

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 575**

51 Int. Cl.:

D01F 6/62 (2006.01)

D01D 5/16 (2006.01)

D01D 5/088 (2006.01)

D02G 3/48 (2006.01)

B60C 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2012 PCT/EP2012/059118**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12156446**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2012 E 12720903 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2710175**

54 Título: **Hilo de poliéster dimensionalmente estable y preparación del mismo**

30 Prioridad:

18.05.2011 EP 11166564

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

17.03.2020

73 Titular/es:

**LM2 B.V. (100.0%)
Waardhuizenstraat 8
6641 KA Beuningen , NL**

72 Inventor/es:

**KRINS, BASTIAAN;
VEURINK, JANNES y
OERLEMANS, PETRUS, JOANNES, MARIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 748 575 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

Hilo de poliéster dimensionalmente estable y preparación del mismo

5 La invención se refiere a hilos multifilamento estirados de poliéster para aplicaciones técnicas, particularmente para refuerzo de neumáticos, con una alta energía de rotura en combinación con una buena estabilidad dimensional y cordones sumergidos que comprenden tales hilos. Los hilos multifilamento de poliéster y los cordones sumergidos según la invención son especialmente útiles para neumáticos de alta velocidad y neumáticos antipinchazos. Por lo tanto, la invención se refiere también a neumáticos que comprenden tales hilos y cordones sumergidos. Además, la invención se refiere a un proceso para fabricar tales hilos multifilamento de poliéster.

10 Los hilos de poliéster para aplicaciones técnicas, tales como la aplicación en cordones sumergidos para neumáticos, son bien conocidos. Se han usado durante muchos años como refuerzo en neumáticos. Sin embargo, hasta ahora, el rendimiento de estos hilos técnicos de poliéster no era lo suficientemente bueno para su uso en la carcasa de neumáticos con altas temperaturas de operación, tales como los neumáticos de alta velocidad y los neumáticos antipinchazos. Para estas aplicaciones de neumáticos de alta exigencia se siguen usando hilos técnicos de rayón en lugar de los hilos de poliéster. Por lo tanto, existe un esfuerzo continuado entre los fabricantes de hilos técnicos de poliéster para mejorar el rendimiento, particularmente la energía de rotura y la estabilidad dimensional, de los hilos de poliéster para aplicaciones de neumáticos y de los cordones sumergidos que comprendan estos hilos de poliéster.

15 La cantidad total de energía, que puede ser absorbida por un hilo, se conoce como la energía de rotura de ese hilo. Una más alta energía de rotura de un hilo permite que el hilo funcione en condiciones más severas sin romperse.

20 Una alta energía de rotura en hilos estirados produce también una alta energía de rotura en cordones sumergidos y en cordones sumergidos con curado de simulación.

25 La estabilidad dimensional de los hilos técnicos para aplicaciones de neumáticos se ha definido en muchos casos como la suma de un valor del módulo y un valor de la retracción. Los hilos técnicos de poliéster deben exhibir un alto módulo (HM, por sus siglas en inglés) y una baja retracción (LS, por sus siglas en inglés) a la temperatura de operación de los neumáticos. Por lo tanto, tales hilos de poliéster también se conocen como hilos HMLS (por sus siglas en inglés). Sin embargo, los valores de estabilidad dimensional de la técnica anterior son difíciles de comparar entre sí, ya que casi todos los fabricantes de hilos de poliéster miden la retracción y el módulo en diferentes condiciones. Por ejemplo, los valores del módulo de la técnica anterior se han determinado como un alargamiento a una carga específica (también llamada tensión), EASL o EAST, en donde se han registrado diferentes cargas (tensiones) de 4,5 g/d, 4,0 cN/dtex y 41 cN/tex. Se han registrado valores de retracción para temperaturas que varían de 150°C a 185°C, y tiempos de residencia que varían de 1 minuto hasta 30 minutos.

35 Los cordones de neumáticos experimentan deformaciones de un pequeño porcentaje durante su servicio en un neumático y, por lo tanto, el TASE al 5 % (por sus siglas en inglés), es decir, la fuerza de tracción a un alargamiento específico del 5 %, es una mejor medida del módulo del rendimiento del cordón de neumático en su uso real. Para obtener una predicción confiable del rendimiento de los hilos técnicos usados en los cordones sumergidos en neumáticos, se prefiere determinar el TASE al 5 % para un cordón sumergido con curado de simulación (TASE al 5 % s.c.d.c., por sus siglas en inglés) a la temperatura de operación del neumático. Los fabricantes de neumáticos también evalúan esta propiedad del cordón sumergido.

40 Los hilos de poliéster de alto módulo y baja retracción se han fabricado en procesos continuos de hilatura, estirado y bobinado, en donde los hilos se hilan, solidifican y estiran en un proceso integrado, o en procesos de dos etapas, en donde los hilos solidificados no estirados se enrollan en bobinas y en donde estos hilos no estirados se estiran posteriormente en un manuar separado. La fabricación de hilos de poliéster HMLS en procesos de dos etapas tiene la ventaja de que las condiciones de hilatura se pueden elegir independientemente de las condiciones de estirado para optimizar las propiedades del hilo estirado final, pero los procesos de dos etapas son inherentemente menos rentables en comparación con los procesos continuos debido a los mayores costos de operación. Por el contrario, los procesos continuos de hilatura, estirado y bobinado tienen una ventaja económica, pero ha resultado ser mucho más difícil fabricar hilos estirados de poliéster con las propiedades requeridas para que estos hilos se usen en aplicaciones de neumáticos de alta exigencia. Se ha considerado especialmente imposible alcanzar velocidades de hilatura superiores a 3.700 m/min en procesos continuos de hilatura, estirado y bobinado, ya que se había observado la rotura frecuente de los filamentos al aumentar la velocidad de hilatura.

