

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 215**

51 Int. Cl.:

D01F 2/00 (2006.01)

D01F 2/06 (2006.01)

D01F 2/02 (2006.01)

D02G 3/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2011 E 11739078 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2601333**

54 Título: **Cordón a base de hilos de múltiples filamentos celulósicos con un título de filamento individual incrementado**

30 Prioridad:

05.08.2010 EP 10171957

05.08.2010 EP 10171956

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.05.2014

73 Titular/es:

CORDENKA GMBH & CO. KG (100.0%)

Industrie Center Obernburg

63784 Obernburg, DE

72 Inventor/es:

ZIMMERER, BRITTA;

UIHLEIN, KURT;

SCHEYTT, HOLGER;

SCHWIERSCH, GEROLD y

MÖSSINGER, DENNIS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 462 215 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

Cordón a base de hilos de múltiples filamentos celulósicos con un título de filamento individual incrementado

5 La presente invención se refiere a un cordón a base de hilos de múltiples filamentos celulósicos con un título de filamento individual incrementado para mejorar el comportamiento frente a la fatiga. Se conocen cordones a base de hilos de filamentos celulósicos y, habitualmente, se emplean como soportes de resistencia para productos técnicos, p. ej. para reforzar piezas componentes elastómeras y productos tales como, por ejemplo, cordón de neumáticos, armadura de mangueras o como soportes de resistencia en correas y cintas transportadoras.

10 La celulosa es en todo el mundo el polímero que se presenta de forma natural más frecuente e importante. Fibras celulósicas, filamentos y multifilamentos pueden obtenerse de múltiples maneras y en diferentes formas que asimismo son conocidas y habituales en el sector de la técnica. La división puede llevarse a cabo según el procedimiento de producción – por ejemplo por proceso de disolución directa o proceso de regenerado – y/o según el tipo del producto obtenido que, de nuevo, se compone de celulosa con una estructura cristalina modificada (la denominada celulosa hidratada) – por ejemplo viscosa – o bien representa un derivado de la celulosa análogo a un polímero tal como, p. ej., los acetatos de celulosa o triacetatos de celulosa conocidos.

15 Como procesos de disolución directa se conocen, entre otros, procesos en los que la obtención de fibras celulósicas tiene lugar a partir de disoluciones en amino-óxidos terciarios tales como N-metilmorfolin-N-óxido (NMMO), líquidos iónicos o también ácido fosfórico, y subsiguiente precipitación en medios de coagulación adecuados.

20 Otros procedimientos habituales para la preparación de filamentos celulósicos, que se utilizan para la fabricación de hilos o bien cordones, son procedimientos de regenerado, en los que la celulosa se hace reaccionar primero químicamente para formar derivados solubles (xantogenatos o carbamatos) y se disuelve. La disolución se bombea a través de toberas de hilatura y, finalmente, se regenera en un baño de precipitación para formar filamentos celulósicos. Filamentos de este tipo se conocen, entre otros, bajo la denominación rayón. Los procesos para su producción son asimismo conocidos.

25 Empleados como tejidos de carcasa en neumáticos para automóviles, los cordones, así obtenidos, están expuestos a grandes sollicitaciones dinámicas, así como a elevadas temperaturas. Con el fin de cumplir con estos requisitos, los cordones o bien los hilos de múltiples filamentos que los forman requieren elevadas resistencias mecánicas, así como una extraordinaria estabilidad frente a la temperatura y una elevada resistencia a la fatiga.

30 Así, por ejemplo, el documento WO 2008/143375 describe cordones celulósicos a base de Lyocell, que presentan una buena resistencia a la fatiga y que se componen de hilos con un número de filamentos entre 200 y 2000, así como un título (= densidad lineal) de 200 a 3000 denier. Los filamentos presentan superficies en sección transversal no redondas, preferiblemente casi triangulares.

35 Por consiguiente, misión de la presente invención es habilitar cordones celulósicos que esencialmente presenten, independientemente de la configuración de la sección transversal del filamento de los hilos de múltiples filamentos que los forman, una buena resistencia a la fatiga y que, con ello, se distingan de manera particularmente buena para su empleo como cordones de refuerzo para neumáticos de vehículos.

