

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

**Filamentos elásticos de elastolefina de alta durabilidad
obtenidos a partir de copolímeros de bloque de etileno-octeno
de baja densidad mediante la tecnología de polimerización por
transferencia de cadena para aplicaciones en indumentaria de
uso profesional**

Pablo Verdú Blasco

Universitat Politècnica de Catalunya

2010

Filamentos elásticos de elastolefina de alta durabilidad obtenidos a partir de copolímeros de bloque de etileno-octeno de baja densidad mediante la tecnología de polimerización por transferencia de cadena para aplicaciones en indumentaria de uso profesional.

Pablo Verdú Blasco

Resumen /Abstract:

En la actualidad el mercado carece de prendas elásticas para uso profesional puesto que los elastanos habitualmente utilizados son inestables frente a altas temperaturas y químicos agresivos, e.g. termofijado, mantenimiento de indumentaria industrial etc. Recientemente se han venido utilizado filamentos olefínicos obtenidos a partir de copolímeros al azar de etileno-octeno (Dow XLA™ fibers producidos por The Dow Chemical Company). Aunque más resistentes a las temperaturas debido a la reticulación, su bajo punto de fusión, alrededor de 50°C, limita el comportamiento elástico en tejidos pesados y tupidos para indumentaria profesional.

La investigación tiene por objeto la obtención de monofilamentos elásticos a partir copolímeros de bloque de etileno-octeno (cuyo punto de fusión es más elevado) y con éstos, tejidos para indumentaria profesional que ofrezcan mayor fuerza de encogimiento a las temperaturas típicas de los pre-tratamientos, tintura y acabado (50°C-120°C). El objetivo es hacer que los tejidos encojan más durante las operaciones en húmedo bajo temperatura para mejorar así su elasticidad y aumentar el peso en comparación con los tejidos actuales manufacturados con los convencionales copolímeros homogéneos de etileno-octeno reticulados

Los tejidos deberán garantizar las siguientes propiedades durante todo su ciclo de vida: estabilidad dimensional, relación

elasticidad-crecimiento mejorado, resistencia química, resistencia térmica, durabilidad ante los lavados industriales y un mejor confort termofisiológico y sensorial.

“Due to the lack of stability of elastane based materials against high temperatures and harsh chemicals, e.g. thermofixation and professional wear maintenance, elastic garments with elastane content are not yet fully commercial products. The Dow Chemical Company has recently commercialized a random ethylene-octene copolymer based fiber named Dow XLA™ fiber. Despite its higher temperature resistance as one of the crosslinking effects, its very low melting point, around 50°C, establishes some limitations in elasticity such in heavy weight and high densely woven fabric cases typically found in professional wear applications.

The target for the investigation is to produce block ethylene-octene copolymer based filaments in which the melting point is supposed to be higher than in random copolymer materials. Different workwear fabrics will be manufactured with yarns containing such elastic filaments. It is supposed these fabrics to show high shrinkage forces even at dyeing and finishing temperatures, (50°C-120°C). The goal is to produce fabrics with superior shrinkage performance in order to achieve an excellent elastic power and the final desired fabric weight.

Properties such as dimensional stability, stretch and growth ratio, temperature and chemical resistance and durability against industrial laundering should not be affected by the passage of

the time. To validate this point these properties will be measured in the fabrics off loom and after the garment cycle life. These fabrics are also supposed to show better thermophysiological and sensorial properties than random copolymer fiber based textiles”.

Descriptores / Key words:

Copolímero de bloque, etileno-octeno, elastolefina, filamento, elasticidad, durabilidad, estabilidad dimensional, Dow XLA™, elastano, elastómero, confort, ropa de uso profesional.

“Block copolymer, ethylene-octene, elastolefin, filament, elasticity, durability, dimensional stability, elastane, elastomer, comfort, professional wear, workwear”.

Objeto y justificación

El objeto principal en la elaboración de la presente investigación reside en la obtención del título de doctor por parte de su autor.

Como razón justificativa del trabajo que se expone, diremos que dentro del ámbito de la producción tejidos para la indumentaria laboral ha habido una necesidad que la técnica textil no ha podido satisfacer hasta ahora como demostrará la investigación. Este vacío tecnológico lo constituye la imposibilidad de manufacturar tejidos para prendas de uso profesional con filamentos elásticos debido a las altas prestaciones que les eran exigidos a éstos en términos de durabilidad y de conservación por parte del tejido de sus propiedades mecánicas durante todo su ciclo de vida. Esta investigación pues, queda dirigida a la búsqueda y validación de una solución óptima que cubra la necesidad insatisfecha.

Todo el trabajo que en estas páginas se expone forma parte de los resultados obtenidos en varios proyectos de investigación dirigidos, co-dirigidos o participados por su autor en Dow Fibers Solutions, división perteneciente a The Dow Chemical Company donde ejerció responsabilidades a nivel global como coordinador técnico en desarrollos textiles para aplicaciones industriales. Los resultados que se exponen en la investigación se recogen en las siguientes patentes y publicaciones en revistas técnicas del

sector indexadas en las que el autor es co-inventor y co-autor respectivamente:

- US20080299857 A1. “Olefin block compositions for heavy weight stretch fabrics” .
- W02008067539 A1. “Olefin block compositions for heavy weight stretch fabrics” .
- W02008048256 A2 A3. “Flame and heat resistant stretch fabrics with improved chemical resistance and durability” .
- W02010000887 A1. “Reusable stretch fabrics for medical barrier applications” .
- “Comfort Analysis of Woven Cotton/Polyester Fabrics Modified with a New Elastic Fiber, Part 1: Preliminary Analysis of Comfort and Mechanical Properties” . Textile Research Journal, 79(1), 14-23. (2009).
- “Comfort Analysis of Woven Cotton/Polyester Fabrics Modified with a New Elastic Fiber, Part 2: Detailed Study of Mechanical, Thermo-Physiological and Skin Sensorial Properties” . Textile Research Journal, 80(3), 206-215 (2010).

Agradecimientos

El autor del presente trabajo quisiera agradecer todo el apoyo y colaboración prestados primeramente a la directora final de la tesis la Dra. Diana Cayuela y a sus anteriores directores, la Dra. Josefina Maillo y el Dr. Joaquín Gacén.

También desearía mostrar su agradecimiento a la compañía The Dow Chemical Company y en particular a Dow Fibers Solutions por toda la atención y ayuda prestados. Particularmente agradecer el apoyo de los siguientes investigadores pertenecientes a The Dow Chemical Company que han sido co-autores y co-inventores de los artículos técnicos y patentes en las que el autor de la presente tesis ha contribuido: Dr. Manu Rego; D^a Rhonda Neel, D. Jesús Nieto, D. Supriyo Das, D. Alberto Lora Lamia, D. Greg Harding y D. Bill Snyder.

Finalmente quisiera agradecer a mi esposa Laura todo el apoyo y ánimo mostrados en todos estos años durante la elaboración del presente trabajo.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS.....	XV
LISTA DE TABLAS.....	XV
LISTA DE FIGURAS.....	XIX
ABREVIATURAS.....	XXXIII
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Hipótesis de trabajo.....	5
1.3 Descripción de los objetivos.....	7
2 ESTADO DEL ARTE:.....	11
2.1 Estado del arte en la producción de filamentos elásticos. 11	
2.1.1 Filamentos elásticos. Nombres genéricos y comerciales.....	11
2.1.2 Análisis del mercado para el elastano.....	16
2.1.3 Ruta hacia el mercado del elastano.....	19
2.2 Estado del arte en la producción de tejidos elásticos....	23
2.2.1 Áreas de uso y poder elástico.....	23
2.2.2 Clasificación de los tejidos elásticos.....	27
2.2.3 Esquemas morfológicos de hilados recubiertos elásticos	30
2.2.4 Hilos elásticos sin alma elástica.....	34
2.3 Estado del arte en la producción de los filamentos de elastolefina.....	37
2.3.1 Estructura de los polímeros y copolímeros del etileno.	37

2.3.2	Copolímeros homogéneos de etileno y α -olefinas	39
2.3.3	Aspectos generales en la catálisis del polietileno ...	41
2.3.4	Estructura molecular de los polímeros CGCT	45
2.3.5	Cristalización y fusión de los polímeros	49
2.3.6	Modelo estructural de los polímeros CGCT	55
2.3.7	Efecto de la estructura en la densidad de los polímeros CGCT	60
2.3.8	Efecto de la estructura en el punto de fusión de los polímeros CGCT	61
2.3.9	Efecto de la estructura en la respuesta mecánica de los polímeros CGCT	64
2.3.10	Reticulación de los copolímeros CGCT	68
2.3.11	Aditivos en la fabricación de los copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad	73
2.3.12	Tipos de uniones y enlaces en los copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad.	74
2.3.13	Efecto de los tipos de enlaces en las propiedades físicas del polímero	76
2.3.14	Producción de los filamentos de elastolefina	81
2.3.15	Empresas productoras	82
2.3.16	Principales propiedades de las fibras de elastolefina	83
2.3.17	Comportamiento diferencial: filamentos EOL vs. filamentos EL	83
2.4	Estado del arte en la producción de tejidos para uso profesional	93
2.4.1	Clasificación de las prendas destinadas a uso profesional	93
2.4.2	Análisis del mercado europeo de las prendas de uso profesional	98

2.4.3	Tendencias por tipo de producto.....	101
2.4.4	Análisis de la distribución.....	104
2.4.5	Requisitos para tejidos elásticos de uso profesional	106
2.4.6	Estado del arte en la producción de tejidos para EPI en sala de operaciones.....	126
2.4.7	Estado del arte en la producción de tejidos para EPI resistentes al fuego.....	140
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	149
3.1	Obtención de los sustratos.....	149
3.1.1	Obtención de los filamentos elásticos a partir de copolímeros de etileno - octeno.....	149
3.1.2	Obtención del tejido sometido al proceso de tintura termosol.	181
3.1.3	Obtención de los tejidos para prendas de uso profesional general de clase azul.....	184
3.1.4	Obtención del tejido para sala de operaciones.....	189
3.1.5	Obtención de tejido resistente al fuego.....	210
3.2	Caracterización del sustrato.....	215
3.2.1	Procedimientos de análisis de los copolímeros de bloque y los filamentos elásticos.....	215
3.2.2	Procedimientos de análisis del tejido sometido al proceso de tintura termosol.....	232
3.2.3	Procedimientos de análisis para los tejidos de uso profesional de clase azul.....	234
3.2.4	Procedimientos de análisis del tejido para sala de operaciones.....	247
3.2.5	Procedimientos de análisis del tejido elástico resistente al fuego.....	261

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	267
4.1	Análisis de los polímeros y filamentos	267
4.1.1	Caracterización de los copolímero de bloque de etileno-octeno	267
4.1.2	Resultados relativos a las propiedades mecánicas en los copolímeros de bloque de etileno-octeno	283
4.1.3	Resumen de los resultados en función de los objetivos.	316
4.2	Análisis en tejido: tintura termosol	319
4.2.1	Propiedades mecánicas	320
4.2.2	Propiedades tintóreas	324
4.3	Análisis del confort y durabilidad de los tejidos tipo ropa profesional general y clase azul	325
4.3.1	Modelo estadístico	325
4.3.2	Caracterización de los tejidos	326
4.3.3	Propiedades termofisiológicas	328
4.3.4	Propiedades de confort sensorial	344
4.3.5	Propiedades relativas a la durabilidad.	356
4.4	Análisis del tejido para uso en salas de operaciones	371
4.4.1	Caracterización del sustrato textil	371
4.4.2	Propiedades de obligado cumplimiento	372
4.4.3	Propiedades de confort termofisiológico	376
4.4.4	Propiedades relativas a la durabilidad	377
4.5	Análisis del tejido para uso en prendas elásticas resistentes al fuego	381
4.5.1	Caracterización del sustrato textil	381
4.5.2	Propiedades de obligado cumplimiento	382
4.5.3	Propiedades mecánicas, de confort y de durabilidad ..	385

5	CONCLUSIONES.....	389
5.1	Nivel de los polímeros y filamentos.....	391
5.2	Nivel tejido: tintura termosol.....	394
5.3	Nivel tejido: tejidos para uso profesional de clase azul	395
5.4	Nivel tejido: tejido para prendas para usos en salas de operaciones.....	399
5.5	Nivel tejido: tejido para prendas resistentes al fuego..	401
6	REFERENCIAS.....	403
7	APÉNDICES	413
7.1	Apéndice A: Detalles del proceso de preparación de los polímeros.....	415
7.2	Apéndice B. Listado de catalizadores.....	417
7.3	Apéndice C. Cuadro completo de las propiedades de los polímeros obtenidos en la investigación.....	423
7.4	Apéndice D . Modelos estadísticos multivariable para los tejidos de uso profesional de clase azul.....	427

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Elasticidad requerida según la aplicación final de la prenda.....	25
Tabla 2. Valores de densidad vs. punto de fusión y cristalinidad en diversos polietilenos.....	55
Tabla 3. Valores de la tendencia a la reticulación en los polietilenos.....	70
Tabla 4. Estabilidad y dosis de tolerancia del polietileno ante el reticulado electrónico.....	70
Tabla 5. Principales propiedades de un filamento de EOL de 140 deniers.....	83
Tabla 6. Programas de lavado y secados establecidos en la norma ISO 15797:2002.....	114
Tabla 7. Requisitos de calidad para un tejido monoelástico de algodón / algodón-poliéster apto para uso profesional.....	118
Tabla 8. Análisis preceptivos según la norma EN 13795.....	135
Tabla 9. Requisitos mínimos de comportamiento de los tejidos quirúrgicos según EN 13795.....	138
Tabla 10. Principales normas europeas sobre vestuario de protección térmica.....	145
Tabla 11. Características constructivas de los tejidos de clase azul.....	187
Tabla 12. Nivel de confort según la resistencia al paso del vapor de agua.....	196
Tabla 13. Energía calorífica y perspiración generados por varios tipos de esfuerzos.....	201
Tabla 14. Cuadro resumen de los análisis a realizar incluidos en la parte experimental.....	215

Tabla 15. Cuadro resumen de los ensayos realizados sobre los copolímeros de bloque	216
Tabla 16. Cuadro resumen de los análisis a realizar en los tejidos de clase azul para determinar las propiedades termofisiológicas	235
Tabla 17. Magnitudes reportadas por el sistema KES	244
Tabla 18. Primary Hands reportadas por el sistema KES	245
Tabla 19. Nivel de prestación de los tejidos en función del calor radiante según UNE EN 531	263
Tabla 20. Requisitos a satisfacer en el ensayo de propagación a la llama según UNE EN 531	263
Tabla 21. Nivel de prestación de los tejidos según la transmisión de calor UNE EN 531	264
Tabla 22. Análisis a realizar para la caracterización de los copolímeros de bloque	267
Tabla 23. Propiedades de los polímeros obtenidos en la investigación	268
Tabla 24. Análisis mecánicos realizados sobre los copolímeros de bloque de etileno-octeno	284
Tabla 25. Propiedades mecánicas de los copolímeros de bloque y al azar a altas temperaturas	285
Tabla 26. Relación de los módulos de conservación en los copolímeros de bloque y al azar a 25°C y 100°C	289
Tabla 27. Valores de compresión permanente en copolímeros de bloque y al azar de etileno-octeno	291
Tabla 28. Valores fuerza-alargamiento en films de copolímeros de etileno al azar y de bloque	294
Tabla 29. Valores de recuperación elástica en films de copolímeros de bloque y al azar	305

Tabla 30. Fuerza de retracción remanente en filamentos a base copolímeros de bloque y al azar vs. temperatura.....	314
Tabla 31. Relación de los polímeros que cumplimentan los objetivos iniciales.....	317
Tabla 32. Propiedades mecánicas y tintóreas del tejido acabado.	319
Tabla 33. Descripción de los tejidos de clase azul.....	327
Tabla 34. Resistencia térmica y al vapor de agua de los tejidos de clase azul.....	329
Tabla 35. Límites de confort en tejidos de clase azul.....	336
Tabla 36. Propiedades relativas a la gestión de líquido por los tejidos de clase azul.....	338
Tabla 37. Parámetros KES para los tejidos de clase azul.....	345
Tabla 38. Primary Hand Parameters de los tejidos de clase azul.	350
Tabla 39. Valores del Total Hand para los tejidos de clase azul	353
Tabla 40. Resistencia a la tracción de los tejidos de clase azul	357
Tabla 41. Alargamiento a la rotura de los tejidos de clase azul	357
Tabla 42. Fuerza de rasgado de los tejidos de clase azul.....	357
Tabla 43. Resistencia a la abrasión en tejidos de clase azul...	358
Tabla 44. Resistencia a la formación de pilling de los tejidos de clase azul.....	358
Tabla 45. Resistencia al vapor de agua en los tejidos de clase azul después de ciclos de lavado.....	362
Tabla 46. Resistencia térmica de los tejidos de clase azul después de ciclos de lavado.....	363
Tabla 47. Índice de permeabilidad de los tejidos de clase azul después de ciclos de lavado.....	363
Tabla 48. Características constructivas del tejido para sala de operaciones.....	371

Tabla 49. Propiedades de obligado cumplimiento y clasificación de prendas para salas de operaciones	373
Tabla 50. Resultados analíticos según la norma EN13795 del tejido para sala de operaciones	375
Tabla 51. Resultados del "skin model" en el tejido para sala de operaciones	377
Tabla 52. Estabilidad dimensional y elasticidad en el tejido para sala de operaciones	378
Tabla 53. Principales características del tejido resistente al fuego	381
Tabla 54. Resultados del Calor Radiante en el tejido resistente al fuego	382
Tabla 55. Resultados de la Transmisión de Calor en el tejido resistente al fuego	383
Tabla 56. Resultados de la Propagación de la llama en el tejido resistente al fuego	383
Tabla 57. Resultados de la Disipación de carga en el tejido resistente al fuego	384
Tabla 58. Valores de resistencia y alargamiento a la rotura del tejido resistente al fuego	386
Tabla 59. Valores de encogimiento y elasticidad a lo largo del ciclo de vida útil del tejido resistente al fuego	387

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Resumen de los objetivos para la validación de la hipótesis.....	7
Figura 2. Segmento de repetición en la macromolécula de elastano	12
Figura 3. Macromoléculas constituyentes del T-400.....	13
Figura 4. Ejemplo de la disposición física de filamentos en el T-400.....	13
Figura 5. Ejemplo de fórmula química del Lastol.....	14
Figura 6. Esquema y fórmula química del PTT.....	15
Figura 7. Esquema y fórmula química del PBT.....	15
Figura 8. Evolución de la capacidad mundial en la producción de elastano.....	17
Figura 9. Evolución del consumo mundial de elastano.....	18
Figura 10. Relación oferta-demanda de elastano por región.....	19
Figura 11. Ruta de fabricación de tejidos elásticos con elastano mundial.....	20
Figura 12. Evolución del precio de elastano.....	21
Figura 13. Detalle de las zonas en las prendas donde se exige mayor comportamiento elástico.....	24
Figura 14. Evolución de la tensión ejercida por el tejido en función del esfuerzo corporal.....	25
Figura 15. Detalle de un tejido de punto por urdumbre con contenido en filamento elástico.....	27
Figura 16. Tejidos de calada mono y bi-elásticos.....	29
Figura 17. Esquemas de hilados elásticos "single / double covered".....	31
Figura 18. Esquema de un hilado elástico tipo "corespun".....	32

Figura 19. Esquema de un hilado elástico tipo "core-twisted"	32
Figura 20. Esquema de un hilado elástico tipo "air-covered yarn"	33
Figura 21. Detalle de un multifilamento texturado de PES	35
Figura 22. Esquema de una máquina de texturación para multifilamentos	36
Figura 23. Modelos esquemáticos del homopolímero y copolímero del etileno	37
Figura 24. Representación esquemática del LDPE	38
Figura 25. Representación esquemática del HDPE	38
Figura 26. Representación esquemática del LLDPE	39
Figura 27. Modelo esquemático de la acción ejercida por las ramificaciones en un copolímero CGCT	41
Figura 28. Esquema comparativo de polímeros Ziegler-Natta y CGCT	43
Figura 29. Procatalizador ansa-Cp-amido	44
Figura 30. Curvas TREF de dos copolímeros de etileno-octeno obtenidos con catalizadores Ziegler-Natta y Single-Site (CGCT)	46
Figura 31. Distribución del comonomero a nivel intramolecular en diversos polietilenos	47
Figura 32. Cromatografía de permeación de gel en diversos polietilenos	49
Figura 33. Representación de la morfología esferulítica	51
Figura 34. Ilustración esquemática de los cuatro tipos de polímeros CGCT.	56
Figura 35. Estructura esferulítica bajo luz polarizada.	57
Figura 36. Micrografía de un copolímero tipo CGCT de 0,92 g/cm ³ . ..	58
Figura 37. Micrografía de un copolímero tipo CGCT de densidad 0,87 g/cm ³	59

Figura 38. Esquema representativo de la evolución estructural del polietileno al aumentar el contenido en octeno.....	59
Figura 39. Relación densidad vs. peso en copolímeros CGCT.....	61
Figura 40. Termogramas DSC en copolímeros CGCT de diferente densidad.....	62
Figura 41. Termograma DSC de un copolímero CGCT de densidad $\approx 0,87 \text{ g/cm}^3$	63
Figura 42. Relación densidad vs. temperatura de fusión en diversos polietilenos CGCT.....	64
Figura 43. Curvas fuerza-alargamiento para diversos polímeros CGCT.....	66
Figura 44. Correlación entre densidad vs. recuperación en varios polímeros CGCT. (1 ciclo, 300% alargamiento).....	67
Figura 45. Tipos de reacciones en los polímeros de polietileno durante la irradiación electrónica de alta energía.....	72
Figura 46. Esquema de los distintos tipos de uniones en los copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad.....	74
Figura 47. Curva fuerza-alargamiento típica y acción de los enlaces en un copolímero CGCT de baja densidad.....	76
Figura 48. Curva fuerza-alargamiento en copolímeros CGCT de e-o de baja densidad a diferentes temperaturas.....	78
Figura 49. Pérdida del poder de retracción de los filamentos de elastolefina bajo temperatura.....	79
Figura 50. Variación del poder de retracción de elastolefinas y elastanos bajo temperatura.....	80
Figura 51. DTMA correspondiente a filamentos de elastolefina....	80
Figura 52. Diagrama de flujo de la producción de filamentos de EOL	82

Figura 53. Curva fuerza-alargamiento para filamentos 40d de elastano (discontinua) y elastolefina (continua)	84
Figura 54. Termofijado de los filamentos de elastolefina a diversas temperaturas	86
Figura 55. Termofijado de los filamentos de elastano a varias temperaturas	86
Figura 56. DTMA en filamentos de elastolefina y elastano	87
Figura 57. TGA de varios filamentos de elastolefina y elastano ..	88
Figura 58. Fotografías de filamentos de elastolefina y elastano sometidos a temperatura	90
Figura 59. Modelos cristalinos de la microestructura de las elastolefinas y elastanos bajo temperatura	91
Figura 60. Prendas de uso profesional de clase azul	94
Figura 61. Prendas de uso profesional de clase blanca	95
Figura 62. Prendas de uso profesional " <i>career wear</i> "	96
Figura 63. Prendas de uso profesional " <i>casual wear</i> "	97
Figura 64. Prendas de uso profesional de protección personal	98
Figura 65. Previsión de ingresos del mercado europeo de prendas de uso profesional 2002-2012	99
Figura 66. Porcentaje de ingresos por ventas en Europa por tipo de producto	102
Figura 67. Cuota de mercado de las prendas de clase azul y blanca en Europa. 2005 y 2012.	103
Figura 68. Análisis de la distribución de las prendas de uso profesional en Europa. 2005.	105
Figura 69. Fenómeno de sorción-desorción de colorante disperso en filamentos de EL y EOL	111
Figura 70. Evolución del volumen de ventas global de prendas para salas de operaciones.	128

Figura 71. Distribución en el mercado europeo de los textiles quirúrgicos más relevantes.....	129
Figura 72. Costes anuales asociados al tipo de prenda.....	131
Figura 73. Variabilidad en la resistencia al paso del agua en tejidos para salas de operaciones.....	133
Figura 74. Clasificación de las áreas críticas en las batas quirúrgicas.....	137
Figura 75. Previsión de ventas 2002–2012 en el mercado europeo de prendas resistentes al fuego.....	141
Figura 76. Fotografía SEM y esquema de la estructura micelar de los copolímeros al azar de etileno–octeno.....	149
Figura 77. Variación de T_m en función de la densidad en un copolímero de etileno–octeno.....	150
Figura 78. Interdependencia de la densidad, presencia de comonomero y cristalinidad en un copolímero de etileno–octeno	151
Figura 79. Variación del pico de T_m en función de la densidad en un copolímero al azar de etileno–octeno.....	152
Figura 80. Variación de la respuesta fuerza–alargamiento en función de la densidad en un copolímero al azar de etileno–octeno.....	153
Figura 81. Variación de la recuperación elástica en los copolímeros al azar de etileno–octeno.....	154
Figura 82. Módulo de conservación en función de la temperatura de un copolímeros al azar de etileno–octeno.....	155
Figura 83. Distribución del peso molecular en función de la longitud de la cadena.....	159
Figura 84. Tecnología catalítica de bloque representando la formación de cadenas.....	165

Figura 85. Ejemplos de catalizadores y CSA empleados en la producción de copolímeros de bloque de etileno	168
Figura 86. Estructuras de los copolímeros de bloque y al azar ..	170
Figura 87. Fotografía SEM y representación de la estructura de un copolímero de bloque de etileno-octeno	171
Figura 88. Modelos de cristalización el copolímeros del etileno-octeno	172
Figura 89. Temperaturas de fusión para copolímeros de bloque y al azar	173
Figura 90. Relación estructura vs. propiedad en copolímeros de bloque y al azar	175
Figura 91. Diagrama de bloques proceso de tintura y acabado termosol	183
Figura 92. Requisitos de los tejidos óptimos para salas de operaciones.	191
Figura 93. Esquema del intercambio físico de partículas en una sala de operaciones	192
Figura 94. Tamaño de partículas y microorganismos	193
Figura 95. Nivel de confort en tejidos quirúrgicos laminados y con recubrimientos	195
Figura 96. Fibra de poliéster Trevira Bioactive embebida de iones Ag^+	198
Figura 97. Triple mecanismo biocida de los iones plata	199
Figura 98. Diagrama esquemático del paso de vapor a través de un laminado microporoso	203
Figura 99. SEM de la sección transversal de un laminado microporoso	204
Figura 100. Diagrama esquemático del paso de vapor de agua en un laminado hidrofílico	204

Figura 101. SEM de la sección transversal de un laminado hidrofílico.....	205
Figura 102. Resistencia al paso de vapor de agua según sustratos textiles.....	206
Figura 103. Descarga estática por efecto de contacto.....	207
Figura 104. Efecto de inducción en los filamentos Nega-Stat....	208
Figura 106. Esquema de la determinación de Tg. a) sin b) con relajación entálpica.....	218
Figura 107. Esquema de la determinación de los parámetros de cristalización durante un enfriamiento controlado.....	218
Figura 108. Esquema de la determinación de los parámetros de la cristalización en frío y fusión durante un calentamiento de una muestra que ha sido enfriada bruscamente.....	219
Figura 109. Desfase entre la tensión y la deformación en un ensayo dinámico.....	228
Figura 110. Mezclas compatibles e incompatibles de polímeros o copolímeros frente a homopolímeros de base.....	230
Figura 111. Clasificación de los tejidos según el THV obtenido con el sistema KES.....	245
Figura 112. Subdivisión de la bata quirúrgica según zonas críticas.....	248
Figura 113. Ensayo de penetración bacteriana en seco.....	249
Figura 114. Ensayo de penetración bacteriana en húmedo.....	250
Figura 115. Ensayo de limpieza microbiana.....	252
Figura 116. Ensayo de la penetración de líquidos.....	253
Figura 117. Ensayo de materia particulada y emisión de pelusa..	254
Figura 118. Ensayo de resistencia al reventamiento.....	256
Figura 119. Ensayo de resistencia a la tracción.....	257

Figura 120. Esquema del procedimiento de medida del calor radiante	262
Figura 121. Esquema del procedimiento de medida de la transmisión de calor	264
Figura 122. Diagramas GPC de los copolímeros de bloque elaborados con y sin DEZ	271
Figura 123. DSC correspondiente a copolímeros de bloque y al azar	273
Figura 124. Detalle de la zona de fusión en un termograma DSC de un copolímero al azar	274
Figura 125. Temperatura de fusión en función de la densidad de copolímeros de bloque y al azar	276
Figura 126. Temperatura de cristalización en función de la densidad para copolímeros de bloque y al azar	278
Figura 127. ΔT (DSC-CRYSTAF) vs. calor de fusión en copolímeros de bloque y al azar	280
Figura 128. Curvas Crystaf de los copolímeros de bloque 5 y F (con y sin DEZ respectivamente)	281
Figura 129. Curva TREF de un copolímero de bloque de etileno ...	283
Figura 130 . Valores TMA-1mm vs. Módulo de flexión de los diferentes copolímeros de bloque y al azar	287
Figura 131. Módulo de conservación en función de la temperatura para copolímeros de bloque y al azar	289
Figura 132. Compresión permanente en copolímeros de bloque y al azar de etileno-octeno en frío y en caliente	293
Figura 133. Fuerza y alargamiento a la rotura en films de copolímeros de etileno	296
Figura 134. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque y al azar en frío	298

Figura 135. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque y al azar a 100°C.....	299
Figura 136. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque de diferente Zn.....	300
Figura 137. Orientación de la fase amorfa en copolímeros de bloque.....	302
Figura 138. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque de diferente densidad.....	303
Figura 139. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque con distinta densidad de la zona amorfa	304
Figura 140. Recuperación elástica de films elaborados con copolímeros de bloque y al azar.....	307
Figura 141. Ciclos de histéresis en films de copolímeros de bloque y al azar.....	308
Figura 142. Correlaciones entre la densidad del copolímero (de bloque y al azar) y la recuperación en films.....	309
Figura 143. Ciclos de histéresis en filamentos elásticos a base de copolímeros de bloque y al azar.....	310
Figura 144. Deformación permanente en los filamentos a base de copolímeros de bloque en función del índice de bloqueo.....	311
Figura 145. Ciclos de histéresis en diversos filamentos a base de copolímeros de bloque de diferente densidad.....	312
Figura 146. Variación de la deformación permanente en los filamentos a base de copolímeros de bloque en función de la densidad.....	313
Figura 147. Ciclos de histéresis en filamentos a base de copolímeros de bloque y al azar de diferentes densidades en la zona amorfa.....	314

Figura 148. Poder de retracción remanente en filamentos de copolímeros de bloque y al azar vs. temperatura	316
Figura 149. Estabilidad dimensional del tejido acabado después de lavados repetidos	321
Figura 150. Elasticidad y recuperación del tejido acabado después de sucesivos lavados	323
Figura 151. Solideces del tejido acabado después de sucesivos lavados	325
Figura 152. Resistencia al vapor de agua de los tejidos de clase azul	331
Figura 153. Resistencia térmica de los tejidos de clase azul ...	333
Figura 154. Índice de permeabilidad, I _{mt} , en tejidos de clase azul	335
Figura 155. Cuadro comparativo de los límites de confort para tejidos elásticos y rígidos de clase azul	337
Figura 156. Capacidad de absorción de agua de los tejidos de clase azul	340
Figura 157. Pendiente de absorción de agua de los tejidos de clase azul	341
Figura 158. Capacidad de evaporación de agua de los tejidos de clase azul	342
Figura 159. Capacidad de transporte de agua en tejidos de clase azul	343
Figura 160. Rigidez a la flexión, B, de los tejidos de clase azul	347
Figura 161. Resiliencia a la compresión de los tejidos de clase azul	348
Figura 162. Rigidez al cizallamiento de los tejidos de clase azul	349

Figura 163. Rugosidad geométrica de los tejidos de clase azul..	350
Figura 164. Primary Hand Koshi de los tejidos de clase azul....	352
Figura 165. Primary Hand Numeri de los tejidos de clase azul...	352
Figura 166. Primary Hand Fukurami de los tejidos de clase azul.	353
Figura 167. THV, Total Hand Values de los tejidos de clase azul	354
Figura 168. Resistividad superficial de los tejidos de clase azul.....	356
Figura 169. Resistencia a la rotura de los tejidos de clase azul después de ciclos repetidos de lavado.....	360
Figura 170. Alargamiento a la rotura de los tejidos de clase azul después de ciclos repetidos de lavado.....	360
Figura 171. Resistencia al rasgado de los tejidos de clase azul después de ciclos de lavado.....	361
Figura 172. Resistencia a la abrasión de los tejidos de clase azul después de ciclos de lavado.....	362
Figura 173. Resistencia a la abrasión de los tejidos de clase azul después de los lavados.....	362
Figura 174. Variación de la resistencia al vapor de agua en los tejidos de clase azul después de los lavados.....	365
Figura 175. Variación de la resistencia térmica en los tejidos de clase azul después de lavados.....	366
Figura 176. Variación del Índice de permeabilidad de los tejidos de clase azul después de los lavados.....	366
Figura 177. Variación de la elasticidad en los tejidos con EOL después de los lavados.....	368
Figura 178. Variación del crecimiento en los tejidos con EOL después de los lavados.....	369
Figura 179. Variación del encogimiento en los tejidos con EOL después de los lavados.....	370

Figura 180. Estabilidad dimensional del tejido para sala de operaciones	379
Figura 181. Elasticidad y crecimiento en el tejido para sala de operaciones	380
Figura 182. Etiquetado para la comercialización del EPI resistente al fuego	386
Figura 183. Elasticidad y crecimiento en sentido trama del tejido resistente al fuego	389
Figura 184. Modelo multivariable para la permeabilidad al aire .	428
Figura 185. Modelo multivariable para la transmitancia luminosa	429
Figura 186. Modelo multivariable para la resistencia al vapor de agua, Ret	430
Figura 187. Modelo multivariable para la resistencia térmica, Rct	431
Figura 188. Modelo multivariable para el índice de permeabilidad, Imt	432
Figura 189. Modelo multivariable para la capacidad de absorción	433
Figura 190. Modelo multivariable para la capacidad de secado ...	434
Figura 191. Modelo multivariable para la velocidad de ascensión	435
Figura 192. Modelo multivariable para la rigidez a la flexión ..	436
Figura 193. Modelo multivariable para la resiliencia a la compresión	437
Figura 194. Modelo multivariable para la rigidez al cizallamiento	438
Figura 195. Modelo multivariable para la rugosidad geométrica, SMD	439
Figura 196. Modelo para el "Primary hand: koshi"	440
Figura 197. Modelo multivariable para el "Primary hand: Numeri"	441

Figura 198. Modelo multivariable para el "Primary hand: Fukurami".....	442
Figura 199. Modelo multivariable para el "Total hand".....	443
Figura 200. Modelo multivariable para la resistividad superficial.....	444

ABREVIATURAS

<i>AATCC:</i>	<i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
<i>Aitex:</i>	Asociación de Investigación de la Industria Textil
<i>Art. :</i>	Artículo
<i>ASTM:</i>	<i>American Society of Testing Materials</i>
<i>B:</i>	Rigidez a la flexión
<i>BISFA:</i>	<i>The International Bureau For The Standarization Of Man-Made Fibers</i>
<i>ca:</i>	Cerca de
<i>CF:</i>	Factor de cobertura
<i>CFU:</i>	Unidades formadoras de colonias (<i>Colony forming units</i>)
<i>CGCT:</i>	Tecnología con catalizadores de geometría restringida (<i>Constrained Geometry Catalyst Technology</i>)
<i>cm:</i>	Centímetro
<i>cm³:</i>	Centímetro cúbico
<i>Crystaf:</i>	Fraccionamiento por Análisis de la Cristalización (<i>Crystallization Analysis Fractionation</i>).
<i>CSA:</i>	Agente transportador de cadenas. (<i>Chain Shuttling Agent</i>).
<i>CV:</i>	Coefficiente de variación
<i>d:</i>	Denier
<i>DEZ:</i>	Dietil zinc
<i>DMTA, DMA:</i>	Análisis Termo-Mecánico Dinámico (<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i>)

<i>DOM:</i>	Método de The Dow Chemical Company (<i>Dow Own Method</i>)
<i>DSC:</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>Dt:</i>	Dosis de tolerancia
<i>dTex:</i>	DeciTex
<i>e-o:</i>	Etileno-octeno
<i>E, E', E'' :</i>	Módulos en tracción: elástico o de Young, de conservación y de pérdida.
<i>E*:</i>	Modulo complejo en un ensayo DMA
<i>e. g. :</i>	Por ejemplo
<i>EL:</i>	Elastano
<i>ELE:</i>	Elastomultiéster
<i>EN:</i>	Norma europea
<i>EOL:</i>	Elastolefina
<i>EPI:</i>	Equipo de protección individual
<i>et al. :</i>	Y otros
<i>ETSA:</i>	<i>European Textile Services Association</i>
<i>eV:</i>	Electrón-voltio
<i>f:</i>	Factor de orientación de Herman
<i>G:</i>	Rigidez al cizallamiento
<i>G:</i>	Coefficiente de radiación
<i>G', G'' :</i>	Módulo de conservación y de pérdida
<i>g:</i>	Gramo
<i>G(S):</i>	Coefficiente de escisión
<i>G(X):</i>	Coefficiente de reticulación
<i>Gpa:</i>	Giga pascal
<i>GPC:</i>	Cromatografía de permeación de gel
<i>Gy:</i>	Dosis de irradiación
<i>h:</i>	Hilos
<i>H:</i>	Calor de fusión