50 El documento WO 2008/156333 A1 describe un proceso de dos etapas para fabricar hilo de poliéster para neumáticos para reemplazar los hilos PA66 en aplicaciones de capas de refuerzo. En aplicaciones de capas de refuerzo, se desea una alta fuerza de retracción en el hilo y en el cordón para restringir el movimiento de la correa de acero en un neumático. Los hilos no estirados de poliéster descritos tienen una cristalinidad de al menos el 25 %, preferiblemente del 25 al 40 %, y un factor de orientación amorfa (AOF, por sus siglas en inglés) del 0,15 o menos, preferiblemente del 0,08 al 0,15, para obtener una alta fuerza de retracción en el hilo estirado y en el cordón que comprende estos hilos.

55 El documento US 2005/0074607 A1 describe que el estirado del hilo no estirado en un proceso de dos etapas se vuelve cada vez más difícil para hilos que han sido hilados a una alta tensión de hilatura, es decir, a altas velocidades

de hilatura. Se sabe que el estirado de tales hilos no estirados en procesos continuos de hilatura, estirado y bobinado es aún más problemático.

5 El documento US2003/0143394 A1 describe un hilo multifilamento polimérico dimensionalmente estable en donde el hilo no estirado tiene una birrefringencia entre 0,02 y 0,15 y en donde el hilo no estirado se estira al menos al 85 %, más preferiblemente al menos al 90 % de su relación máxima de estirado.

El documento US 5.242.645 describe una fibra de poliéster de alta resistencia con una durabilidad satisfactoria a una tenacidad relativamente baja. El hilo se estira cerca de su relación máxima de estirado.

El documento JP 6-136612 describe el estirado de un hilo de poliéster a una relación de estirado global tal para obtener un alargamiento a rotura en el intervalo del 10 al 13 %.

10 El documento US 5.067.538 describe un hilo de poliéster con un alargamiento a rotura en el intervalo del 6 al 10 %.

15 El documento WO 96/20299 A1 describe un proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado para fabricar hilos de poliéster con una mayor producción del equipo de hilatura en donde el hilo no estirado tiene una cristalinidad inferior al 16 %, preferiblemente del 7,5 al 12 %, y en donde el hilo no estirado se estira con una relación de estirado de 1,5 a 3,5. Se descubrió que la fabricación de hilos de poliéster a velocidades de bobinado superiores a 6.000 m/min en un proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado resultó en un proceso inestable de hilatura con una gran cantidad de filamentos rotos en el hilo estirado o en un proceso que no resultó en un hilo con propiedades de uso ventajosas a menos que el hilo no estirado tuviera una cristalinidad inferior al 16 %.

20 El documento WO 2004/005594 A1 describe un proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado para fabricar hilos de poliéster con un enfriamiento mejorado, que comprende el enfriamiento de los filamentos extruidos por un flujo transversal de un medio de enfriamiento seguido de un enfriamiento por auto-succión. Los hilos de poliéster tienen una estabilidad dimensional, definida como la suma del alargamiento a la tensión específica de 410 mN/tex y la retracción en aire caliente a 180°C, en el intervalo del 10,0 % al 10,3 %.

25 El documento WO 2009/012916 A2 describe un proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado para fabricar hilos de poliéster en donde el enfriamiento de los filamentos extruidos se ha mejorado aún más sobre el enfriamiento del Documento de Patente de Número WO 2004/005594 para evitar que los filamentos calientes se peguen entre sí. Los hilos de poliéster tienen una estabilidad dimensional, definida como la suma del alargamiento a la tensión específica de 410 mN/tex y la retracción en aire caliente a 180°C, en el intervalo del 10,3 % a 11,1 %.

30 Un aspecto de la presente invención es proporcionar un hilo estirado de poliéster a base de PTA, con una alta energía de rotura en combinación con una estabilidad dimensional superior, mediante un método para producir hilo estirado de poliéster, en un proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado que comprende extruir poliéster fundido a través de orificios de hilatura en una hilera para formar un haz de filamentos hilados fundidos, solidificar los filamentos hilados por un medio de enfriamiento gaseoso, fijar la velocidad de hilatura de los filamentos solidificados en un primer cilindro de tracción, estirar los filamentos solidificados para formar filamentos estirados y bobinar los filamentos estirados como hilo estirado de poliéster en donde la velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción está en el intervalo de 4.600 a 5.500 m/min y en donde el hilo no estirado se estira a una relación de estirado de 1,27 a 1,56.

35 Sorprendentemente, los inventores encontraron una ventana operativa a muy altas velocidades de hilatura donde se podía lograr una producción estable de hilo a pesar de las experiencias generales de que velocidades de hilatura por encima de 3.700 m/min en un proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado se habían considerado imposibles.

40 Ahora se ha descubierto que el óptimo para la velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción para poliéster a base de PTA es de 4.600 a 5.500 m/min, preferiblemente de 4.600 a 5.100 m/min.