40 Este problema se resuelve de acuerdo con la invención mediante un cordón que contiene un hilo de múltiples filamentos celulósico que se caracteriza por que el hilo de múltiples filamentos celulósico presenta una resistencia mecánica de al menos 35 cN/tex, y los filamentos individuales del hilo de múltiples filamentos presentan un título de al menos 2,3 dtex y por que una construcción de cordón con un factor de torsión $T_f = 185$ en el Ensayo de fatiga Disco en ajustes de compresión/alargamiento de $-20/+2\%$ y un número de 855.000 ciclos – llevado a cabo y evaluado según la norma ASTM D 6588 – presenta una resistencia a la fatiga al menos superior en un factor de 1,1 al mismo factor de torsión y a un título de filamento individual de $< 2,0$ dtex.

45 Un cordón de este tipo muestra, por ejemplo con 1840 dtex x1 x2 Z/S 375 (factor de torsión $T_f = 185$) en el Ensayo de fatiga Disco a ajustes de compresión/alargamiento de $-20/+2\%$ y un número de 855.000 ciclos (6 horas) – llevado a cabo y evaluado según la norma ASTM D 6588 – una resistencia a la fatiga claramente superior a la de un cordón de la misma constitución con un título de filamento individual de $\leq 2,0$ dtex. La resistencia a la fatiga - medida como resistencia residual porcentual (PRS) – es en este caso al menos superior en un factor de 1,1.

50 Sorprendentemente, este aumento – comparativamente pequeño – del título del filamento individual determina ya una mejora de la resistencia a la fatiga y ya no se produce – tal como se expone en el estado conocido de la técnica – una modificación de la sección transversal del filamento.

Dado que los títulos de filamentos individuales de hilos de múltiples filamentos celulósicos para aplicaciones técnicas se encuentran habitualmente en el intervalo de 1 a 2 dtex, este efecto era particularmente inesperado.

En particular, los filamentos individuales que forman el hilo de múltiples filamentos del cordón presentan una superficie en sección transversal cuya desviación, expresada como relación de modificación MR (siglas inglesas) es menor que 1,1. La relación de modificación se describe, por ejemplo, en el documento WO 2008/143375 y designa el cociente de dos radios de la sección transversal del filamento (R_1/R_2), en donde el radio R_2 describe el círculo mayor posible que se encuentra dentro de la sección transversal del filamento, y el radio R_1 describe el radio del círculo menor posible que se puede disponer en torno a la sección transversal del filamento. En el caso de una sección transversal circular ideal, R_1 y R_2 coinciden, de modo que la relación de modificación MR es = 1.

El hilo de múltiples filamentos (denominado en el marco de esta solicitud también simplemente hilo) en los cordones de acuerdo con la invención tiene una resistencia mecánica – preferiblemente mayor que 35 cN/tex (condicionada según BISFA), todavía de manera más preferida mayor que 40 cN/tex, todavía de manera más preferida mayor que 45 cN/tex y de la manera más particularmente preferida mayor que 50 cN/tex. Por lo general, para hilos de múltiples filamentos celulósicos, el límite de la resistencia mecánica se encuentra en aproximadamente 90 cN/tex.

El hilo de múltiples filamentos tiene un título de filamento individual mayor que 2,3 dtex, preferiblemente mayor que 2,7 dtex, todavía más preferiblemente mayor que 3,2 dtex, lo más preferiblemente mayor que 4,0 dtex hasta como máximo aproximadamente 8 dtex. Puede componerse de un número arbitrario de filamentos sinfín (continuos) tal como son habituales en productos técnicos. Por norma general, el hilo tiene un título total en el intervalo de 30 a 20.000 dtex y se compone de 10 a 5000 filamentos. El alargamiento a la rotura del hilo asciende a 5 hasta 20%, preferiblemente a 7 hasta 16%. Determinante es el denominado “título de filamento individual nominal”, es decir, el título total del hilo sin torsión, dividido por el número de los filamentos individuales. La determinación del “título de filamento individual nominal” tiene lugar en estado sin torsión, dado que durante la torsión se manifiesta generalmente una contracción en longitud. Base de la determinación del título total del hilo sin torsión es la norma BISFA (“Métodos de ensayo para hilos de filamento de viscosa, cupro, acetato, triacetato y lyocell, edición de 2007).

