-etil hexil esterato, 2- etil exil palmitato, n-butil laurato, n-octil caprilato, butil esterato o mezclas de los mismos. Un aceite de éster preferido es una mezcla de 2-etil hexil esterato y 2-etil hexil palmitato, que está disponible bajo el nombre comercial LW® 245.

45 El uso del dimensionamiento anterior como tal se conoce del documento US 4.455.341. Sin embargo, esta patente se refiere al dimensionamiento de fibras individuales para mejorar la cohesión de los filamentos en la fibra, en lugar de aplicar el dimensionamiento a un haz de hebras para mejorar la cohesión de las hebras individuales en lugar de

los filamentos. Además, esta patente requiere el uso de una cera no iónica, cuya utilización sería perjudicial cuando se utilizan haces de hebras en un dispositivo de tricotado.

5 El haz de hebras que se puede tratar de acuerdo con el presente método incluye cualquier hebra de aramida, incluyendo hebra hilada y hebras rotas estiradas. La hebra rota estirada (también conocida como hebra hilada) es particularmente adecuada para utilizar en el método en el acto. Aramidas adecuadas incluyen las hebras de meta y para aramidas, tales como hebras de Teijinconex® [poli-(meta-fenileno isoftalamida); MPIA], hebras de Twaron® [poli(para-fenilenotereftalamida);PPTA] y hebras Technora® [poli-(parafenileno/3,4'-oxidifenileno tereftalamida)].

10 Finalmente la invención tiene también el objetivo de proporcionar un método para tricotar, coser, o trenzar haces de hebras de aramida que comprende el uso de un haz de hebras a las que se añade entre 0,1 y 3,0% en peso de hebra de un agente aglutinante de formación de película soluble o dispersable en agua, y después un aceite que tiene una viscosidad intrínseca menor de 100 mm²/s.

15 Las hebras que son tratadas de acuerdo con el método de la invención mostraron fuertes propiedades de cohesión, es decir, el cordón que contiene estas hebras tiene una baja tendencia a separarse en hebras individuales. Además, el haz (cordón) se muestra teniendo propiedades de fricción mejoradas. Los haces de hebras de la invención por tanto son adecuados para utilizar en métodos de tricotado, cosido, o trenzado, y para fabricar tubos tricotados para uso en aplicaciones de automoción.

La invención se explica de manera adicional y se muestran las ventajas en los siguientes ejemplos ilustrativos no restrictivos

Determinación del coeficiente de fricción (hebra-metal) (f)

20 Para la determinación del coeficiente de fricción del cordón, el cordón fue guiado desde el carrete sobre un dispositivo de tensión magnética. Después paso una cabeza de medida de tensión (pretensión T1), un pasador de fricción (ángulo de urdimbre de 90°), una segunda cabeza de medida de tensión (postensión T2) y un "godet". Finalmente el cordón fue enrollado. Durante la determinación se midió la postensión (T2). El coeficiente de fricción fue calculado bajo las siguientes condiciones:

25 Condiciones climáticas ambientales : 20° C/65 %HR
 Velocidad Cordón/"godet" : 50 m/min
 Pretensión (T1) : 50 cN fijo por medio de un dispositivo de tensión magnético
 Pasador de fricción : acero liso revestido de cromo
 Diámetro del pasador de fricción : 32 mm

30 Cálculo del coeficiente de fricción (f): $f=1/\alpha*\ln(T2/T1)$

en donde α = ángulo de urdimbre en radianes ($1/2 \pi$)

El ensayo de corte

35 Una muestra de cordón de 100 cm de longitud está verticalmente suspendida sobre una mesa. Su extremo superior está asegurado a una pinza. En el extremo inferior libre de la muestra hay unido un peso de manera que la tensión de la cuerda es 0,15 cN/dtex. La rotación del cordón que cuelga libre se puede evitar. Posteriormente, el cordón es cortado con unas tijeras a 75 cm por debajo del punto de suspensión. A continuación, de las tres cuartas partes suspendidas restantes, se mide la longitud del extremo formado recientemente en el punto en el que la cuerda se cortó. La extensión a la cual del cordón se ha abierto longitudinalmente como resultado de haber sido cortado bajo la tensión anteriormente mencionada es indicativa del grado de cohesión de las hebras. El ensayo se realizó en cinco
 40 dobleces y el valor medio (cm) es el valor de ensayo de corte. El ensayo es indicativo de la adhesividad de las hebras individuales en el haz de hebras.