<i>HDPE:</i>	Polietileno lineal de alta densidad (<i>High density polyethylene</i>)
<i>I₂:</i>	Indice de fluidez a 2,16 Kg
<i>I₁₀:</i>	Indice de fluidez a 10 Kg
<i>IB:</i>	Indice de barrera
<i>i. e. :</i>	Esto es
<i>Imt:</i>	Indice de permeabilidad
<i>IPM:</i>	Indice de partículas de materia
<i>ISO:</i>	<i>International Standard Organization</i>
<i>J:</i>	Joule
<i>K:</i>	Grado Kelvin
<i>KES:</i>	Kawabata Evaluation System
<i>kg:</i>	Kilogramo
<i>KW:</i>	Kilowatio
<i>LDPE:</i>	Polietileno de baja densidad (<i>Low Density Polyethylene</i>)
<i>LLDPE:</i>	Polietileno lineal de baja densidad (<i>Linear Low Density Polyethylene</i>)
<i>m²:</i>	Metro cuadrado
<i>MeV:</i>	Mega electrón-voltio
<i>MI:</i>	Indide de fluidez (<i>Melt Index</i>)
<i>Mn:</i>	Promedio de cadenas moleculares en número
<i>mm:</i>	Milímetro
<i>MPa:</i>	Mega Pascal
<i>Mrad:</i>	Megarad
<i>MW, Mw:</i>	Promedio en peso de cadenas moleculares (<i>Molecular Weight</i>)
<i>MWD:</i>	Distribución del peso de cadenas moleculares (<i>Molecular Weight Distribution</i>)

<i>N:</i>	Newton
<i>n. a. :</i>	No aplicable
<i>Ncr:</i>	Número de cristales
<i>Ne:</i>	Número inglés
<i>Nent:</i>	Número de entrecruzamientos entre cadenas moleculares
<i>nm:</i>	Nanómetro
<i>Nm:</i>	Número métrico
<i>NMR:</i>	Resonancia magnética nuclear (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
<i>Nret:</i>	Número de enlaces de reticulación
<i>NTex:</i>	Número en sistema Tex
<i>p:</i>	Pasadas
<i>Pa:</i>	Pascal
<i>PBT:</i>	Polibutilentereftalato
<i>Pes:</i>	Poliéster
<i>PHP:</i>	Variable primaria cualitativa (<i>Primary Hand Parameter</i>)
<i>POY:</i>	Multifilamento pre-orientado (<i>Pre-oriented yarn</i>)
<i>ppm:</i>	Parte por millón
<i>PTT:</i>	Politrimetilenterftalato
<i>rad:</i>	Radián
<i>RC:</i>	Resiliencia a la compresión
<i>Rct:</i>	Resistencia térmica
<i>Re:</i>	Fuerza de retracción
<i>Ret:</i>	Resistencia al paso de vapor de agua
<i>S:</i>	Constante para el cálculo de índice de permeabilidad
<i>SAXS:</i>	Difracción de rayos X de ángulo pequeño (<i>Small-Angle X-Ray Scattering</i>)

<i>SCB:</i>	Ramificaciones de cadena corta (<i>Short-Chain Branching</i>)
<i>SCBD:</i>	Distribución de las ramificaciones de cadena corta (<i>Short-Chain Branching Distribution</i>)
<i>SMD:</i>	Rugosidad geométrica
<i>SR:</i>	Resistividad superficial
<i>T_c, T_{cc}:</i>	Temperatura de cristalización desde el fundido y temperatura de cristalización en frío.
<i>T_{c,o}, T_{cc,o}:</i>	T _c onset determinada por DSC durante el enfriamiento y calentamiento, respectivamente
<i>T_g:</i>	Temperatura de transición vítrea
<i>T_{g,o}, T_{g,f}:</i>	T _g onset y final determinada por DSC.
<i>T_{g,m}:</i>	T _g a un 50% de la variación entálpica determinada por DSC
<i>TGA:</i>	Análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
<i>TH:</i>	Mano del tejido (<i>Total hand</i>)
<i>T_m, T_{mo}:</i>	Temperatura de fusión del polímero y temperatura de fusión en equilibrio para el cristal 100% cristalino.
<i>T_{m,i}, T_{m,f}:</i>	Temperatura de fusión donde se inicia y termina la señal endotérmica de fusión en DSC.
<i>tan δ:</i>	Factor de pérdida o tangente de pérdida
<i>TMA:</i>	Análisis termo-mecánico
<i>TPU:</i>	Poliuretano termoplástico (<i>Thermoplastic Polyurethane</i>)
<i>TREF:</i>	Técnica de fraccionamiento por elución con gradiente de temperatura (<i>Temperature Rising Elution Fractionation</i>)
<i>U. S. :</i>	Estados Unidos

W :	Wattios
X_c :	Cristalinidad másica
Z_n :	Índice de bloqueo de los copolímeros
α_e :	Coefficiente inglés de torsión del hilado
Δ :	Función incremento o variación
ΔC_p :	Variación o salto entálpico medida por DSC en la región de transición vítrea
$\Delta H_c, \Delta H_{cc}$:	Entalpía o calor latente de cristalización desde el fundido y de cristalización en frío medida por DSC, respectivamente.
ΔH_m :	Entalpía o calor latente de fusión medida por DSC.
ΔH_m^0 :	Entalpía o calor de fusión de un cristal 100% cristalino de un polímero.
ΔT :	Sobreenfriamiento ($T_m^0 - T_c$)
ΔT_g :	Ancho de la transición vítrea observada por DSC.
ϵ_o :	Deformación aplicada en un ensayo DMA
μm :	Micrómetro
ρ, ρ_c, ρ_a :	Densidad del material, densidad del cristal 100% cristalino y densidad en estado amorfo
σ_o :	Tensión nominal en un ensayo DMA
ω :	Velocidad o frecuencia angular
€:	Euro
®:	Marca registrada, como subíndice
\$:	Dólar americano
™:	Marca comercial (<i>Trade Mark</i>)

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Los elastómeros actualmente utilizados en mayor extensión son de base poliuretánica, también denominados elastanos y más conocidos por sus nombres comerciales tales como Lycra®, Dorlastan®, Creora® entre otros. Dichos filamentos proveen un comportamiento elástico aceptable para algunas aplicaciones pero desgraciadamente presentan problemas de resistencia y durabilidad cuando son sometidos los tejidos que los contienen a ciertos tratamientos químicos y en muchas ocasiones cuando simplemente les son aplicados lavados de tipo industrial. Al hablar de resistencia o durabilidad, nos referimos a su posible fusión y/o descomposición. También se hace difícil su incorporación en tejidos pesados y muy ligados como los de uso laboral a la hora de obtener un buen comportamiento elástico. A partir de ahora se nombrará a los elastanos abreviadamente como filamentos EL (véase 2.1.1).

Para que pueda darse una durabilidad aceptable debe también exigirse a los filamentos elásticos una buena estabilidad durante los procesos de tintura y termofijado. Los filamentos de base poliuretánica no son estables a las temperaturas típicas de termofijado (200°C, 210°C y en algunos casos de hasta 216°C) especialmente en combinaciones con fibras o filamentos de poliéster. Además los tejidos con elastanos tienden a perder su integridad, i.e. su forma y propiedades elásticas cuando se

someten a elevadas temperaturas en procesos de mantenimiento, ya sea durante los lavados, secados o planchados.

También recientemente se han venido utilizando filamentos de base olefínica obtenidos a partir de etileno y octeno conocidos comercialmente como DOW XLA™ fiber manufacturados por Dow Fibers Solutions, negocio perteneciente a The Dow Chemical Company. A partir de ahora se nombrará a estos filamentos como elastolefinas o filamentos EOL (véase 2.1.1). Se trata de copolímeros al azar que ofrecen durabilidades muy superiores a los elastanos. Las excelentes propiedades de durabilidad de los filamentos elásticos de base poliolefínica radica en su mayor parte debido al proceso de reticulación o “croslinkado” al que son sometidos a partir de métodos tales como el bombardeo electrónico, radiación UV, tratamientos con silanos, peróxidos etc., unos métodos, cabe decir, mejor que otros dependiendo del tipo de filamento elástico. La adición de mezclas estabilizantes de fenoles y aminas con impedimento estérico incrementan la resistencia de estos filamentos ante temperaturas de termofijación de 210°C. No obstante el bajo punto de fusión de este tipo de materiales da lugar en bastantes casos a valores muy limitados de elasticidad especialmente en tejidos pesados y muy tupidos, contingencia que los hace en determinados casos comercialmente inviables.

Es por este motivo que es necesario proseguir la investigación para determinar cuales son los filamentos elásticos capaces de dotar a los tejidos de un buen comportamiento elástico que además sea durable frente a tratamientos agresivos con agentes químicos y temperaturas elevadas y en última instancia que garantice el

mantenimiento de las propiedades mecánicas de los tejidos, y por consiguiente de las prendas, durante todo su ciclo de vida.

1.2 Hipótesis de trabajo

La investigación del presente trabajo se ha dirigido a estudiar la siguiente hipótesis:

“Los tejidos elásticos elaborados con hilados de filamentos elásticos de elastolefina obtenidos a partir de copolímeros de bloque de etileno-octeno de baja densidad mediante la tecnología de polimerización por transferencia de cadena, y que son destinados para aplicaciones en indumentaria de uso profesional, garantizan la durabilidad y el mantenimiento de las propiedades mecánicas (véase 2.4.5) exigidas por el mercado durante todo el ciclo de vida útil del producto. Así mismo, comparados estos tejidos frente a los textiles rígidos o no elásticos, y a aquellos dotados de elasticidad mediante otros filamentos y fibras elásticos, ofrecen el mejor confort sensorial y el mejor confort termofisiológico entendido este último como la combinación aislamiento térmico y transpiración percibidos por el usuario”.

1.3 Descripción de los objetivos

Para la validación de la hipótesis se procederá secuencialmente según se refleja en la Figura 1.

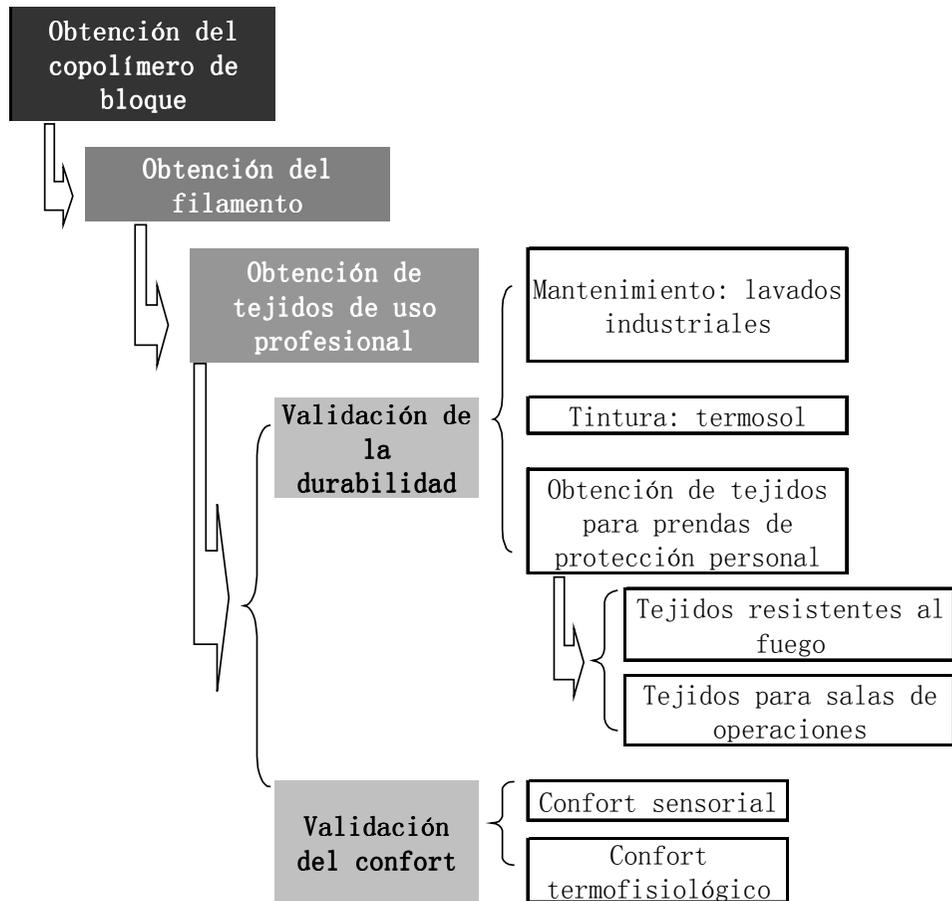


Figura 1. Resumen de los objetivos para la validación de la hipótesis

En primer lugar se procederá a la obtención del copolímero de bloque adecuado para ser hilado posteriormente. Con el monofilamento de EOL obtenido se manufacturará un hilado tipo “corespun”. Dicho hilado será utilizado en el sentido de la trama para el tisaje de varios tejidos comerciales para uso profesional general (véase 2.4.1). Estos tejidos constituirán el

sustrato para proceder a la validación de las propiedades de durabilidad: termosolado y ciclos repetidos de lavados y secados industriales (véase 2.4.5).

Como prueba final para la validación de la durabilidad de los filamentos de EOL se procederá a la fabricación de dos tejidos para prendas de protección personal donde los condicionantes son extremos según el ámbito de aplicación y por consiguiente acordes con la normativa de obligado cumplimiento a la que deben ser sometidos antes de su comercialización. En este caso se trata de un tejido para sala de operaciones y un tejido resistente al fuego. En el primer caso el carácter extremo es relativo al ciclo de vida útil y a la exigencia de estar libre de microorganismos patógenos. Son factores clave: el número de ciclos de lavado, desinfectado y esterilizado así como las condiciones en las que se llevan a cabo, tanto por su agresividad química como térmica (véase 2.4.6.9).

En el caso del tejido resistente al fuego, la condición extrema se deriva del ámbito de aplicación de las prendas, en particular las elevadas temperaturas (véase 2.4.7).

Cabe decir que hoy por hoy no existe ningún tejido elástico susceptible de ser comercializado en ambas aplicaciones debido al no-cumplimiento de la normativa aplicable y que es mandatoria en este tipo de aplicaciones específicas en las que la integridad física del usuario puede verse comprometida durante el ejercicio del trabajo habitual.

Con el fin de validar la segunda proposición expuesta en la hipótesis, se analizarán las propiedades sensoriales y termofisiológicas de los tejidos con EOL para uso industrial general (véase 2.4.5.5). Con el fin de tener valores comparativos, también se realizarán los mismos análisis de laboratorio con varios tejidos comerciales para las mismas aplicaciones pero en este caso se tratará de tejidos rígidos, es decir, sin ningún comportamiento elástico y también con otros tejidos que aunque elásticos, se han utilizado otros filamentos elásticos diferentes a los de base poliolefínica.

2 Estado del arte:

2.1 Estado del arte en la producción de filamentos elásticos

2.1.1 Filamentos elásticos. Nombres genéricos y comerciales.

En este apartado se explicará la clasificación de las diferentes categorías en que han quedado establecidas las fibras y filamentos químicos de carácter elástico. Cada una de estas categorías queda designada por un nombre genérico y por su definición. Los nombres genéricos son especialmente utilizados por motivos de aduanas, de transacciones comerciales, por normas de análisis y especialmente por el etiquetado de los productos.

Los nombres genéricos y composiciones que se expondrán han tenido como fuente las correspondientes Directivas Europeas, la norma ISO 2076:2007, (Borrador). *Man-made Fibers. Generic Names* y las recomendaciones Bisfa [1] al respecto.

Elastano o Spandex:

- Abreviatura: EL
- Nombre comercial: según fabricante. Lycra™ (Invista), Dorlastan™ y Roica™ (Asahi Kasei), Creora™ (Hyosung), Acelan™ (Tae Kwan Industrial Co), Radici Spandex™ (Radici) entre otros.
- Composición: fibra compuesta por al menos un 85% en peso de poliuretano segmentado, y que si es estirada tres veces

su longitud inicial, rápidamente se revierte casi en su totalidad hacia dicha longitud inicial una vez la fuerza de estirado ha cesado.

- Ejemplo de fórmula química: macromoléculas donde se alternan segmentos rígidos y otras móviles donde se repite el grupo de la Figura 2.



Figura 2. Segmento de repetición en la macromolécula de elastano

Elastomultiéster o Elasterell-p:

- Abreviatura: ELE
- Nombre comercial: T-400™ (DuPont).
- Composición: fibra formada por la interacción de dos o más macromoléculas lineales distintas en dos fases diferentes (de las cuales ninguna excede el 85% en peso). Contiene grupos éster como unidad funcional dominante (al menos un 85%). Luego de un tratamiento específico durante el acabado, si se estira la fibra x1,5 veces su longitud original, esta recupera su longitud inicial rápidamente una vez el esfuerzo ha cesado.
- Ejemplo de fórmula química: al menos dos macromoléculas “éster” en cada filamento conforman la fibra elastomérica, en este caso 2GT y 3GT (Figura 3).

- Nombre comercial: Dow XLA™ fiber (The Dow Chemical Company)
- Composición: fibra compuesta por al menos un 95% en peso de macromoléculas parcialmente reticuladas, elaboradas a partir de etileno y al menos otra olefina. Al ser estirada x1,5 veces su longitud original y una vez cesado el esfuerzo de alargamiento queda recuperada casi en su totalidad dicha longitud inicial.
- Ejemplo de fórmula química: (véase Figura 5).

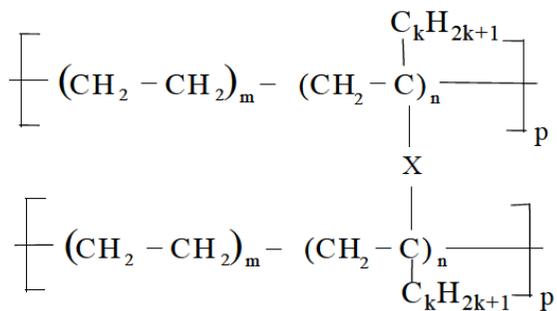


Figura 5. Ejemplo de fórmula química del Lastol

Otros ejemplos no recogidos todavía en la norma ISO. Se trata de poliésteres elásticos [2]:

Politrimetilentereftalato:

- Abreviatura: PTT
- Nombre comercial: Corterra™ (Setila), Sonora™ (DuPont)
- Ejemplo de fórmula química: Figura 6.

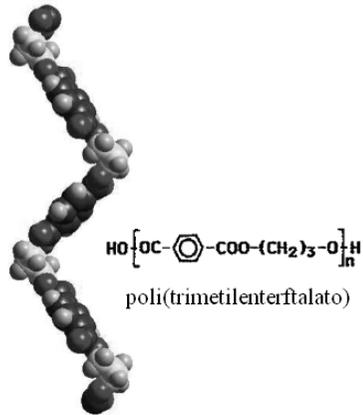


Figura 6. Esquema y fórmula química del PTT

Polibutilenterftalato:

- Abreviatura: PBT
- Nombre comercial: Trevira Xpand™ (Trevira), Lestin™ (Setila)
- Ejemplo de fórmula química: Figura 7.

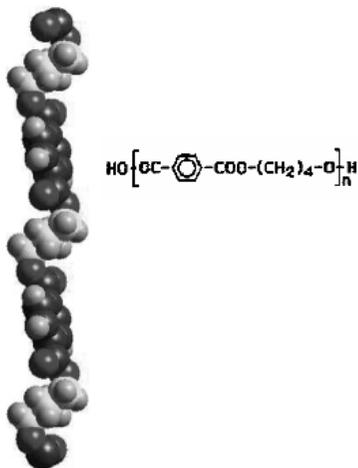


Figura 7. Esquema y fórmula química del PBT

2.1.2 Análisis del mercado para el elastano

Puesto que el elastano ha estado presente en el mercado durante los últimos cincuenta años se hace imprescindible el estudio de la evolución de este filamento desde el punto de vista comercial con el fin de extrapolar esta información (estado actual y prospección futura) para el caso del Lastol.

Como se explicará a lo largo del presente trabajo se trata de dos filamentos elásticos inicialmente sustitutorios, aunque de hecho los filamentos de elastolefina presentan una serie de ventajas competitivas frente al Spandex que los hacen únicos, proposición que queda recogida en la hipótesis de la investigación y que se validará posteriormente.

El aumento impresionante en el consumo de elastano que se produjo a partir de los 90 animó a los productores no sólo a aumentar la capacidad de producción en sus plantas sino a construir nuevas instalaciones de manufactura. También se produjo un aumento en el número de empresas productoras una vez visto el incremento en el consumo del Spandex.

La Figura 8 ilustra la evolución en la capacidad de producción mundial por países. En el año 95 la capacidad era de 100.000 toneladas y como puede comprobarse dicha producción casi se ha triplicó en el año 2003 [3].

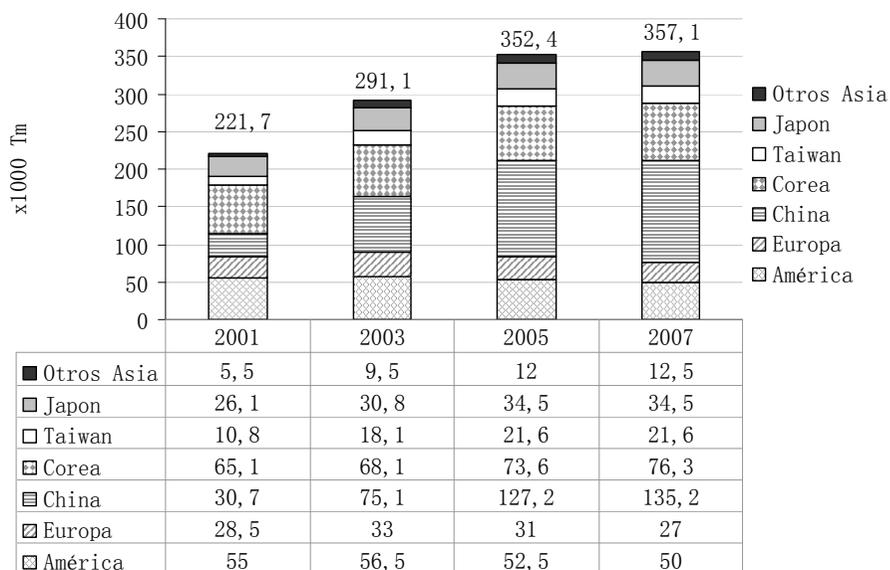


Figura 8. Evolución de la capacidad mundial en la producción de elastano

Los datos relativos al consumo vienen reflejados en la Figura 9. Puede observarse la predominancia de los países asiáticos en el consumo de elastano. Debido a este hecho, es plenamente plausible que cerca del 75% de todas las inversiones en nuevas plantas productivas tuviese lugar en esta área del planeta. Corea lideró este crecimiento incrementando su capacidad desde las 14.000 toneladas (1995) hasta cerca de las 65.000 en el 2001.

Hoy, no obstante, aunque se observa todavía un crecimiento espectacular de las inversiones en China por compañías extranjeras (Hyosung, Invista y Asahi) se prevé que éste sea potencialmente catastrófico sin contar también con el aumento por parte de las empresas autóctonas (Yantai, Zhejiang Huafeng). De todas maneras el peor factor es el ataque oportunista de inversores en este mercado. En total las inversiones en China fueron de 198.000 toneladas en el 2005 y de 372.000 en el 2008.

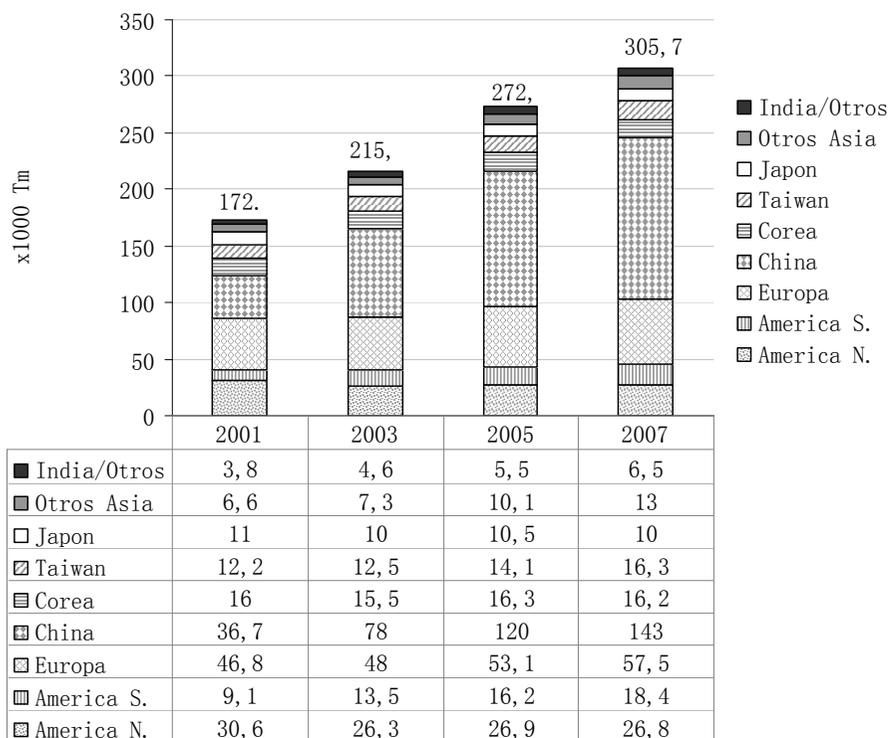


Figura 9. Evolución del consumo mundial de elastano

La pregunta que surge es si toda la capacidad va a poder ser absorbida por el mercado en el futuro. Probablemente no. Así actualmente las autoridades chinas están tratando de enfriar las inversiones al respecto. Casi con seguridad los analistas concuerdan al decir que es demasiado tarde, el daño está hecho.

La Figura 10 ilustra la evolución en el balance entre la oferta y la demanda de elastano para diferentes países. Como se observa tanto China como Corea exceden con creces lo que el consumo interno puede demandar. Casi toda la producción va a parar a productos consumidos preferentemente en Europa. Existe hoy cierto equilibrio pero tal y como se ha comentado muy probablemente el déficit crezca más de lo asumible en los próximos años y redunde

en enormes daños económicos para el sector en Asia. Quizá un aumento del consumo interno pueda paliar estos efectos aunque no se espera tal cambio en el futuro próximo [3].

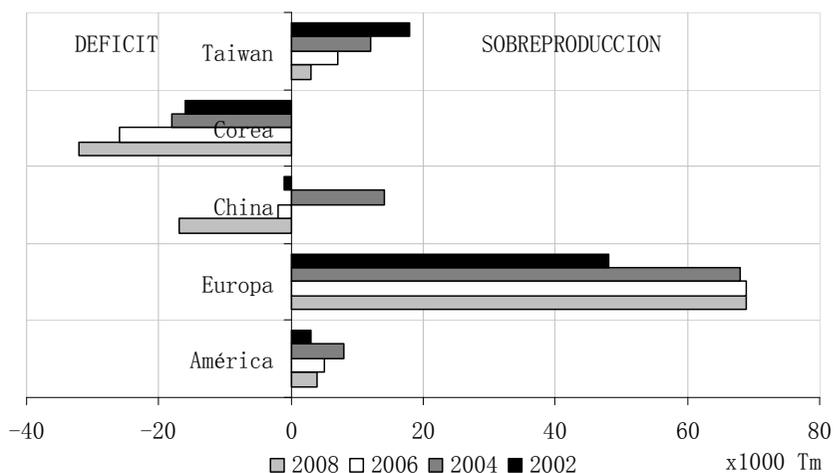


Figura 10. Relación oferta-demanda de elastano por región

2.1.3 Ruta hacia el mercado del elastano

Desde los años 60 el Spandex ha progresado desde un papel inicialmente técnico (caso de las vendas compresivas y medias médicas) hasta aplicaciones mucho más amplias especialmente en el campo de la moda y en áreas tan específicas como el deporte, la ropa interior y la calcetería.

En los 90 surgió un cambio de tendencia dirigido hacia el confort, hecho que abrió las puertas del mercado a este tipo de producto en aplicaciones de indumentaria exterior. No obstante todavía hay intentos de expansión hacia otros campos textiles

tales como las telas no tejidas para indumentaria y los textiles para el hogar.

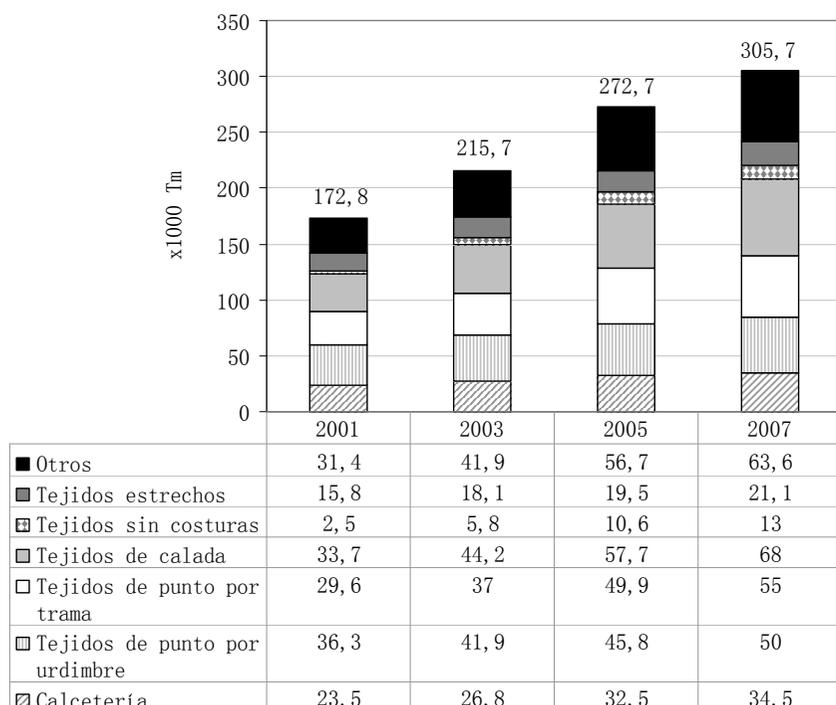


Figura 11. Ruta de fabricación de tejidos elásticos con elastano mundial

A parte del incremento en el número de aplicaciones del elastano también se ha comprobado un aumento en la cantidad de rutas de fabricación de los tejidos elásticos. La Figura 11 ilustra la evolución en la tecnología de fabricación elegida para el Spandex. En 1985, la calcetería fina y los tejidos de punto por urdimbre copaban cerca del 70% de la demanda de elastano; este valor se ha reducido ahora aproximadamente al 32%. La tejeduría plana y la de punto por trama han tomado un papel más predominante de manera que ambos ofrecen un volumen potencial

mucho mayor para el elastano que la calcetería o el punto por urdimbre.

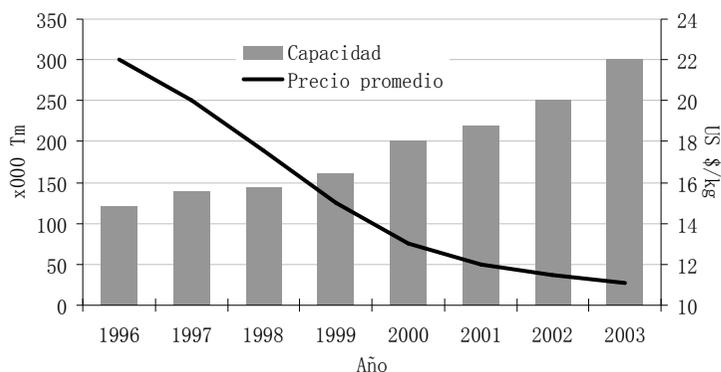


Figura 12. Evolución del precio de elastano

La Figura 12 ilustra la evolución en el precio promedio del elastano. Puede observarse que el coste de la materia ha ido descendiendo con el tiempo desde los 22 US\$ en 1996 a los 12 US\$ en el 2003. Hoy el precio oscila entre los 5 US\$ y los 8 US\$ [4].

Este descenso en el precio ha contribuido ostensiblemente al aumento del consumo del elastano tal y como se ha comentado en líneas anteriores. Es evidente pues que las empresas productoras hayan tenido que incrementar también sus capacidades de producción de filamento, de las 110.000 toneladas en 1996 a 300.000 toneladas en el 2003. En el 2006 la capacidad mundial fue de 350.000 toneladas / año.

La gran reducción en el precio hace que los márgenes comerciales del Spandex se vayan acercando cada vez más a los márgenes de las fibras sintéticas tradicionales. Este hecho implica

necesariamente una reducción en los costes de fabricación y la eliminación de procesos de manufactura obsoletos. La industria busca ahorros en las materias primeras y también en el proceso de extrusión. Se está abandonando la producción con un amplio catalogo de deniers debido a su elevado coste. Es por este motivo que la nueva maquinaria que se está instalando opera únicamente en un reducido intervalo de títulos finales.

2.2 Estado del arte en la producción de tejidos elásticos

2.2.1 Áreas de uso y poder elástico

Una de las primeras preguntas que cabe hacerse con relación a los filamentos y tejidos elásticos es el porqué de éstos. Son varias las respuestas que pueden darse al respecto, y de entre ellas pueden destacarse los siguientes aspectos:

- ofrecer mayor confort al usuario de la prenda
- ofrecer una mayor libertad de movimientos
- ofrecer mayor estabilidad en la forma de las prendas
- ofrecer un mayor ajuste de la prenda a la forma del cuerpo

Estos motivos hacen especialmente aptos dichos filamentos elásticos para las siguientes aplicaciones:

- Corsetería
- Calcetería (medias y mallas)
- Prendas deportivas
- Indumentaria para hombre-mujer (trajes, polos, camisas etc.)

Con relación a la elasticidad necesaria, es decir, aquella que deben aportar los tejidos base de la indumentaria, pueden considerarse los siguientes valores orientativos según la zona corporal (Figura 13) [5]:

- Espalda: 13% al 16%

- Asiento: 25% al 30%
- Brazo, codo: 35% al 40%
- Rodilla: 35% al 45%.



Figura 13. Detalle de las zonas en las prendas donde se exige mayor comportamiento elástico

Debido a los movimientos del cuerpo según las actividades que se estén realizando, el tejido es sometido a una tensión que a su vez se transmite al usuario en forma de fuerza de presión. Dependiendo del valor de dicha fuerza la percepción sensorial puede dar lugar a ciertas situaciones de falta de confort apreciadas por el usuario de la prenda. El papel del tejido elástico es el de reducir considerablemente la fuerza de presión con el fin de prevenir la situación de discomfort. La Figura 14 muestra de manera esquemática como varia la fuerza de tensión percibida por el usuario en función del esfuerzo que se realiza y según el tipo de elemento elástico utilizado para dotar el tejido de la flexibilidad necesaria.

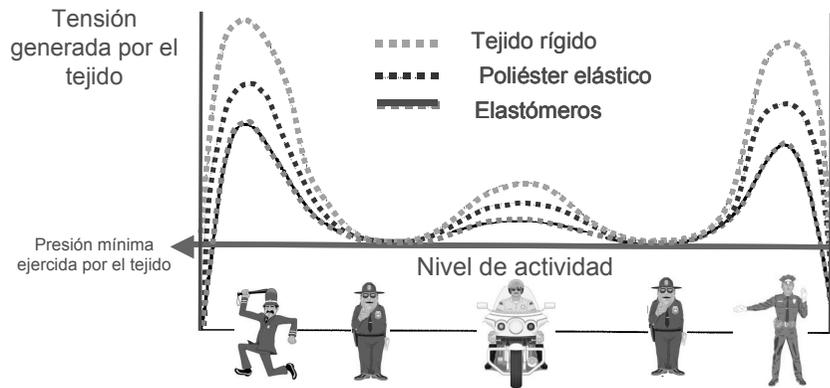


Figura 14. Evolución de la tensión ejercida por el tejido en función del esfuerzo corporal

Visto pues el nivel de exigencia elástica requerida según la actividad que deba realizarse puede también establecerse una clasificación de los tejidos según el poder elástico que sea capaz de aportar. La Tabla 1 ilustra el poder elástico que debe suponersele a una prenda según la aplicación final de la misma [6]. Obsérvese que el nivel elástico varía desde el confort para prendas tales como camisas y trajes, hasta los tejidos con elevado poder de retracción tales como las vendas compresivas para las aplicaciones médicas.