Preferiblemente, el hilo contiene al menos 80% en peso de celulosa, preferiblemente al menos 90% en peso y todavía más preferiblemente al menos 95% en peso de celulosa.

El hilo puede enrollarse en estado sin torsión o provisto de una torsión protectora para formar un huso. Los husos resultantes son particularmente adecuadas como material de partida para la producción de cordones para el aprovechamiento como componentes de refuerzo para elastómeros naturales y sintéticos, materiales termoplásticos y durómeros.

El tratamiento para formar los cordones de refuerzo de acuerdo con la invención tiene lugar habitualmente mediante torsión de uno o varios hilos de múltiples filamentos, en donde al menos uno de los hilos se compone, en su totalidad o en parte, de filamentos con un título de filamento individual conforme a los límites arriba indicados. En el caso de una ejecución de la invención, el cordón se produce mediante torsión de hilos de múltiples filamentos, todos los cuales se componen por completo de filamentos con un título de filamento individual conforme a los límites arriba indicados.

El hilo puede combinarse con otros hilos, por ejemplo con hilos de poliamida, aramida, poliéster, celulosa regenerada, vidrio, acero y carbono. En estado con torsión o sin torsión el hilo puede tratarse, por ejemplo, junto con hilo de filamentos de viscosa, nilón 6 y/o nilón 66 para formar un cordón. Los hilos con los que se combina el hilo de acuerdo con la invención pueden estar pre-desordenados o no.

El hilo puede servir en sí, o como segmento corto de fibra o después del tratamiento para formar un cordón o después del subsiguiente tratamiento para formar un tejido de telar o tejido de punto, como material de refuerzo para elastómeros sintéticos y naturales o para otros materiales (sintéticos o a base de materias primas renovables), por ejemplo para materiales sintéticos termoplásticos y termofijadores.

A ejemplos de estos materiales pertenecen caucho natural, otros poli(isopreno)s, poli(butadieno)s, poliisobutileno, caucho de butilo, poli(butadien-co-estireno)s, poli(butadien-coacrilonitrilo)s, poli(etilen-co-propileno)s, poli(isobutilen-co-isopreno)s, poli(cloropreno)s, poli(acrilatos), poliuretanos, polisulfuros, siliconas, poli(cloruro de vinilo), poli(éter-éster), poliésteres reticulados insaturados, resinas epoxídicas o mezclas de los mismos.

Explicaciones respecto al comportamiento frente a la fatiga y al método de ensayo

Para la comparación de cordones con un título total diferente debería elegirse la valoración del comportamiento frente a la fatiga del mismo factor de torsión (T_f = factor de torsión; torsión del cordón normalizada en el título). La definición del factor de torsión T_f es:

$$T_f = \frac{n}{100} \cdot \sqrt{\frac{LD_{\text{cordón}} [dtex]}{\rho [g\text{ cm}^{-3}]}}$$

(n: torsión del cordón en tpm (giros por metro); LD: título total en dtex; ρ: densidad del material, para rayón 1,51 g/cm³)

5 En el caso de los exámenes de la fatiga se ha de tener en cuenta, en general, que una torsión elevada tiene como consecuencia una mejor resistencia a la fatiga y, por ello, menores pérdidas de resistencia mecánica. No obstante, una elevada torsión conduce a un transcurso distinto de la curva de fuerza-alargamiento del cordón y a resistencias mecánicas menores del cordón. Por lo tanto, para aplicaciones técnicas se busca siempre un compromiso entre una torsión mínima del cordón y una resistencia máxima a la fatiga. La torsión mínima del cordón se elige de manera que el cordón se encuentre todavía sobre una denominada meseta de estabilidad, sobre la que todavía
10 muestre un comportamiento frente a la fatiga no crítico. Un cordón con un comportamiento frente a la fatiga mejorado con una torsión idéntica del cordón es de ventaja decisiva para aplicaciones técnicas, ya que con ello se pueden realizar mayores resistencias mecánicas o un menor empleo de material en la pieza constructiva.