Ejemplo 1 (Experimentos 1A-1J, 2A-2J, 3A-3J,4)

45 Este ejemplo ilustra la aplicación del agente aglutinante en combinación con un acabado de revestimiento en un cordón de 3 hebras de Teijinconex® KB. El cordón fue producido fuera de la hebra rota estirada de Teijinconex® KB (1100 dtex X 3Z80) y fue sometido a los siguientes tratamientos.

Un cordón fue desenrollado mediante un rodillo mientras sucesivamente de hacía pasar el cordón sobre un aplicador de líquido A, a través de una baja de vapor (temperatura 240°, tiempo de residencia de 10 segundos) pasando el cordón sobre un aplicador de líquido B y finalmente enrollándolo en un envase a una velocidad de 60 m/min.

Con el aplicador de líquido A y una bomba de tubo, el cordón fue tratado con un agente aglutinante acuoso mencionado en la Tabla I. Con el aplicador de líquido B y una bomba de jeringuilla, se trató el cordón con el acabado de revestimiento (aceite puro) mencionado en la Tabla II.

Las siguientes condiciones de proceso fueron variadas:

- 5 a) la composición del agente aglutinante
- b) la cantidad dosificada del agente aglutinante
- c) la cantidad dosificada del acabado de revestimiento

10 Los cordones producidos fueron testados en su fricción de hebra con metal y la cohesividad de haz de acuerdo con el ensayo de corte. Además, las características mecánicas y el contenido en humedad de algunos cordones fueron determinados. Como una referencia, un cordón no tratado de Teijinconex® KB fue ensayado. Los resultados se muestran en la Tabla III.

Los cordones de los experimentos 2B y 1E mostraron un excelente comportamiento de tricotado en una máquina de tricotar circular Lucas, mientras que los cordones no tratados (experimento 4) mostraron un mal rendimiento de tricotado (detenciones y fallos) en la misma máquina.

15 Tabla I Agentes de unión a base de poliéster y poliuretano acuosos

Código de composición de resina	a1	a2	a3	b1	b2	b3	c1	c2	c3
Concentración de resina en % en peso	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
Eastman LB-100 (100%)	1,0	2,0	3,0						
Alberdingk U 400N (40%)							2,5	5,0	7,5
Agua destilada	99,0	98,0	97,0	97,5	95,0	92,5	97,5	95,0	92,5

Eastman LB es un polímero de poliéster dispersable en agua, suministrados Eastman Chemical Company, Kinsport, USA.

20 Alberdingk U 400N (40%) es una dispersión de poliéter-poliuretano en agua, suministrador Alberdingk Boley GmbH, Krefeld, Alemania.

Impranil® DLF (40%) es una dispersión de poliéster-poliuretano en agua, suministrador Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

Tabla II Acabado de revestimiento

25

Código de acabado de revestimiento	d
Concentración % en peso	100
LW 245	100

LW 245 es un aceite de éster viscoso 8mezcla de 2-etil hexil estearato y 2-etil palmitato) con una viscosidad de 14,6 mm²/s (25° C), suministrador Cognis, Düsseldorf, Alemania.