Tabla 1. Elasticidad requerida según la aplicación final de la prenda

		Aplicación del tejido					
		Indumentaria exterior	Prendas interiores	Corsetería	Calcetería	Indumentaria deportiva	Aplicaciones médicas
Poder elástico requerido	Alto confort	↑				↑	
	Elevada elasticidad	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Elevado poder de retracción	↑		↑		↑	↑

La interpretación de la tabla anterior ha dado lugar a una nueva terminología textil relativa a la respuesta elástica ofrecida por los textiles. Así dentro de ámbito de la confección textil se vienen utilizando los vocablos siguientes:

- “Form-stretch” o elasticidad de forma: elasticidad mínima pero suficiente para dotar a la indumentaria exterior de confort y buen ajuste a la forma del cuerpo. Máxima libertad de movimiento sin tendencia al embolsamiento, mano suave.
- “Comfort-stretch” o elasticidad-confort: buen comportamiento elástico, excelente confort en prendas exteriores. Muy buen realce del contorno corporal. Poca tendencia a “darse”, muy buena retracción.
- “Power-stretch” o alta elasticidad: excelente comportamiento elástico y un gran poder de retracción. Excelente ajuste al contorno del cuerpo.

Los tejidos quedan clasificados según su respuesta elástica en dos grandes grupos [7]:

- Baja elasticidad:
 - o Tejidos para indumentaria: 2% al 8%
 - o Prendas interiores: 2% al 5%
 - o Calcetería: 2% al 12%

- Alta elasticidad:
 - o Prendas de baño y deportivas: 12% al 20%
 - o Corsetería: 10% al 45%
 - o Prendas compresivas: 35% al 50%

2.2.2 Clasificación de los tejidos elásticos.

2.2.2.1 *Tejidos inherentemente elásticos: tejidos de punto por urdimbre y por trama*

Dentro del grupo de tejidos inherentemente elásticos se encuentran los textiles de punto, tanto los elaborados por urdimbre como por trama. La mayor parte de ellos, y en especial los empleados en la fabricación de prendas para indumentaria “casual”, i.e., polos, camisetas, jerséis etc., no suelen contener ningún filamento elástico en su estructura ya que la elasticidad que confieren las mayas es suficiente para dotar a la prenda del confort necesario.

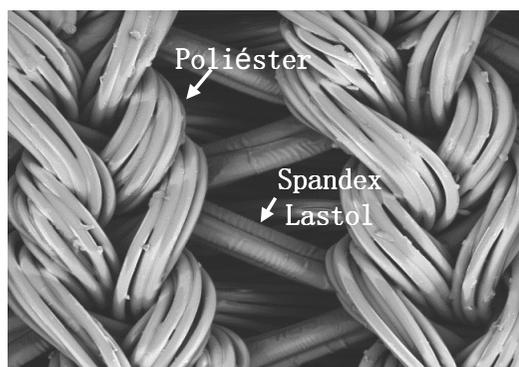


Figura 15. Detalle de un tejido de punto por urdimbre con contenido en filamento elástico

No obstante hay tejidos de punto que sí incluyen en su composición filamentos elásticos (Spandex o Lastol), con el fin de dotar a la prenda de una elasticidad superior, provocar un ajuste al contorno del cuerpo del usuario mejor y más ceñido así como inducir a la prenda un poder de retracción excelente (Figura 15). Se trata de prendas para uso deportivo tales como mallas, bañadores, camisetas etc., prendas íntimas, calcetines, medias etc., y finalmente para prendas compresivas de uso médico. Tal y como se ha comentado en el apartado 2.2.1 se trata de prendas tipo “power-stretch”.

El filamento elástico puede ser empleado desnudo de manera que acompañe a uno de los filamentos rígidos en su mismo recorrido. En otros casos, especialmente en los tejidos sin costura, suele emplearse hilado elástico recubierto (véase 2.2.3).

2.2.2.2 Tejidos de calada elaborados con hilados elásticos

Debido a su naturaleza constructiva los tejidos de calada son considerados como textiles “rígidos” muy en especial cuando se les compara con los tejidos de punto. Tanto por la estructura propia del ligamento como por el carácter poco elástico de los hilados o multifilamentos que los componen no suelen superar valores de elasticidad del 8% en el caso de tejidos poco tupidos y poco ligados. Estos valores de alargamiento bajo tensión son insuficientes cuando lo que se requiere es dotar a las prendas de cierto confort sensorial, de ahí que se hayan venido aplicando otras soluciones al respecto con el fin de disminuir la presión

ejercida por los tejidos sobre la piel del usuario cuando la prenda es sometida a un esfuerzo que provoca su elongación.

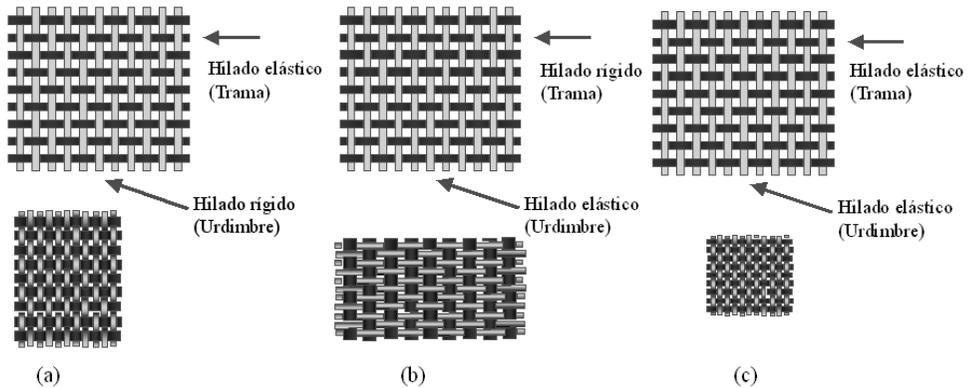


Figura 16. Tejidos de calada mono y bi-elásticos

La Figura 16 ilustra los posibles tejidos de calada elásticos que pueden encontrarse en el mercado. El caso (a) se trata de un tejido monoelástico por trama, donde únicamente en el sentido anteriormente mencionado se han incluido hilados o multifilamentos elásticos, ya sea bien en el 100% de la materia o en un porcentaje determinado. La figura de la parte superior ilustra lo que sería el tejido una vez es extraído del telar. La figura inferior representa el mismo tejido una vez ha sido acabado. Puede apreciarse que la máxima contracción del tejido se ha producido en el sentido de la trama, hecho que cabía esperar debido al elevado poder de contracción de los hilados de trama en comparación con los de la urdimbre.

El caso (b) es también el de un tejido monoelástico pero por urdimbre. La evolución del encogimiento después del acabado es inversa. Es máxima en el sentido de la urdimbre. Desde el punto

de vista comercial cabe decir que no es muy usual ver este tipo de tejidos en el mercado puesto que la manipulación de urdimbres elásticas es mucho más compleja técnicamente, y donde suelen producirse más reclamaciones por defectos de calidad.

El caso (c) se corresponde con un tejido bi-elástico donde tanto la urdimbre como la trama contienen componentes elásticos. Se trata de tejidos para prendas de alto confort y de alto precio. Puede comprobarse que los encogimientos tanto por urdimbre como por trama son considerables. El control de estos a lo largo de todo el proceso productivo hace que la manufactura de este tipo de tejidos implique un desarrollo técnico considerable muy especialmente en las plantas de tintura y acabado.

En el apartado 2.2.3 se explicaran los diferentes tipos de hilados elásticos susceptibles de ser utilizados tanto por urdimbre como por trama con el fin de dotar a los tejidos de calada de propiedades elásticas apreciables.

2.2.3 Esquemas morfológicos de hilados recubiertos elásticos

Este apartado recoge diferentes tecnologías en las que un filamento elástico puede ser recubierto. Para la validación de la hipótesis del presente trabajo se utilizará una de estas tecnologías con el objeto de obtener un hilado elástico para después ser utilizado en la fabricación del tejido final sobre el cual se procederá a realizar los análisis de laboratorio

apropiados. La tecnología en cuestión es la de recubrimiento tipo “corespining”.

Un hilado elástico recubierto consiste en un hilo en el que en su interior puede encontrarse un filamento (o multifilamento) elástico y que en su exterior está recubierto por uno o más componentes textiles rígidos (fibras o multifilamentos). Dentro de la tecnología textil son varios los procedimientos por los cuales se procede al recubrimiento del filamento elástico con otros materiales. Las principales construcciones son:

2.2.3.1 Hilados elásticos de simple o doble recubrimiento, “single / double covered yarn” :

Se trata de un hilo en el que la parte central la constituye un filamento elástico sin torsión que queda recubierto por otros hilos inelásticos enrollados de manera continua alrededor de éste, ya sea con una sola u opuestas direcciones de giro (Figura 17).

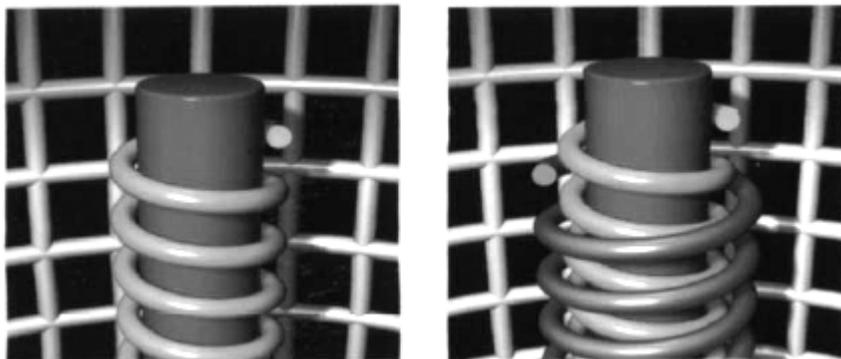


Figura 17. Esquemas de hilados elásticos “single / double covered”

2.2.3.2 Hilados tipo “core” o “corespun”

Son hilados obtenidos al retorcer fibras inelásticas procedentes de una mecha sobre un filamento elástico en una única dirección (Figura 18).

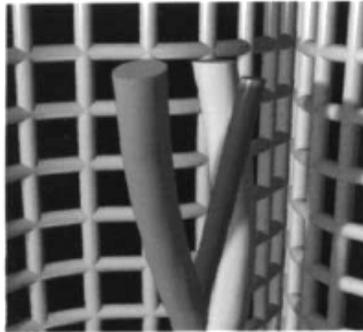


Figura 18. Esquema de un hilado elástico tipo “corespun”

2.2.3.3 Hilados elásticos “core-twisted”

Se trata de hilados multifilamento obtenidos al torcer en una única dirección y conjuntamente multifilamentos inelásticos y un filamento elástico (Figura 19).

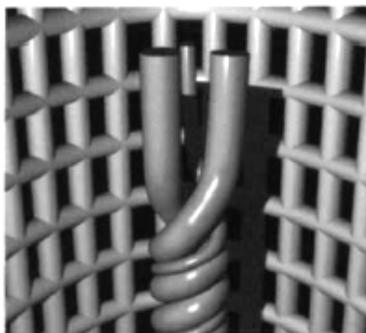


Figura 19. Esquema de un hilado elástico tipo “core-twisted”

2.2.3.4 Hilados elásticos recubiertos por aire, “air-covered yarns” :

Son hilados elásticos obtenidos a partir de un filamento elástico que ocupa la posición central y que ha quedado envuelto por multifilamentos inelásticos dispuestos de manera aleatoria y donde los puntos de tangleado que sirven de fijación entre ambas materias se han conseguido por la acción de aire a presión. También los nodos de tangleado se distribuyen de manera aleatoria a lo largo del hilado (Figura 20).

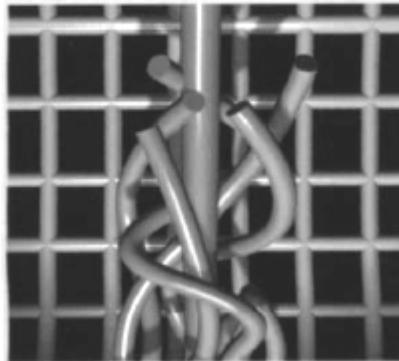


Figura 20. Esquema de un hilado elástico tipo “air-covered yarn”

2.2.3.5 Hilado “core-textured” :

Se trata de hilados elásticos obtenidos a partir de un filamento elástico que ha sido texturado conjuntamente con multifilamentos inelásticos y que han quedado fijados al primero por el efecto ejercido a través de una falsa torsión mediante direcciones de giro cambiantes y aleatorias.

2.2.4 Hilos elásticos sin alma elástica

Se trata de hilos multifilamento de alto volumen debido a un rizado conseguido a través de diferentes tecnologías todas ellas basadas en la falsa torsión aplicada a los filamentos individuales constituyentes.

Dos de las tecnologías para la aplicación de la falsa torsión más empleadas por los productores de este tipo de hilos son:

2.2.4.1 Hilos creppê

La falsa torsión es impartida por un husillo perforado a través del cual se hace circular el multifilamento dando una vuelta completa en su interior para acabar saliendo por la parte inferior que desemboca en un horno de convección donde la falsa torsión es fijada térmicamente. Posteriormente es aplicada la torsión al hilo, básicamente a través de tecnologías de doble o triple torsión con el fin de aumentar la resistencia mecánica del mismo.

La elasticidad del hilo “creppê” multifilamento se desarrolla bajo una tensión cuando el rizado que se ha provocado se invierte en la extensión de los filamentos individuales que acabaran finalmente por situarse paralelamente unos con relación a otros. Puesto que se trata de fibras químicas, y ya que se indujo una fijación por calor, una vez cesado el esfuerzo de tracción los filamentos tienden a recuperar el rizado inicial rápidamente y con él, el volumen que al principio también tenían. Si bien la

extensibilidad es ostensiblemente mayor que la de un hilado rígido, los hilos “creppê” ofrecen valores de elasticidad mucho menores que los conseguidos con filamentos tipo Spandex o Lastol, 400% vs. 800% bajo el mismo estiraje.

2.2.4.2 Hilados de multifilamento texturado

La inducción de la falsa torsión se realiza a través de discos de fricción cerámicos o de poliuretano. El procesado es similar al de la fabricación de los hilos “creppê”, aunque en este caso la materia prima suele ser POY (pre-oriented yarn), de manera que en el mismo proceso se lleva a cabo el estiraje final del multifilamento. Las bobinas del multifilamento texturado son posteriormente utilizadas como materia primera en la alimentación de máquinas de doble torsión donde se imparten las vueltas necesarias al hilo con el fin de aumentar su resistencia final. La Figura 21 ilustra el resultado final de rizado de uno de estos multifilamentos.

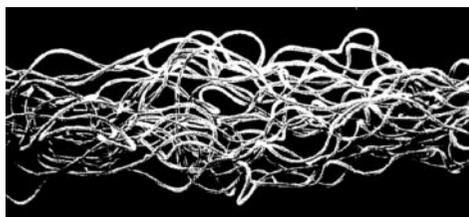


Figura 21. Detalle de un multifilamento texturado de PES

Otra diferencia en cuanto a la tecnología se refiere en comparación con las máquinas “creppê” reside en el hecho de que en este caso suele haber dos hornos de convección (véase Figura 22). El segundo de ellos conserva la misma finalidad anterior, es

decir, la fijación del texturado o rizado, mientras que el primero de ellos favorece el estirado del POY antes de llegar el multifilamento a los discos de fricción.

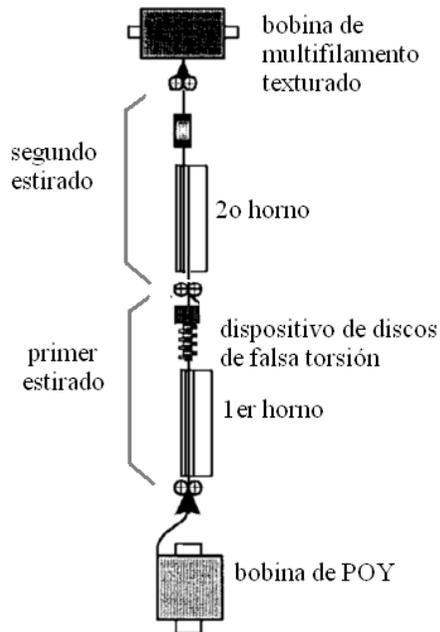


Figura 22. Esquema de una máquina de texturación para multifilamentos

2.3 Estado del arte en la producción de los filamentos de elastolefina

2.3.1 Estructura de los polímeros y copolímeros del etileno.

La cadena macromolecular del polietileno está compuesta únicamente de carbono e hidrógeno (con algunas excepciones) los cuales se pueden encontrar combinados en diferentes maneras para dar lugar también a polietilenos con diferentes propiedades. Los polímeros y copolímeros se obtienen a partir de la homopolimerización del etileno o co-polimerización de éste con una α -olefina como comonómero (Figura 23). El polímero se produce o bien a través del proceso de polimerización radical a partir de un iniciador exento de radicales libres en un reactor a alta presión (1000-2100 bar) o bien a partir de un catalizador con metal de transición mediante el proceso de inserción por coordinación en este caso a presiones más moderadas (35 bar).

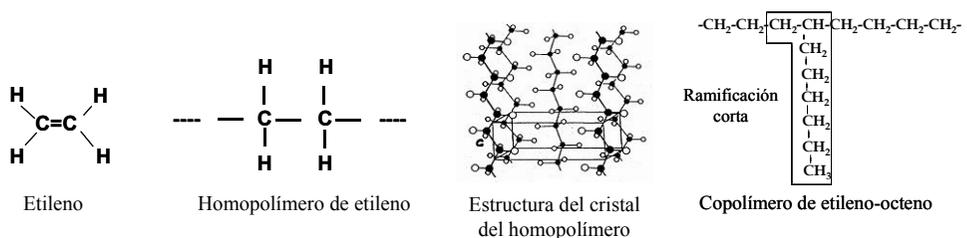


Figura 23. Modelos esquemáticos del homopolímero y copolímero del etileno

La polimerización radical a alta presión da lugar a homopolímeros de etileno con ramificaciones muy largas de longitud indeterminada y cadenas cortas, mayoritariamente de dos a cuatro

carbonos a lo largo de la cadena principal. Las cadenas largas tienen una importancia elevada en lo relativo a las propiedades de fusión mientras que las cadenas cortas influyen sobre las propiedades en estado sólido (cristalinidad, módulo etc.). Esta clase de polímero es denominada LDPE o polietileno de baja densidad. (Figura 24).

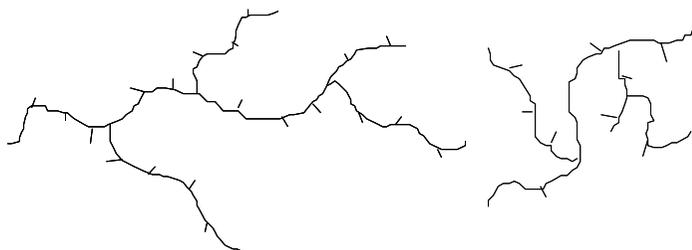


Figura 24. Representación esquemática del LDPE

Los polímeros obtenidos a partir de catalizadores Ziegler-Natta con metales de transición, son lineales y no contienen ramificaciones largas. La homopolimerización del etileno vía este proceso da lugar a polímeros lineales que pueden ser cristalizados y por lo tanto de densidades elevadas denominados polietilenos HDPE o polietileno lineal de alta densidad (Figura 25).

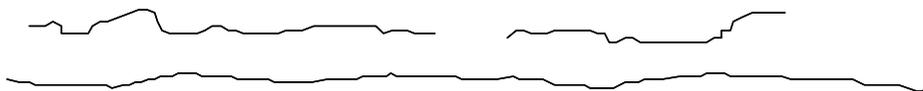


Figura 25. Representación esquemática del HDPE

La copolimerización del etileno con comonómeros α -olefínicos utilizando catalizadores Ziegler-Natta da lugar a polímeros lineales con ramificaciones cortas (a partir del comonómero α -olefínico). Esta clase de polímeros es denominada LLDPE o polietileno lineal de baja densidad (Figura 26), puesto que las ramificaciones cortas que salen a partir de la cadena principal inhiben la cristalización del polímero justificando de esta manera la baja densidad del polímero resultante. A igualdad de peso molecular, los LLDPE generalmente son más duros que los LDPE y HDPE debido al elevado número de moléculas de unión.

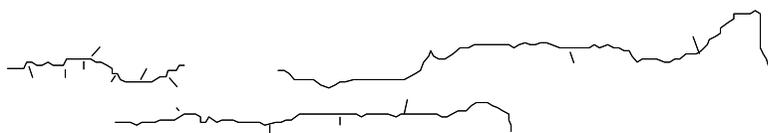


Figura 26. Representación esquemática del LLDPE

2.3.2 Copolímeros homogéneos de etileno y α -olefinas

El desarrollo de la tecnología INSITE™ por parte de The Dow Chemical Company también conocida por sus iniciales CGCT, tecnología con catalizadores de geometría restringida (del inglés, “Constrained Geometry Catalyst Technology”) ha conducido a la polimerización de copolímeros de etileno de ultra baja densidad así como también copolímeros con densidades dentro del rango de los convencionales polietilenos lineales de baja densidad o LLDPE [8]. Los copolímeros con densidades inferiores a $0,90 \text{ g/cm}^3$ sintetizados con esta tecnología constituyen una clase única de elastómeros termoplásticos.

La microestructura de estos nuevos copolímeros difiere de manera significativa en relación con los copolímeros lineales de polietileno. La distribución del peso molecular es bastante restringida así como la distribución del comonomero que se observa más homogénea.

La posibilidad de controlar la microestructura de la cadena en los copolímeros tipo CGCT provee de una oportunidad única para modelar relaciones estructura vs. propiedades en copolímeros homogéneos de etileno y α -olefinas únicamente en función de una variable: el contenido de comonomero, mientras que se mantienen invariables otras tales como la cantidad de ramificaciones de cadena larga, la distribución del peso molecular, así como la distribución del comonomero.

Así pues el control de la arquitectura molecular que la tecnología INSITE garantiza, permite la producción de copolímeros homogéneos con densidades inferiores a $0,90 \text{ g/cm}^3$. Dichos polímeros presentan cierta cristalinidad aunque puesto que la longitud entre las ramificaciones no es lo suficientemente larga, la cristalización mediante el proceso convencional del plegado de las cadenas se ve impedida (Figura 27).

Este hecho abre la posibilidad hacia otro tipo de cristalizaciones tales como la agrupación de las cadenas para dar lugar a micelas con flecos.

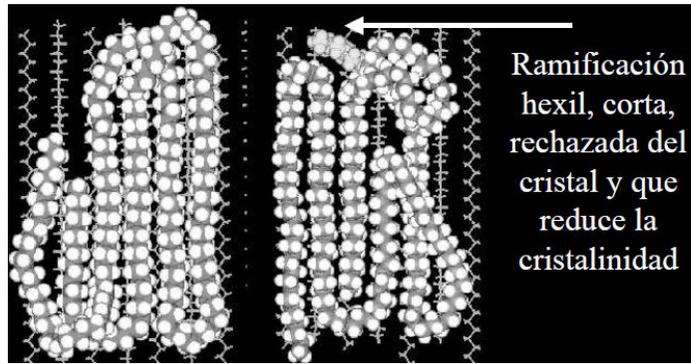


Figura 27. Modelo esquemático de la acción ejercida por las ramificaciones en un copolímero CGCT

Los resultados analíticos en copolímeros de etileno-octeno tipo CGCT de densidades alrededor de $0,87 \text{ g/cm}^3$, revelan dominios cristalinos de tipo granular muy similares a los predichos por el modelo micela con flecos [9].

En contraste y como se verá más adelante, la morfología de un copolímero CGCT de densidad $0,92 \text{ g/cm}^3$ consiste en esferulitas altamente ordenadas según la morfología lamelar convencional. Conforme el contenido en comonomero aumenta y la densidad se aproxima a $0,87 \text{ g/cm}^3$, se produce un cambio en la deformación bajo un esfuerzo al pasar de un estrangulamiento y estirado en frío típico de un termoplástico semicristalino, a un estiraje uniforme con un alto poder de recuperación típico de un elastómero. Estas propiedades exclusivas de los copolímeros de baja densidad se atribuyen a su morfología tipo granular.

2.3.3 Aspectos generales en la catálisis del polietileno

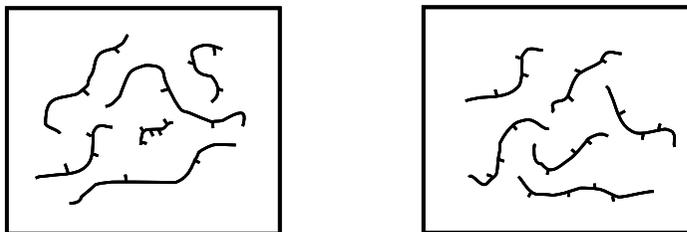
En los años cincuenta se descubrió que los polietilenos y polipropileno lineales podrían ser producidos a partir de catálisis con metales de transición. Este tipo de catalizadores anteriormente mencionados, catalizadores Ziegler-Natta, fueron rápidamente utilizados para la producción de polietileno de alta densidad, HDPE, industrialmente.

Sobre los años setenta y después de nuevos descubrimientos tanto en lo relativo a los catalizadores como en los procesos, las empresas productoras empezaron a comercializar copolímeros de etileno con α -olefinas, tales como 1-buteno, 1-hexano y 1-octeno.

Estos polietilenos, en este caso de baja densidad, tenían menor cristalinidad que los HDPE lineales, permitiendo de esta manera nuevas aplicaciones hasta el momento inviables tales como embalajes elásticos industriales.

Los catalizadores Ziegler-Natta disponen de múltiples zonas activas lo cual supone que los polímeros con relación a su peso molecular y a la distribución del comonomero serán bastante heterogéneos.

Estructura macromolecular heterogénea Estructura macromolecular homogénea



- Amplia distribución del peso molecular
- Amplia distribución del comonomero; el comonomero se concentra en la fracción de bajo peso molecular
- Catalizador tipo Ziegler-Natta
- Estrecha distribución del peso molecular
- Concentración uniforme y estrecha del comonomero cadena a cadena
- Catalizador tipo “Single Site”, Insite™

Figura 28. Esquema comparativo de polímeros Ziegler-Natta y CGCT

Como se ha comentado anteriormente, en los años noventa, The Dow Chemical Company y Exxon comercializaron bajo la tecnología antes mencionada Insite™, nuevas familias de poliolefinas obtenidas a partir de catalizadores “Single Site”, de localización única, o de punto de activación único, comúnmente más conocidos como metallocenos. El rango de los pesos moleculares en estos polímeros se estrecha así como se ve reducida también la heterogeneidad relativa a la distribución del comonomero (Figura 28).

Con relación a la estructura vs. actividad, las estructuras activas del catalizador han sido diseñadas sintéticamente tanto desde el punto de vista tanto estérico como electrónico. Han surgido de esta manera varios cientos de catalizadores derivados de los catalizadores de geometría restringida ansa-ciclopentadienil amido con metales del grupo IV. (CGCT) [10].

El precursor catalítico o procatalizador (Figura 29) contiene un metal del grupo IV, preferentemente titanio que puede ser

activado como Ti^{IV} dialquil o como un complejo dien del Ti^{II} . De la misma figura, $R, R' =$ alquil, alcaril, carbocíclico, NR_2 , PR_2 ; $E =$ Si, C, B; $R'''' =$ alquil, alcaril, carbocíclico $n=1,2$.

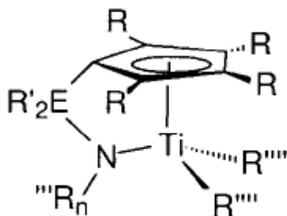


Figura 29. Procatalizador ansa-Cp-amido

El procatalizador permanece inactivo en la operación de polimerización hasta el momento en que es activado por un ácido de Lewis en mezclas con metil aluminioxano, MMAO y boranos con déficit electrónico como el tris-perfluorofenilborano, FAB. Estos catalizadores únicamente tienen una localización activa lo cual significa que el mismo polímero se repite en todas y cada uno de estos puntos activos.

Un punto importante a mencionar es que estos catalizadores permiten la incorporación de una cantidad importante de comonomero hecho que permite cristalinidades superiores al límite actual cercano al 35% y que venia siendo limitado por la utilización de catalizadores Ziegler-Natta. También estos catalizadores ofrecen mayores posibilidades a la hora de poder realizar nuevos diseños moleculares debido a la facilidad de modelar la relación entre la cinética de los procesos, la estructura y las propiedades finales del polímero.

2.3.4 Estructura molecular de los polímeros CGCT

Tal y como se ha comentado en líneas anteriores la tecnología de polimerización con catalizadores de geometría restringida ha permitido la producción de copolímeros de poliolefinas con una estructura molecular muy definida. Se discutirá seguidamente este carácter único de la estructura molecular en dichos copolímeros.

2.3.4.1 Distribución del comonomero

Se hace necesario el estudio de la distribución del comonomero a lo largo de la cadena principal debido a los efectos tan significativos ejercidos por la presencia abundante de dichos comonomeros α -olefinicos. Desde un punto de vista intermolecular dicho estudio puede realizarse a través de la técnica TREF, técnica de fraccionamiento por elución con gradiente de temperatura.

Tal y como ilustra la Figura 30 la distribución del comonomero en un copolímero homogéneo de etileno-octeno preparado con tecnología CGCT es mucho más estrecha que la de los convencionales LLDPE, la cual es una mezcla de diferentes clases de macromoléculas poliméricas con diferentes contenidos de comonomeros de α -olefina incorporados a la cadena principal [10].

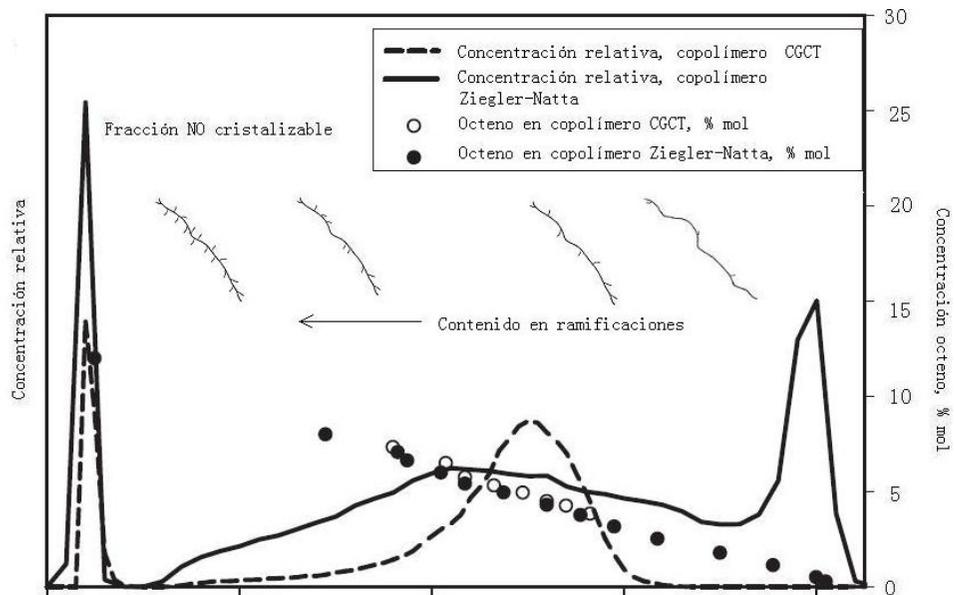


Figura 30. Curvas TREF de dos copolímeros de etileno-octeno obtenidos con catalizadores Ziegler-Natta y Single-Site (CGCT)

La estrechez en la curva de los copolímeros homogéneos significa que la cantidad de unidades de comonomero por unidad de longitud de la cadena entre los diferentes copolímeros homogéneos es muy similar, mientras que este número en el caso de las moléculas heterogéneas no lo es.

No obstante aunque exista homogeneidad a nivel intermolecular en la distribución del comonomero en los copolímeros “Single-Site”, ello no significa que también a nivel intramolecular sea dicho carácter homogéneo. La restricción geométrica en la catálisis CGC explica el comportamiento a nivel intermolecular mientras que la homogeneidad a nivel intramolecular viene determinada por el índice de reactividad monómero-comonomero con el catalizador.

La Figura 31 muestra la distribución a nivel intramolecular del comonomero en copolímeros de diferentes densidades [10]. Como se ilustra, en términos de distribución de las longitudes de los bloques de etileno, se observa que para los polímeros más densos esta es mucho más amplia que para los copolímeros menos densos.

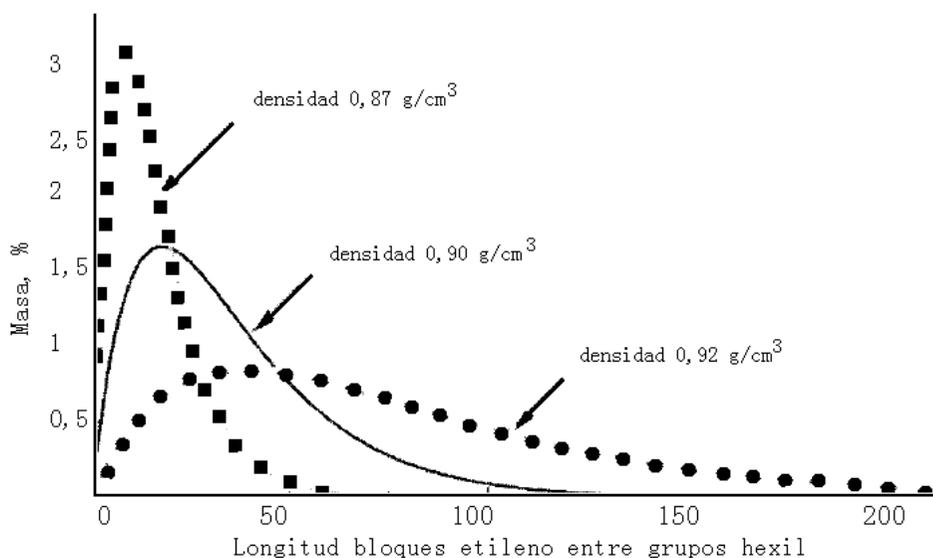


Figura 31. Distribución del comonomero a nivel intramolecular en diversos polietilenos

La estrecha distribución en los materiales homogéneos se debe a que los copolímeros de α -olefinas tienen mayor número de unidades de comonomero a lo largo de la cadena principal, de manera que, las ramificaciones cortas de comonomero se disponen de forma más congestionada impidiendo la formación de longitudes del bloque de etileno largas entre dichas ramificaciones cortas. La distribución del comonomero juega un papel importante en ciertas propiedades del polímero tales como la morfología del cristal, la

formación de moléculas de cadenas de unión, el módulo, propiedades ópticas etc., hecho que hace que esta característica sea considerada como una de las herramientas arquitectónicas en el diseño de nuevos productos de polietileno y especialmente en el terreno de los elastómeros.

2.3.4.2 Distribución del peso molecular

Tal como ilustra la Figura 32, los copolímeros homogéneos tipo CGC presentan una distribución del peso molecular más estrecha en comparación con los preparados con catalizadores Ziegler-Natta. Esto hace que los primeros sean más duros y aptos para el estiraje, por ejemplo en el caso de la hilatura. También por el contrario se hace más difícil su procesabilidad en estado fundido, (baja resistencia del fundido), por lo que se requiere una alta presión de extrusión y un elevado consumo energético durante este proceso.

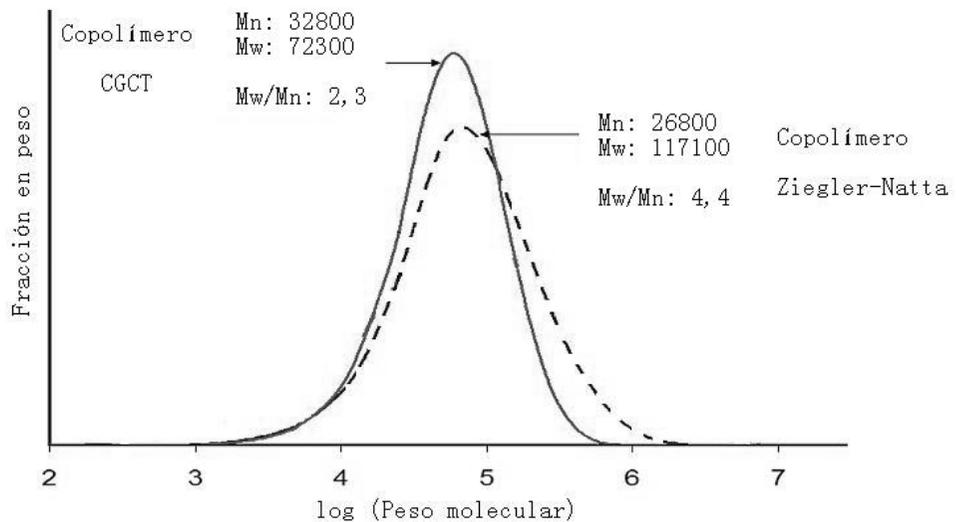


Figura 32. Cromatografía de permeación de gel en diversos polietilenos

2.3.5 Cristalización y fusión de los polímeros

La capacidad de cristalización de un polímero viene determinada por la regularidad estructural que presenta su cadena principal; no obstante, aunque exhiba dicha regularidad, en la práctica la densidad de un polímero considerado como “cristalino” es inferior a la que podría determinarse considerando los parámetros de la celda cristalográfica que definiría la disposición de los átomos en el cristal, lo que hace pensar en una gran proporción de defectos y/o zonas “no ordenadas”, hablándose así de polímeros semicristalinos.