El comportamiento frente a la fatiga de los cordones se evalúa con ayuda de la fuerza al arranque residual porcentual (PRS = siglas inglesas de percental retained strength), relacionándose la resistencia mecánica remanente de una probeta (cordón en un bloque de caucho vulcanizado) según un programa de la fatiga con respecto a la probeta no solicitada ("muestra virgen", probeta de referencia):

$$PRS [\%] = (\text{resistencia mecánica remanente} / \text{resistencia de la probeta de referencia}) * 100.$$

El programa de la fatiga, también denominado como sollicitación a la fatiga de disco o bien GBF (fatiga del bloque de Goodrich) se realiza conforme a las normas ASTM D 6588 y ASTM D885-62T. Según ello, la resistencia al arranque residual porcentual se designa como GBF-PRS.

Con el fin de obtener dictámenes diferenciados sobre el comportamiento frente a la fatiga de cordones, las probetas se solicitan dinámicamente de manera que después del programa de sollicitación presenten ya sólo valores GBF-PRS de 40-90%, es decir, se encuentren fuera de la meseta de estabilidad arriba mencionada (aconsejada en la norma ASTM D 885T-62T). En el caso de cordones celulósicos con un factor de torsión menor que 200 se alcanzan típicamente, después de la sollicitación con +2% de alargamiento/-20% de compresión durante 6 horas a 2375 rpm, valores de GBF-PRS de 40-70%. En este programa de sollicitación, un factor de torsión de 200 marca, por norma general, el límite inferior de la meseta de estabilidad. Por debajo de este límite se manifiesta una intensa disociación de las resistencias mecánicas residuales de diferentes muestras de cordón que, por consiguiente, pueden ser diferenciadas y clasificadas según su resistencia a la fatiga.

30 Proceso de fabricación:

Para la producción de los hilos de múltiples filamentos de acuerdo con la invención con un título de filamento individual elevado, con una resistencia mecánica simultáneamente elevada, se reduce el número de agujeros de la tobera y el diámetro de los agujeros de la tobera se adaptan de manera que, a pesar de un elevado flujo másico, la velocidad de expulsión sea equiparable al procedimiento de producción con el título de filamento individual de 2,0
35 dtex, con un flujo másico total idéntico. Dado que el proceso de precipitación está determinado por la difusión, el título de filamento individual para procesos de producción industriales está limitado hacia arriba a 8 dtex.

Un cordón para neumáticos con la construcción 1840 dtex x1 x2 Z/S 375 se compone de dos hilos de múltiples filamentos sencillos torcidos con un título total respectivo de 1840 dtex. Los dos hilos de múltiples filamentos presentan en cada caso 375 torsiones (torsión Z) por metro, la torsión del cordón tiene lugar con S 375 por metro.

40 La invención se explica con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos. En ellos se indican en cada caso el título del filamento total e individual nominal.

Figuras

Muestran:

45 **Fig. 1:** Influencia del título del filamento individual sobre el comportamiento frente a la fatiga de un cordón de la estructura 1840 dtex x1 x2 Z/S 375 en el Ensayo de la fatiga de Disco +2%/-20% de alargamiento/compresión después de 6 horas (= 855.000 ciclos)

Fig. 2: Influencia del número de filamentos sobre el comportamiento frente a la fatiga en el ejemplo de 1660 dtex

(f720) x1 x2 con 2,31 dtex frente a 1840 dtex (f1000) x1 x2 con 1,84 dtex de título de filamento individual.

Fig. 3: Comparación de cordones de 1220 dtex x1 x2 con variación del título de filamento individual nominal de 1,69 dtex (f720) a 2,71 dtex (f450).

5 **Fig. 4:** Comportamiento de cordones de Lyocell de las construcciones 1840 dtex x1 x2, Z/S 360 y 420 con diferentes títulos de filamento individual.

La Fig. 1 muestra en resumen la dependencia de la resistencia residual de un tipo estándar de rayón de 1840 dtex x1 x2 Z/S 375 después de la fatiga a lo largo de 855.000 ciclos (6 horas) con un alargamiento de 2% y una compresión de -20%. También teniendo en cuenta la amplitud de oscilación puede reconocerse la ventaja del cordón de acuerdo con la invención en relación con la reducción de la fatiga.

10 La Fig. 2 muestra la comparación de los tipos de cordón de 1840 dtex (f1000) x1 x2 frente a 1660 dtex (f720) x1 x2 con sus títulos de filamento individuales nominales respectivos: 1,84 dtex frente a 2,31 dtex. De la representación normalizada en el título representada (PRS frente a factor de torsión) se puede deducir que los dos tipos son todavía equiparables al cabo de 6 horas (855.000 ciclos) de sollicitación de la fatiga en disco (+2% de alargamiento / -20% de compresión), pero al cabo de 12 horas el cordón de 1660 dtex x1 x2 es superior con sus filamentos
15 individuales de 2,31 dtex.