45 Se cree que fijar la velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción a un nivel tan alto, especialmente cuando se combina con un enfriamiento rápido de los filamentos extruidos, introduce una alta tensión de hilatura en los filamentos entre el orificio de hilatura y el primer cilindro de tracción, lo que da como resultado la cristalización inducida por orientación en los filamentos y una alta cristalinidad en los filamentos hilados, no estirados. Los filamentos no estirados en el primer cilindro de tracción, hilados a tales velocidades de hilatura tan altas, exhiben además un factor de distribución de orientación amorfa (Fad, por sus siglas en inglés) de al menos 2,60.

Los filamentos de poliéster no estirados a base de PTA tienen un Fad en el intervalo de 2,60 a 4,00, preferiblemente en el intervalo de 2,60 a 3,10.

50 Los filamentos de poliéster no estirados en el primer cilindro de tracción, con alta cristalinidad y alto Fad, después del estirado producen filamentos estirados de poliéster con alto Fad y una alta tosquedad de los filamentos estirados. Estos filamentos estirados de poliéster e hilos exhiben alta energía de rotura y mejorada estabilidad dimensional (ya sea la suma de EAST y HAS, o el TASE al 5 % s.c.d.c.) en neumáticos. Después del estirado de los filamentos solidificados, los filamentos estirados según la presente invención tienen un factor de distribución de orientación amorfa (Fad, por sus siglas en inglés) de al menos 1,40.

Los cordones sumergidos que comprenden hilos estirados de poliéster con un Fad de al menos 1,40 exhiben una excelente estabilidad dimensional (TASE al 5 % s.c.d.c.) a altas temperaturas, lo que permite el uso de tales cordones de poliéster sumergidos en neumáticos de altas temperaturas de funcionamiento como, por ejemplo, en neumáticos de alta velocidad y neumáticos antipinchazos.

- 5 Sorprendentemente, los inventores encontraron una ventana operativa a muy altas velocidades de hilatura donde se podía lograr una producción estable de hilo a pesar de las experiencias generales de que la hilatura por encima de 3.700 m/min en un proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado se había considerado imposible. La velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción en el proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado para producir hilo multifilamento de poliéster estirado, para poliéster a base de PTA, está en el intervalo de 4.600 a 5.500 m/min, preferiblemente de 4.600 a 5.100 m/min.

Los filamentos del hilo no estirado recogidos a la velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción se estiran preferiblemente a una velocidad máxima de 8.000 m/min o menos, más preferiblemente a 7.500 m/min o menos, incluso más preferiblemente a 7.250 m/min o menos, lo más preferiblemente a 7.000 m/min o menos para poliéster a base de PTA.

- 15 Sorprendentemente, los inventores han encontrado que el hilo estirado multifilamento de poliéster, con una alta energía de rotura y superior estabilidad dimensional, especialmente a altas temperaturas, como se requiere, por ejemplo, en los neumáticos de alta velocidad o antipinchazos, se puede producir en un proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado que consiste en extruir poliéster fundido a través de orificios de hilatura en una hilera para formar un haz de filamentos hilados fundidos, solidificar los filamentos hilados por un medio de enfriamiento gaseoso, fijar la velocidad de hilatura de los filamentos solidificados en un primer cilindro de tracción, estirar los filamentos solidificados para formar filamentos estirados y bobinar los filamentos estirados como hilo, con una relación de estirado en el intervalo de 1,27 a 1,56 para poliéster a base de PTA.

La velocidad de bobinado después del estirado está preferiblemente en el intervalo de 6.800 a 8.000 m/min, más preferiblemente de 6.800 a 7.500 m/min, lo más preferiblemente de 6.800 a 7.200 m/min.

- 25 La velocidad de bobinado después del estirado es preferiblemente menos de 8.000 m/min, más preferiblemente menos de 7.800 m/min, lo más preferiblemente menos de 7.500 m/min.

En una realización preferida, los filamentos hilados pasan a través de un manguito caliente directamente después de ser extruidos desde los orificios de hilatura en la hilera y antes de solidificarse por un medio de enfriamiento gaseoso. Tal manguito caliente tendría una longitud en el intervalo de 0,1 a 1,0 m, preferiblemente una longitud en el intervalo de 0,1 a 0,2 m.

- 30 En una realización preferida adicional, los filamentos hilados se solidifican por enfriamiento mediante un medio de enfriamiento gaseoso en dos etapas, en donde en la primera etapa de enfriamiento el medio de enfriamiento gaseoso fluye transversalmente a través del haz de filamentos y abandona el haz de filamentos sustancialmente por completo en el lado opuesto de la entrada y en donde en la segunda etapa de enfriamiento, el haz de filamentos se enfría adicionalmente por auto-succión mediante un medio de enfriamiento gaseoso que rodea al haz de filamentos. En la etapa de enfriamiento, los filamentos hilados se enfrían rápidamente para solidificar los filamentos lo más rápido posible y con una alta orientación y cristalización consecutiva de las cadenas poliméricas debido a la alta tensión de hilatura entre el orificio de hilatura y el primer cilindro de tracción.

- 40 En otra realización preferida, el medio de enfriamiento gaseoso en la primera etapa de enfriamiento se sopla desde un dispositivo de soplado en el lado de la entrada y se aspira sustancialmente por completo en la salida del haz de filamentos por un dispositivo de succión en el lado opuesto del lado de la entrada.