El hecho de presentar, cada una de estas fases, una densidad propia hace que sus respectivos índices de refracción sean diferentes, promoviendo la opacidad del sistema. Se hace evidente que la proporción de cristales a zonas amorfas, juegue un papel

determinante en las propiedades finales que presenta el material y en el posterior comportamiento de fusión, de ahí que suele ser importante determinar la cristalinidad, X_c , alcanzada bajo una condición determinada de enfriamiento.

2.3.5.1 Aspectos morfológicos de la cristalización

Dada la alta influencia que puede presentar los enredos moleculares sobre el proceso de cristalización y en la morfología cristalina, los estudios iniciales se centraron en cristalizaciones de polímeros a partir de soluciones diluidas (concentración $< 1\%$), con lo que se lograba aislar las cadenas del efecto de las vecinas. De esta forma se logró promover la formación de entidades cristalinas aisladas conocidas como lamelas, constituidas por cadenas plegadas sobre si misma, cuya disposición puede ser definida a través de los parámetros típicos cristalográficos (celdas unitarias); no obstante, la X_c alcanzada en estas entidades no llega a ser del 100%, ya que el plano que forma el conjunto de pliegues de cadenas queda excluido del cristal, constituyendo el componente amorfo de las mismas.

Si se considera el enfriamiento desde el estado fundido, la existencia de enredos moleculares permite que una lamela pueda ser formada por diversas cadenas del polímero, por lo que se genera una interconexión entre el conjunto de estructuras cristalinas formadas, lo que conduce a la formación de agregados lamelares, cuya morfología depende de la masa molecular (MW) y su distribución (MWD), de la temperatura del fundido y su posible orientación, de la velocidad de enfriamiento y de la temperatura

de cristalización (T_c). Por lo general, en estos agregados se detecta el crecimiento de lamelas subsidiarias que crecen a partir de lamelas dominantes como consecuencia de un proceso de segregación molecular por MW, siendo las dominantes las primeras en formarse a partir de fracciones de alta y moderada MW, generándose una distribución de espesores lamelares.

En el caso de cristalización desde un fundido isotrópico se identifica la formación de múltiples agregados lamelares dispuestos de forma radial respecto a un punto constituyendo una estructura supramolecular esférica denominada esferulita. Normalmente el eje de crecimiento de dicha estructura es paralelo al eje b del cristal (lamela), mientras que los ejes a y c son tangenciales, estando definido este último por la dirección de la cadena dentro de la lamela (ver Figura 33).

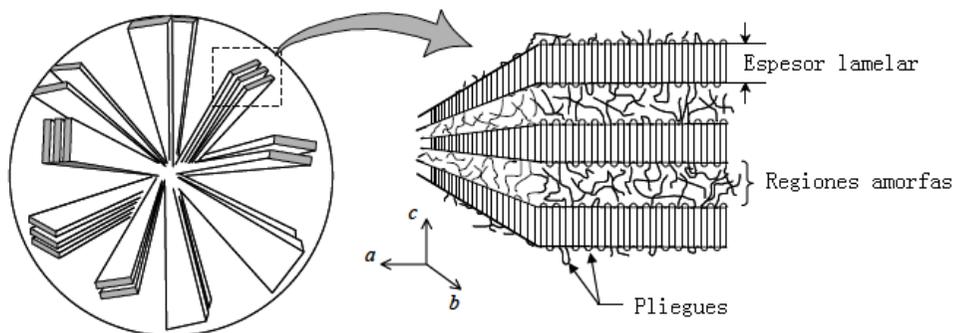


Figura 33. Representación de la morfología esferulítica

La etapa de crecimiento cristalino se caracteriza por la velocidad de cristalización, que bajo condiciones isotérmicas es altamente dependiente de la temperatura, mostrando un máximo a una temperatura intermedia entre la temperatura de transición

vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m) como consecuencia de la competencia entre estabilización de núcleos y capacidad de transporte de las cadenas, que a su vez depende del peso molecular.

2.3.5.2 Proceso de cristalización desde el fundido

A medida que la temperatura del sistema disminuye, la restricción del movimiento molecular promueve movimientos cooperativos de cadenas que tienden a alinearlas formando núcleos de cristalización, que van ganando estabilidad a medida que prosigue la disminución de la temperatura. Una vez que se logra la estabilización (nucleación), se inicia la etapa de crecimiento de los cristales en la que se van incorporando más secciones de cadenas a los núcleos formados. La nucleación puede ser clasificada considerando el origen de los núcleos cristalinos ó el número de núcleos formados y, basándose en el primer criterio, se habla de nucleación homogénea cuando el núcleo es formado a partir del propio polímero. En la práctica, la nucleación toma lugar gracias de superficies aportadas por impurezas, restos de catalizadores, aditivos, pared del molde, etc.; proceso que es conocido como nucleación heterogénea.

Bajo condiciones isotérmicas y dinámicas de cristalización, la densidad de nucleación muestra una alta dependencia con la T_c y la velocidad de enfriamiento, respectivamente. Una T_c alta o velocidad de enfriamiento baja hace que el número de núcleos sea bajo y su incremento dependa del tiempo, como consecuencia de la movilidad persistente de las fracciones de cadena, y de ahí que

el proceso se denomine nucleación esporádica. A una T_c baja o velocidad de enfriamiento alta se ha reducido lo suficiente la movilidad molecular originando una rápida formación y estabilización de muchos núcleos, produciéndose una nucleación instantánea. Estas condiciones de nucleación determinan el tamaño esferulítico: a una densidad de nucleación mayor se forman esferulitas de menor tamaño que tienden a favorecer la resistencia al impacto y las propiedades ópticas.

2.3.5.3 Comportamiento de los polímeros ante la fusión

La fusión en polímeros presenta diferencias importantes al ser comparada con de otros materiales:

- Al ocurrir en un rango de temperatura no es posible establecer una única T_m . En la práctica, ésta corresponde a la temperatura donde ocurre la “destrucción” de los cristales más grandes.
- La T_m está influenciada fuertemente por la historia térmica y, en particular, por las condiciones de enfriamiento.
- Hay un efecto cinético sobre el comportamiento de fusión, y consecuentemente, un polímero siempre exhibe una T_m mayor a su T_c .

La existencia de un rango de fusión se debe a la naturaleza macromolecular y la MWD, y adicionalmente, a la existencia defectos en la regularidad estructural de la cadena. Como se ha mencionado durante la cristalización se forma una distribución de espesores lamelares por segregación molecular por MW, pero también existe una segregación molecular por defectos o

irregularidades en la cadena, y dependiendo de las condiciones de cristalización dicha distribución presentará un espesor lamelar característico.

La variabilidad en el comportamiento de fusión ha llevado a la introducción del concepto termodinámico de la temperatura de fusión en equilibrio, T_m^0 (414,5 K ó 141,5 °C), que ha permitido asociar la T_m , de forma cuantitativa, a un espesor lamelar característico según lo propuesto por el modelo de Thompson-Gibbs (1):

$$T_m = T_m^0 - \frac{2 \times \sigma_e \times T_m^0}{l \times \rho_c \times \Delta H_m^0}$$

(1)

donde σ_e es la energía libre superficial del cristal (93 ergs/cm²); ΔH_m^0 es la entalpía de fusión del cristal 100% cristalino (292 x 10⁷ ergs/cm³ = 292 Joules/ cm³ = 292 Joules/g); l el espesor lamelar (entre 30 y 300 Å) y ρ_c la densidad del cristal 100% cristalino.

Es así como se establece que la lamela es el elemento fundamental que define T_m mientras que la distribución de espesores lamelares define en buena medida el comportamiento global de fusión, independientemente del tipo de agregado lamelar formado (esferulita o fibras). Sin embargo, no es posible establecer una correlación entre el tamaño esferulítico con T_m , a pesar de que ambos son influenciados por T_c .

Un fenómeno interesante que hay que considerar es la capacidad del fundido de presentar lo que conoce como memoria cristalina. Si la temperatura o tiempo seleccionados para llevar a cabo el proceso de fusión han sido insuficientes, pueden quedar cierto número de cristales o núcleos residuales que pueden actuar como sitios de crecimiento de cristales frente a un nuevo enfriamiento, fenómeno conocido como efecto autonucleante del polímero. Este efecto es posible eliminarlo con un calentamiento al menos 20-30° C por encima de la Tm durante cierto tiempo (3-5 min).

2.3.6 Modelo estructural de los polímeros CGCT

La Tabla 2 muestra para los diversos tipos de polietilenos sus rangos de densidad y los correspondientes intervalos de cristalinidad y punto de fusión.

Tabla 2. Valores de densidad vs. punto de fusión y cristalinidad en diversos polietilenos

Tipo	Densidad g/cm ³	Temperatura fusión Tm °C	Cristalinidad %
LDPE	0,915-0,930	106-120	40-60
HDPE	0,940-0,965	125-135	65-80
LLDPE	0,910-0,940	120-125	40-60
CGCT	0,860-0,965	40-135	5-80

Nótese que los polímeros CGCT presentan un rango considerable de posibles densidades lo que supone en consecuencia una gama amplia también en lo referente a los tipos de estructuras que pueden

adoptar en estado sólido: desde estructuras altamente cristalinas, agrupadas en lamelas en el caso de homopolímeros hasta morfologías granulares con muy baja cristalinidad.

Como en líneas anteriores se ha comentado, los cambios que se producen son graduales según el contenido en contenido en comonomero. Se sugiere una clasificación en función de la densidad del polímero ilustrada en la Figura 34, [8].

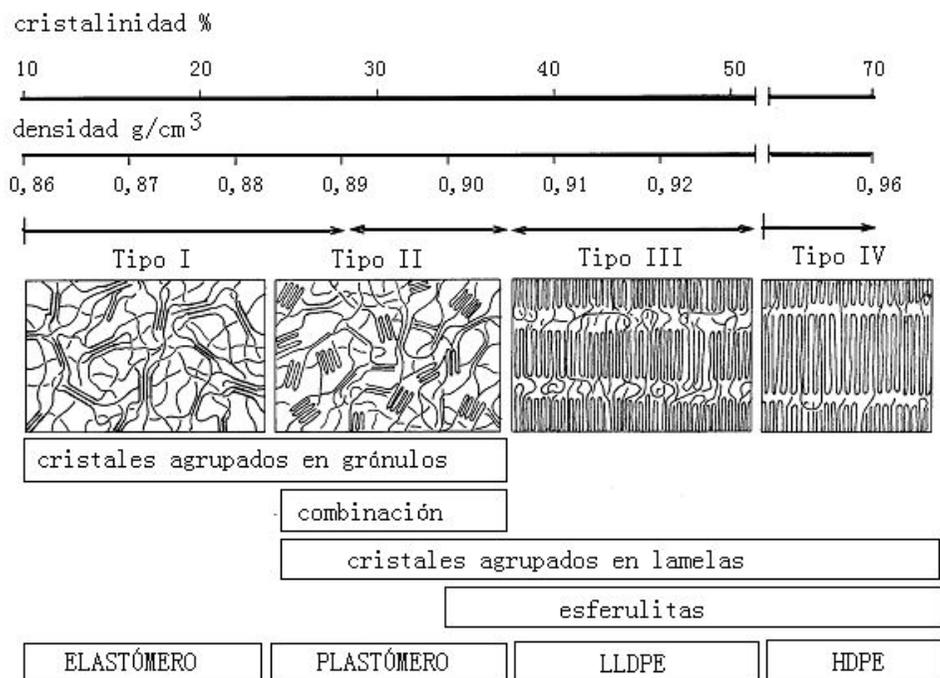


Figura 34. Ilustración esquemática de los cuatro tipos de polímeros CGCT.

El cambio desde los tipos IV a I se caracteriza por un decremento gradual en el grado de cristalinidad, en la bien definida

estructura esferulítica y en un cambio gradual de cristales “lamelares” a cristales “granulares”.

Los polímeros tipo IV ofrecen densidades superiores a $0,93 \text{ g/cm}^3$ exhibiendo morfologías lamelares con esferulitas bien desarrolladas (Figura 35) [11].



Figura 35. Estructura esferulítica bajo luz polarizada.

Ya que estos polímeros no tienen ramificaciones que restrinjan la incorporación de segmentos de cadenas al cristal, el grueso lamelar está fuertemente relacionado con la cinética de cristalización. La aparición inicial de ramificaciones da paso a los polímeros tipo III. Se trata de copolímeros que forman pequeñas esferulitas con lamelas más finas que en el caso de los homopolímeros (Figura 36).

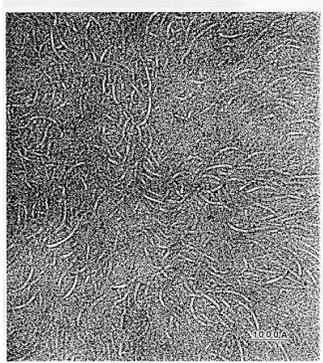


Figura 36. Micrografía de un copolímero tipo CGCT de 0,92 g/cm³.

Aunque las ramificaciones restringen la cristalización hasta cierto punto, las secuencias etilénicas son lo suficientemente largas para cristalizar formando lamelas. La historia térmica del copolímero definirá tanto el grado de ordenación lamelar como el grado de definición que dichas lamelas presenten en su superficie.

La división entre los tipos III y II se da entre densidades de 0,9 a 0,91 g/cm³. El tipo II de copolímeros queda representado por esferulitas poco definidas y desordenadas conteniendo tanto agrupaciones cristalinas granulares como lamelares. Esta variada morfología da lugar a un abanico de productos con un amplio rango de temperaturas de fusión.

Los copolímeros del tipo I (Figura 37) lo conforman los copolímeros con densidades inferiores a 0,89 g/cm³. La estructura es de la clase micela con flecos, justificándose es hecho por el bajo nivel de cristalinidad, bajo punto de fusión, ausencia de esferulitas en los gránulos y ausencia de estructuras lamelares.

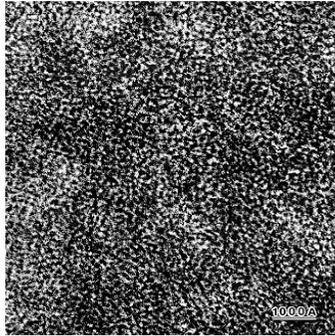


Figura 37. Micrografía de un copolímero tipo CGCT de densidad $0,87 \text{ g/cm}^3$.

A modo de resumen en la Figura 38 se ilustra la variación estructural que sufre la macromolécula del polímero de etileno con forme el contenido en octeno va aumentando, pasando de un elevado número de cristales, bien formados y de gran tamaño plegados en forma lamelar a pequeños y pocos cristales que se agrupan en gránulos tipo micela con flecos.

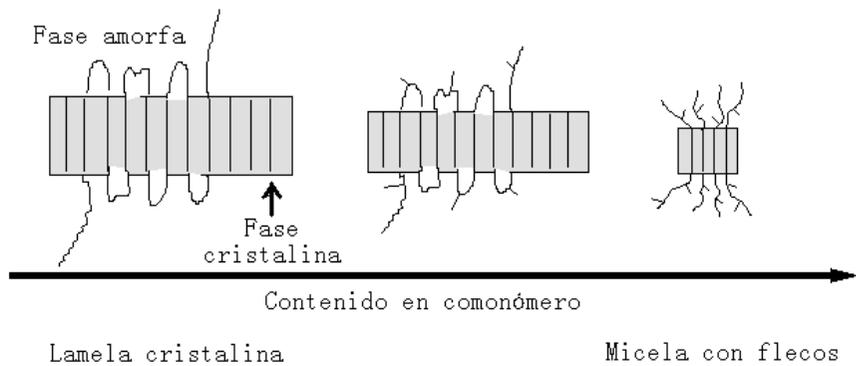


Figura 38. Esquema representativo de la evolución estructural del polietileno al aumentar el contenido en octeno

2.3.7 Efecto de la estructura en la densidad de los polímeros CGCT

Puesto que la densidad es la variable primaria en este caso, se hace necesario examinar la microestructura de la cadena que explique los valores de esta magnitud. La presencia de octeno en el copolímero implica la formación de ramificaciones hexil.

Tal y como se ha comentado anteriormente, ya sea por condicionantes estéricos y/o electrónicos, existe un impedimento para que las ramificaciones formen parte del entramado cristalino, hecho por el cual se espera que el contenido en octeno sea un factor con influencia primaria en la densidad final del polímero, o lo que es lo mismo en su cristalinidad.

La relación entre la densidad y el % en peso de octeno presente en el copolímero para valores similares del índice de fluidez se muestran en la Figura 39 [12]. No obstante cabe decir que la relación anterior puede también verse afectada por las condiciones en las que se da el proceso de copolimerización y por las características de la resina utilizada como materia prima.

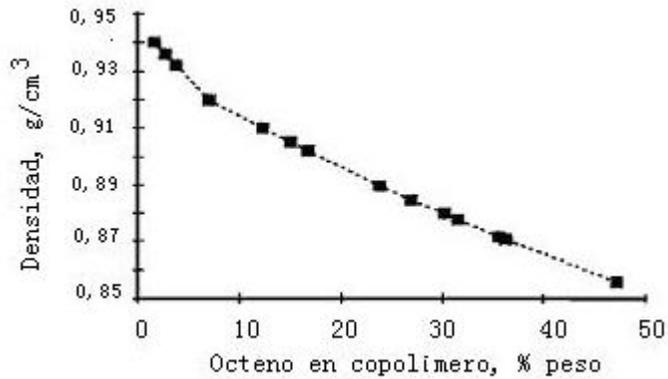


Figura 39. Relación densidad vs. peso en copolímeros CGCT

Nótese, tal y como ilustra la Figura 39, que la naturaleza de la relación densidad-contenido en octeno tiene comportamientos diferentes por encima y por debajo de la densidad de 0,92 g/cm³.

2.3.8 Efecto de la estructura en el punto de fusión de los polímeros CGCT

La Figura 40 ilustra los resultados de los termogramas de fusión de varios polímeros CGCT de etileno con densidades diferentes [8].

Como puede deducirse, al incrementar el contenido en comonómero (bajas densidades) en este caso octeno, la temperatura de fusión no solo se desplaza hacia los valores más bajos sino que el rango de las mismas también se hace más amplio.

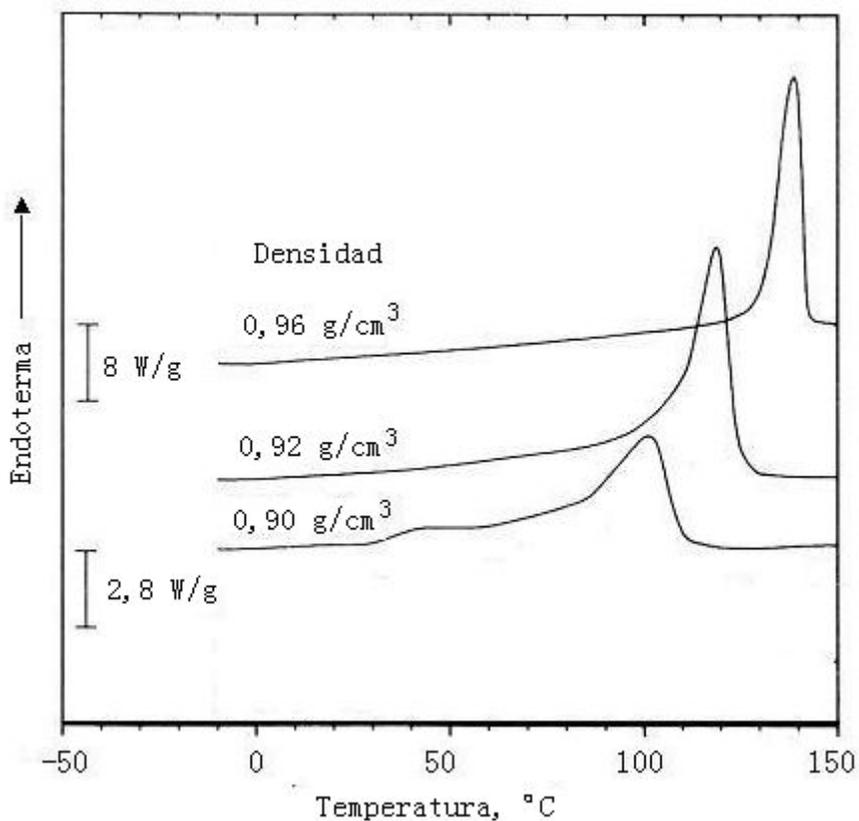


Figura 40. Termogramas DSC en copolímeros CGCT de diferente densidad

Los copolímeros de etileno-octeno de baja densidad, muestran pues un bajo punto de fusión hecho que en determinados casos podría dar lugar a ciertos inconvenientes en cuanto a su procesabilidad [13] [14]. Tal es el caso de los copolímeros constituyentes de los filamentos de EOL hasta el momento de la realización de esta investigación.

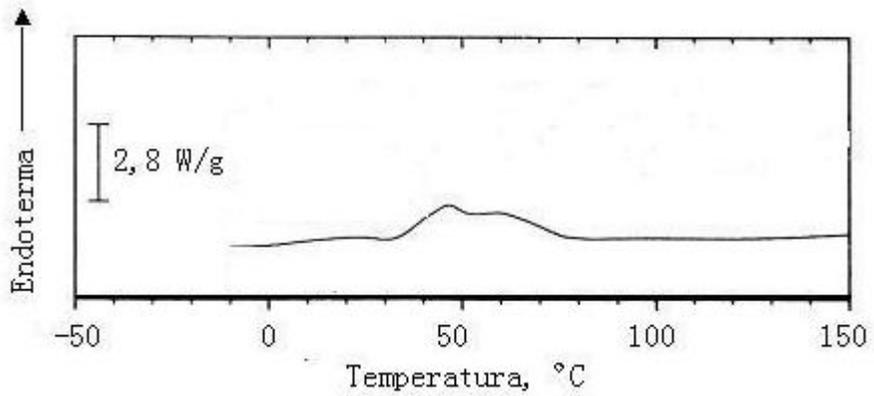


Figura 41. Termograma DSC de un copolímero CGCT de densidad $\approx 0,87 \text{ g/cm}^3$

Tal y como se ilustra en la Figura 41, los resultados del análisis diferencial de barrido (DSC) para un copolímero CGC de etileno-octeno de baja densidad muestran puntos de fusión en el rango entre 40°C y 70°C [15].

A modo de resumen, la Figura 42 ilustra la variación estructural del polietileno CGCT en función de su densidad así como también el valor de su punto de fusión en función de esta también.

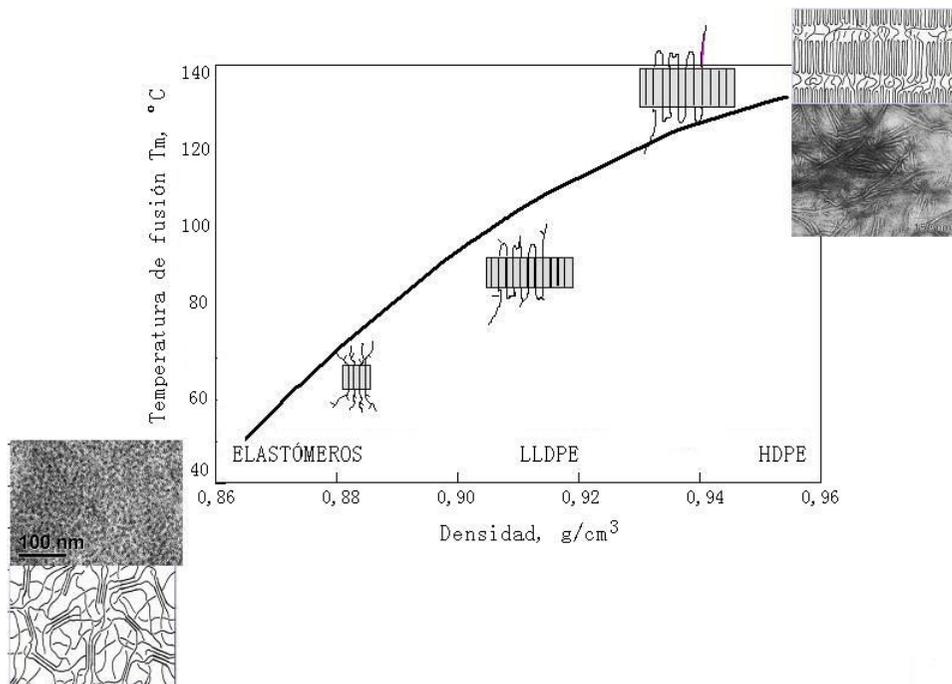


Figura 42. Relación densidad vs. temperatura de fusión en diversos polietilenos CGCT.

2.3.9 Efecto de la estructura en la respuesta mecánica de los polímeros CGCT

Nótese que, idealmente, los materiales elásticos se caracterizan por presentar una combinación de tres propiedades importantes: bajo porcentaje de deformación permanente, niveles de estrés bajos frente a esfuerzos de tensión y valores de fuerza de relajación bajos también. Dicho de otra manera, se requiere que los esfuerzos sean mínimos para alargar el material, que no desaparezcan las tensiones de relajación mientras el esfuerzo sigue actuando y que exista una recuperación total de las dimensiones originales una vez el esfuerzo haya cesado.

Dicho esto, con relación al comportamiento fuerza alargamiento de los polímeros CGCT tal y como ilustra la Figura 43, [8], cuando hay bajo nivel de ramificaciones la deformación que se produce es característica de muchos termoplásticos semicristalinos, con su punto de fluencia localizado además de la zona de estiraje en frío. Todo esto en contraste con los polímeros con un alto nivel de ramificaciones donde el módulo es aproximadamente del orden de dos veces inferior, presentando una deformación uniforme comportamiento mucho mas típico de un elastómero.

Se comprueba también que al disminuir la densidad el punto de fluencia máximo se torna más ancho reflejando así una tendencia reducida a la aparición de estrangulamiento. La densidad en la que aproximadamente el punto de fluencia desaparece se da sobre los $0,91 \text{ g/cm}^3$ (marcaría la transición de estructuras de tipo III a tipo II, ver 2.3.6).

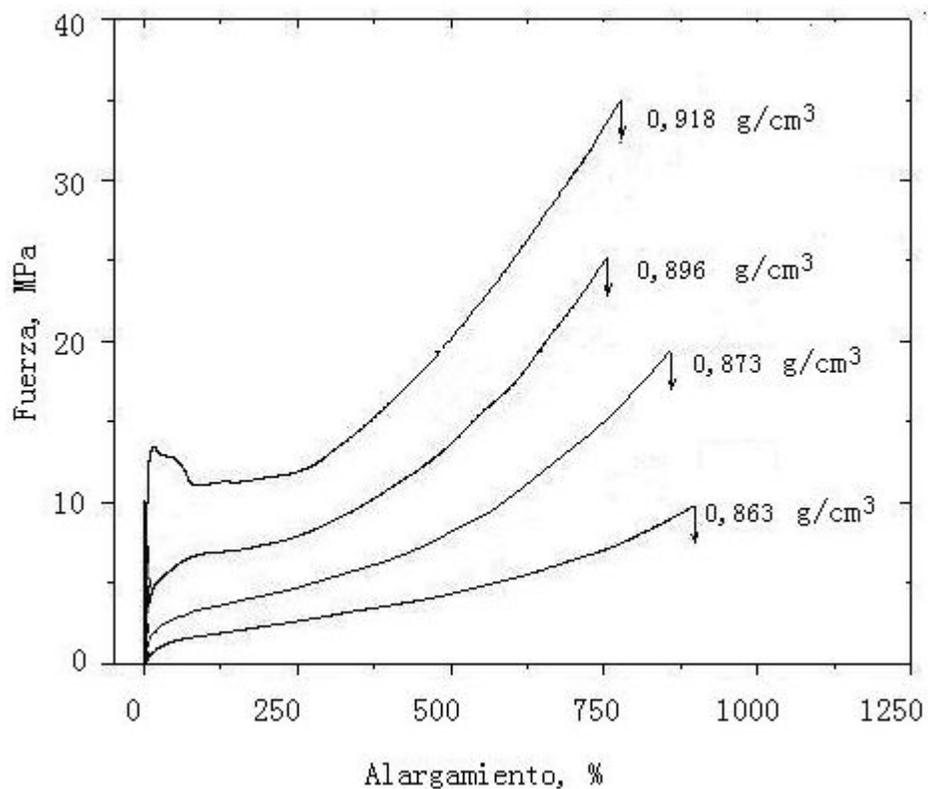


Figura 43. Curvas fuerza-alargamiento para diversos polímeros CGCT

La transición del tipo II al tipo I se da a 0,89 g/cm³, caracterizado este punto por la desaparición de la falta de homogeneidad en el esfuerzo de deformación. El tipo I, densidad $\rho = 0,87 \text{ g/cm}^3$ y cristalinidad del 15%, exhibe las características típicas de un comportamiento elastomérico, incluyendo la deformación uniforme. No hay indicaciones de la presencia de ningún punto de fluencia. El módulo inicial es bajo, incrementándose la pendiente de la curva a mayores esfuerzos aunque nunca alcanzando los valores típicos de los tipos II y III.

La Figura 44 ilustra el comportamiento elástico: recuperación vs. deformación permanente al variar la densidad del polímero [16]. Copolímeros con densidades inferiores a 0,87 g/cm³ muestran recuperaciones superiores al 60% durante el primer ciclo al 300% de alargamiento típicas de un comportamiento elastomérico.

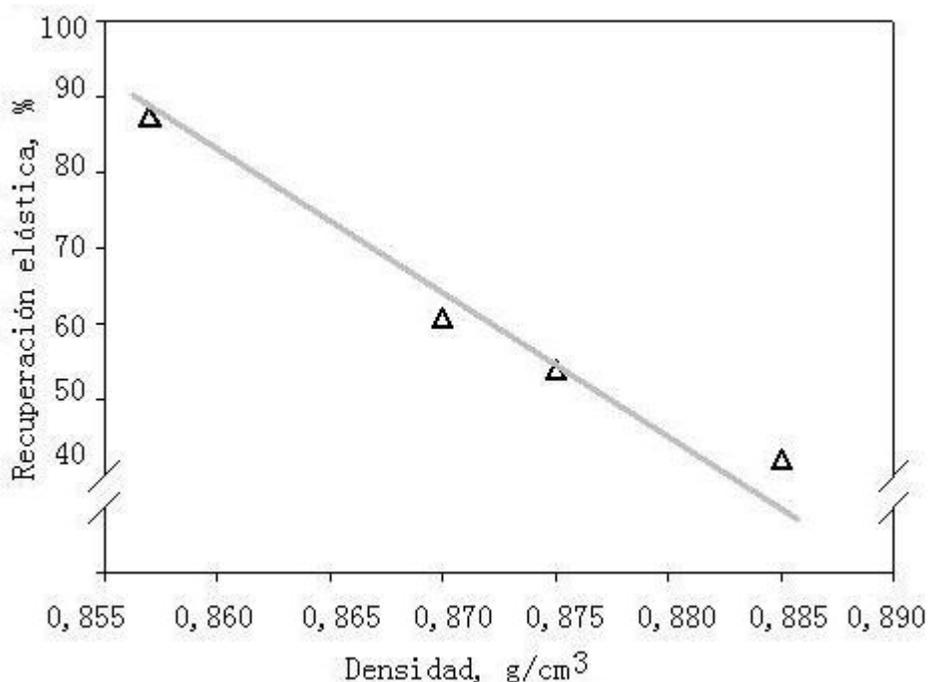


Figura 44. Correlación entre densidad vs. recuperación en varios polímeros CGCT. (1 ciclo, 300% alargamiento)

Se deduce pues que al incrementarse el contenido en comonomero, en este caso octeno, obviamente la densidad decrece debido a la menor cristalinidad presente, hecho que provoca una menor rigidez en la cadena macromolecular, permitiéndose pues elevados valores de alargamiento antes de la ruptura así como buenas recuperaciones. Es decir, altos contenidos en octeno implican un mayor comportamiento elástico. La fase amorfa permite el

alargamiento cuando hay fuerzas que actúan mientras que la fase cristalina, que se opone a este alargamiento, sería la responsable de la vuelta de la cadena macromolecular a sus posiciones iniciales una vez el esfuerzo ha cesado.

2.3.10 Reticulación de los copolímeros CGCT

2.3.10.1 Objeto del proceso de reticulación

El principio físico se basa en la interacción entre radiación y materia. La radiación transfiere energía a las moléculas provocándolas excitación e ionización. Los fragmentos originados, cargados y no cargados, tienden a recombinarse rápidamente bien entre ellos o con otras moléculas formándose enlaces covalentes. Como consecuencia, la estructura molecular del material irradiado es transformada lo que origina nuevas propiedades físicas y químicas del material original.

Tal y como se ha comentado anteriormente en 2.3.8, los copolímeros CGCT de baja densidad presentan puntos de fusión relativamente bajos también. Esta respuesta justificada por la reducida cristalinidad conlleva aparejados una serie de aspectos a mejorar con relación a la procesabilidad de los filamentos elásticos fabricados con estos copolímeros dentro de todo el proceso de manufactura textil, y muy en especial en aquellos tratamientos a elevada temperatura.

Dentro de la gama de tecnologías aplicables con el fin de conseguir el efecto de reticulación, la más ampliamente aplicada para la obtención de filamentos elásticos a partir de copolímeros CGCT de baja densidad es la radiación electrónica de alta energía [17].

En resumen los aspectos que se mejoran son con este proceso son:

- propiedades térmicas: estabilidad dimensional, anteriormente mencionada
- propiedades mecánicas: aumento de la resistencia a la ruptura ante esfuerzos
- propiedades químicas: resistencia a agentes químicos agresivos.

2.3.10.2 Variables del proceso de reticulación

El comportamiento global del material irradiado dependerá de la estructura química del polímero, de la dosis de irradiación y de otros parámetros tales como temperatura y presencia de oxígeno. Para obtener una medida de la respuesta del polímero a la radiación se introduce el coeficiente de radiación “G” el cual se define como el número de moléculas reactivas por 100 eV de energía absorbida. En algunos casos se habla de los valores de G para reticulación, $G(x)$, y para fragmentación, $G(s)$. La tendencia a la reticulación de un polímero se expresa como la relación $G(x)/G(s)$. Véase la Tabla 3 para el caso del polietileno.

Tabla 3. Valores de la tendencia a la reticulación en los polietilenos

Tipo	Crosslinking G(X)	Escisión G(S)	Relación G(S)/G(X)
LDPE	0,8-1,1	0,4-0,5	0,5
HDPE	0,5-1,1	0,4-0,5	0,6

Por otra parte cada polímero tiene un nivel de tolerancia a la dosis de irradiación, Gy, de manera que en algunos casos pueden aparecer algunas alteraciones superados estos límites. La conversión es: 1 Gy = 1 J/kg y 1 Mrad = 10 J/g. La Tabla 4 muestra estos valores en el caso del polietileno.

Tabla 4. Estabilidad y dosis de tolerancia del polietileno ante el reticulado electrónico

Tipo	Estabilidad a la radiación	Dosis, tolerancia Dt (kGy)	Efectos adversos > Dt
Polietileno	0,8 - 1,1	100 - 3000	Decoloración

Otras variables que intervienen son:

-la energía del haz de electrones: se mide en eV (electrón-voltios) e influye en la uniformidad del tratamiento y la profundidad en la penetración de la radiación. Aproximadamente para una densidad unidad, la penetración es de 3,5 mm/MeV.

-potencia del haz de electrones: se mide en kW y de una idea del rendimiento. De manera aproximada la potencia de 1kW da 0,1 MRad a 1kg en 1 segundo.

2.3.10.3 Reacciones durante la irradiación electrónica del polietileno

Tal y como se ha comentado, en el caso de los copolímeros CGCT de etileno-octeno cuya aplicación final es la hilatura para aplicaciones textiles, el procedimiento más empleado es la reticulación o “Crosslinking” vía irradiación electrónica de alta energía, donde las cadenas de polímeros son entrelazadas formando una estructura tridimensional estable a altas temperaturas gracias a los enlaces covalentes.

La Figura 45 ilustra los tipos más importantes de reacciones que tienen lugar durante el bombardeo electrónico de los polímeros CGCT de polietileno. La primera y más importante coincide con el objetivo buscado en la irradiación, i.e., la reticulación de las cadenas macromoleculares a nivel tridimensional.

Las otras dos reacciones son colaterales además de indeseadas pues resultan en la rotura de las cadenas, factor que va en detrimento de las propiedades físicas y en especial las mecánicas del polímero.