Normalmente, títulos totales elevados proporcionan un mejor comportamiento frente a la fatiga. El título total elevado del cordón de 1840 dtex x1 x2 puede compensarse en el caso del cordón de 1660 dtex x1 x2 (Fig. 2) mediante un título de filamento individual más elevado, de modo que con ello se puede alcanzar una resistencia a la fatiga de equiparable a mejor. La influencia positiva del filamento individual más grueso se refuerza con una
20 duración creciente del ensayo de la fatiga.

La Fig. 3 representa, con ayuda de cordones de rayón de 1220 dtex x1 x2, el comportamiento frente a la fatiga en función de los títulos de filamento individuales nominales en el intervalo de 1,69 dtex (f720) a 2,71 dtex (f450). El mejor comportamiento frente a la fatiga lo muestra el cordón con un título de filamento individual nominal de 2,71 dtex (f450).

25 La Fig. 4 muestra en el ejemplo de cordones de 1840 dtex x1 x2, que también fibras de múltiples filamentos producidas en el proceso de disolución directa (NMMO) muestran una resistencia a la fatiga incrementada del filamento individual grueso (3,1 dtex). Determinante es también aquí el intervalo de fatiga crítico fuera del nivel de estabilidad ($T_f < 200$).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Cordón, en particular para el refuerzo de neumáticos, que contiene un hilo de múltiples filamentos celulósico, caracterizado por que el hilo de múltiples filamentos celulósico presenta una resistencia mecánica de al menos 35 cN/tex, y los filamentos individuales del hilo de múltiples filamentos presentan un título de al menos 2,3 dtex, y por que una construcción de cordón con un factor de torsión $T_f = 185$ en el Ensayo de fatiga Disco en ajustes de compresión/alargamiento de -20/+2% y un número de 855.000 ciclos – llevado a cabo y evaluado según la norma ASTM D 6588 – presenta una resistencia a la fatiga al menos superior en un factor de 1,1 al mismo factor de torsión y a un título de filamento individual de $\leq 2,0$ dtex.
- 10 2.- El cordón según la reivindicación 1, caracterizado por que los filamentos individuales del hilo de múltiples filamentos celulósico presentan un título de al menos 2,7 dtex, preferiblemente de al menos 3,2 dtex, todavía más preferiblemente de al menos 4,0 dtex.
- 3.- El cordón según la reivindicación 1 ó 2, por que el hilo de múltiples filamentos celulósico presenta una resistencia mecánica de al menos 40 cN/tex, preferiblemente al menos 45 cN/tex, todavía más preferiblemente al menos 50 cN/tex.
- 15 4.- El cordón según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los hilos de múltiples filamentos celulósicos se han obtenido según un proceso de regenerado.
- 5.- El cordón según la reivindicación 4, caracterizado por que en el caso de los hilos de múltiples filamentos celulósicos se trata de rayón.
- 20 6.- El cordón según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los hilos de múltiples filamentos celulósicos se han obtenido mediante un proceso de disolución directa.
- 7.- El cordón según la reivindicación 6, caracterizado por que los hilos de múltiples filamentos celulósicos se han obtenido mediante un proceso de disolución directa en amino-óxido terciario, en particular en N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO), o en los denominados líquidos iónicos "ionic liquids".