Tabla III Resultados del ejemplo 1

Nº Exp.	Agente aglutinante		Acabado de revestimiento Trat N81	Contenido en humedad %	Resistencia N	Densidad lineal 3563	Elong. %	Coeficiente de fricción f	Valor de ensayo de corte cm
	cantidad en % de hebra	Código							
1A*	0,3	a1	ninguno	4,1	131	3563	12,1	0,50	7,7
1B	0,3	a1	0,30 %	3,9				0,38	6,5
1C	0,3	a1	0,30 %	4,0				0,38	9,2
1D*	0,6	a2	ninguno	3,7	139	3556	12,2	0,51	2,2
1E	0,6	a2	0,30 %					0,39	1,9
1F	0,6	a2	0,50 %					0,39	1,9
1G*	0,9	a3	ninguno	3,7	133	3632	12,1	0,52	1,6
1H	0,9	a3	0,30 %					0,37	1,2
1J	0,9	a3	0,50 %					0,36	1,4
2A*	0,3	b1	ninguno	4,6	125	3486	12,3	0,50	4,4
2B	0,3	b1	0,30 %					0,44	6,1
2C	0,3	b1	0,50%					0,43	5,8
2D*	0,6	b2	ninguno	4,1	130	3526	12,0	0,50	1,7
2E	0,6	b2	0,30 %					0,43	2,4
2F	0,6	b2	0,50 %					0,43	1,7
2G*	0,9	b3	ninguno	3,9	129	3641	11,3	0,52	1,2
2H	0,9	b3	0,30 %					0,46	1,4
2J	0,9	b3	0,50 %					0,45	1,1
3A*	0,3	c1	ninguno	3,9	133	3570	11,4	0,50	4,1
3B	0,3	c1	0,30 %					0,43	6,5
3C	0,3	c1	0,50%					0,42	5,3
3D*	0,6	c2	ninguno	3,8	122	3527	10,3	0,49	2,4
3E	0,6	c2	0,30 %					0,43	1,8
3F	0,6	c2	0,50%					0,42	2,7
3G*	0,9	c3	ninguno	3,7	141	3537	11,9	0,49	1,4
3H	0,9	c3	0,30 %					0,43	1,2
3J	0,9	c3	0,50%					0,41	1,5
4*	Cordón TeijinConex KB no tratado			4,0	135	3478	11,9	0,52	28,4

*ejemplos de comparación

Ejemplo 2 (Experimentos 5,6)

5 El cordón fue producido fuera de hebra rota estirada Teijinconex® KB (1100 dtex X 2Z120) y fue sometido al mismo tratamiento que el descrito para el experimento 1E anterior. Como referencia, el cordón no tratado de Teijinconex® KB ensayado. Los resultados se muestran en la Tabla IV. El cordón tratado de acuerdo con la invención mostró excelente cohesión de haz y bajo coeficiente de fricción.

Tabla IV Resultados de los experimentos 5 y 6

Exp N°	Agente aglutinante		Acabado de revestimiento Trat N81	Contenido en humedad (%)	Resistencia N	Densidad lineal dtex	Elong. %	Coeficiente de fricción f	valor de ensayo de corte cm
	cantidad en % de hebra	código							
5	0,6	a2	0,30 %	1,8	97	2352	12,1	0,35	0,6
6*	Cordón no tratado con Teijinconex® KB			3,7	96	2270	12,2	0,44	12,1

*ejemplo de comparación

10 La Figura 1 es una fotografía que muestra el efecto del método de la invención.

En la fotografía un cordón no tratado (A) (3 x 1100 dtex) se muestra comparado con el cordón (B) tratado de acuerdo con la invención, después del ensayo de corte.

Ejemplo 3

15 En este ejemplo se muestra el efecto de un aceite que tiene una viscosidad intrínseca menor que 100 mm²/s a 25 °C en comparación con una cera no iónica.

20 Un cordón fue producido fuera de la hebra rota estirado Teijinconex® KB (1100 dtex X 3Z80). Este cordón fue sometido a los siguientes tratamientos. El paquete de cordón fue desenrollado mediante un rodillo mientras se pasaba sucesivamente el cordón sobre un aplicador de líquido A, a través de un horno de aire caliente (temperatura 240° C, tiempo de residencia 10 segundos), pasando el cordón sobre un aplicador de líquido B (en el caso de aceite) o un rodillo besador de metal C (en el caso de cera) y finalmente enrollado en un paquete a una velocidad de 36m/min. Con el aplicado de líquido A y una bomba de tubo, el cordón fue tratado con un 0,6 % del agente aglutinante Eastman LB 100 (polímero de poliéster dispersable en agua, suministrador Eastmana Chemical Company, Kingsport, USA) a partir de una solución acuosa de 2,0 % en peso.

25 El cordón fue tratado con aceite LW 245 (viscosidad de 14,6 mm²/s a 25 °C) utilizando el aplicador de líquido B y la bomba de jeringuilla.

En la comparación el cordón fue tratado con lacera fundida Bevaloid® 356 utilizando el rodillo besador calentado C. Bevaloid® 356 es una cera no iónica (suministrador Kemira Chimie SA, Lauterbourg, Francia) y está recomendada por Kemira como sustituto de la cera no iónica Sopromine® CF, que ya no está disponible.