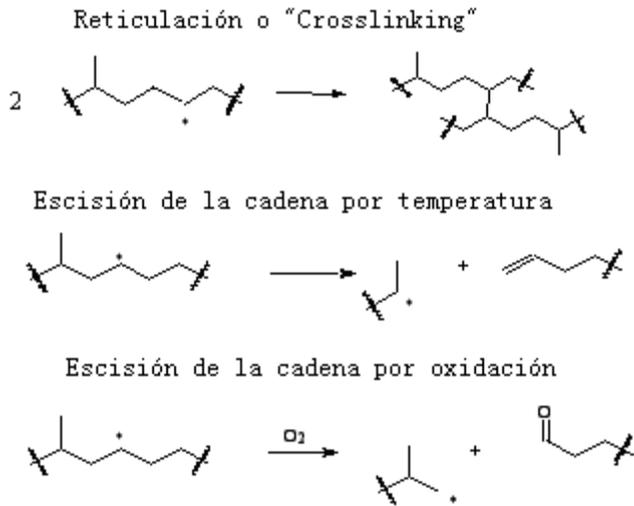


Figura 45. Tipos de reacciones en los polímeros de polietileno durante la irradiación electrónica de alta energía

2.3.10.4 Reticulación de los copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad

De acuerdo con la referencia [17] y para la obtención de copolímeros CGCT de baja densidad cuyo destino final es la fabricación de filamentos elásticos, la irradiación efectiva normalmente se lleva a cabo en dosis de entre 19 MRad y 28 MRad. La irradiación debe llevarse a cabo en ambientes inertes donde la temperatura preferiblemente oscila entre 0°C y 12°C. Son atmósferas adecuadas, el helio, argón, nitrógeno, dióxido de carbono entre otros y también el vacío. La irradiación se efectúa sobre el producto final, en este caso se correspondería con la bobina final de filamento elástico. El reticulado puede ser promovido con catalizadores específicos para reacciones de "crosslinking" tales como bases orgánicas, ácidos carboxílicos y otros compuestos organometálicos.

2.3.11 Aditivos en la fabricación de los copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad

Las referencias [17], [18], [19] y [20] especifican los aditivos típicos utilizados en la obtención de copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad cuyo destino final es la fabricación de filamentos elásticos.

Como antioxidantes se emplean ampliamente el Irgafox 168, Irganox 1010, Irganox 3790 y Chimassorb 944 producidos por Ciba Geigy Corp., con el fin de proteger el polímero de la degradación durante las operaciones de hilatura y en especial para inhibir la formación de geles durante la operación de “Crosslinking”. También los antioxidantes ejercen un papel importante a la hora de conferir estabilidad térmica frente a lavados, secados y planchados en el producto final. También se persigue el poder tener una buena estabilidad durante el almacenamiento con el fin de evitar degradaciones por la luz UV así como cambios de tonalidad en este caso hacia el rosa.

Otros aditivos añadidos durante el proceso tales como estearato cálcico, agua, fluorpolímeros etc., tienen como propósito la desactivación del catalizador residual o también la de mejorar su procesabilidad. Tinuvin 770 de Ciba Geigy puede ser utilizado como estabilizador frente a la luz.

El polímero puede contener o no agentes opacitantes. Si los hay, el contenido de los mismos no debe exceder aquella cantidad que vaya en detrimento de la resistencia térmica o elasticidad a elevadas temperaturas. Normalmente su contenido oscila entre 0,01% y 80% en peso con relación al peso total del polímero poliolefínico. Como agentes opacitantes se emplea el caolín, hidróxido de magnesio, óxido de zinc y carbonato cálcico.

2.3.12 Tipos de uniones y enlaces en los copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad.

El número de total de uniones y enlaces que pueden encontrarse a nivel estructural en la cadena macromolecular en un copolímero CGCT de baja densidad al final de todo su procesado son la suma de la contribución de tres tipos fundamentalmente (Figura 46):

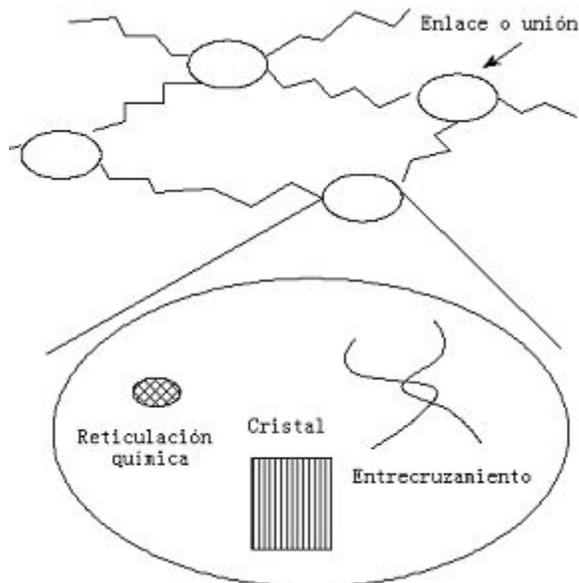


Figura 46. Esquema de los distintos tipos de uniones en los copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad

-Cristales: como se ha mencionado anteriormente se trataría de la ordenación de las zonas exentas de ramificaciones hexil formando agrupaciones tipo micela con flecos. En este caso la presencia de cristales es baja en número y también el tamaño de los cristales es pequeño. Este tipo de agrupaciones ejerce una influencia importante en el punto de fusión del polímero y en su densidad final.

-Entrecruzamientos: se trata de enredamientos físicos de las porciones amorfas que al ser excluidas del cristal, poseen cierta movilidad hecho que permite sus desplazamientos en el momento de su formación y por lo tanto cierta posibilidad de enmarañamiento. Este tipo de enlaces ejerce su influencia en el peso molecular final del polímero.

-Reticulaciones o “crosslinks”: también comentado anteriormente, se trata de enlaces covalentes formados entre las cadenas macromoleculares como resultado de la operación irradiación electrónica. Este tipo de enlaces ejerce su influencia en el peso molecular final del polímero.

2.3.13 Efecto de los tipos de enlaces en las propiedades físicas del polímero

2.3.13.1 Efecto en las propiedades mecánicas

Con relación a las propiedades mecánicas, como se comentó en apartados anteriores, los filamentos obtenidos a partir de copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad poseen un carácter elástico conferido por su baja densidad puesto que al ser sometidos a un esfuerzo se produce un alargamiento facilitado por la movilidad de la fase amorfa. Cesado el esfuerzo, la fase cristalina sería la responsable la recuperación de las posiciones iniciales debido a la oposición que ejercen estas zonas ordenadas a su deformabilidad.

Sea la Figura 47 la curva fuerza-alargamiento típica de un filamento de este tipo. Las uniones y enlaces en la cadena macromolecular ejercerán su influencia en zonas específicas de la curva tal y como se ilustra en la misma figura.

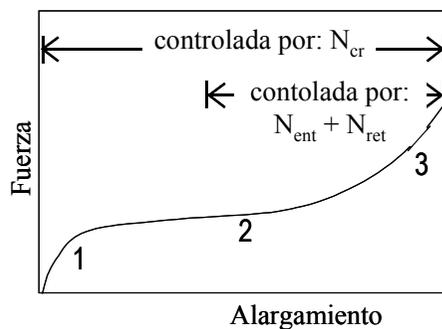


Figura 47. Curva fuerza-alargamiento típica y acción de los enlaces en un copolímero CGCT de baja densidad

Como se muestra en la Figura 47, la cristalinidad despliega un papel importante en toda la región (Ncr). Es decir una vez sometido el filamento a un esfuerzo, los cristales continuamente ejercen oposición al desplazamiento de sus posiciones de equilibrio. Es por este motivo que son los responsables de la fuerza de retracción tal y como se ha expuesto anteriormente.

Si el esfuerzo exterior aumenta con el fin de alcanzar mayores valores de alargamiento (zonas 2 y 3 de la Figura 47), entran a formar parte ahora los enlaces tipo "crosslink" (Nret) y los entrecruzamientos (Nent) quienes también se oponen a la deformación provocada por dicho esfuerzo. En el caso de los enmarañamientos, cuanto mayor sea la fuerza aplicada mayor será la dureza de las cadenas provocada por éstos.

2.3.13.2 Efecto en las propiedades térmicas

Con relación a las propiedades térmicas, tal y como los resultados analíticos demuestran (ver 2.3.8), los cristales micelares alcanzan su punto de fusión entre los 50°C y 70°C. Es por este motivo que la operación de reticulación se hace necesaria, en caso contrario el material fluiría y no sería pues procesable. No obstante los cristales vuelven a formarse una vez la temperatura está por debajo de los 50°C. Es evidente que no se trata de los mismos cristales anteriores, ni en tamaño, ni en número ni en cuanto a su localización en relación con su posición original.

No hay que olvidar que estos inicialmente se formaron durante el enfriamiento en el proceso de hilatura mientras las cadenas macromoleculares estaban siendo sometidas a una orientación debido al estirado. Es decir, las condiciones ahora son totalmente diferentes por lo que cabe esperar una respuesta mecánica del material también diferente, en este caso una disminución del poder elástico, tanto en su capacidad de alargamiento como de recuperación.

La Figura 48 muestra el comportamiento fuerza alargamiento a diversas temperaturas para un copolímero CGCT de etileno-octeno de densidad $0,873 \text{ g/cm}^3$. Su contenido en comonomero es del 12,3% y su cristalinidad del 12% (DSC). [21].

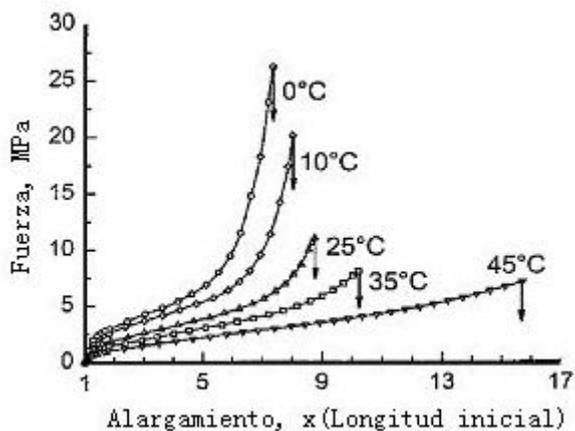


Figura 48. Curva fuerza-alargamiento en copolímeros CGCT de e-o de baja densidad a diferentes temperaturas

Por este motivo como se ha comentado en la hipótesis, se hace necesario encontrar un copolímero elástico cuyos cristales fundan a temperaturas más elevadas. En caso contrario cuando un tejido

que contenga estos filamentos para ser dotado de elasticidad sea sometido a temperaturas altas, por ejemplo durante el lavado, tintura, termofijado etc., los cristales fundirán, se perderá el poder de retracción, volverán a formarse dichos cristales durante el enfriamiento del textil recuperando parte de dicho poder retractor que inicialmente tenía. Pero como se ha dicho, dicha fuerza retractoriva no es ni mucho menos la inicial tal y como muestra la Figura 49 y la Figura 50, hecho que va en detrimento muy en especial en aplicaciones con tejidos pesados o muy ligados donde se requieren valores altos de recuperación elástica, caso típico de los textiles para prendas de uso profesional [22].

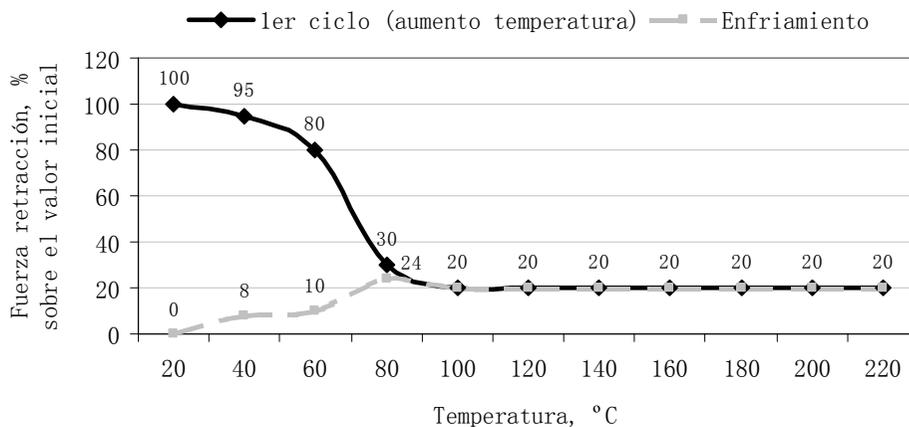


Figura 49. Pérdida del poder de retracción de los filamentos de elastolefina bajo temperatura

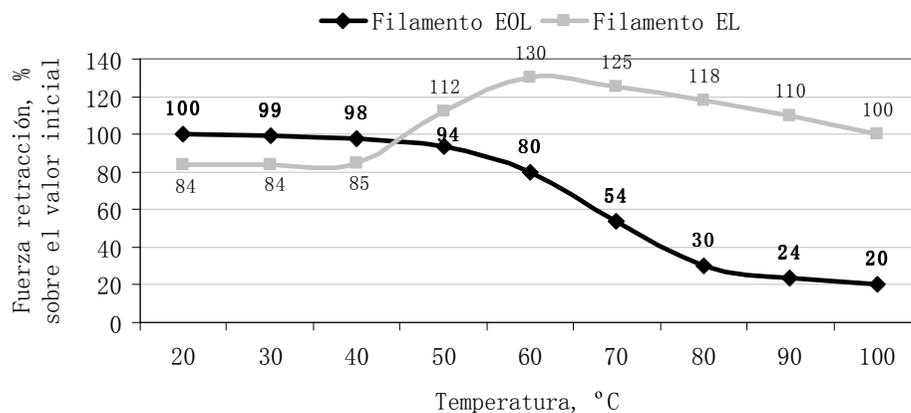


Figura 50. Disminución del poder de retracción de elastolefinas y elastanos bajo temperatura

La Figura 51 ilustra el comportamiento de los filamentos elaborados con copolímeros CGCT de etileno-octeno de baja densidad al ser sometidos a un ensayo DMTA (Análisis Termo-Mecánico-Dinámico) [23]. Este tipo de análisis refleja el grado de sensibilidad de las respuestas mecánicas de la materia a ensayar en función de la temperatura.

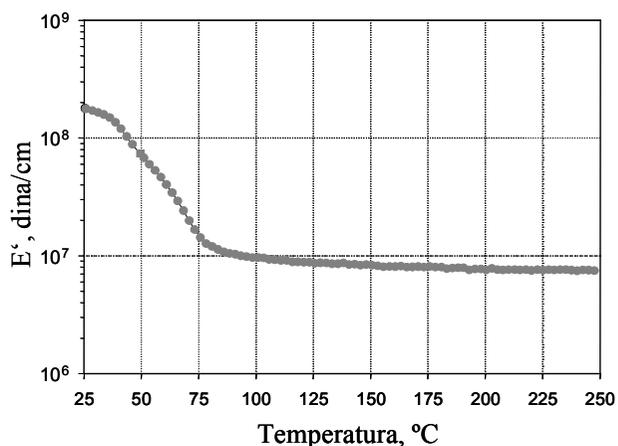


Figura 51. DMTA correspondiente a filamentos de elastolefina

Se observa una caída inicial del módulo a baja temperatura como indicativo de la fusión de los cristales micelares. La presencia de las reticulaciones hace que la fibra retenga su integridad mecánica incluso después de la fusión cristalina completa aproximadamente sobre los 75°C. En ausencia de los “crosslinks”, el módulo habría continuado cayendo hasta el punto de desintegración del filamento a causa de la consistencia típica del fundido. Las reticulaciones inmovilizan el fundido y previenen que éste fluya impartiendo de esta manera la deseada integridad del filamento a temperaturas superiores a la de fusión.

2.3.14 Producción de los filamentos de elastolefina

Se trata de un proceso de hilatura por fusión convencional seguido de un tratamiento de la materia por bombardeo electrónico para la reticulación o “croslinkado” de esta. La Figura 52 ilustra el flujo de material. Éste es introducido inicialmente en forma de grana por la parte superior de la torre de hilatura. Se procede al fundido de los chips mediante un incremento de temperatura de manera que se hace más fácil su procesabilidad, en este caso el bombeo y extrusión a través de los orificios de hilatura.

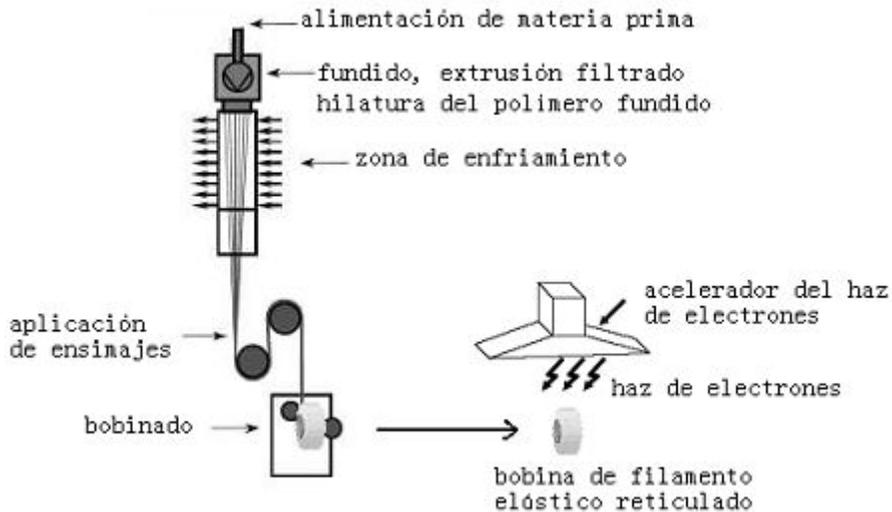


Figura 52. Diagrama de flujo de la producción de filamentos de EOL

Durante todo el proceso y por diferencia de velocidades entre los rodillos de avance y bobinado se va produciendo el estiraje de los filamentos hasta llegar al valor final. Cada filamento es bobinado individualmente en un carrete o “*spool*” de pequeñas dimensiones, aproximadamente entre 300 y 450 gramos de materia por bobina.

2.3.15 Empresas productoras

Actualmente hay una única empresa productora de filamentos de EOL y que tiene protegida bajo patente el know-how relativo a la manufactura del mismo. Se trata de The Dow Chemical Company quien bajo su negocio Dow Fibers Solutions fabrica y comercializa los filamentos de elastolefina. La única planta de producción a nivel mundial se halla localizada en el Polígono Petroquímico de Tarragona. Parte de las instalaciones y personal dedicadas a la

investigación y desarrollo de este producto también se encuentran ubicados en Tarragona mientras que el resto de personal y equipos desarrollan su labor en los cuarteles generales de la compañía localizados en Houston, Texas, Estados Unidos.

2.3.16 Principales propiedades de las fibras de elastolefina

La Tabla 5 muestra algunas de las propiedades de un filamento de EOL de 140 deniers. Es evidente que cada título en particular ofrecerá propiedades diferentes.

Tabla 5. Principales propiedades de un filamento de EOL de 140 deniers

Magnitud	Método de análisis	Valor	Unidad
Densidad lineal (denier)	ASTM D 1577	140	g/9000m
Uniformidad denier (%CV)	ASTM D 1577	1	%
Fuerza de rotura	Método Dow	150	gf
Fuerza al 400% de alargamiento	Método Dow	40	gf
Alargamiento a la rotura	Método Dow	525	%
Contenido en ensimaje	Método Dow	1	%
Color / Brillo		translúcido	
Peso		400	g

2.3.17 Comportamiento diferencial: filamentos EOL y filamentos EL

Fundamentalmente se mencionaran en este apartado las diferencias relativas al comportamiento mecánico elástico y a la respuesta de ambos filamentos frente a la temperatura.

2.3.17.1 Propiedades elásticas

La Figura 53 ilustra el comportamiento de dos filamentos de 40d, elastolefina (continua) vs. Elastano (discontinua), cuando son sometidos a esfuerzos de tracción paralelos al eje longitudinal de los mismos [23]. Puede comprobarse que el filamento de elastano responde a esfuerzos más elevados que el de elastolefina para un mismo nivel de alargamiento. Este punto es muy importante en lo relativo a la consecución de los objetivos de la investigación pues parte de la hipótesis está relacionada con las propiedades de confort sensoriales que se supone inicialmente como punto de partida que son mejores en aquellas prendas con contenido en filamentos de EOL.

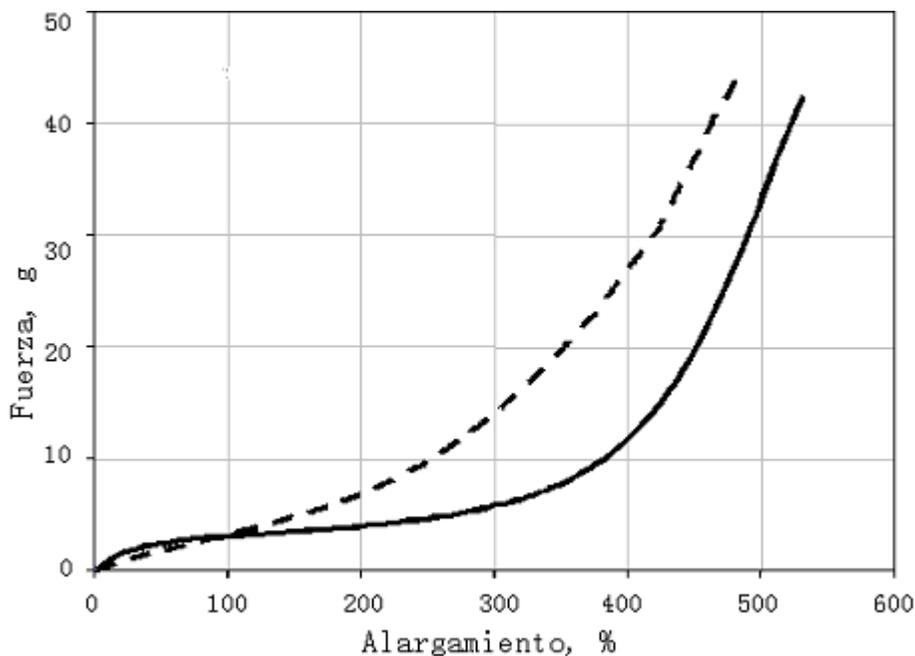


Figura 53. Curva fuerza-alargamiento para filamentos 40d de elastano (discontinua) y elastolefina (continua)

Puede en este momento suponerse de acuerdo con la información reflejada por la Figura 53 que la percepción del usuario de una prenda elástica, en términos de sensación de presión sobre la piel, una vez realizado un esfuerzo, (e.g. al sentarse, en las rodillas el tejido se alarga un 20%), será menor en aquellos textiles con contenido en elastolefina debido la menor fuerza requerida para alcanzar el alargamiento del tejido en comparación con los tejidos con composición de elastano.

2.3.17.2 Propiedades térmicas

Se hace importante mencionar en este punto que los filamentos de elastolefina no son termofijables. Es decir, no es posible fijar térmicamente la cadena macromolecular con el fin de alcanzar la estabilidad dimensional tal y como típicamente ocurre con otras fibras químicas como el poliéster y también en el caso de los elastanos.

La Figura 54 y la Figura 55 ilustran los resultados analíticos después de someter a filamentos de elastano y elastolefina (diez cm.), a un estiraje 2x para posteriormente ser termofijados a varias temperaturas [20].

Los resultados referenciados con (r) reflejan la longitud de la muestra después de este proceso y después de ser liberadas del esfuerzo de tracción. Con la notación (e), se muestra la longitud de los filamentos después de un proceso de relajación al ser sumergidos en un baño de agua caliente.

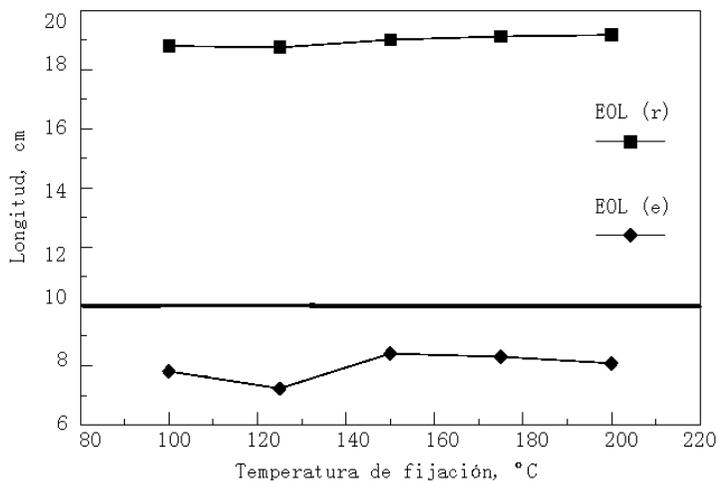


Figura 54. Termofijado de los filamentos de elastolefina a diversas temperaturas

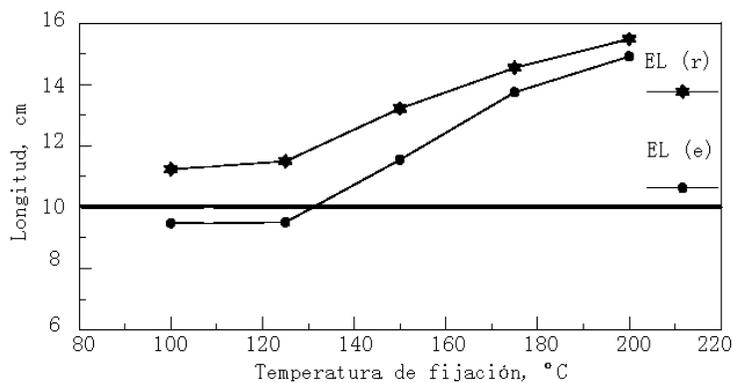


Figura 55. Termofijado de los filamentos de elastano a varias temperaturas

De las figuras se deduce que los filamentos de elastolefina no pueden ser termofijados. Al aumentar la temperatura los cristales micelares funden pero al enfriarse vuelven a formarse y así sucesivamente sea cual sea la temperatura del tratamiento.

No ocurre así con los filamentos de elastano. Éstos sí que son susceptibles de ser termofijados, y además de manera más

eficiente cuanto mayor es la temperatura. Nótese en este caso que lo deseable es alcanzar elevadas temperaturas con el fin de alcanzar el mayor grado de fijación térmica posible (sobre los 190°C), en caso contrario cualquier variación indeseable que pueda sufrir el tejido durante su procesado bajo temperatura y tensión conllevara cambios dimensionales y por lo tanto a defectos de calidad muy apreciables.

En este punto radica parte de la hipótesis a validar. Puesto que los filamentos de elastolefina no pueden ser termofijados, es de esperar que una vez que el tejido sea relajado en las primeras etapas de pre-tratamiento, éste no sufrirá cambios dimensionales inoportunos debido a variaciones bajo procesos donde la temperatura esté implicada, e.g. termofijación (si hay otras fibras químicas), tintura, secado etc. La Figura 56 ilustra los resultados analíticos después de someter a los mismos filamentos a un ensayo DTMA [23].

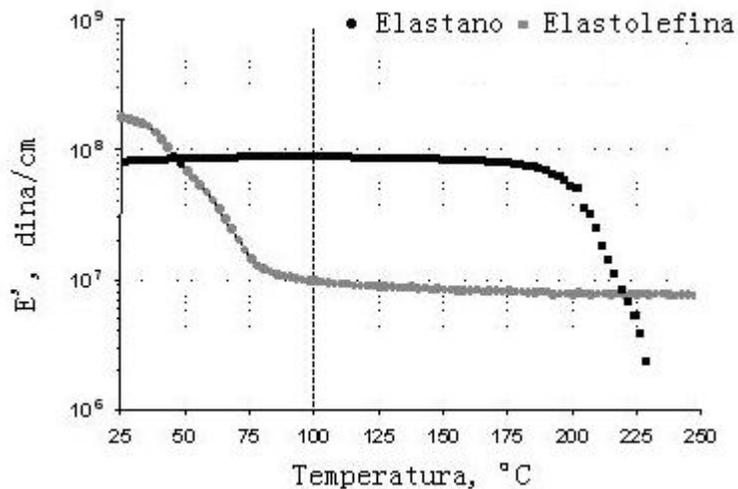


Figura 56. DTMA en filamentos de elastolefina y elastano

El análisis termogravimétrico para los filamentos de elastolefina, como se ha comentado (2.3.13.2), refleja una caída inicial del módulo a baja temperatura (aproximadamente a los 75°C), como indicativo de la fusión de los cristales micelares. En el caso de los filamentos de elastano el comportamiento es diferente. El módulo permanece relativamente estable hasta los 175°C, hecho que indica que no ha habido una reorganización estructural significativa hasta alcanzar dicha temperatura. Superados los 175°C el módulo decae rápidamente como indica la pendiente, de manera que es esperable que el filamento pierda también su integridad mecánica rápidamente. El análisis termogravimétrico o TGA, mide la variación en peso que sufre la muestra al incrementarse la temperatura a la que se somete. Las pérdidas en peso pueden deberse a evaporaciones, oxidaciones y descomposiciones de la materia. Los elastanos a partir de 150°C aproximadamente empiezan a degradarse mientras que los filamentos de elastolefina permanecen inalterables hasta temperaturas cercanas a los 220°C (Figura 57).

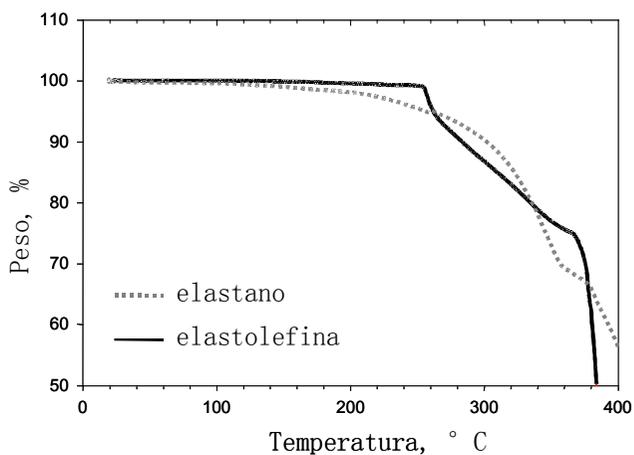


Figura 57. TGA de varios filamentos de elastolefina y elastano

Los resultados del DTMA y del TGA tienen importantes implicaciones. Por un lado muestran que los filamentos de elastolefina aun cuando sufran la fusión de los cristales sobre los 75°C, la integridad de los mismos se ve inalterada hasta aproximadamente los 220°C justificado por la reticulación en la macromolécula tal y como se explicó anteriormente. Por otro lado los resultados también muestran que a partir de los 150°C los elastanos empiezan a sufrir cambios estructurales y en especial pérdidas a nivel de integridad mecánica a partir de los 175°C.

Si como se ha explicado en este mismo apartado se hace necesario en el caso de los elastanos llegar hasta el máximo punto de termofijación posible (aprox. 190°C) con el fin de evitar defectos de calidad, se llega pues un conflicto puesto que la integridad del elastano se verá seriamente comprometida. El problema se hace todavía mas acusado cuando por motivos de costes las empresas acabadoras aceleran procesos como el de termofijación, lo cual supone incrementar más la temperatura con el fin de que las fibras o filamentos químicos acompañantes, como muy comúnmente pueda ser el poliéster, queden los más termofijados posible.

La Figura 58 muestra dos fotografías tomadas bajo microscopio óptico de dos filamentos, uno de elastolefina y el otro de elastano [22]. Ambos fueron sometidos simultáneamente a la acción del calor durante 3 minutos y a una temperatura de 220°C. Al cabo de este tiempo el filamento de elastano resultó completamente desintegrado como se aprecia en la fotografía de la derecha

mientras que el de elastolefina todavía conservaba su integridad. (A la izquierda ambos filamentos antes del tratamiento).

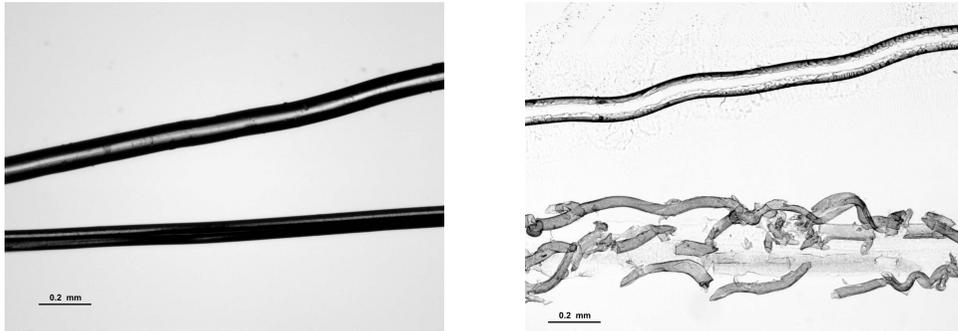


Figura 58. Fotografías de filamentos de elastolefina y elastano sometidos a temperatura

2.3.17.3 *Modelo del comportamiento durante el proceso textil*

La Figura 59 ilustra de manera esquemática la evolución en la morfología de los polímeros de elastolefina (derecha) y elastano (izquierda) antes y después de superar las temperaturas críticas específicas para cada material.

Los bloques cristalinos típicos en la morfología del elastano permanecen invariables siempre que las temperaturas no superen el intervalo de temperaturas de 150°C a 170°C. Como se ha comentado en 2.3.17.2, a partir de 150°C ya empiezan a producirse descomposiciones en la macromolécula de poliuretano y sobre los 170°C las propiedades mecánicas comienzan a modificarse de manera importante hasta llegar al punto en el que el material pasa a fluir debido a la falta de cohesión molecular.

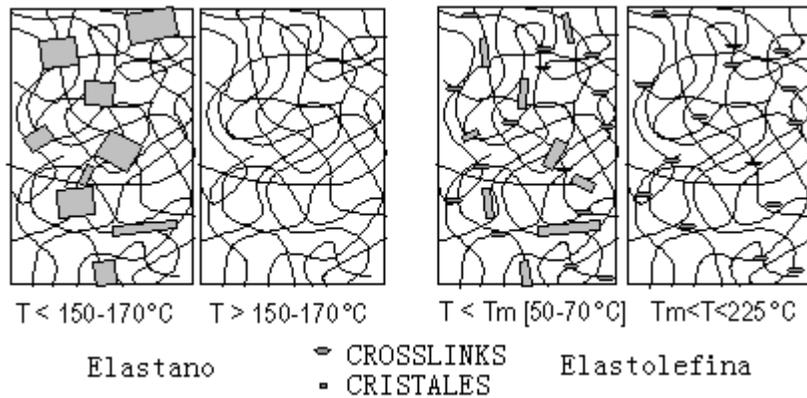


Figura 59. Modelos cristalinos de la microestructura de las elastolefinas y elastanos bajo temperatura

En el caso de las elastolefinas, a temperaturas inferiores a los 50°C coexisten los cristales micelares y las reticulaciones o “crosslinks” que ofrecen cohesión mecánica a la estructura. Superados los 50°C los cristales funden y cerca de los 70°C prácticamente todos han desaparecido. Superada esta temperatura y hasta los 225°C únicamente están presente los “crosslinks” responsable de mantener la respuesta mecánica invariable. Como se ha comentado anteriormente, si se produjese un enfriamiento, los cristales micelares volverían a formarse aunque con diferencias con respecto a las características iniciales en la materia original.

La hipótesis queda pues lista para ser probada en los términos de la durabilidad o supervivencia de los filamentos de elastolefina una vez forman parte de tejidos para indumentaria profesional, donde llegan a alcanzarse temperaturas de hasta 216°C en algunos procesos como el de tintura termosol. En otros casos los procesos repetidos de lavado y secado bajo condiciones extremas tanto en

cuanto a temperatura como en relación con los agentes químicos utilizados supondrán también factores críticos de valoración de la durabilidad.

2.4 Estado del arte en la producción de tejidos para uso profesional

2.4.1 Clasificación de las prendas destinadas a uso profesional

Según la literatura relacionada con las prendas de uso profesional, son varias y distintas las clasificaciones en las que el mercado podría quedar dividido. La clasificación más ampliamente aceptada y especialmente soportada por el mismo mercado, se entiende proveedores de tejido y manufactureros de prendas, supone dividido todo este grupo de materiales según la aplicación específica a la que está destinada la prenda [24]. Así pues la clasificación queda como sigue:

A - Ropa profesional de uso general

A1 - Clase azul

Mayoritariamente este grupo está constituido por prendas destinadas a operarios de la industria pesada y manufacturera así como para personal técnico con profesiones liberales.

Prendas típicas de este grupo son los monos, petos y uniformes. (Figura 60).



Figura 60. Prendas de uso profesional de clase azul

A2 - Clase blanca

Este segmento engloba a todas aquellas prendas dirigidas a empleados de centros hospitalarios y en general de las profesiones relacionadas con la salud y la industria alimentaria.

Ejemplos típicos de este grupo son las batas y casacas médicas y los uniformes blancos de los chefs. (Figura 61).



Figura 61. Prendas de uso profesional de clase blanca

B - Ropa profesional de uso corporativo

B1 - “Career wear”

El termino anglosajón referido arriba engloba a aquellas prendas utilizadas por personal de oficinas y todas aquellas profesiones donde existe relación con clientes.

Suelen encontrarse en este grupo por ejemplo los trajes, pantalón-americana o falda-americana de empleados de la banca, azafatas. Se incluyen también las camisas y blusas. (Figura 62).