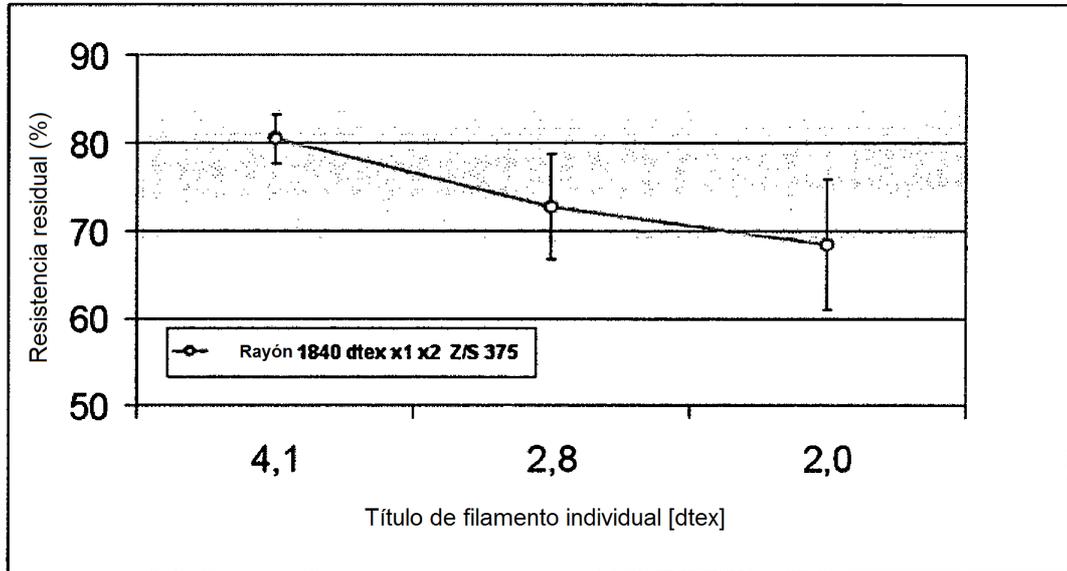


Fig. 1

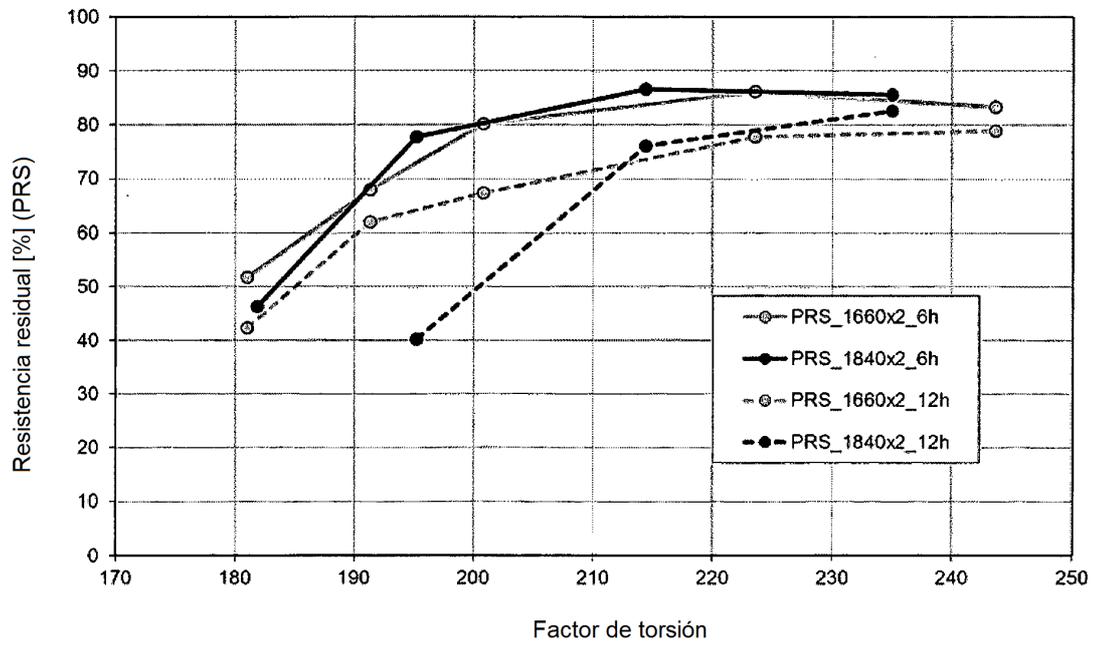


Fig. 2