- 45 En una realización aún más preferida de la invención, el medio de enfriamiento gaseoso en la primera etapa de enfriamiento se sopla transversalmente hacia el haz de filamentos desde un dispositivo de soplado sobre una longitud L1 a lo largo del haz de filamentos, comenzando directamente debajo de la hilera o directamente debajo del manguito caliente cuando se usa un manguito caliente, y el medio de enfriamiento gaseoso abandona el haz de filamentos sustancialmente por completo por succión sobre una longitud L2 a lo largo del haz de filamentos, también comenzando directamente debajo de la hilera o directamente debajo del manguito caliente cuando se usa un manguito caliente, donde la relación de la longitud de succión L2 a la longitud de soplado L1 está en el intervalo de 0,13 a 0,33, preferiblemente en el intervalo de 0,17 a 0,29, más preferiblemente en el intervalo de 0,20 a 0,26, y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,21 a 0,25.

En una realización preferida de la invención, el valor absoluto de la longitud de succión L2 está en el intervalo de 5 a 50 cm, preferiblemente de 10 a 25 cm, lo más preferiblemente de 12 a 21 cm y el valor absoluto de la longitud de soplado está en el intervalo de 20 a 150 cm, preferiblemente de 35 a 75 cm, lo más preferiblemente de 49 a 58 cm.

- 55 El flujo del medio de enfriamiento gaseoso soplado transversalmente hacia el haz de filamentos en la primera etapa de enfriamiento no solo puede soplar desde un único dispositivo de soplado, sino también desde un segundo, un tercer dispositivo de soplado, etc., estando estos dispositivos de soplado transversal ubicados inmediatamente debajo el uno del otro en el lado de la entrada y en total con una longitud de L1. Cada uno de estos dispositivos de soplado

transversal puede funcionar fundamentalmente con un volumen de soplado de medio de enfriamiento gaseoso que se puede establecer independientemente de los volúmenes de soplado de medio de enfriamiento gaseoso con el que se opera cada uno de los otros dispositivos de soplado transversal. Además, cada uno de estos dispositivos de soplado transversal puede funcionar fundamentalmente con una temperatura del medio de enfriamiento gaseoso que se puede establecer independientemente de las temperaturas del medio de enfriamiento gaseoso con el que se opera cada uno de los otros dispositivos de soplado transversal.

En una realización preferida del método de la invención, la primera zona de enfriamiento tiene un primer dispositivo de soplado transversal y un segundo dispositivo de soplado transversal inmediatamente contiguo en el lado de la entrada, teniendo el primer y segundo dispositivo de soplado transversal juntos una longitud total L1, y operando el primer dispositivo de soplado transversal a una velocidad de flujo v11 del medio de enfriamiento gaseoso y operando el segundo dispositivo de soplado transversal a una velocidad de flujo v12 del medio de enfriamiento gaseoso, siendo v11 diferente de v12.

En una realización preferida adicional del método de la invención, la primera zona de enfriamiento tiene un primer dispositivo de soplado transversal y un segundo dispositivo de soplado transversal inmediatamente contiguo en el lado de la entrada, teniendo el primer y el segundo dispositivo de soplado transversal juntos una longitud total L1, y operando el primer dispositivo de soplado transversal a una temperatura T11 del medio de enfriamiento gaseoso y operando el segundo dispositivo de soplado transversal a una temperatura T12 del medio de enfriamiento gaseoso, siendo T11 diferente de T12.

Las dos realizaciones mencionadas anteriormente permiten que las condiciones de enfriamiento en la primera zona de enfriamiento se adapten de manera particularmente y precisa a requisitos variables de enfriamiento.

El método de la invención también se puede realizar de tal forma que el haz de filamentos en la segunda zona de enfriamiento se enfríe adicionalmente por auto-succión del medio de enfriamiento gaseoso en la vecindad del haz de filamentos, controlando la temperatura del medio de enfriamiento gaseoso antes de entrar en la segunda zona de enfriamiento.

Una realización especialmente preferida del proceso según la invención comprende una velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción en la ventana de operación como se describe anteriormente en combinación con el enfriamiento rápido de los filamentos extruidos por un enfriamiento gaseoso en dos etapas de enfriamiento como se describió anteriormente, para obtener el deseado Fad en el hilo estirado de poliéster y la deseada estabilidad dimensional (ya sea la suma de EAST y HAS, o el TASE al 5 % s.c.d.c.) en el hilo estirado y en el cordón sumergido que comprende el hilo estirado de poliéster con un alto Fad.

Se cree que fijar la velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción a un nivel tan alto, especialmente cuando se combina con un enfriamiento rápido de los filamentos extruidos, introduce una alta tensión de hilatura en los filamentos entre el orificio de hilatura y el primer cilindro de tracción, lo que da como resultado la cristalización inducida por orientación en los filamentos y la alta cristalinidad en los filamentos hilados no estirados. Los filamentos no estirados en el primer cilindro de tracción, hilados a tales velocidades de hilatura tan altas, exhiben además un factor de distribución de orientación amorfa (Fad, por sus siglas en inglés) de al menos 2,60.

Los filamentos de poliéster no estirados a base de PTA tienen un Fad en el intervalo de 2,60 a 4,00, preferiblemente en el intervalo de 2,60 a 3,10.

Los filamentos de poliéster hilados, no estirados con una alta cristalinidad y un alto factor de distribución de orientación amorfa se estiran a una relación de estirado relativamente baja para producir filamentos estirados de poliéster con una alta distribución de orientación amorfa en los hilos estirados de poliéster, mientras permanece una estructura gruesa. La formación de cristales en los filamentos de poliéster en el proceso según la invención ocurre principalmente entre el orificio de hilatura y el primer cilindro de tracción.

En la presente invención, los hilos no estirados de poliéster se estiran a una relación de estirado en el intervalo de 1,27 a 1,56, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,40 a 1,56, lo más preferiblemente en el intervalo de 1,43 a 1,52.