Figura 62. Prendas de uso profesional "*career wear*"

B2 - "Casual wear"

Este grupo de prendas es compartido por los empleados del grupo anterior aunque el cariz que toma el diseño es más "de calle".

Ejemplos incluidos en esta área son los pantalones tipo "Chino" o "*Dockers*" y los polos utilizados por profesionales del turismo y logística. (Figura 63).



Figura 63. Prendas de uso profesional "casual wear"

C - Prendas de protección personal

Se incluyen en este grupo de prendas todas aquellas con funcionalidades específicas relativas a la seguridad de los operarios que las visten y que previamente a su comercialización deben ser certificadas por organismos independientes pues están sujetas a estrictas normativas en lo que se refiere a sus prestaciones.

Citar como ejemplos, las prendas resistentes al fuego para bomberos y los monos utilizados por el personal médico en las salas de operaciones. (Figura 64).



Figura 64. Prendas de uso profesional de protección personal

2.4.2 Análisis del mercado europeo de las prendas de uso profesional

Los datos que se mostrarán en este punto están basados en los informes de mercado más recientes publicados por Frost&Sullivan y Just Style para el mercado europeo [24][25].

Como resumen puede decirse que las características principales de este mercado en el momento actual son:

- Se trata de un mercado maduro con más de cincuenta millones de usuarios
- Su crecimiento es firme y constante de alrededor del 2% anual (2,2% después del 2008)

- La previsión en cuanto a la tasa media de crecimiento en el periodo entre el 2005 y el 2012 es del 2,9%. Figura 65.
- Los ingresos en el año 2008 alcanzados fueron de 1444 millones de €
- Se prevé una competencia feroz a partir de este momento
- Las empresas más importantes se prevé que crezcan a un ritmo mayor de lo que lo hará el mercado
- Se prevé una demanda de prendas de uso profesional con mayor aportación de diseño y valor añadido
- Gran predominancia de productos de gama muy baja o muy alta y poca generación de negocio en los productos intermedios

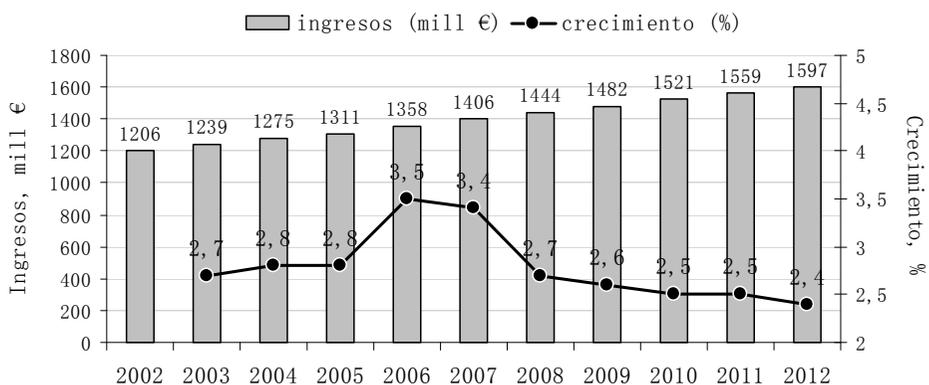


Figura 65. Previsión de ingresos del mercado europeo de prendas de uso profesional 2002-2012

Debido a las implicaciones que pudiera haber en la presente investigación cabe destacar de entre todos los puntos anteriores el relacionado con la demanda de prendas con mayor diseño y valor

añadido. Tal y como reporta Frost&Sullivan [24] una gran cantidad de los usuarios de ropa de trabajo está dispuesto a desembolsar una cantidad de dinero adicional por artículos que de alguna manera les “ayuden” en el desarrollo de sus tareas cotidianas en el trabajo. Algunos ejemplos de ese tipo de “ayuda” que se mencionan en el informe son: tejidos absorbentes de la humedad, antimicrobianos, lavables en condiciones agresivas y confortables desde un punto de vista sensorial.

No obstante existe todavía una reticencia por parte del consumidor a la hora de realizar el desembolso extra puesto que en muchos casos las “promesas” ofertadas por los fabricantes han sido de corta duración y en algunas ocasiones nulas. Las prendas de uso profesional tradicionales que se han venido manufacturando hasta el momento se caracterizan por unas líneas de diseño rígidas y muy limitadas. Desde hace unos pocos años ha habido una tendencia de crecimiento al alza en las prendas de uso profesional con elevado componente en moda motivado por el hecho de que los usuarios ya empiezan a no aceptar prendas pasadas de moda o poco favorecedoras.

Es una verdad ampliamente reconocida que la demanda de prendas profesionales tradicionales esta decayendo. Los consumidores desean tener una buena apariencia aun vistiendo sus uniformes de trabajo y en muchos casos si no es así no los van a adquirir tal como reporta el informe de Frost&Sullivan: *“...El mono tradicional azul está perdiendo terreno rápidamente a favor de combinaciones pantalón-cazadora con mucho más estilo, más y mejores colores y con menos apariencia tipo empleado. Los*

operarios desean poder salir fuera del centro de trabajo a la hora de la comida vistiendo su uniforme de trabajo sin tener que sentir cierta vergüenza por desentonar con el resto de personas...El mono de trabajo tiene una apariencia pasada de moda que además conlleva consigo una serie de connotaciones sociales, tales como operarios poco capacitados y con salarios bajos. Todo esto evidentemente va en total desacuerdo con los trabajadores y trabajadoras de hoy en día..”

Este punto es de vital importancia puesto que si la supervivencia en este mercado tan feroz desde un punto de vista competitivo redirige los productos hace mayores y mejores funcionalidades y diseño, y en especial hacia un confort real y perceptible por el usuario, es asumible el afirmar que puede existir un mercado real para el terreno de prendas de uso profesional elásticas. Este aspecto justifica pues las investigaciones del presente trabajo en la medida en que resultados positivos ayudarían a la reactivación del consumo de este tipo de productos al ofrecer nuevas posibilidades a los productores y mayor satisfacción de la demanda existente y que se prevé.

2.4.3 Tendencias por tipo de producto

Según Frost&Sullivan [24] y tal y como se refleja en la Figura 66, en el 2005 las prendas de uso profesional de tipo general abarcaban cerca del 53% del total de ventas y el 51% de los ingresos totales. La previsión para el 2012 y para el mismo tipo

de productos supone un ligero descenso de manera que generarían el 47,5% de las ventas y el 45% de los ingresos totales.

En el caso de las prendas de uso corporativo, y también en el 2005, las ventas eran del 40,9% y los ingresos el 41,1% del total. Las previsiones para el 2012 son más favorables de manera que las ventas ascenderían hasta un total del 46.9% del total y los ingresos al 47,6%.

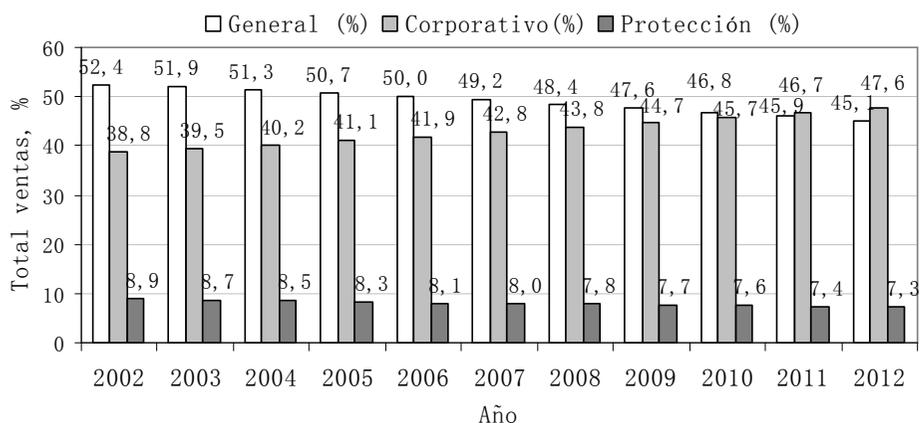


Figura 66. Porcentaje de ingresos por ventas en Europa por tipo de producto

Dentro del tipo general, la cuota de mercado entre las clases azul y blanca queda distribuida tal como indica la Figura 67 para los años 2005 (real) y 2012 (previsión).

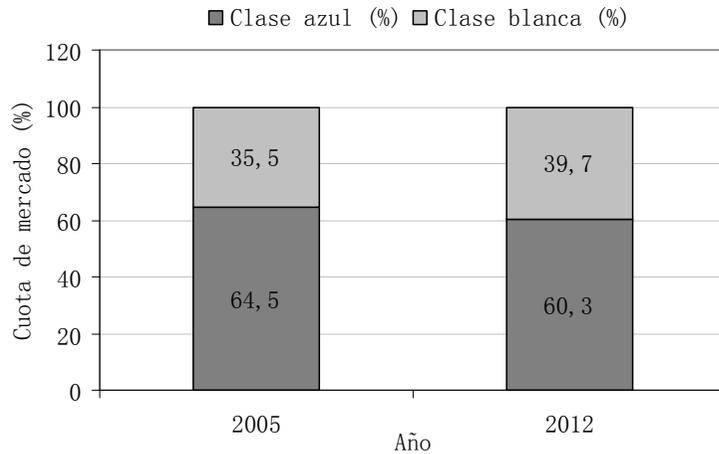


Figura 67. Cuota de mercado de las prendas de clase azul y blanca en Europa. 2005 y 2012.

Como se observa, la demanda de prendas de clase azul, se recuerda: indumentaria para la industria pesada y manufacturera en general, disminuye de acuerdo con la previsión para el año 2012. La justificación puede encontrarse en la constante disminución del número de empresas de fabricación localizadas en la Europa occidental y que progresivamente se han ido trasladando a países de otros continentes donde la mano de obra es más barata.

Por el contrario, la demanda de prendas de clase blanca se prevé que va a ir en aumento. El envejecimiento progresivo de la población en la Europa occidental daría respuesta en este sentido, y si esto es así se vaticina un aumento en el número de los centros médicos y asistenciales para este segmento de la población y por lo tanto en la cantidad de profesionales en esta área.

Cabe decir también que el nivel de vida en Europa en general va en aumento, las actividades de ocio van en aumento también y por lo tanto la generación de negocio en el área del turismo se ha incrementado en consecuencia. Esta situación implica pues un consumo mayor de prendas blancas en las áreas de hostelería y restauración.

El hecho de que se reportase la evolución del volumen de negocio en las prendas de uso profesional de tipo general se justifica en la importancia que este mercado tiene especialmente en Europa y también en el mercado norteamericano aunque este no se ha tratado en el presente trabajo. Vista la importancia económica que este tipo de productos supone queda también razonada la decisión de estudiar los tejidos de uso profesional de clases azul y blanca en la actual investigación como se verá más adelante.

2.4.4 Análisis de la distribución

La distribución en el mercado europeo de las prendas de uso profesional en el 2005 se realizó tal y como se refleja en la Figura 68 y como ha reportado Frost&Sullivan.

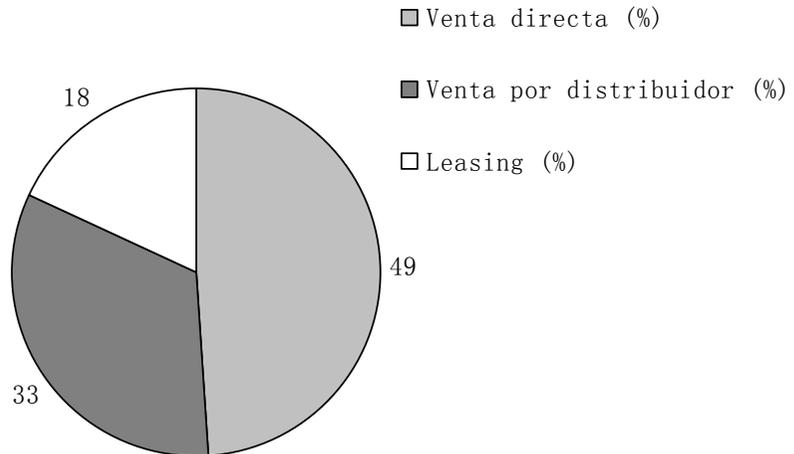


Figura 68. Análisis de la distribución de las prendas de uso profesional en Europa. 2005.

Se consideran ventas directas aquellas prendas adquiridas directamente de la empresa manufacturera, incluyéndose en este grupo también las ventas correspondientes a los contratos por subasta de los uniformes. En la venta a través de distribuidor se consideran aquellas prendas que han pasado del fabricante a una segunda mano, o distribuidor, que es quien finalmente las vende. La opción leasing es aquella en la que la empresa usuaria alquila las prendas, y generalmente contrata también su mantenimiento, durante un periodo de tiempo determinado sin tener que comprar esta dicho material.

El canal de venta a través de la distribución y la venta directa se prevé que disminuirá alrededor de un 1% individualmente para el 2012 mientras que la contratación vía leasing se incrementará

en dos puntos porcentuales hasta conseguir una cota del 20% de negocio.

2.4.5 Requisitos para tejidos elásticos de uso profesional

2.4.5.1 Requisitos relativos al proceso productivo: tintura termosol

Los productores de tejido para prendas de uso profesional prefieren el proceso de tintura termosol por varios motivos que se mencionaran seguidamente, aunque de todos ellos el de mayor peso es el económico.

Los tejidos destinados a la producción de prendas para uso profesional no están ligados a los cambios estacionales, y por lo tanto a los requisitos establecidos por la moda. Esto hace que un mismo modelo o estilo de tejido pueda sustituir durante varios años en el mercado. Tal y como también se ha comentado anteriormente, el proceso productivo desde el diseño pasando por la selección de fibras hasta la tintura y el acabado se ve altamente afectado por aspectos económicos.

La competición entre fabricantes es feroz lo que hace que los precios sean cada vez más bajos con el fin de poder adjudicarse las subastas que las grandes compañías lanzan a la hora de realizar los contratos de compra de prendas de uso laboral para sus empleados. Por otro lado se requiere un stock elevado de materia prima tanto de tejido en crudo como acabado por parte del

proveedor, ya que las empresas confeccionistas realizan pedidos de material en cantidades muy elevadas asociados a tiempos de entrega muy cortos, en especial para actividades comerciales tipo “renting”. No es de extrañar el ver en los almacenes de proveedores de tejido, stocks de un mismo artículo de cantidades cercanas al medio millón de metros para cada uno de los artículos que tienen contratados en concepto de “renting”.

Todo ello hace que el estudio en la reducción de costes sea algo prioritario y de gran importancia para la subsistencia de las empresas manufactureras. Uno de los aspectos importantes se centra en el proceso de preparación, tintura y acabado. Se prefieren los procesos a la continua, rápidos, sencillos de manipular y donde es posible proceder a la tintura de varios centenares de miles de metros de un mismo tejido en turnos consecutivos.

Klier [26] en un reciente estudio detallado comparó los costes de producción totales (incluyendo costes de materias primas) de un tejido rígido comercial para uso profesional sometido a tres procesos diferentes de tintura: el primero tintado en jet, el segundo mediante proceso termosol y finalmente el tercero tintado en plegador. Los costes correspondientes asociados fueron de 3,11€/m, 2,89€/m y 3,29€/m. Queda de esta manera justificado el hecho de porque los productores de tejido para uso profesional prefieran el proceso de tintura por termosolado.

2.4.5.2 Termosolado de tejidos elásticos: problemas de calidad asociados a la temperatura

Durante el proceso de termosolado los colorantes dispersos son fijados en las fibras de poliéster a temperaturas entre 200°C y 225°C durante un tiempo aproximado de 30 a 60 segundos. Es muy importante en este proceso que el sustrato textil este sometido a la misma temperatura en toda su anchura, ya que si se produjesen fluctuaciones en la temperatura muy probablemente estas darían lugar a diferencias de color posteriormente visibles en el tejido.

Dentro del apartado textil correspondiente a los textiles para uso profesional, es bien conocida la inaptitud de los filamentos de elastano como medio para dotar a los tejidos de elasticidad. Son varios los problemas de calidad asociados a la temperatura, ya sea del baño de tintura o de termofijado.

No ocurre así con los poliésteres elásticos, PBT, PTT y EME. Es factible desde un punto de vista técnico el proceder a un acabado de los tejidos dentro de los márgenes de calidad aceptados por el mercado.

En el caso de tejidos elásticos con contenido en EOL, y sobre la base de lo que el fabricante reclama, parece en principio posible el someter al filamento elástico a temperaturas elevadas sin que vaya este punto en detrimento de la calidad del sustrato textil.

Irregularidades de tintura:

El proceso de fijación tiene por objetivo el originar y favorecer la difusión del colorante en el interior de la fibra por medio de temperaturas elevadas. Cuanto mayor sea la temperatura no únicamente será mayor el rendimiento en la tintura sino en la fijación de las moléculas de colorante en el sustrato textil.

Es bien sabido que los elastanos deben ser fijados térmicamente y que dicha temperatura no debe superar los 195°C para evitar de esta manera su destrucción. Queda pues comprometido el proceso de tintura termosol debido a esta limitación térmica que presentan los filamentos de EL. No obstante algunos productores han decidido aceptar los riesgos y seguir trabajando con elastanos a baja temperatura. Las reclamaciones de calidad, numerosas y cuantiosas, no se han hecho esperar debido a migraciones del colorante que han dado lugar a efectos de doble cara, barrados, dicroísmo, etc.

Otro problema añadido con relación a los elastanos deriva del efecto de termomigración que se produce durante los procesos posteriores a la tintura y almacenamiento en aquellos tejidos elásticos con contenido en EL. Por un lado cabe decir que los filamentos de elastano contienen ensimajes con base de silicona que mejoran su elasticidad.

Por otro lado existe una elevada afinidad entre los elastanos y los colorantes dispersos. Los filamentos de EL tienden a absorber pues colorante. Este proceso además se ve favorecido por elevadas temperaturas y muy en especial por la presencia de transportadores químicos. Aunque la labilidad es elevada, los

enlaces colorante-fibra que se forman son muy débiles y bajo ciertas condiciones son fácilmente destruidos provocando la desorción de las moléculas del colorante que además se ve favorecida por los ensimajes de silicona quienes las transportan a la superficie del filamento.

En los procesos posteriores a la tintura y por efecto de la temperatura dichas moléculas no fijadas quedan parcial e irregularmente adheridas al sustrato textil presentando muy baja solidez dando pues lugar a posteriores indeseados defectos de calidad por imperfecciones en la tintura.

Los productores de colorantes han intentado dar soluciones a sus clientes en este sentido. Dichas soluciones [27] se basan principalmente en la modificación de los parámetros de los procesos de tintura: selección de colorantes, tiempos, temperaturas, velocidades, intensificación de procesos como el lavado final etc., así como en la adición en los diferentes baños de auxiliares químicos específicos para el caso. Estas aportaciones técnicas además de que en la mayor parte de los casos encarecen el producto final, tampoco eliminan en su totalidad el problema que presentan los filamentos de elastano.

Cabe ahora pues determinar si este efecto indeseable también se produce con los filamentos de EOL, ya que si se diese el caso, los convertirían también en no aptos para tejidos de uso profesional donde mayoritariamente se llevan a cabo tinturas por termosolado. La hipótesis de partida es que los filamentos de EOL no absorben colorante disperso, y si lo hacen, es tan pequeña la

cantidad que los defectos de calidad por termomigración se consideran nulos.

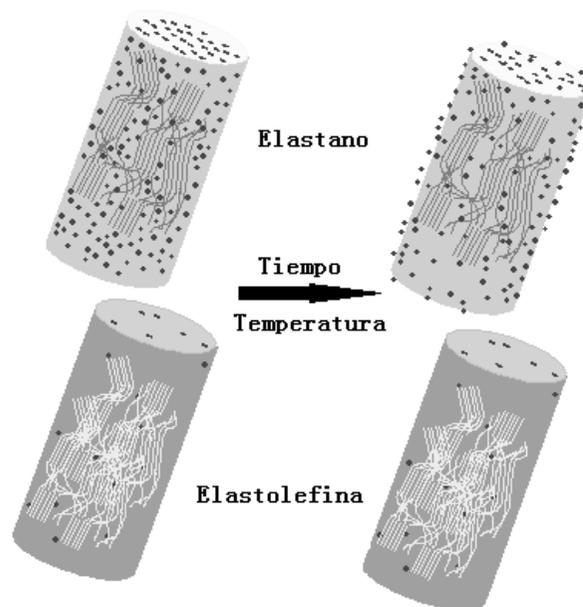


Figura 69. Fenómeno de sorción-desorción de colorante disperso en filamentos de EL y EOL

Irregularidades en el ancho final de acabado:

Desgraciadamente dentro del proceso textil se hace muy difícil conservar la reproducibilidad de los resultados aun cuando los parámetros de las maquinas han sido ajustados de manera repetida. Dentro de los procesos textiles a elevadas temperaturas y velocidades relativamente altas el riesgo de obtener fluctuaciones se acentúa. Tal es el caso de la fijación térmica dentro de la tintura termosol. Este hecho en concomitancia con la necesidad de fijación térmica de los elastanos da origen a

variaciones en las dimensiones del tejido acabado. Este tipo de defectos no únicamente se ha detectado dentro de una misma pieza de tejido sino en partidas o lotes del mismo material pero que han sido procesadas en momentos distintos. Se adivina que asociado a este defecto está la aparición de barrados debido a la variabilidad de la densidad de la materia en el tejido cada vez que aparecen desviaciones en el ancho del mismo.

Será pues uno de los objetivos del presente trabajo el validar la hipótesis de la supervivencia del filamento de EOL frente al proceso de termosolado, de manera que las propiedades mecánicas y de tintura del tejido no se vean alteradas. (Punto 3.1.2). Se elaborará un sustrato textil monoelástico con contenido en EOL típico para uso profesional, sometiendo este a un proceso de preparación, tintura por termosol y acabado típico para este tipo de tejidos. La construcción del tejido será representativa de cualquier producto comercial destinado a prendas de uso profesional de tipo general y de clase azul. Se procederá también en la parte experimental al estudio del comportamiento individual de los filamentos elásticos de EOL y EL aislados al ser sometidos a elevadas temperaturas. (Punto 3.1.1.2). De esta manera se tratará también de validar y encontrar la causa raíz de la aptitud de los filamentos de EOL frente a procesos de tintura termosol así como de la no-idoneidad de los filamentos de EOL para el mismo uso.

*2.4.5.3 Requisitos relativos al ciclo de vida del producto.
Durabilidad.*

Posteriormente en el siguiente punto, 2.4.5.4, se describirán en detalle cuales son los requisitos de calidad que determinaran si un tejido es optimo para ser usado en prendas de uso profesional o bien ser desechado para este tipo de aplicación.

Se comprobará así mismo que para algunas de las características propias del sustrato textil se realiza la medición sobre el tejido acabado a la recepción mientras que en otras ocasiones los tests de laboratorio se realizaron posteriormente a cierto número de lavados y secados de la materia objeto a análisis. Este proceder queda justificado por la durabilidad que es exigida a los textiles destinados a uso profesional. Es aceptado ampliamente por los fabricantes de ropa de trabajo un periodo de vida útil del producto de tres años.

Si bien las empresas que dotan a sus empleados de indumentaria de trabajo lo hacen de manera periódica aproximadamente cada año, se supone que dichas prendas se verán sometidas tanto a un uso como a un mantenimiento más agresivo que las prendas convencionales, de ahí los tres años anteriormente mencionados.

Con el fin de validar la durabilidad del tejido y previo a su lanzamiento comercial al mercado, las empresas fabricantes someten estos sustratos a ciclos repetidos de lavados y secados con el fin de simular el ciclo de vida de sus productos y de esta manera comprobar el grado de supervivencia de los mismos. ETSA,

uno de los lobbys más importantes europeos dentro de las asociaciones relacionadas con los tejidos para uso profesional recomiendan los procedimientos de lavado y secado establecidos en la norma ISO 15797:2002-Procedimientos de lavado y secado industriales para el análisis de prendas de uso profesional [28]. Hohenstein Institutes así también lo recomienda [29] en sus requisitos de calidad para prendas cuya gestión comercial es a través del renting. En la Tabla 6 se resumen los ocho programas de lavado y los dos de secado que dicha norma recoge.

Tabla 6. Programas de lavado y secados establecidos en la norma ISO 15797:2002

Descripción	Nº de programa según sustrato	Temperatura fluido, (°C)
Tabla 1- Procedimiento de lavado para prendas blancas de trabajo y/o con adornos coloreados altamente alterables - Blanqueado con ácido peracético	1. Algodón	75
	2. Poliéster-algodón	75
Tabla 2- Procedimiento de lavado para prendas blancas de trabajo - Blanqueado con cloro	3. Algodón	85
	4. Poliéster-algodón	75
Tabla 3- Procedimientos de lavado para prendas blancas de trabajo y/o con adornos coloreados altamente sensibles - Blanqueado con agua oxigenada	5. Algodón	85
	6. Poliéster-algodón	85
Tabla 4- Procedimiento de lavado para prendas de lavado coloreadas	7. Algodón	85
	8. Poliéster-algodón	75
Proceso de secado A en secadora		90
Proceso de secado B en túnel de secado		155

De acuerdo con los resultados obtenidos por Verdú et.al., [30][31], las normas de análisis que se mencionaran en el siguiente apartado utilizadas para validar los requisitos de calidad de los tejidos de uso profesional se verán ligeramente modificadas en dos direcciones:

1.-en el caso de que la norma haga referencia a lavados previos al análisis del tejido, dichos lavados se realizaran según la norma ISO 15797:2002 y no según otros procedimientos que en la mayoría de los casos hacen referencia a lavados de tipo domestico.

2.-en cuanto al número de ciclos de lavado y secado especificados por la norma previo al análisis del tejido, también se verán alterados, en este caso al alza con el fin de considerar siempre el caso más desfavorable.

Todas estas alteraciones de la norma están siempre dirigidas a validar la durabilidad de los tejidos. Las empresas proveedoras de tejido y prendas para uso profesional tienen una preocupación insistente con relación a la posible pérdida de prestigio motivada por suministros de producto de baja calidad, lo que les haría perder indiscutiblemente parte del mercado que hasta ahora tenían. En el caso de las prendas de trabajo existe casi una confianza “a ciegas” en aquellos suministradores que han estado proveyendo materiales en los cuales la cantidad de reclamaciones ha sido mínima.

Hay otro punto importante y que está relacionado con las empresas de renting. Cada vez que una gran empresa decide comprar indumentaria de trabajo para sus empleados y opta por la opción de renting, el desembolso económico es extremadamente elevado. Por este motivo las empresas de renting proveedoras deben asegurarse que sus productos ofrecen estándares de calidad excelentes y muy en especial aquellos que hacen referencia a la

durabilidad. Los principales productores de tejido y prendas sugieren un mínimo de cincuenta ciclos continuados de lavado y secado según la norma ISO 15797:2002 con el fin de validar la durabilidad de sus productos. Dentro de esta norma consideran también el secado en túnel como el procedimiento más adecuado para el análisis puesto que se realiza en condiciones extremas para el producto textil, en este caso el vapor sobrecalentado a más de 150°C, condición que dará si fuese el caso origen a encogimientos en los tejidos.

Otro objetivo del presente trabajo será pues la validación de la hipótesis relativa a la durabilidad, es decir, a la conservación de las propiedades mecánicas en los tejidos elásticos con contenido en EOL al final de su ciclo de vida (punto 3.1.3) . Para la parte experimental se analizarán varios tejidos comerciales con construcciones muy similares todos ellos destinados a uso laboral y con composiciones de algodón y algodón / poliéster, tanto rígidos como monoelásticos, elaborados estos últimos con filamentos de EOL, EL, EME y PBT. Las aplicaciones de estos tejidos serán para prendas de uso profesional de tipo general, tanto de la clase azul como blanca. Los análisis de laboratorio tendrán por objetivo la evaluación de aquellas propiedades mecánicas del tejido relacionadas con el componente elástico introducido una vez se entienda superado el ciclo de vida útil del producto, es decir, al final de cincuenta ciclos consecutivos de lavado y secado siguiendo el procedimiento indicado en la norma asociada al tratamiento industrial.

2.4.5.4 Requisitos de calidad

Al igual que en el caso de la evaluación de las condiciones de durabilidad, también para establecer los requisitos de calidad de un tejido apto para prendas de uso profesional se hace imprescindible recurrir a los estándares comerciales que actualmente rigen el mercado y al igual que antes observar los criterios impuestos para su aceptabilidad.

En la Tabla 7 se resumen los análisis a realizar para validar la aptitud de los tejidos para su uso como prendas de uso profesional recomendados por The Dow Chemical Company [32], Hohenstein Institutes [29], ETSA [28], DuPont [33] y en menor medida otros fabricantes de tejido y prenda para ropa de trabajo. Dicha tabla recoge los requisitos mínimos para tejidos de calada de algodón o algodón / poliéster, tanto rígidos como monoelásticos y de pesos comprendidos entre 150 y 400 g/m². Se entiende que la característica elástica es en sentido trama.

Tabla 7. Requisitos de calidad para un tejido monoelástico de algodón / algodón-poliéster apto para uso profesional

Descripción	Dirección	Norma	Analizar después de lavados		
				Calidad alta	
Resistencia a la rotura, (N)	urdimbre y trama	ISO 13934: 1999	a la recepción	fuerza/peso >= 2 y N > 400N	< 50% algodón
				fuerza/peso >= 1,8 y N > 380N	>= 50% algodón
Alargamiento a la rotura (%)	urdimbre y trama		a la recepción	> 40%	
Resistencia al rasgado (N)	urdimbre y trama	ISO 4674-A1	a la recepción	> 30 N	
Elasticidad, (%)	trama	ASTM D 6614-00, 1,8Kg / ASTM 3107	5 y 50	15%-20%	
Crecimiento, (%)	urdimbre y trama			<=4%	
Estabilidad dimensional, (%)	urdimbre y trama	ISO 5077: 1987	5 y 50	+/- 4%	< 50% algodón
				+/- 4,5%	>= 50% algodón
Pilling, (grado)		ISO 12945-2, 5000 ciclos	5	grado 5.0 - 3.0	
Recuperación de la arruga, (grado)		ISO 15487 :1999 (aparición del tejido AATCC 124:1973)	3	>= grado SA 3.5	< 50% algodón
				secado: tunel > grado SA 3.0 secadora >= grado SA 3.0	>= 50% algodón
Resistencia a la abrasión, (ciclos)		ISO 12947-1	5	> 40000 ciclos	
Determinación resistencia al enganchamiento de telas, (grado)		ASTM 3939-08	3	grado >= 4	
Determinación resistencia al deslizamiento de costuras, (N)	urdimbre y trama	ISO 13936-1	a la recepción	>80 N	

En la tabla también aparecen las normas aplicables a cada magnitud que desea medirse así como los valores óptimos por encima de los cuales se consideraría al tejido como de excelente calidad para el uso en cuestión.

Cabe decir que los límites que aparecen en la tabla son los aconsejables para aquellos tejidos cuyo destino sea la confección de prendas que posteriormente han de ser comercializadas en concepto de renting, y que como se ha dicho en párrafos anteriores requieren estándares de calidad más exigentes.

Es muy importante mencionar la importancia de analizar los tejidos conforme a las normas recomendadas. No es que otras normas no puedan ser aplicables, sino que para los estándares que se mencionan se han validado todos los requisitos de reproducibilidad y repetibilidad estadísticamente necesarios a la hora de establecer una norma como aplicable para la medición de una determinada magnitud y para un conjunto de especímenes determinado [32]. La aplicación de otras normas automáticamente descarta la consideración de los límites expuestos a la hora de considerar a un tejido como óptimo.

Otro aspecto importante a considerar es la realización de las mediciones bien a la recepción o bien al cabo de cierto número de lavados. Se recuerda que el procedimiento de lavado y secado se ejecutara según la norma ISO 15797:2002, “Procedimientos de lavado y secado industriales para el análisis de prendas de uso profesional”, optando en todos los casos por el secado en túnel puesto que es el caso más desfavorable debido a la alta temperatura en que se realiza el proceso (ca. 160°C). Este punto ya ha quedado claramente justificado en apartados anteriores.

Únicamente mencionar en esta dirección la realización de los análisis de elasticidad y estabilidad dimensional al final de cincuenta ciclos consecutivos de lavado. Se trata en este caso de aplicar aquellas condiciones sobre el tejido que simulen la completitud de su ciclo de vida, y en ese punto determinar dichas propiedades mecánicas muy fácilmente alterables debido a los

tratamientos químicos y a elevadas temperaturas como reporta Verdú [30].

Hay que tener en cuenta que el componente elástico no tiene porque tener una influencia destacada en muchos de los parámetros listados en la Tabla 7. Tal es el caso por ejemplo de la resistencia al enganchamiento en las telas. Para las magnitudes de estabilidad dimensional, elasticidad y crecimiento se realizarán ensayos repetidos al cabo de varios ciclos de lavado-secado y al final de su ciclo de vida puesto que sí que se trata de dos aspectos mecánicos de los tejidos muy altamente impactados por la presencia de componentes elásticos en su estructura [32][34].

2.4.5.5 Requisitos relativos al confort: equilibrio térmico en el cuerpo humano

La temperatura del cuerpo humano se mantiene constante alrededor del valor familiar de 37°C al equilibrarse la pérdida de calor con la generación del mismo. El equilibrio térmico en el ser humano puede ser formalizado mediante la expresión (2):

$$M - P_{ex} = H = H_{res} + H_{cl} \pm \Delta S$$

(2)

M, representa el consumo energético; P_{ex} , es el trabajo mecánico externo ejercido; H, es el calor producido; H_{res} corresponde a la pérdida de calor por la respiración; H_{cl} , es la pérdida de calor

a través de la prenda y ΔS constituye la regulación térmica del cuerpo si la generación y pérdida de calor no se equilibran.

Si el equilibrio térmico no puede ser alcanzado hay que tener en cuenta que o bien la condición de exceso o bien de insuficiente calor pudiera no ser tolerado a partir de cierto límite. Si ese límite se excede se puede llegar al colapso, ya sea por un sobrecalentamiento o en el otro extremo por hipotermia. Por lo general el equilibrio térmico del cuerpo humano se da gracias a los mecanismos de regulación propios de éste, como puedan ser la vasoconstricción o dilatación capilares y por la evaporación del sudor.

2.4.5.6 Requisitos relativos al confort : estrés térmico y confort

Muchas de las inaptitudes de los tejidos para uso profesional, en especial los destinados a prendas de protección personal, pueden asociarse al estrés térmico y por consiguiente a la sensación de disconfort resultante que aprecia el usuario por la voluminosidad y extremo aislamiento térmico de las prendas de seguridad. La necesidad adicional de dotar a la prenda de barreras específicas, por ejemplo ante ataques de tipo químico o biológico toda incrementan aun más el reto de producir prendas de protección personal que a la vez sean confortables, sin ir estas últimas soluciones en detrimento de la seguridad. El impacto que la prenda de uso profesional ejerce sobre el estrés térmico depende de cuanto afecta esta en la transmisión de calor entre el usuario y el ambiente en el cual desarrolla su trabajo. La

transpirabilidad, o permeabilidad al vapor de agua de la prenda, pueden afectar de manera considerable la evaporación de la humedad presente en la piel del cuerpo y por lo tanto el intercambio de calor.

El peso de la prenda, su rigidez, voluminosidad y otros aspectos relativos a su construcción podrían llegar a incrementar incluso la generación de calor en casos por ejemplo cuando el usuario pueda estar ejerciendo un trabajo que demande un esfuerzo considerable. Este es el caso de los equipos de emergencia, bomberos, militares etc.,. El estrés térmico se ha convertido pues en un factor de riesgo en ciertas profesiones ya sea por el tipo de trabajo ejercido o bien por las condiciones ambientales especiales en las cuales se realizan las operaciones, en especial el calor elevado combinado con una humedad también destacable.

Tal y como reportaron Yoo y Barker [35], el objetivo prioritario para analizar y evaluar el estrés térmico y el confort, es proveer un método sistemático para la valoración del impacto de las prendas de uso profesional sobre ciertos indicadores del estado de bienestar del cuerpo humano.

Se hace pues indispensable poder medir y evaluar estos factores si se desea incluir el estrés térmico y el confort como parámetros de diseño en el desarrollo de prendas de trabajo, ya sea para uso generalizado o para prendas de protección personal.

2.4.5.7 Requisitos relativos al confort : definición de confort en el cuerpo humano

El confort humano es ausencia de dolor. Es un estado neutro. Es un estado de placer donde coexiste una relación de armonía entre el ser humano y el ambiente que le rodea desde los puntos de vista, psicológico, fisiológico y físico. [36][37], es decir, (i) confort termofisiológico y (ii) confort sensorial. El primero se refiere a como el tejido disipa el calor y la humedad metabólicos, mientras que el segundo esta relacionado con la interacción entre la prenda y los sentidos del usuario, particularmente con la respuesta táctil de la piel, la cual incluye también la sensación de humedad en esta.