El coeficiente de fricción (hebra con metal) de los cordones tratados se determinó como se explicó anteriormente.

30 Los resultados se muestran en la Tabla V a continuación.

Tabla V Coeficiente de fricción de los cordones Teijinconex® KB tratados

Agente aglutinante Eastman LB 100 en el cordón (% en peso) ¹	Acabado de revestimiento ¹		Coeficiente de fricción f
	LW 245 (aceite) en el cordón (% en peso)	Bevaloid® 356 (cera no iónica) en el cordón (% en peso) ²	
0,6*	ninguno	ninguno	0,36
0,6	0,5		0,24
0,6	1,0		0,24
0,6*		0,5	0,28
0,6*		1,0	0,31

¹ cantidad dosificada

² para aplicar la cantidad correcta de cera, se hizo primero una curva de calibración (respuesta de la cera versus velocidad de rodillo besador)

5 * ejemplos de referencia

Se puede concluir que el coeficiente de fricción metal-hebra del cordón Teijinconex® KB se consigue cuando se utiliza un aceite (viscosidad < 100 mm²/s a 25 °C) como acabado de revestimiento. El uso de una cera no iónica como acabado de revestimiento es menos efectivo y conducirá por tanto a las roturas y paradas anteriores en el proceso en por ejemplo máquinas de tricotado de cordón.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para mejorar la cohesión de haz de hebras de aramida y disminuir su coeficiente de fricción, que comprende añadir al haz de hebras 0,1-3,0 % en peso, en base al peso de la hebra, de un agente aglutinante de formación de película soluble en agua o dispersable en agua, seguido de un tratamiento del haz de hebras con un aceite que tiene una viscosidad menor que 100 mm²/s a 25 °C.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente aglutinante de formación de película es un poliuretano dispersable en agua o un poliéster sulfonado, o una mezcla de los mismos.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la hebra es una hebra rota estirada.
- 10 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la hebra es una hebra de poli(meta-fenileno isoftalamida).
5. Un método para tricotar, coser o trenzar haces de hebras de aramida que comprende la etapa de utilizar un haz de hebras al que se ha añadido 0,1 - 3,0 % en peso, en base al peso de la hebra, de un agente aglutinante de formación de película soluble en agua o dispersable en agua, y después un aceite que tiene una viscosidad intrínseca menor que 100 mm²/s, a 25 °C.
- 15 6. Tubos tricotados para aplicaciones de automoción que comprenden haces tricotados de hebras obtenibles por el método de una de las reivindicaciones 1-4.

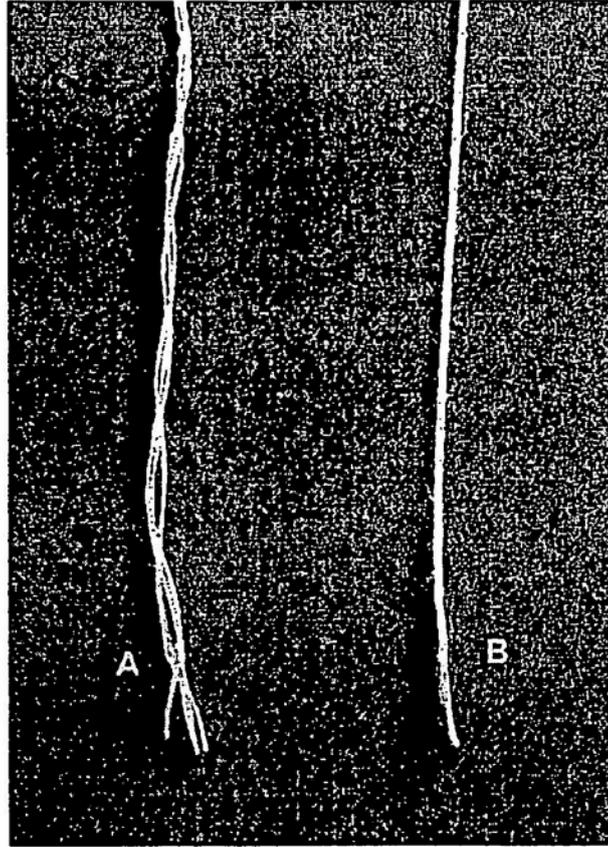


Fig. 1