Después del estirado de los filamentos solidificados, los filamentos estirados de poliéster según la invención tienen un factor de distribución de orientación amorfa (Fad, por sus siglas en inglés) de al menos 1,40.

En caso de filamentos estirados a base de poliéster PTA, el Fad es al menos 1,40, preferiblemente al menos 1,50, más preferiblemente al menos 1,55.

Los filamentos estirados de poliéster según la invención exhiben además una estructura gruesa formada por grandes cristales y dominios amorfos. El tamaño promedio de cristal (Sc) en los filamentos estirados de poliéster es al menos $3,0 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$ ($3,0 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$), preferiblemente al menos $3,5 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$ ($3,5 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$), más preferiblemente al menos $4,0 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$ ($4,0 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$). El tamaño promedio de los dominios amorfos (Sa) en los filamentos estirados de poliéster es al menos $5,0 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$ ($5,0 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$), preferiblemente al menos $6,0 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$ ($6,0 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$), más preferiblemente al menos $7,5 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$ ($7,5 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$).

- 5 Un alto factor de distribución de orientación amorfa en los filamentos estirados significa que hay una amplia distribución en la orientación de las cadenas poliméricas en la(s) fase(s) amorfa(s) de los filamentos estirados. Aunque una alta orientación de las cadenas poliméricas en la(s) fase(s) amorfa(s) contribuirá a un módulo más alto de los filamentos estirados, la misma alta orientación de las cadenas poliméricas en la(s) fase(s) amorfa(s) también contribuye significativamente a una no deseada alta retracción y fuerza de retracción.
- 10 En los filamentos estirados de poliéster con un alto factor de distribución de orientación amorfa, algunas de las cadenas poliméricas en la(s) fase(s) amorfa(s) están altamente orientadas y contribuirán así al módulo de los filamentos. Sin embargo, otras cadenas poliméricas estarán en un estado casi aleatorio. Sin estar limitado por la teoría, se cree que una cadena principal de cristales altamente orientados, resultante de la cristalización inducida por la alta tensión durante la hilatura, con un alto punto de fusión resiste la tendencia a la retracción de las cadenas poliméricas en la(s) fase(s) amorfa(s) en los filamentos estirados para obtener hilos estirados de poliéster con muy bajos valores de retracción. La estructura gruesa en los filamentos estirados que forman una cadena principal de cristales altamente orientados aumenta el módulo de los hilos estirados de poliéster.
- 15 Los hilos estirados de poliéster según la presente invención tienen una energía de rotura de al menos 70 J/g. Preferiblemente, el hilo estirado de poliéster tiene una energía de rotura en el intervalo de 70 a 100 J/g, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 90 J/g, lo más preferiblemente en el intervalo de 80 a 90 J/g.
- La energía de rotura se determina según la norma ASTM D885, en donde la energía de rotura se calcula como la integral bajo la curva de tensión-deformación.
- 20 Los hilos estirados de poliéster según la presente invención tienen una estabilidad dimensional, definida como la suma del alargamiento a la tensión específica (EAST, por sus siglas en inglés) y una retracción en aire caliente (HAS, por sus siglas en inglés), en el intervalo del 7,75 al 9,25 %, preferiblemente en el intervalo del 7,75 al 8,75 %, más preferiblemente en el intervalo del 8,00 al 8,75 %.
- Los hilos estirados de poliéster según la presente invención tienen preferiblemente una HAS del 3,50 % o menos, más preferiblemente del 3,25 % o menos, lo más preferiblemente del 3,00 % o menos.
- 25 El EAST se determina según la norma ASTM D885 a una tensión específica de 410 mN/tex. La HAS también se determina según la norma ASTM D885 a una temperatura de 180°C, una tensión de 5 mN/tex, y un tiempo de residencia de 2 minutos.
- 30 El proceso del documento WO 2004/005594 produce hilos estirados de poliéster con una energía de rotura de hasta 65 J/g y una estabilidad dimensional (EAST + HAS) del 10,0 % o más. Los hilos estirados de poliéster según la presente invención tienen mayor energía de rotura en comparación con los del Documento de Patente de Número WO 2004/005594, y una estabilidad dimensional mejorada en el intervalo del 8,0 al 9,0 %, que es una mejora relativa del 10 al 20 %.
- 35 El proceso del documento WO 2009/012916 produce hilos estirados de poliéster con una energía de rotura de hasta 78 J/g en combinación con una estabilidad dimensional (EAST + HAS) del 10,3 % o superior. La combinación de una alta energía de rotura en combinación con una estabilidad dimensional superior no se ha logrado con el proceso del documento de WO 2009/012916.
- Algunos fabricantes de hilos de poliéster determinan la retracción en aire caliente a una temperatura de 150°C y un tiempo de residencia de 30 minutos sin aplicar tensión al hilo, también conocida como retracción libre o SHA (por sus siglas en inglés). El hilo estirado de poliéster de la presente invención tiene una SHA del 3,50 % o menos.
- 40 Los cordones sumergidos según la presente invención tienen una energía de rotura de al menos 60 J/g. Preferiblemente, los cordones sumergidos tienen una energía de rotura en el intervalo de 60 a 100 J/g, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 90 J/g, lo más preferiblemente en el intervalo de 65 a 80 J/g.
- 45 Los cordones sumergidos con curado de simulación según la presente invención tienen una energía de rotura de al menos 60 J/g. Preferiblemente, los cordones sumergidos con curado de simulación tienen una energía de rotura en el intervalo de 60 a 100 J/g, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 90 J/g, lo más preferiblemente en el intervalo de 65 a 80 J/g.
- 50 Los cordones sumergidos que comprenden hilos estirados de poliéster con un Fad de al menos 1,40 exhiben una excelente estabilidad dimensional, especialmente a altas temperaturas, lo que permite el uso de los cordones según la presente invención en neumáticos que operan a elevadas temperaturas como, por ejemplo, las encontradas en los neumáticos de alta velocidad y en los neumáticos antipinchazos. Los cordones sumergidos según la presente invención tienen un TASE al 5 % s.c.d.c. a 20°C de al menos 140 mN/tex, preferiblemente al menos 145 mN/tex, más preferiblemente al menos 150 mN/tex.
- El TASE al 5 % s.c.d.c. a una temperatura de operación de 120°C es de importancia para los cordones sumergidos para su uso en neumáticos normales. Los cordones sumergidos según la invención exhibirán un rendimiento mejorado