El confort termofisiológico tiene dos fases distintas:

- Durante el uso normal, el cuerpo genera continuamente lo que se ha venido a llamar una perspiración insensible. Se alcanza así el estado de equilibrio en el que los flujos de calor y la humedad creados son gradualmente disipados para mantener la termorregulación y así el confort térmico. La prenda se convierte de esta manera en parte sistema termoregulatorio en el estado estacionario.

- En condiciones más extremas se producen pulsos de sudor moderado o excesivo causados estos o bien por un ejercicio físico considerable o bien por unas condiciones climáticas externas extremas. En este caso se produce una perspiración sensible, es decir, detectada por el cuerpo

humano, el sudor es pronunciado y debe ser rápidamente “gestionado” por la indumentaria. Esta propiedad de “gestión del sudor” es también muy importante en términos de confort sensorial y termoregulatorio.

Es pues de gran importancia la evaluación de las propiedades relativas al transporte del calor y temperatura en ambas posibilidades en las que se puede encontrar un operario que esté utilizando prendas de uso profesional, es decir, en estado de equilibrio donde las tareas requieren un esfuerzo limitado y en condiciones extremas donde las condiciones ambientales se alejan de la normalidad y/o el trabajo requiere de un sobreesfuerzo por parte del usuario.

El confort sensorial mayoritariamente viene determinado por la estructura del tejido y en cierta medida por el transporte de la humedad y la capacidad de almacenamiento de esta. Se asocia como se ha dicho con las sensaciones de contacto con la piel y a menudo se describen estas en términos por ejemplo de suavidad, tersura, picor, enganchamiento, caída, etc., [38]. Estos parámetros descriptivos pueden ser relacionados con ciertas propiedades mecánicas y superficiales mensurables en el laboratorio tales como: número de fibras superficiales y puntos de contacto, tendencia a la adherencia sobre superficies húmedas, capacidad de absorción, rigidez a la flexión, resistencia a esfuerzos de tracción y cizallamiento, etc. Todas estas propiedades mayoritariamente vienen determinadas por las características de las fibras, hilados y de construcción del tejido además de su acabado. También hay que tener en cuenta la

influencia de la parte final del proceso textil, es decir, del diseño de la prenda, su corte y confección.

Con relación a las propiedades de confort anteriormente mencionadas, una parte importante de los objetivos del presente trabajo irán dirigidos a la validación de la hipótesis que afirma que las prendas elásticas de uso profesional con contenido en filamentos de EOL presentan mejores aislamientos térmicos y mejor transpirabilidad que los tejidos rígidos y aquellos elásticos elaborados con poliésteres modificados. Se validara también la hipótesis que afirma que los mismos tejidos con presencia en EOL así mismo ofrecen propiedades sensoriales superiores a los competidores mencionados líneas arriba. Para la validación se analizaran varios tejidos comerciales de uso profesional de clase general de tipo azul. Se incluirán tejidos tratados con acabados superficiales típicos de las prendas de trabajo con el fin de comprobar también que el comportamiento elástico de los filamentos de EOL no queda alterado por dichos tratamientos. En relación con los análisis de laboratorio se tendrá en cuenta lo referido en los apartados 2.4.5.4 y 2.4.5.3 relativos a los requisitos de calidad y de durabilidad necesarios en prendas de uso profesional.

2.4.6 Estado del arte en la producción de tejidos para EPI en sala de operaciones

Dentro del grupo de prendas de protección personal se encuentra toda la indumentaria específica para salas de operaciones. Son prendas utilizadas en ambientes de alto riesgo desde un punto de vista de contaminación biológica. La transmisión de agentes patógenos, virus y bacterias, tiene dos sentidos de circulación: vía paciente a profesional médico a través de la sangre mayoritariamente y vía profesional médico a paciente a través de fluidos corporales, por ejemplo el sudor.

Se requieren pues tejidos con funcionalidades muy específicas: efectos barrera y biocida fundamentalmente. Por otro lado la mayor parte de las soluciones aportadas en este sentido van en detrimento del confort por parte del profesional médico ya que las prendas suelen ser bastante rígidas, ásperas al tacto y poco permeables al calor y al vapor de agua. En relación con el confort sensorial mejorable a través de filamentos elásticos hay que decir que no existen hasta el momento prendas de este tipo.

Los elastanos fracasan debido a su poca durabilidad frente a los ciclos de lavado, secado y esterilización requeridos, realizados además éstos en condiciones extremas como se verá más adelante. Tampoco hay en el mercado prendas elásticas con poliésteres modificados debido especialmente al elevado contenido en poliéster elástico necesario para conseguir un buen nivel de confort el cual va en detrimento de la obtención de prendas de

muy poco peso y con limitaciones en el contenido de fibras naturales como el algodón mucho más comfortable.

Dentro del grupo de los textiles presentes en salas de operaciones se distinguen tres grupos principales:

- ***Batas quirúrgicas:*** son productos utilizados por el personal medico durante las operaciones y que tienen por objetivo prioritario la protección frente a agentes infecciosos

- ***Sábanas quirúrgicas:*** son productos utilizados en salas de operaciones para cubrir al paciente y el instrumental y protegerlos de esta manera frente a partículas contaminantes presentes en la atmósfera que en la mayoría de los casos sirven de medio de transporte a agentes infecciosos.

- ***Trajes para salas con aire limpio:*** este tipo de productos tiene la misión de minimizar el riesgo de la contaminación infecciosa en las heridas y cicatrices de los pacientes a través del aire que circula en las salas de operaciones y que transporta agentes patógenos alojados en las escamas de la piel que se desprenden por la acción del roce o el movimiento.

2.4.6.1 Evolución del Mercado de los tejidos para salas de operaciones

La generación de negocio dentro del área de los tejidos para sala de operaciones ha progresado en constante aumento en el periodo comprendido entre el 1999 y el 2008 donde la tasa de crecimiento media fue del 5,8% [39].

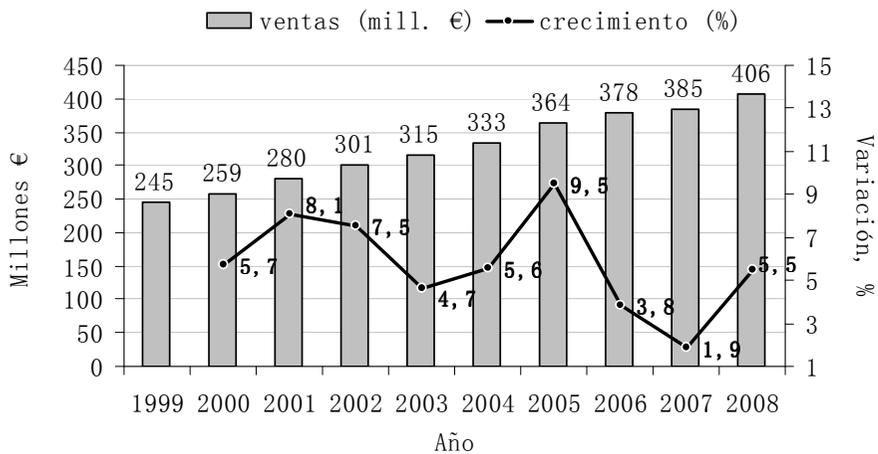


Figura 70. Evolución del volumen de ventas global de prendas para salas de operaciones.

El volumen de ventas ascendió del año pasado a un total de 406 millones de €. Si bien se trata de un nicho dentro del universo de los textiles, sí que hay que decir que se trata de productos con un alto valor añadido además de que su uso va a ser todavía más generalizado de lo que es hoy en día debido al aumento en el nivel de vida de los países poco desarrollados. Estas apreciaciones motivan a las empresas productoras de tejidos especiales, (funcionales), a considerar a los textiles para salas de operaciones como oportunidades de presente y de futuro nada

despreciables. De hecho los mayores productores de textiles técnicos, se entiende aquellos que producen prendas de protección personal, ofrecen en su cartera de productos ya este tipo de aplicaciones.

2.4.6.2 Distribución según tipo de producto

Según reporta Fembacher [40] la producción de los tejidos para uso en salas de operaciones en la actualidad se distribuye como se indica en Figura 71.

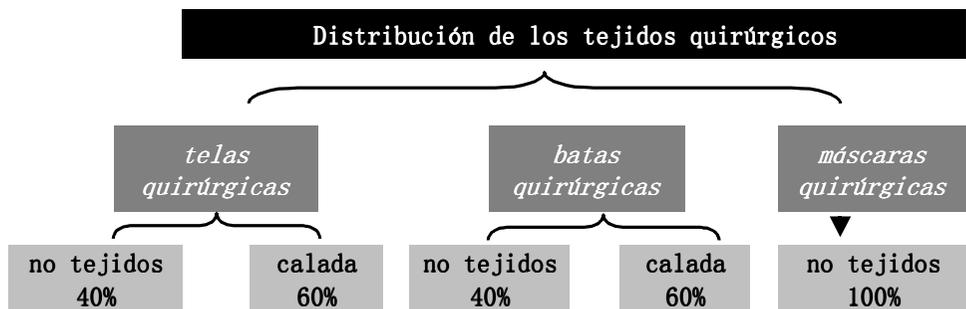


Figura 71. Distribución en el mercado europeo de los textiles quirúrgicos más relevantes

Como se puede comprobar, y desde el punto de vista de construcción del tejido, las telas no tejidas y los tejidos de calada comparten el mercado casi a la par, aunque son los tejidos de calada quienes tienen la mayor participación, aproximadamente el 60% del total. Las telas no tejidas son utilizadas para aquellas prendas de un solo uso, es decir, una vez que se ha realizado la intervención quirúrgica dichas prendas son separadas

en contenedores especiales para ser posteriormente incineradas. En el caso de los tejidos de calada, de coste obviamente más elevado que los productos anteriores, también después de las operaciones se depositan en receptáculos especiales destinados para este propósito, para posteriormente ser enviados a las lavanderías donde se procederá a su lavado, secado, desinfección y esterilizado antes de volver a ser devueltas otra vez al hospital para su uso. Este tipo de prendas se dice que pertenecen al grupo de las reutilizables.

2.4.6.3 Análisis económico: productos reutilizables ante productos de un solo uso

Uno de los dilemas en que se encuentran muchos centros hospitalarios es la decisión de optar por prendas quirúrgicas reutilizables o bien de un solo uso. Hay muchos factores a tener en cuenta a la hora de tomar el último fallo. El estudio más pormenorizado al respecto realizado hasta el momento a nivel europeo es el trabajo de Günther et.al., [41] en el año 2005.

Günther realizó un modelo a partir de una gran cantidad de variables que intervienen en los costes para cada tipo de producto como por ejemplo: inversión inicial en prendas de un solo uso, infraestructura necesaria, recogida e incineración, impacto medioambiental, costes de productos químicos, agua, recursos humanos y maquinaria para los reutilizables etc. Para la obtención del modelo se extendió la investigación a veintiún hospitales, con 1300 camas aproximadamente y cuatro institutos

médicos en Alemania. El presupuesto total de estos centros fue de alrededor de 187 millones de € con un capital humano también total de 3000 empleados.

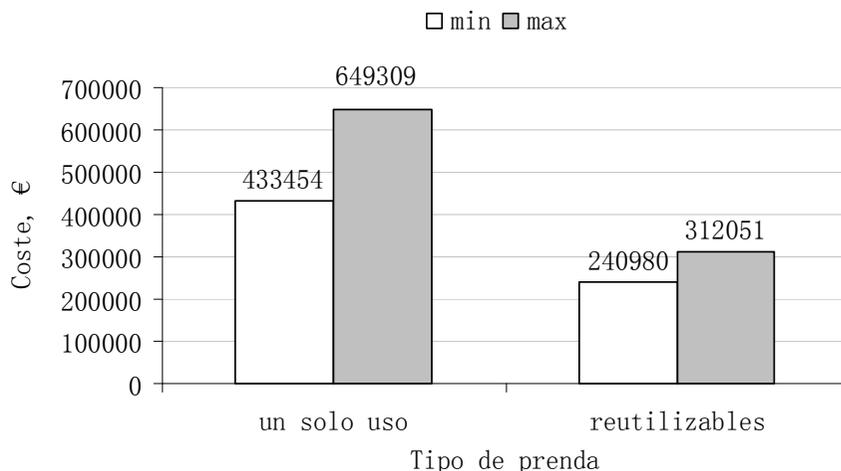


Figura 72. Costes anuales asociados al tipo de prenda

Entre otros resultados, el modelo reportó el siguiente: la diferencia entre el coste anual mínimo de manutención de prendas de un solo uso y el coste máximo estimado para el caso de los de tipo reutilizable para un hospital medio en Alemania es de 121403,38€, es decir un 38,7% más para los de un solo uso (ver Figura 65).

Este dato es muy importante a tener en cuenta puesto que el aspecto económico es uno de los prioritarios a considerar a la hora de optar por un tipo de producto u otro. Esta diferencia de costes deriva en la toma de decisiones favorables hacia las prendas reutilizables por parte de los hospitales, lo que justifica desde un punto del vista del mercado parte de los

objetivos de la presente investigación que se detallarán más adelante.

2.4.6.4 Tendencias actuales en las prendas para salas quirúrgicas

Dejando a un lado los aspectos económicos hay otras variables que indican la preferencia en general que se tiene hacia los tejidos reutilizables a la hora de adquirir las batas de cirujano. Según [42][43][44][45] la situación actual en el mercado europeo podría resumirse en los siguientes puntos:

- Actualmente en Europa los tejidos de poliéster–algodón son los más utilizados para este tipo de usos finales.
- Las infecciones adquiridas en el hospital, también conocido este fenómeno con las siglas HAI (del inglés *hospital acquired infection*) es una de las mayores preocupaciones en los centros hospitalarios. Según las referencias mencionadas arriba, se ha reportado que en Europa el 11% de los HAI se han originado a resultas de infecciones durante las cirugías por infecciones en las heridas.
- Parece haber indicadores que hacen presuponer cambios en la tendencia hacia prendas de un solo uso o bien reutilizables 100% sintéticas.

- Existe una reticencia palpable por parte de los cirujanos y enfermeras al cambio hacia los productos con telas no tejidas debido a la falta de confort asociada a las mismas [46].

Desde un punto de vista de la calidad del producto y con relación al cumplimiento de la normativa aplicable son las telas no tejidas las que alcanzan estándares más bajos. Tal es el caso de la resistencia a la penetración del agua, donde se ha encontrado que la variabilidad de esta magnitud dentro de un mismo tejido es muy elevada, como reporta Feltgen [47] en un reciente estudio, Figura 73.

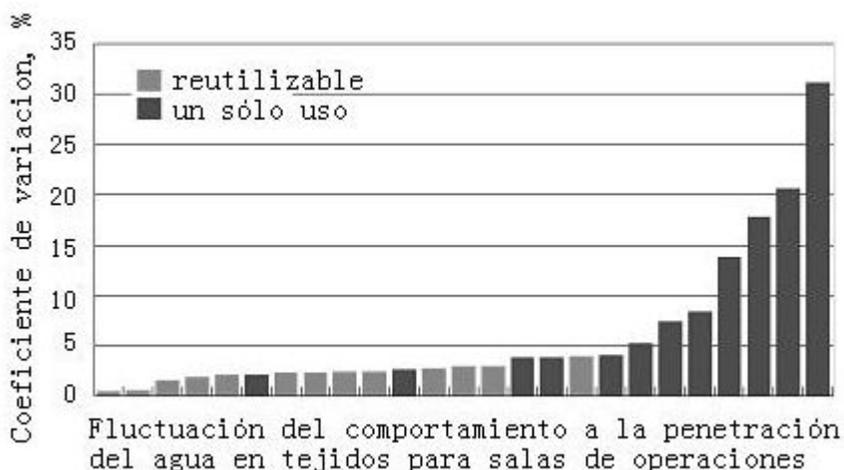


Figura 73. Variabilidad en la resistencia al paso del agua en tejidos para salas de operaciones

Feltgen concluye su estudio con estas palabras: "...el resultado de los esfuerzos en la gestión de la calidad en tejidos quirúrgicos reutilizables es determinante: estudios independientes confirman, basándose en la resistencia a la

penetración de agua, que los tejidos reutilizables muestran poca variabilidad lo que confirma la homogeneidad en su calidad. Por el contrario la resistencia a la penetración del agua en tejidos de un solo uso, no únicamente entre lotes diferentes sino incluso dentro del mismo tejido, varía de manera significativa... Como consecuencia la opinión extendida de que las prendas de un solo uso ofrecen una calidad homogénea y por consiguiente seguridad no puede ya sostenerse tal y como afirman expertos en control de infecciones...” .

2.4.6.5 Normativa europea relativa a prendas para salas de operaciones

Tanto las batas quirúrgicas como los tejidos para salas de operaciones son considerados como instrumentos médicos de acuerdo con el Art. 1 de la “*European Medical Device Directive 93/42/EEC (MDD)*”, de ahí que estos productos estén sujetos a la normativa europea mencionada.

Las batas y tejidos quirúrgicos son considerados específicamente como instrumentos médicos de clase I de acuerdo con el Anexo IX de la misma directiva (productos médicos no invasivos).

Las batas y tejidos deben obligatoriamente ajustarse a los requisitos establecidos en la directiva europea antes mencionada. Estos requerimientos se encuentran especificados en la norma europea 13795-1,2,3:2002, Paños batas y trajes para aire limpio de utilización quirúrgica, como productos sanitarios, para

pacientes, personal clínico y equipo. Parte 1: Requisitos para los fabricantes, procesadores y productos. Parte 2: Procedimientos de análisis. Parte 3: Requisitos y niveles de prestaciones.

2.4.6.6 Descripción de la norma EN 13795

En la Tabla 8 se describen los distintos ensayos que deben realizarse sobre los tejidos destinados a la confección de batas para salas de operaciones. También se recoge en la misma la norma aplicable en lo relativo al procedimiento de ensayo.

Tabla 8. Análisis preceptivos según la norma EN 13795

<u>Magnitud</u>	<u>Norma</u>
Resistencia a la penetración microbiana en seco	EN 22612
Resistencia a la penetración microbiana en húmedo	prEN 22610
Limpieza de materia particulada	ISO/DIS 9073:10/01
Emisión de pelusa (Linting)	ISO/DIS 9073:10/01
Resistencia a la penetración de líquidos	EN20811:1992
Resistencia al reventamiento-seco	EN 13938-1:1998
Resistencia al reventamiento-húmedo	EN 13938-1:1998
Resistencia a la tracción-seca	EN 29073-3:1192
Resistencia a la tracción-húmeda	EN 29073-3:1192

Cualquier tejido elaborado por un proveedor deberá someterse a todos los ensayos indicados anteriormente previo a su

comercialización. Los ensayos deberán realizarlos aquellos laboratorios acreditados para ello quienes expedirán la correspondiente certificación de aptitud si la valoración del informe final fuese positiva.

2.4.6.7 Categorías de los tejidos para batas de salas quirúrgicas

La norma EN 13795 clasifica los tejidos en dos clases o categorías dependiendo del riesgo de contaminación biológica al que está sometido el personal médico. Así pues las clases quedan como sigue:

- Cumplimiento estándar: generalmente para cirugías sencillas donde no hay órganos implicados
- Cumplimiento superior: para aquellas operaciones complicadas por su duración, riesgo, implicación de órganos, tamaño de las incisiones importante etc.,

En relación con la confección de la bata también la norma distingue dos áreas en función de la proximidad a la zona donde se está realizando la operación.



Figura 74. Clasificación de las áreas críticas en las batas quirúrgicas

El área crítica corresponde a las partes de la bata tales como las mangas y el pecho mientras que el resto de la prenda pertenecería al área no-crítica al estar más alejada de la zona con mayor posibilidad de contaminación, Figura 74.

2.4.6.8 Requisitos mínimos para la certificación de aptitud según EN 13795

En la Tabla 9 se especifican los requisitos mínimos exigidos por la norma EN 13795 para los tejidos utilizados en batas quirúrgicas. Como se puede comprobar los límites varían según el tipo de tejido, siendo más restrictivos obviamente en aquellos que ofrecen un cumplimiento superior en áreas críticas.

Tabla 9. Requisitos mínimos de comportamiento de los tejidos quirúrgicos según

EN 13795

Magnitud	Unidad	Cumplimiento estándar Área crítica	Cumplimiento estándar Área no-crítica	Cumplimiento superior Área crítica	Cumplimiento superior Área no-crítica
Resistencia a la penetración microbiana en seco	log 10 CFU	no requerido	≤2 a, b	no requerido	≤2 a, b
Resistencia a la penetración microbiana en húmedo	IB	≥2,8 a	no requerido	6 a, b	no requerido
Limpieza de materia particulada	IPM	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5
Emisión de pelusa (Linting)	log10 (lint count)	<4	<4	<4	<4
Resistencia a la penetración de líquidos	cm H2O	≥20	≥10	≥100	≥10
Resistencia al reventamiento-seco	KPa	≥40	≥40	≥40	≥40
Resistencia al reventamiento-húmedo	KPa	≥40	no requerido	≥40	no requerido
Resistencia a la tracción-seca	N	≥20	≥20	≥20	≥20
Resistencia a la tracción-húmeda	N	≥20	no requerido	≥20	no requerido

Es importante mencionar que los análisis han de ser realizados después de haber sometido el tejido a un proceso de envejecimiento que trataría de simular el ciclo de vida útil del tejido.

2.4.6.9 Tratamientos industriales de limpieza y esterilización de las batas quirúrgicas

Es muy importante que las batas quirúrgicas no sufran ningún tipo de alteración física durante todo su ciclo de vida que vaya en detrimento de su funcionalidad, ya que en caso contrario dicha prenda ya no ofrecería las garantías de protección que inicialmente tenía dejando por lo tanto vulnerables a los

profesionales médicos a los riesgos biológicos a los que están sometidos.

El tratamiento más severo que sufre la prenda textil no es ni mucho menos el del propio uso en la sala de operaciones como pudiera pensarse por el estado en el que queda después de las cirugías. Es el proceso posterior de lavado, desinfectado, esterilizado y secado el que incide en muchísima mayor medida en la degradación de las prendas y por lo tanto en la modificación de las propiedades físicas de las mismas [48].

En los laboratorios de certificación europeos [49] es ampliamente aceptada una simulación del periodo de vida de una prenda de este tipo correspondiente a setenta y cinco ciclos repetidos de: lavado, desinfectado (preferentemente con ácido peracético), secado (preferentemente en túnel) y esterilizado en autoclave. No obstante es importante mencionar que las lavanderías industriales optan en otros muchos casos por métodos de esterilización diferentes tales como el bombardeo electrónico, óxido de etileno etc., [50].

Otro de los objetivos de la presente investigación se centrará en la validación de la hipótesis que afirma que es factible la elaboración de un tejido elástico con contenido en filamento de elastolefina para aplicaciones de salas de operaciones, en este caso para batas quirúrgicas. Este tejido ha de ser totalmente comercial, es decir, certificado por un laboratorio externo de manera que cumpla con todos los requirements de la directiva europea aplicable al respecto.

Para la validación se diseñará y elaborará un tejido de calada elástico en el sentido de la trama. La elasticidad será impartida por filamentos de EOL. El sustrato textil tendrá así mismo un acabado tal que asegure el cumplimiento de la normativa, en especial los requisitos relativos al efecto barrera o impermeable y biocida. Será de especial interés comprobar la durabilidad de los filamentos de EOL una vez el tejido haya sido sometido a ciclos de lavado, desinfectado y esterilización exigidos también para la obtención de la certificación. Cualquier variación mecánica en el tejido que haya sido causada por la alteración del filamento elástico dará por no válido el sustrato textil aun cuando pueda pasar la norma aplicable a salas de operaciones. Se recuerda que el aspecto de durabilidad ya se trató extensamente en el punto 2.4.5.3 , al que nos remitimos para la validación de la supervivencia del filamento elástico de EOL.

2.4.7 Estado del arte en la producción de tejidos para EPI resistentes al fuego

2.4.7.1 Evolución del mercado de las prendas resistentes al fuego

La Figura 75 muestra la previsión de las ventas en Europa de prendas de protección personal resistentes al fuego hasta el año 2012 [51]. En el 2005 el mercado se valoró en 300 millones de €. La previsión para el año 2012 se estima que será aproximadamente de 382 millones de €, es decir se espera un crecimiento del 2,5% en el periodo 2005-2012.

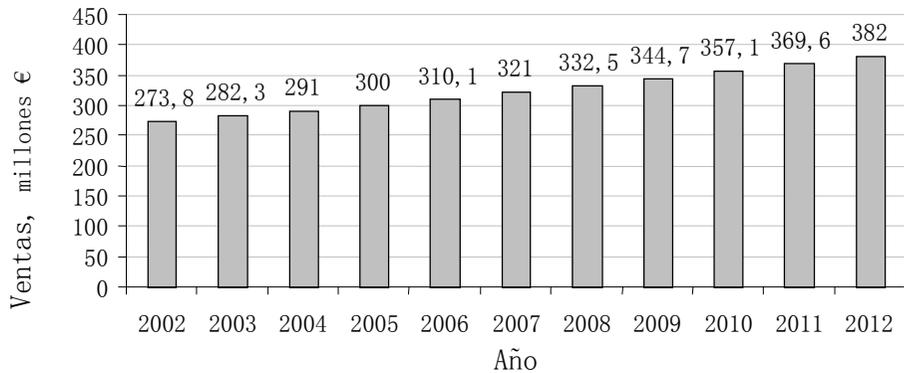


Figura 75. Previsión de ventas 2002-2012 en el mercado europeo de prendas resistentes al fuego

Se espera que en los próximos dos años se produzca un incremento en el precio de las prendas de protección contra el fuego cercano al 3% debido principalmente al encarecimiento de las fibras utilizadas como materia prima para la elaboración de estos tejidos (aramidas fundamentalmente).

Los precios de un EPI para la protección contra salpicaduras de fundidos oscilan entre 50€ y 70€ para pantalones y 65€ a 75€ para cazadoras. En el caso de un traje de protección contra el fuego a base de aramidas para bomberos el precio se encuentra alrededor de 560€.

2.4.7.2 Soluciones técnicas para la protección frente al calor y la llama

Fundamentalmente puede decirse desde un punto de vista técnico que las dos soluciones actualmente más empleadas a la hora de

dotar a los tejidos de protección frente al fuego, ya sean ante al calor o ante la llama son [52] [53]:

- Mediante fibras inherentemente retardantes de la llama: tales como las aramidas, modacrílicas, poliamidas aromáticas orgánicas (PBI), acrílicas oxidadas, fenólicas, asbesto, cerámicas etc.
- Mediante fibras y/o tejidos químicamente modificados: por ejemplo el algodón o la lana retardantes de la llama y otras fibras sintéticas.

Las poliamidas aromáticas queman por encima de los 400°C y pueden incluso llegar a sobrevivir durante cortos periodos de tiempo a temperaturas de hasta 700°C. Ejemplos comerciales de meta-aramidas son el Nomex (DuPont), Conex (Teijin) y Apyeil (Unitika). Las aplicaciones típicas han sido para prendas de protección de bomberos mayoritariamente. De las para-aramidas pueden citarse Kevlar (DuPont), Twaron (Akzo Nobel) y Technora (Teijin) utilizadas también como protección contra fragmentos.

Las aramidas llegan a soportar los 250°C durante 1000 horas y en el caso del Nomex la resistencia a la rotura llega a ser del 65% del valor inicial antes de ser sometida a la llama. Aunque el Nomex es ampliamente utilizado para la protección frente al calor es muy común ver mezclas de esta fibra junto con las de Kevlar con el fin de dotar al tejido de mayor resistencia mecánica después del quemado.

Rhone-Poulenc comercializa Kermel. Se trata de una fibra de poliamida-imida. Es utilizada en forma de fibra cortada y puede ser tintada en masa. La aplicación más importante también al igual que en el caso del Nomex ha sido en la confección de prendas de protección para bomberos. Resiste las altas temperaturas hasta 250°C. Después de 500 horas de exposición a esta temperatura la fibra ha perdido sólo el 33% de sus propiedades mecánicas iniciales. Suele encontrarse esta fibra mezclada con fibras de viscosa FR o resistente al fuego, (p.ej. LenzingFR) con el fin de dotar al tejido de resistencia a la luz ultravioleta. El Kermel no funde sino que carboniza.

Las fibras de viscosa FR se obtienen mediante la incorporación de aditivos resistentes a la llama durante el proceso de hilatura y previamente a la extrusión. Puede citarse como ejemplo el Sandoflam 5060 (Sandoz) o el ácido polisilícico (Sateri).

Otras fibras también importantes por su consumo aunque en menor grado dentro de este grupo son el Protex (Setila AG), poliéster con propiedades de llama autoextinguible y la fibra Basofil (BASF) a base de melamina.

2.4.7.3 Normativa europea relativa a prendas de protección personal resistentes al fuego

Dos directivas CE de obligado cumplimiento regulan los EPI y deben ser transpuestas a las legislaciones nacionales por todos los países miembros de la Unión Europea.

Directiva Europea sobre EPI - 89/686 EEC. Es la directiva obligatoria (coloquialmente, “Directiva de Producto”) que afecta a la fabricación del vestuario de protección; define los requisitos “esenciales” que debe cumplir un EPI para ser puesto en el mercado, es decir, distribuido o utilizado.

Los requisitos que estén por encima de las prestaciones mínimas para la certificación CE pueden ser especificadas por los usuarios con respecto a riesgos específicos u otras consideraciones. La certificación CE, reflejada en el marcado CE del producto, informa al usuario final de que el EPI cumple los requisitos esenciales definidos para protegerle frente a determinados riesgos en determinados usos, así como la talla, inocuidad y ergonomía adecuadas.

Directiva Europea sobre utilización del EPI - 89/656 EEC: es la directiva europea obligatoria (coloquialmente, “Directiva de Usuario”) que se aplica a los usuarios finales de vestuario de protección. Establece las obligaciones y regula las medidas que tienen que tomar empresarios y trabajadores para mantener y mejorar la seguridad y salud de los trabajadores en cualquier aspecto relacionado con su trabajo.

Tabla 10. Principales normas europeas sobre vestuario de protección térmica

Riesgos Térmicos			
Calor & Llama	Arco Eléctrico	Grandes Salpicaduras de Metal Fundido	Pequeñas Salpicaduras de Metal Fundido
EN 531* prEN ISO 11612* 	IEC 61482-1** IEC 61482-1-1/CDV** IEC 61482-1-2** IEC 61482-2/CDV* 	EN 531* prEN ISO 11612* 	EN 470-1*  EN ISO 11611* 
Riesgos de Descargas Electroestáticas	Riesgos Químicos	Riesgos de Corriente Eléctrica	Riesgos Ambientales
Propiedades Antiestáticas EN 1149-1** EN 1149-3** EN 1149-5* 	Bajo Volumen Salpicadura & Neblina EN 13034* 	Bajos Voltajes EN 50286* 	Lluvia EN 343* EN 14360**  <hr/> Frío & Baja Temperatura EN 342* EN 14058** 

La Tabla 10 ilustra la normativa europea aplicable a los EPI cuya misión fundamental es la protección del usuario frente al riesgo térmico [54]. Obsérvese que también se incluye el riesgo de descarga de electricidad estática. La descarga electrostática puede generar chispas con energía suficiente para hacer arder vapores o aerosoles, de líquidos inflamables o partículas de polvo que estén próximos, y ocasionar un fuego o explosión.

2.4.7.4 Categorías de las prendas de protección resistentes al fuego

En función de la aplicación final de las prendas y del grado de protección exigido se puede establecer la siguiente clasificación de los EPI:

- Ropa de protección para trabajadores industriales expuestos al calor (EN 531)
- Ropa de protección utilizada durante el soldeo y técnicas conexas (EN 470-1)
- Ropa de protección para forestales (ISO 15384)
- Ropa de protección para bomberos (EN 469) y capuces de bomberos (EN 13911)

Dentro del primer grupo de productos pueden encontrarse aquellas prendas utilizadas por los operarios de plantas petroquímicas donde si bien no se espera un contacto directo con la llama dentro de los procedimientos normales de trabajo, sí que existe el riesgo en este tipo de instalaciones de algún contacto esporádico por incendio o explosión indeseados.

Las propiedades retardantes del calor y a la llama incluyen los siguientes análisis y normas relativas:

- Propagación de la llama (EN 532). Codificación de la prenda: A (si pasa).

- Calor convectivo (EN 367). Codificación de la prenda: B1 a B5 (según nivel de protección).
- Calor radiante (EN 366). Codificación de la prenda: C1 a C4 (según nivel de protección).
- Disipación de carga electrostática (EN 1149). Pasa o no pasa.

Las prendas de protección personal para uso en plantas petroquímicas son categorizadas como de Clase II y debe cumplir obligatoriamente con el nivel A de propagación a la llama y al menos con en nivel 1 de una de las siguientes propiedades: calor convectivo o calor radiante o resistencia al calor. También la protección ante cargas electrostáticas es de obligatorio cumplimiento.

2.4.7.5 Tratamientos industriales de limpieza y mantenimiento

Al igual que en el caso de los tejidos para uso profesional de clase azul, se hace necesario determinar cuales son las condiciones de mantenimiento de las prendas con el fin de poder determinar el grado de supervivencia de los filamentos elásticos y en especial en lo que se consideraría el ciclo de vida útil. Al hablar de mantenimiento se entienden las operaciones de lavado y secado de las prendas.

Los fabricantes de fibras resistentes al fuego, entre ellos: Rhone-Poulenc, DuPont y Lenzing así como las aportadas por las empresas de Renting y Leasing dedicadas al mantenimiento

industrial de las prendas de uso profesional recomiendan las siguientes condiciones operativas [55] [56] [57]:

- Un lavado previo en seco con percloroetileno seguido de un lavado en lavadora con detergentes neutros.
 - o Temperatura de lavado: 35-40°C.
 - o pH del baño: 3-4 (máximo 7)
 - o Prelavado: 3 minutos
 - o Lavado: 7 minutos
 - o Aclarado con agua fría: 3 minutos

- Opciones de secado:
 - o Opción A - En túnel de secado a 110° C máximo
 - o Opción B - En secadora 500/600 rpm máximo.
Temperatura: inicial a 70°C y acabar el secado cuando la temperatura alcance los 45°C

Con relación a la simulación del ciclo de vida útil del producto es ampliamente aceptado por el mercado, y en especial por las empresas de renting, un número de cincuenta lavados y secados. No obstante y debido al elevado coste de este tipo de prendas la cantidad de ciclos exigida es aumentada por muchas empresas de mantenimiento con el objetivo de asegurar la calidad de producto con el máximo grado de precisión para de esta manera no tener reclamaciones muy costosas por deterioro prematuro de los materiales.

3 Parte experimental

3.1 Obtención de los sustratos

3.1.1 Obtención de los filamentos elásticos a partir de copolímeros de etileno - octeno

Desde el punto de vista morfológico y tal y como se ha comentado en el apartado 2.3.5 relativo al estado actual de los copolímeros al azar de etileno-octeno aptos para la hilatura, se trata de estructuras en red elásticas poco estables cohesionadas por débiles cristales micelares (Figura 76).

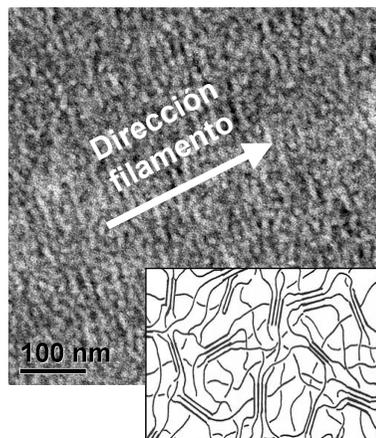


Figura 76. Fotografía SEM y esquema de la estructura micelar de los copolímeros al azar de etileno-octeno

También se ha expuesto en el mismo apartado mencionado arriba la elevada dependencia del poder elástico final del filamento obtenido en función de la densidad del copolímero utilizado en la hilatura, de manera que para obtener un elevado poder elástico se

hace necesario trabajar con copolímeros de muy baja densidad (Figura 77).