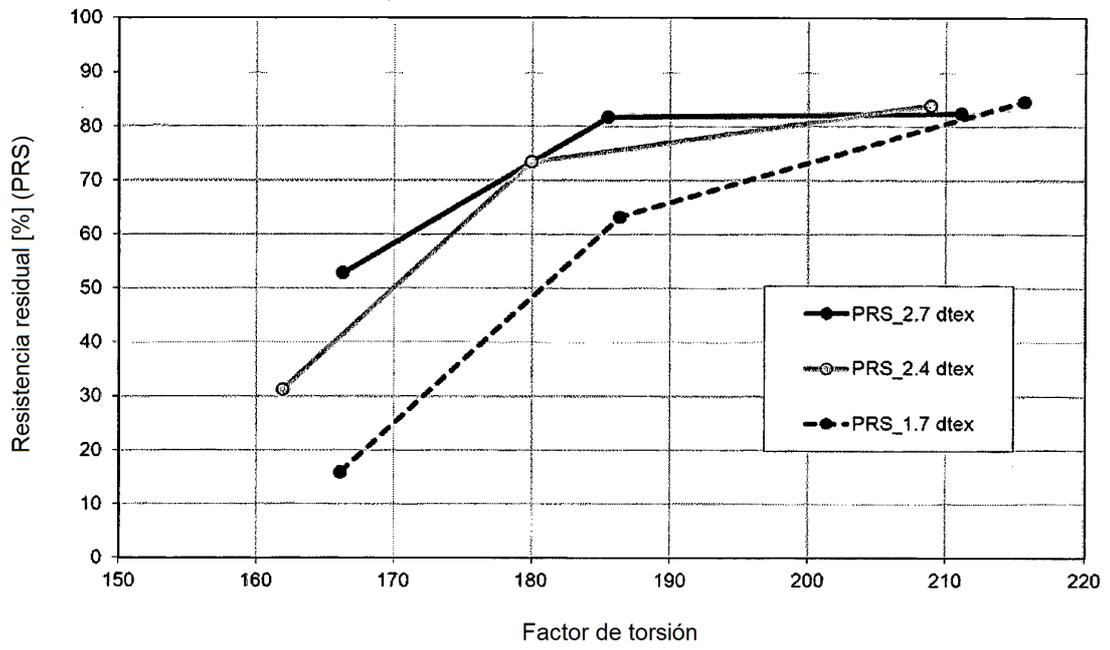


Fig. 3

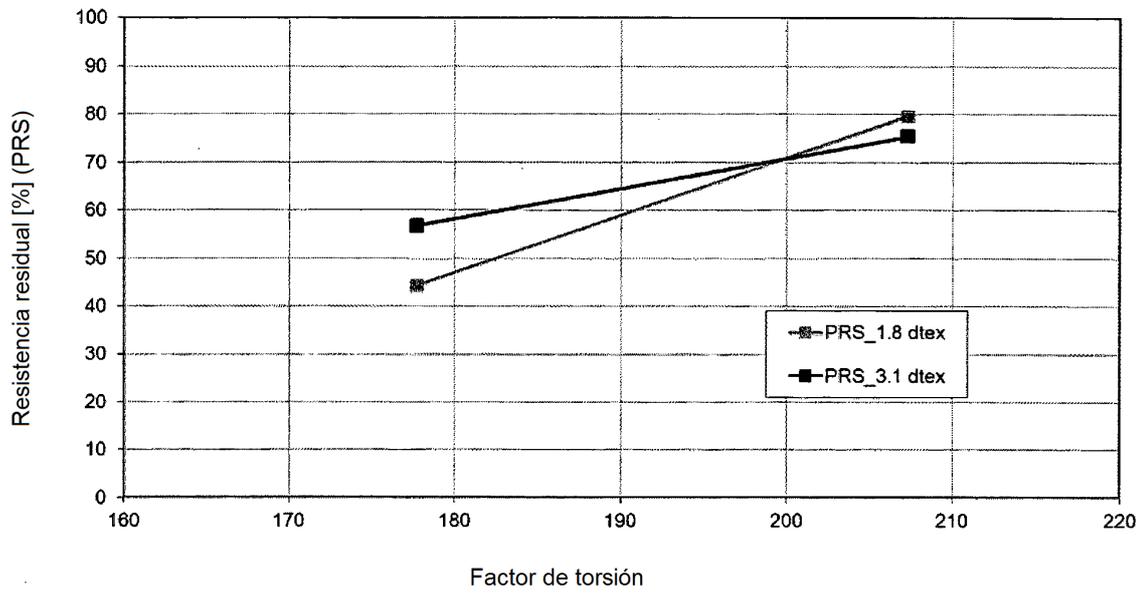


Fig. 4