cuando se aumenta el TASE al 5 % s.c.d.c.. Los cordones sumergidos según la invención tienen un TASE al 5 % s.c.d.c. a 120°C de al menos 70 mN/tex, preferiblemente al menos 80 mN/tex.

5 El TASE al 5 % s.c.d.c., a una alta temperatura de operación de 150°C es de particular importancia para los cordones sumergidos para su uso en aplicaciones de neumáticos de alta exigencia, tales como neumáticos de alta velocidad y neumáticos antipinchazos. Los cordones sumergidos según la invención exhibirán un rendimiento suficiente a esta alta temperatura de operación ya que los cordones tienen un TASE al 5 % s.c.d.c. a 150°C de al menos 60 mN/tex, preferiblemente al menos 70 mN/tex.

10 Debe entenderse que el polímero de poliéster de la invención es un polímero que contiene al menos el 90 % en moles de unidades de repetición de tereftalato de etileno. El poliéster se basa en ácido tereftálico purificado (PTA, por sus siglas en inglés).

15 Los cordones de los neumáticos experimentan deformaciones durante el servicio en un neumático y, por lo tanto, el TASE al 5 %, es decir, la fuerza de tracción a un alargamiento específico del 5 %, es una buena medida del módulo del cordón de neumático en su uso real. Para obtener una predicción confiable del rendimiento de los hilos técnicos usados en los cordones sumergidos en los neumáticos, se prefiere determinar el TASE al 5 % para un cordón sumergido con curado de simulación (TASE al 5 % s.c.d.c.) a la temperatura de operación del neumático.

20 Para probar la combinación única de propiedades, el hilo se retuerce, se conforma en un cordón y se sumerge usando un procedimiento que es muy adecuado para fines de comparación y, además, se adapta bien a los tratamientos a los que se sometería dicho hilo si se usara como material de refuerzo en artículos de caucho. El procedimiento para determinar el TASE al 5 % para un cordón sumergido con curado de simulación (TASE al 5 % s.c.d.c.) se lleva a cabo de la siguiente manera.

En un trenzador Lezzeni, se procesan dos hilos con una densidad lineal de aproximadamente 1.440 dtex en una construcción de cordón crudo 1440dtex x Z380 x 2 S380.

25 A continuación, al cordón crudo resultante se aplica un isocianato bloqueado disperso en agua, por ejemplo, una dispersión de diisocianato bloqueado al 5,5 % en peso, tal como metileno difenil isocianato bloqueado con caprolactama, en una disolución acuosa de un epóxido, por ejemplo, un epóxido alifático. Después de esto, se seca el cordón durante 120 segundos en un horno de aire caliente a una temperatura de 150°C bajo una carga de 20 mN/tex.

30 La primera etapa de secado es seguida inmediatamente por una etapa de estirado en caliente. Este estirado en caliente del cordón se lleva a cabo en un horno de aire caliente durante 30 segundos a una temperatura de 240°C y bajo una carga de 70 mN/tex.

Después de la etapa del estirado en caliente, el cordón se hace pasar a través de un segundo baño de inmersión lleno con una dispersión de látex de resorcinol formaldehído en agua al 20 % en peso, después de lo cual el cordón se seca en un horno de aire caliente durante 30 segundos a una temperatura de 220°C y bajo una carga de 10 mN/tex para obtener un cordón sumergido.

35 Estas etapas de tratamiento del cordón crudo se pueden llevar a cabo, por ejemplo, en una unidad de inmersión Litzer Computreater de cordón único.

El cordón sumergido se somete a una retracción libre de 15 minutos a 180°C en un horno sin aplicar carga. Esta etapa se denomina curado de simulación, y el cordón obtenido se denomina cordón sumergido con curado de simulación.

40 El TASE al 5 % del cordón sumergido con curado de simulación (Tase al 5 % s.c.d.c.) se determina según la norma ASTM D885. El TASE al 5 % s.c.d.c. se determina a temperaturas de 20°C, a 120°C y a 150°C.

45 La birrefringencia del hilo se mide con un microscopio de polarización Carl Zeiss Jena equipado con un monocromador de interferencia (DSIF 00234-9, 546 nm). Se siguió el método de compensación según "de Senarmont", haciendo uso de una placa de retardo de $1/4\lambda$, colocada paralela al polarizador. Se colocaron veinte filamentos, sumergidos en dibutilftalato, en paralelo entre los portaobjetos microscópicos y se colocaron en un ángulo de 45° con el polarizador. En los extremos, donde se cortaron los filamentos al bies, se determinó la diferencia global de fase ϕ del retardo de la luz polarizada paralela y perpendicular al eje del filamento, a partir del número de franjas (incluida una franja parcial encontrada por compensación con el analizador). La birrefringencia es $\Delta n = \phi/2\pi\lambda/D$, donde D es el diámetro del filamento. La birrefringencia de la muestra (Fab) es el promedio de la birrefringencia de dieciocho filamentos después de despreciar el valor superior y el inferior.

50 El módulo sónico de un hilo (Fas) se determina según el siguiente procedimiento. Se sujeta una muestra de hilo en un extremo, se pasa horizontalmente sobre un par de poleas, y se carga en el otro extremo con 2 cN/tex. Entre las poleas, se colocan dos transductores piezoeléctricos en el hilo para transmitir y recibir pulsos sónicos de 60 μ s con una frecuencia de 10 kHz. Se usó un osciloscopio para ajustar la activación de los pulsos a través de un contador. Después de dos minutos, se midió el tiempo de propagación del pulso a través del hilo en tres partes, con un tiempo de medición de 60 s a una distancia de 120 cm y, posteriormente, a una distancia de 40 cm. La diferencia de la distancia, que es

80 cm, dividida por el tiempo de viaje promedio, es igual a la velocidad del sonido en el hilo. El producto de la densidad del hilo, medida en una columna de densidad de Davenport, y del cuadrado de la velocidad del sonido es igual al módulo sónico del hilo.

5 A partir de la birrefringencia y del módulo sónico, se puede calcular el Fad del hilo, es decir, el factor de distribución de orientación amorfa. El Fad es el factor de distribución de longitud de contorno, Fas/Fab, como se ha descrito en el "Handbook of Applied Polymer Processing Technologies"; Nicholas P. Cheremisinoff, Paul N. Cheremisinoff (ed.); Marcel Dekker Inc., 1.996; ISBN 0-8247-9679-9.

El Fas representa las cadenas poliméricas más orientadas en las fases amorfas, mientras que el Fab representa la orientación amorfa promedio en las fases amorfas.

10 Ejemplo de referencia 1

Se han hilado virutas de polietilentereftalato a base de DMT con una viscosidad relativa de 2,04 (medida en una disolución de 1 gramo de polímero en 125 gramos de una mezcla de 2,4,6-triclorofenol y fenol (relación TCF: F de 7:10 en base peso/peso) a 25°C en un Viscosímetro Ubbelohde (DIN 51562)) a una temperatura de 305°C. Se ha hilado un hilo con un recuento de 1.440 dtex usando una placa de hilatura con 331 orificios de un diámetro de 800 µm. 15 Debajo de la hilera se ha usado un manguito caliente de 150 mm con una temperatura de 200°C. Los filamentos hilados se solidifican posteriormente mediante un medio de enfriamiento gaseoso en dos etapas de enfriamiento, en donde en la primera etapa de enfriamiento el medio de enfriamiento gaseoso fluye transversalmente a través del haz de filamentos y abandona el haz de filamentos sustancialmente por completo en el lado opuesto de la entrada y en donde en la segunda etapa de enfriamiento, el haz de filamentos se enfría aún más por auto-succión de un medio de enfriamiento gaseoso que rodea el haz de filamentos. El manguito caliente y el enfriamiento se han descrito en la Solicitud de Patente WO 2009/012916. La velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción se ajustó a 4.107 m/min. La velocidad después del estirado se ajustó a 7.000 m/min, y la velocidad de bobinado se ajustó a 6.755 m/min.

En la Tabla 1 se resumen las propiedades del hilo no estirado de poliéster, del hilo estirado de poliéster, y del cordón sumergido con curado de simulación.

25 Ejemplo 2

La hilatura de los hilos de poliéster se ha llevado a cabo como en el Ejemplo de Referencia 1, excepto que las virutas de polietilentereftalato eran a base de PTA con una viscosidad relativa de 2,18 y que la velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción se ajustó a 4.667 m/min en el Ejemplo 2A y a 4.827 m/min en el Ejemplo 2B.

30 En la Tabla 1 se resumen las propiedades de los hilos no estirados de poliéster, de los hilos estirados de poliéster, y de los cordones sumergidos con curado de simulación.

Ejemplo comparativo

Se ha evaluado una muestra de hilo de poliéster vendido por Performance Fibers Inc. con el nombre comercial A360 y descrito en el documento US2009/0011883 A1. En la Tabla 1 se resumen las propiedades del hilo de poliéster A360.

Tabla 1

	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo 2A	Ejemplo 2B	A360
Hilo sin estirar				
Fad en el primer cilindro de tracción (-)	3,27	2,88	2,93	
Hilo estirado				
Energía de rotura (J/g)	74,4	81,7	84,6	42
Fad (-)	1,56	1,58	1,63	1,58
EAST (%)	5,50	5,58	5,84	6,50
HAS (%)	2,76	2,84	2,81	1,63
EAST + HAS (%)	8,26	8,42	8,65	8,13
SHA (%)	3,01	3,04	3,40	2,10

ES 2 748 575 T3

Tamaño del cristal (10^{-25} m^3)	4,00	4,40	4,78	
Tamaño de los dominios amorfos (10^{-25} m^3)	7,98	8,78	9,58	
Tensión de rotura (mN/tex)	558	578	551	545
Alargamiento a rotura (%)	16,8	17,9	19,3	11,4
Cordón sumergido				
Energía de rotura (J/g)		70	75	
Cordón sumergido con curado de simulación				
Energía de rotura (J/g)	69	73	75	
TASE al 5 % s.c.d.c. a 20°C (mN/tex)	151	156	160	
TASE al 5 % s.c.d.c. a 120°C (mN/tex)	86			
TASE al 5 % s.c.d.c. a 150°C (mN/tex)	75			

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir hilo de poliéster a base de PTA estirado en un proceso continuo de hilatura, estirado y bobinado que comprende extruir poliéster fundido a través de orificios de hilatura en una hilera para formar un haz de filamentos hilados fundidos, solidificar los filamentos hilados por un medio de enfriamiento gaseoso, fijar la velocidad de hilatura de los filamentos solidificados en un primer cilindro de tracción, estirar los filamentos solidificados para formar filamentos estirados y bobinar los filamentos estirados como hilo en donde la velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción está en el intervalo de 4.600 a 5.500 m/min, la relación de estirado, definida como la velocidad máxima del hilo en la línea de hilatura sobre la velocidad de hilatura en el primer cilindro de tracción, está en el intervalo de 1,27 a 1,56, y los filamentos hilados se solidifican por un medio de enfriamiento gaseoso en dos etapas de enfriamiento, en donde en la primera etapa de enfriamiento el medio de enfriamiento gaseoso fluye transversalmente a través del haz de filamentos y abandona el haz de filamentos sustancialmente por completo en el lado opuesto de la entrada y en donde en la segunda etapa de enfriamiento, el haz de filamentos se enfría aún más a través de la auto-succión de un medio de enfriamiento gaseoso que rodea el haz de filamentos.
2. El método para preparar hilo estirado de poliéster a base de PTA según la reivindicación 1, caracterizado por que en la primera etapa de enfriamiento, el medio de enfriamiento gaseoso se sopla desde al menos un dispositivo de soplado en el lado de la entrada y se aspira sustancialmente por completo a la salida del haz de filamentos por un dispositivo de succión en el lado opuesto del lado de la entrada.
3. El método para preparar un hilo estirado de poliéster a base de PTA según la reivindicación 2, caracterizado por que el medio de enfriamiento gaseoso en la primera etapa de enfriamiento se sopla transversalmente hacia el haz de filamentos desde al menos un dispositivo de soplado sobre una longitud de soplado L1 a lo largo del haz de filamentos, y el medio de enfriamiento gaseoso abandona el haz de filamentos sustancialmente por completo por succión sobre una longitud de succión L2 a lo largo del haz de filamentos, en donde la relación de la longitud de succión L2 a la longitud de soplado L1 está en el intervalo de 0,13 a 0,33.
4. El método para preparar hilo estirado de poliéster a base de PTA según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que la velocidad de bobinado después del estirado está en el intervalo de 6.800 a 8.000 m/min.
5. Un hilo estirado de poliéster a base de PTA que comprende filamentos de poliéster caracterizado por que el hilo estirado de poliéster tiene una energía de rotura de 80 a 100 J/g determinada según la norma ASTM D 885, en donde la energía de rotura se calcula como la integral bajo la curva de tensión-deformación, y una estabilidad dimensional, definida como la suma de EAST y HAS, en el intervalo del 7,75 al 9,25 %, en donde el EAST se determina según la norma ASTM D 885 a una tensión específica de 410 mN/tex, y la HAS también se determina según la norma ASTM D 885 a una temperatura de 180°C, una tensión de 5 mN/tex y un tiempo de residencia de 2 minutos.
6. El hilo estirado de poliéster a base de PTA según la reivindicación 5, caracterizado por que el hilo estirado de poliéster tiene una estabilidad dimensional en el intervalo del 7,75 al 8,75 %.
7. Un hilo estirado de poliéster a base de PTA que comprende filamentos de poliéster caracterizado por que el hilo estirado de poliéster tiene una energía de rotura de 80 a 100 J/g, determinada según la norma ASTM D 885, en donde la energía de rotura se calcula como la integral bajo la curva de tensión-deformación, una HAS del 3,50 % o menos y un factor de distribución de orientación amorfa de al menos 1,40.
8. Un cordón sumergido de poliéster que comprende hilo estirado de poliéster a base de PTA según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el cordón sumergido de poliéster tiene una energía de rotura de al menos 60 J/g y que el cordón sumergido de poliéster tiene un TASE al 5 % s.c.d.c., de al menos 140 mN/tex a 20°C.
9. Un cordón sumergido con curado de simulación de poliéster que comprende hilo estirado de poliéster a base de PTA según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el cordón de poliéster sumergido con curado de simulación tiene una energía de rotura de al menos 60 J/g y un TASE al 5 % s.c.d.c. de al menos 140 mN/tex a 20°C.
10. El cordón sumergido con curado de simulación de poliéster según la reivindicación 9 caracterizado por que el cordón sumergido con curado de simulación de poliéster tiene una energía de rotura en el intervalo de 60 a 100 J/g, preferiblemente de 60 a 90 J/g, lo más preferiblemente de 65 a 80 J/g.
11. El cordón sumergido con curado de simulación de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, caracterizado por que el cordón sumergido con curado de simulación tiene un TASE al 5 % s.c.d.c. de al menos 70 mN/tex a 120°C.
12. El cordón sumergido con curado de simulación de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que el cordón sumergido con curado de simulación tiene un TASE al 5 % s.c.d.c. de al menos 60 mN/tex a 50°C.

13.- Un neumático que comprende hilo estirado de poliéster a base de PTA según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.

14.- Un neumático que comprende cordón sumergido de poliéster según la reivindicación 8.