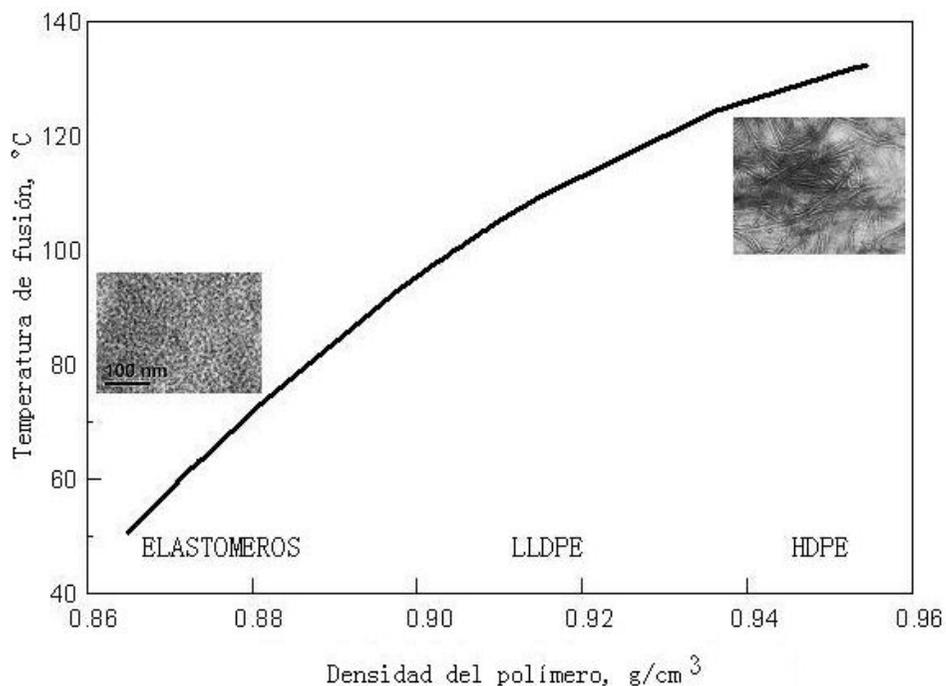


Figura 77. Variación de T_m en función de la densidad en un copolímero de etileno-octeno

La obtención de copolímeros de etileno-octeno de baja densidad se consigue mediante la incorporación en la estructura molecular de cierto contenido en comonomero de tal manera que la disrupción creada sea lo suficientemente elevada para evitar la formación de gran número de cristales y el aumento en el tamaño de los mismos, quedando así muy reducida la densidad final del producto obtenido (Figura 78).

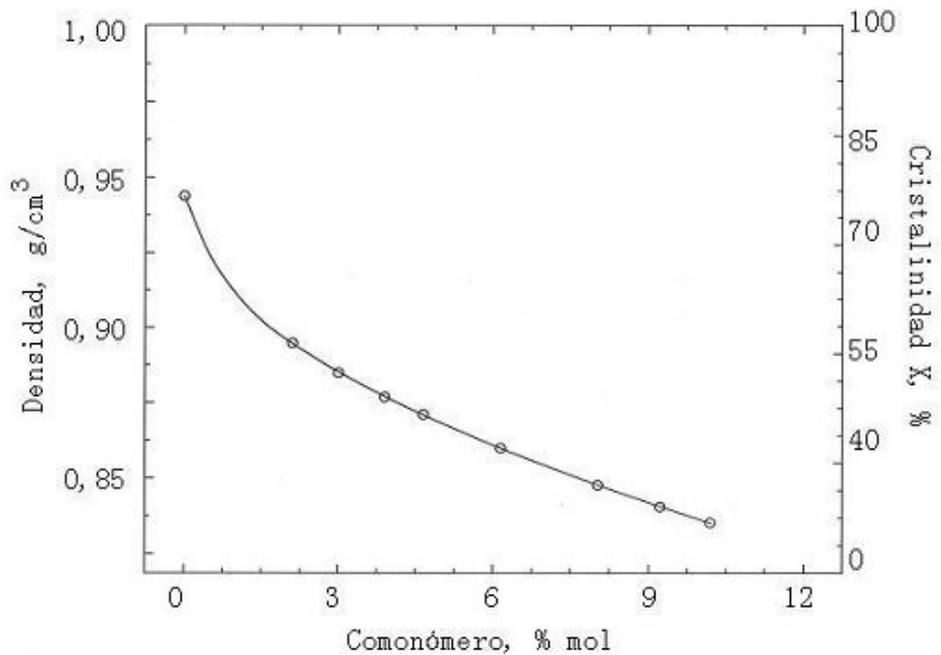


Figura 78. Interdependencia de la densidad, presencia de comonómero y cristalinidad en un copolímero de etileno-octeno

Inherentemente a la baja cristalinidad de los copolímeros al azar de etileno-octeno se producen cuatro efectos adversos:

- un descenso considerable de la temperatura de fusión del copolímero, T_m , así como un incremento en la distribución de las temperaturas de fusión del mismo (Figura 79).

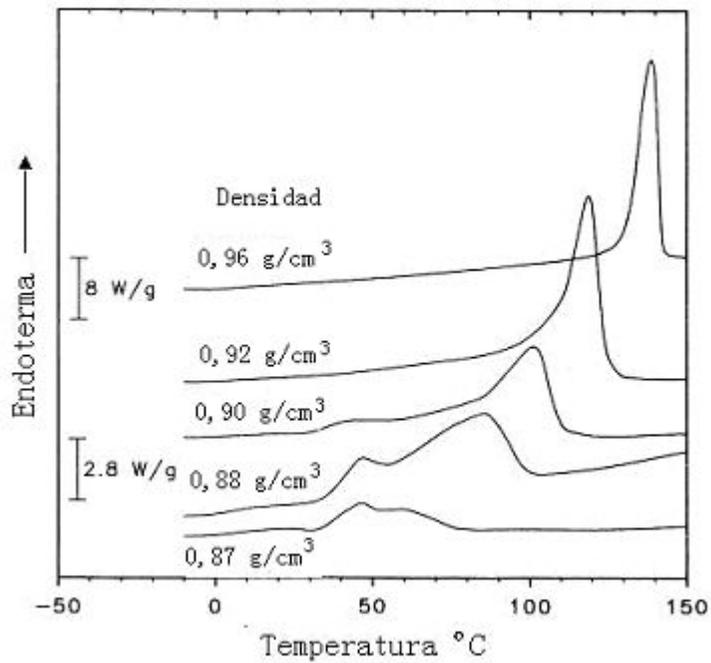


Figura 79. Variación del pico de T_m en función de la densidad en un copolímero al azar de etileno-octeno

- una reducción de la respuesta fuerza-alargamiento (Figura 80). Obsérvese que al aumentar el valor del alargamiento, se reduce la carga según disminuye la densidad del material.

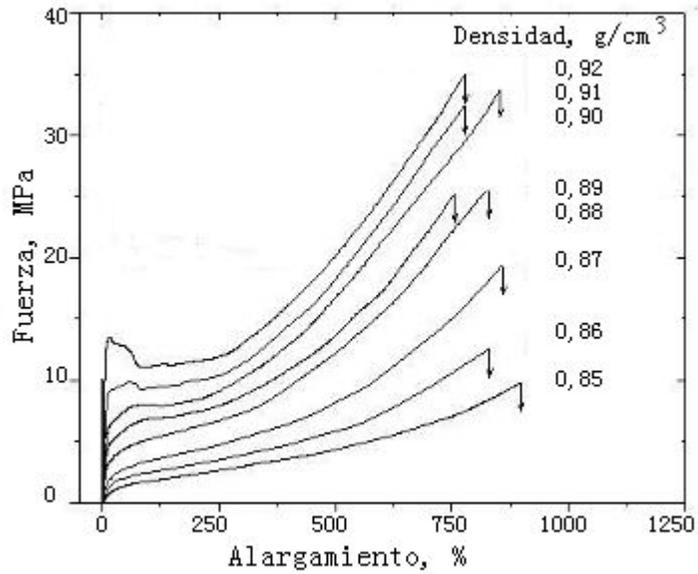


Figura 80. Variación de la respuesta fuerza-alargamiento en función de la densidad en un copolímero al azar de etileno-octeno

- Un aumento de la deformación permanente, o dicho de otra manera una reducción de la recuperación elástica al cesar el esfuerzo aplicado sobre el material (Figura 81).

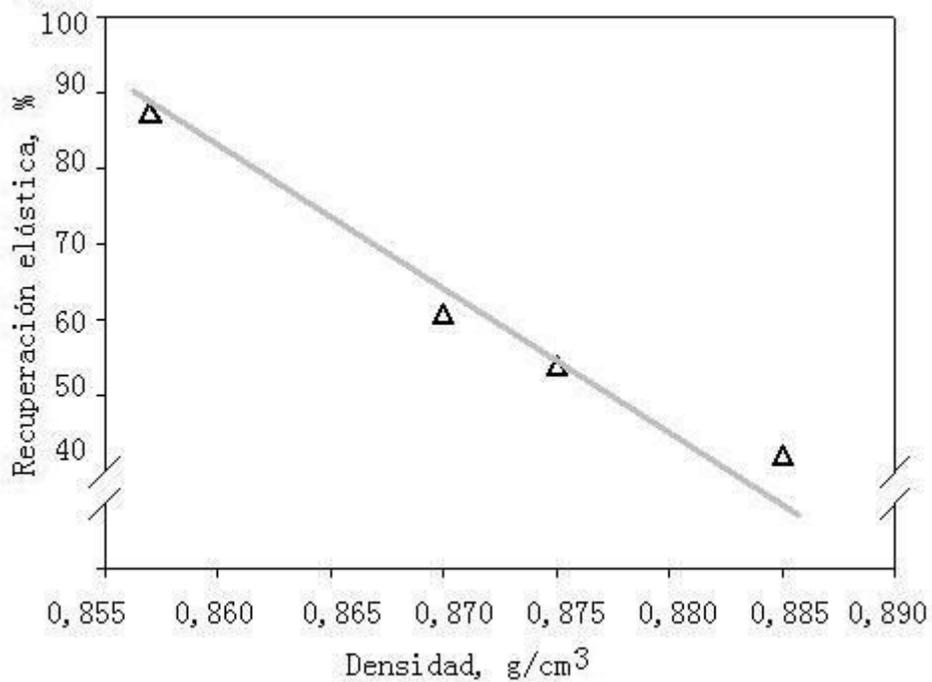


Figura 81. Variación de la recuperación elástica en los copolímeros al azar de etileno-octeno

- Bajo módulo de conservación, G' . El módulo de conservación representa la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable. Obsérvese en la Figura 82 que el módulo de conservación sufre una reducción considerable al pasar de 25°C a 100°C.

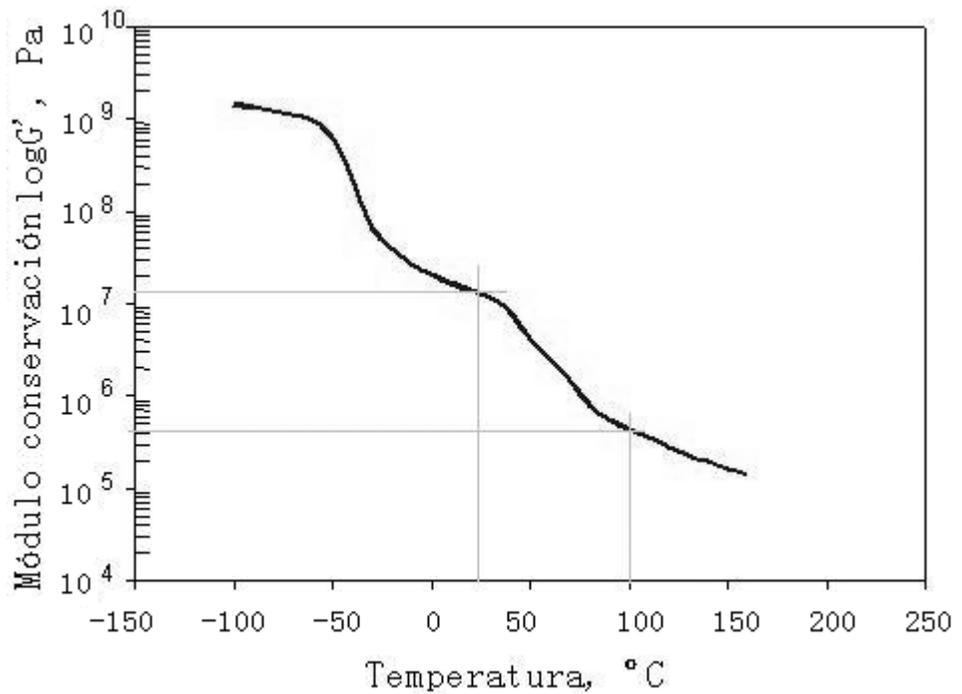


Figura 82. Módulo de conservación en función de la temperatura de un copolímeros al azar de etileno-octeno

Estas respuestas típicas de los copolímeros al azar de etileno-octeno de baja densidad se convierten en limitaciones a la hora de ser utilizados en ciertas aplicaciones, y de entre ellas la hilatura para su aplicación posterior en tejidos para indumentaria.

Al hablar de materiales elásticos en general, y particularmente aquellos destinados para aplicaciones textiles se requieren tres prestaciones básicas:

- Baja carga (o fuerza) ante un esfuerzo de alargamiento
- Bajo porcentaje en la relajación de la carga
- Baja deformación permanente

Dicho de otra manera:

- Se requiere un esfuerzo pequeño para alargar el material, es decir, ha de ser elástico
- Ninguna o insignificante relajación del material (o descarga) una vez sufre un estiramiento
- Recuperación íntegra o casi total de las dimensiones del material una vez ha cesado el esfuerzo.

Debido a la naturaleza de los copolímeros al azar de etileno-octeno y a las características propias de los procesos textiles de hilatura, tisaje, tintura y acabado, se han venido observando ciertas limitaciones en la aplicabilidad de los filamentos de EOL obtenidos a partir de copolímeros al azar en determinados usos finales, y en particular en aquellos donde se requiere un buen poder elástico, de retracción y de resistencia térmica.

Las limitaciones más comunes se han encontrado en los tejidos para indumentaria profesional debido a:

- poder elástico insuficiente, en especial en tejidos pesados y, o muy ligados
- poder de retracción limitado
- baja recuperación elástica, el tejido no vuelve a sus dimensiones originales una vez cesado el esfuerzo. Se observan embolsamientos en las prendas
- otros defectos de calidad derivados de una elevada dispersión en los encogimientos de los tejidos procedentes de diferentes lotes de producción.

Nótese que el poder elástico se desarrolla en los tejidos durante el proceso de pre-tratamiento antes de la tintura, pues es cuando las tensiones internas del tejido se relajan al entrar éste en los baños de lavado a temperatura, hecho que permite que el poder de retracción del filamento actúe con menor oposición encogiendo de esta manera el tejido. La elasticidad ha quedado entonces desarrollada en principio de manera permanente.

El poder elástico del filamento como se ha descrito queda ligado a la presencia de estructuras rígidas (cristales) que tienden a recuperar sus posiciones de mínima energía al cesar los esfuerzos. La T_m de los copolímeros al azar elásticos de etileno-octeno es excesivamente baja ya que las temperaturas de las bañeras de lavado en las primeras etapas de los procesos tintura oscilan entre 50°C y 90°C dependiendo del tipo de tejido. Se deduce pues que el poder retráctil queda considerablemente reducido debido a la fusión cristalina.

El bajo módulo de conservación y el tipo de cristalinidad (micelar y no lamelar) daría explicación al limitado comportamiento viscoelástico en estos copolímeros susceptible de producir defectos en los tejidos por deformaciones permanentes.

Se hace necesario pues el diseño de un copolímero de etileno-octeno elástico que no presente las contingencias anteriormente mencionadas.

3.1.1.1 Morfología de los polímeros de etileno y propiedades físicas

Ya que se trata de un problema de ingeniería de polímeros y antes de entrar en la discusión de la propuesta de soluciones es interesante determinar brevemente en este apartado como pueden ser descritos éstos estructuralmente. De manera general cualquier polímero es susceptible de ser caracterizado según tres niveles de estudio:

- Nivel molecular:
 - o Estudio del peso molecular y su distribución
 - o Estudio de la composición química

- Nivel de la estructura cristalina:
 - o Estudio de la fase cristalina
 - o Estudio de la fase amorfa

- Nivel supramolecular:
 - o Estudio de los agregados cristalinos
 - o Estudio de la orientación

Peso molecular y distribución

El peso molecular se corresponde con el peso de todos los átomos constituyentes de la cadena polimérica. Debido a la naturaleza aleatoria de la polimerización no todas las cadenas tienen igual longitud, de ahí que sea necesario el estudio no sólo del

promedio en peso sino de la distribución del mismo, también conocido éste último más comúnmente según sus iniciales en inglés MWD, “*molecular weight distribution*” (Figura 83).

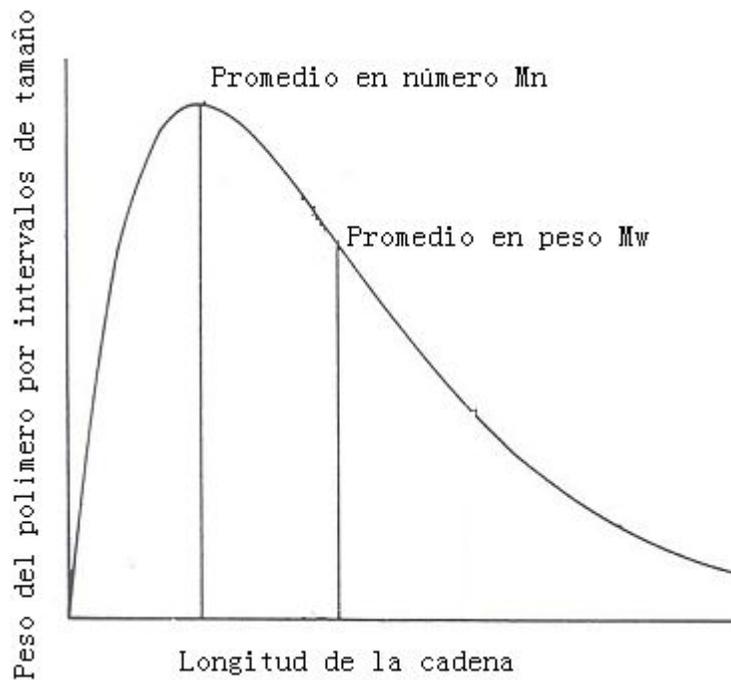


Figura 83. Distribución del peso molecular en función de la longitud de la cadena

La terminología que se utilizará para la caracterización de los polímeros de etileno será:

- Promedio de los pesos moleculares:
 - o Promedio en número, $M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$
 - o Promedio en peso, $M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$
 - o Distribución del peso molecular, $MWD = M_w / M_n$

- Índice de fluidez (“*melt index*”), MI o $I_2 \approx 1/ M_w$.
(Cuanto mayor es el peso molecular, menor es el índice de fluidez).
- Índice de fluidez,
 - o $I_2 =$ gramos de PE extruido en 10 minutos a 190°C ,
peso de 2,16 Kg en pistón
 - o $I_{10} =$ gramos de PE extruido en 10 minutos a 190°C ,
peso de 10 Kg en pistón
- $I_{10} / I_2 \approx MWD$. (Cuanto mayor es el cociente anterior más ancho se hace el intervalo de distribución del peso molecular).

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es el método más ampliamente utilizado para la determinación del tipo y contenido en peso de monómeros.

Parámetros que caracterizan la estructura cristalina

Es evidente que uno de los parámetros que permitiría la caracterización de la fase cristalina sería la proporción en que se encuentra, respecto a la masa total (o volumen) de material, comúnmente denominado grado de cristalinidad o simplemente cristalinidad, X_c . Existen varias técnicas para la determinación de X_c , aunque no siempre convergen a un mismo resultado, siendo la más sencilla la basada en medición de la densidad, ρ , del sistema y que es comparada con las densidades del material en su estado 100% cristalino, ρ_c , y completamente amorfo, ρ_a .

La densidad del polietileno en g/cm³ medida a la temperatura de 23°C oscila entre 0,855 g/cm³ y 0,965 g/cm³. La densidad queda relacionada con el porcentaje de cristalinidad según la expresión (3):

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

(3)

Donde:

$\rho_a = 0,853 \text{ g/cm}^3$, correspondiente a 0% de cristalinidad

$\rho_c = 0,965 \text{ g/cm}^3$, correspondiente al 80% de cristalinidad que es el máximo nivel cristalino alcanzable en el polietileno.

Otro método de análisis es vía Calorimetría Diferencial de Barrido, o DSC, ya que no sólo permite determinar la Xc sino también las temperaturas de transiciones térmicas y observar el comportamiento de cristalización y fusión, aunque no ofrece información directa sobre las dimensiones características de la morfología cristalina.

Una de las características más importantes de la estructura cristalina es el espesor lamelar, factor relacionado con la perfección cristalina y que mide la distancia entre planos de pliegues de cadenas en el cristal. Entre las técnicas más usadas para su determinación se encuentran la Microscopía Electrónica de Transmisión o TEM y la Difracción de Rayos X de Ángulo Pequeño SAXS.

Se ha establecido que el espesor lamelar depende, de forma lineal, en relación inversa al sobreenfriamiento ΔT , definido tal como indica la expresión (4):

$$\Delta T = T_m^0 - T_c$$

(4)

siendo T_m^0 la temperatura de fusión en el equilibrio, que corresponde a un cristal 100% cristalino y T_c la temperatura de cristalización.

Análisis estructural de los polímeros semicristalinos de polietileno.

Ha sido establecido (véase el apartado 2.3.1) que la presencia de cualquier defecto en la cadena limita la longitud de los segmentos de cadena cristalizables, lo que contribuye en gran medida, a la generación de la distribución de espesores lamelares. Dichos defectos pueden originarse principalmente por: las condiciones de polimerización y proceso de síntesis (formación de ramificaciones, tacticidad, reacciones colaterales, etc.), la copolimerización y modificaciones químicas durante el procesamiento (degradación, extrusión reactiva, etc.).

Las diferencias encontradas entre diferentes tipos de copolímeros del polietileno en sus propiedades mecánicas no logran ser

explicadas del todo considerado sólo las diferencias en las propiedades térmicas típicas, MW, MWD y el contenido de comonomero (o de ramificaciones cortas de cadena, SCB), ya que estas suelen también depender de la distribución de estas últimas (SCBD).

Generalmente, la caracterización de la SCBD en copolímeros del polietileno ha sido realizada por la técnica denominada Fraccionamiento por Incremento de la Temperatura de Elusión (TREF). La técnica requiere llevar a cabo una “segregación cristalina” previa de la muestra, lo que se consigue enfriando muy lentamente una solución diluida del polímero, de manera progresiva o por pasos isotérmicos, induciendo la precipitación de fracciones que van formando capas superpuestas sobre un sustrato inerte, siendo las primeras correspondientes a las fracciones de cadenas más lineales (lamelas gruesas) y las últimas las más imperfectas (lamelas delgadas).

Finalmente, la separación de las distintas fracciones se lleva a cabo mediante la inyección de un solvente al cual se le va aumentando muy lentamente la temperatura (de forma dinámica o por pasos isotérmicos) para promover la elusión, recolección y posterior análisis de cada fracción.

Aunque la técnica TREF ha sido exitosamente empleada, su puesta en marcha es difícil y costosa tanto por instrumentación como por consumo de solvente, sumándose al hecho de que los tiempos de medición tienden a ser muy largos por lo que se hace poco práctica si se desea realizar una caracterización rápida del

polímero. Su uso en el modo analítico requiere de la construcción de una curva de calibración que relacione el contenido de defectos (SCB en el polietileno) de las fracciones que eluyen a una temperatura determinada.

Existe otro método que permite medir en solución la concentración de moléculas de polietileno que van cristalizando en función de la temperatura a medida que se realiza el enfriamiento de la solución. Esta técnica, denominada Fraccionamiento por Análisis de la Cristalización (CRYSTAF), permite obtener datos equivalentes a los obtenidos por TREF, sin necesidad de realizar un paso de elusión posterior al enfriamiento, reduciendo de forma importante los tiempos de ensayo.

Los métodos de fraccionamiento térmico usando un DSC son cada vez más usados en el análisis estructural del polietileno y, en la actualidad, los más empleados se basan en un procedimiento inspirado en las condiciones de enfriamiento usadas en TREF, que no son más que procesos de Cristalización por Pasos Isotérmicos desde el fundido (SC o SIST); con lo que la caracterización se ve reducida a una distinción de múltiples señales de fusión, cada una asociada a una fracción con un contenido característico de SCB y obteniendo una información cualitativa de la SCBD similar a la obtenida por TREF.

3.1.1.2 Obtención de los copolímeros de bloque y los filamentos elásticos.

Producción catalítica de copolímeros de bloque via polimerización por transferencia de cadena

Esta tecnología, desarrollada por The Dow Chemical Company bajo el nombre original de “*Catalytic Block Technology*” y protegida bajo patente [61], [62],[63], permite la transferencia reversible de cadenas entre diferentes catalizadores operando en tándem (ver Figura 84) [64].

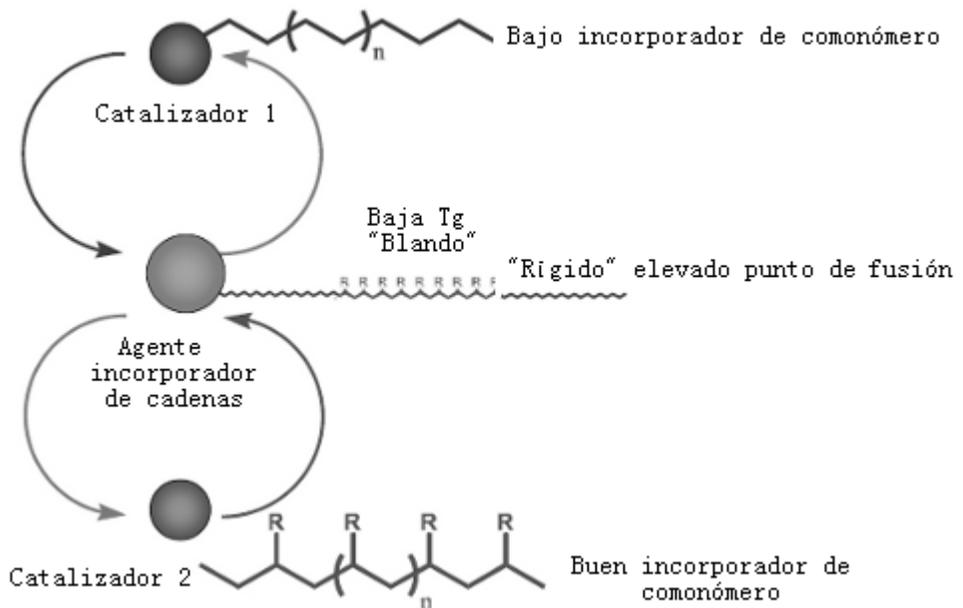


Figura 84. Tecnología catalítica de bloque representando la formación de cadenas

Esta tecnología de catálisis permite la producción de gran número de cadenas poliméricas a partir de cada catalizador empleado. El

control de la microestructura, ramificaciones etc., se hace muy sofisticado según la combinación de catalizadores empleada. Es necesario, pues, realizar una elección correcta de los catalizadores óptimos, así como también del agente incorporador de cadenas para obtener los resultados deseados. El Apéndice B ilustra los catalizadores utilizados en la investigación.

Se define el proceso de transferencia reversible de cadenas mencionado anteriormente, como el intercambio de cadenas de polímero en crecimiento entre catalizadores de manera que porciones de una misma molécula de polímero son sintetizadas por al menos dos catalizadores diferentes. Es necesaria la intervención de lo que se llama agente transportador de cadenas (en la literatura, más conocido como CSA o *Chain shuttling agent*). Químicamente se trata de un complejo alquil-metálico que facilita el proceso de intercambio de cadenas poliméricas.

El objetivo es partir de un sólo monómero o combinación de monómeros y otra combinación de catalizadores “selectivos” de manera que pueda obtenerse finalmente una cadena polimérica con segmentos rígidos (cristalinos) y con porciones blandas (amorfas). En el caso de los copolímeros del etileno que incorporan fracciones de α -olefinas se trata de obtener en una misma cadena:

- Fracciones con bajo contenido en comonómero: son porciones semicristalinas (duras) con una temperatura de fusión alta, entre 120°C y 140°C.
- Fracciones con alto contenido en comonómero: porciones amorfas, con una temperatura de transición vítrea muy

baja, de hecho inferior a -40°C para favorecer la movilidad catenar a temperaturas inferiores a las de uso del producto final.

La producción de copolímeros de bloque exige una elección de catalizadores muy específica en relación a su capacidad selectiva a la hora de incorporar o no comonomero a la cadena polimérica.

Como mínimo se requiere la incorporación de dos catalizadores:

- Catalizador 1: altamente selectivo hacia el etileno, es decir, con una capacidad de bloqueo a la hora de incorporar porciones de cadena con elevado contenido en comonomero. El resultado de esta acción da lugar a fracciones altamente cristalinas.
- Catalizador 2: poco selectivo y con una elevada capacidad para incorporar porciones de cadena con elevado contenido en comonomero. Como resultado se obtienen fracciones amorfas.

En el caso del agente incorporador de cadenas y para la obtención de copolímeros de etileno específicamente, se ha comprobado la elevada efectividad del dietil zinc (DEZ) a la hora de promover la transferencia de cadenas.

La Figura 85 ilustra a modo de ejemplo dos catalizadores y el CSA empleados en la producción de copolímeros de etileno mediante la tecnología de transferencia de cadena.

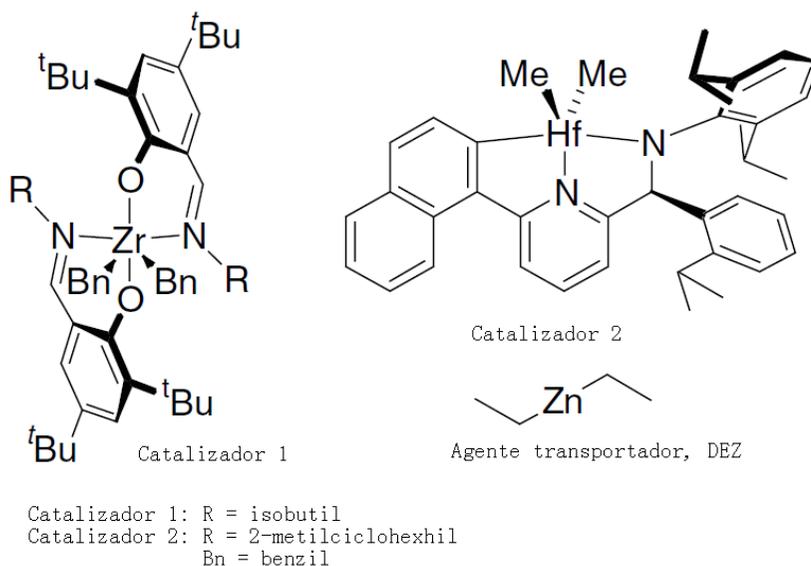


Figura 85. Ejemplos de catalizadores y CSA empleados en la producción de copolímeros de bloque de etileno

El proceso que tiene lugar en el reactor sería aproximadamente el siguiente. Supóngase que la cadena comienza su crecimiento en el catalizador 1, es decir como fracción rígida. La cadena formada es entonces transferida al CSA donde permanece por un periodo de tiempo y además sin crecer. La cadena “latente” de polímero puede entonces retornar a otra molécula del mismo catalizador y alargar así la cadena rígida o bien pasar a una molécula del catalizador 2 dando lugar así a una cadena que en su crecimiento incorpora fases amorfa y rígida a la vez.

Este proceso se repite sucesivamente durante el ciclo de vida de formación de la cadena y antes de que esta finalice, generalmente vía el mecanismo usual de hidrogenólisis. El análisis estadístico de este fenómeno de transferencia de cadenas revela la formación

de copolímeros tipo multi-bloque con una más que probable distribución no sólo en cuanto a las longitudes de los bloques sino también en cuanto al número de bloques por cadena.

Este procedimiento de polimerización permite un control muy preciso de la microestructura del polímero. A pesar de la diferencia en cuanto a la selectividad de los monómeros por parte de los catalizadores, se hace posible la obtención de copolímeros con una distribución homogénea del peso molecular y de la distribución de su composición. La relación global entre las zonas amorfas y cristalinas puede ser fácilmente controlada por el contenido de ambos catalizadores. El contenido en comonómero ya sea en los bloques rígidos o blandos puede ajustarse mediante variaciones en la alimentación al reactor o modificaciones en los catalizadores.

Finalmente, la longitud promedio de los bloques, que es función de la relación entre el ritmo de formación de cadena y el de transferencia de la misma, puede ser controlado simplemente ajustando la relación entre las concentraciones del CSA y del monómero: $[C_2H_4]/[CSA]$.

Si se diese el caso de la ausencia del CSA en el reactor aún cuando estuviesen presentes ambos catalizadores, el copolímero que se obtendría sería la mezcla de dos tipos de cadenas: una altamente cristalina promovida por el crecimiento exclusivo en el catalizador selectivo y otra con características amorfas al producirse el crecimiento mayormente en el catalizador incorporador de copolímero.

Estructura de los copolímeros de bloque

Los copolímeros de bloque tienen cadenas donde se alternan bloques de segmentos “duros” (muy rígidos) y segmentos “blandos” (con comportamiento elastomérico). Esta estructura se muestra esquemáticamente en la Figura 86 [58]. Una de las ventajas más importantes de estos copolímeros consiste en la posibilidad de obtener múltiples estructuras de cadena para una misma densidad y peso molecular.

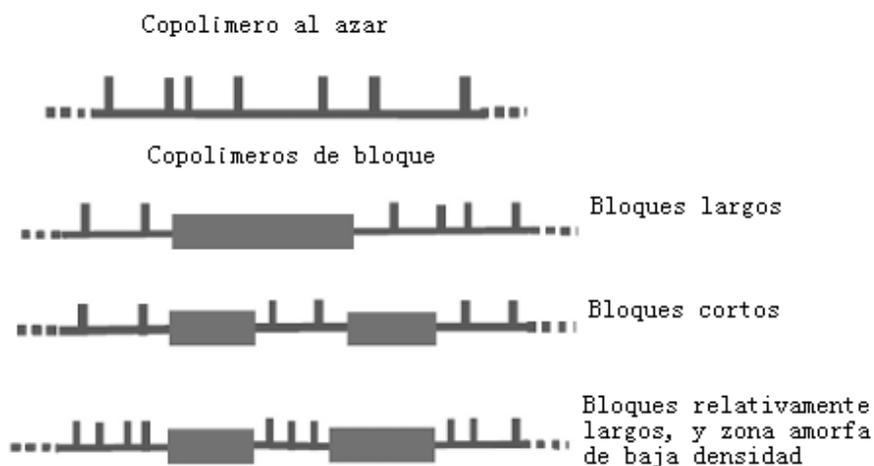


Figura 86. Estructuras de los copolímeros de bloque y al azar

La figura anterior ilustraría de manera muy sucinta diversas estructuras tanto para copolímeros de bloque como al azar, pero todos ellos con la misma densidad, peso molecular etc. Se deduce claramente que los de tipo bloque ofrecen mayores posibilidades en lo que a estructura se refiere, en comparación con los de al

azar y para una densidad o peso molecular dados. Este hecho es muy significativo pues permitiría la utilización de este tipo de materiales en una amplia gama de aplicaciones en función de una serie de valores dados para las magnitudes anteriormente mencionadas.

Para los copolímeros de bloque se prevé una estructura elástica más estable que en el caso de los copolímeros al azar, reforzada esta por cristales lamelares relativamente más fuertes que los micelares.

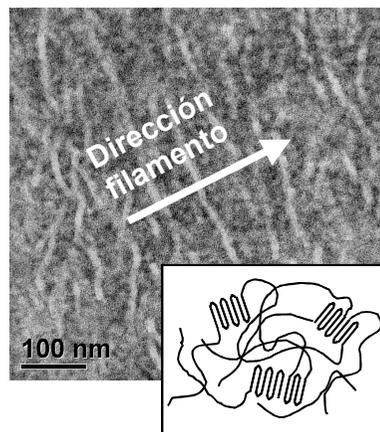


Figura 87. Fotografía SEM y representación de la estructura de un copolímero de bloque de etileno-octeno

Durante el proceso de plegado de las cadenas macromoleculares, se produce un movimiento de avance y retroceso de las mismas hecho que favorece la reducción en la orientación de la fase amorfa.

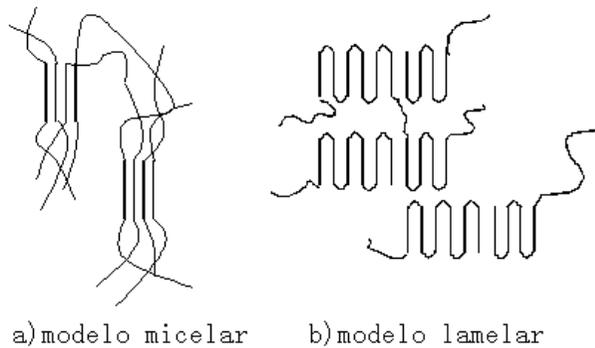


Figura 88. Modelos de cristalización el copolímeros del etileno-octeno

En los copolímeros de bloque como consecuencia se producirían efectos de intra-cristalización (misma cadena) aumentando así la temperatura de cristalización y la relajación de la fase amorfa (Figura 88). En el caso de los copolímeros al azar, se produciría el efecto de inter-cristalización (entre cadenas adjuntas). La temperatura de cristalización se vería reducida mientras que se produciría un aumento en la orientación de la fase amorfa.

Ventajas de los copolímeros de bloque vs. copolímeros al azar

Al manipular la cantidad de bloques por cadena y la distribución de sus tamaños, las propiedades mecánicas y térmicas pueden modificarse de manera drástica. La Figura 89 [59] ilustra lo que sería el comportamiento ideal de los copolímeros de bloque frente a los de al azar. Se observa que los copolímeros de bloque presentarían puntos de fusión más elevados que los de los copolímeros al azar para una misma densidad, factor que supone una clara ventaja para los primeros.

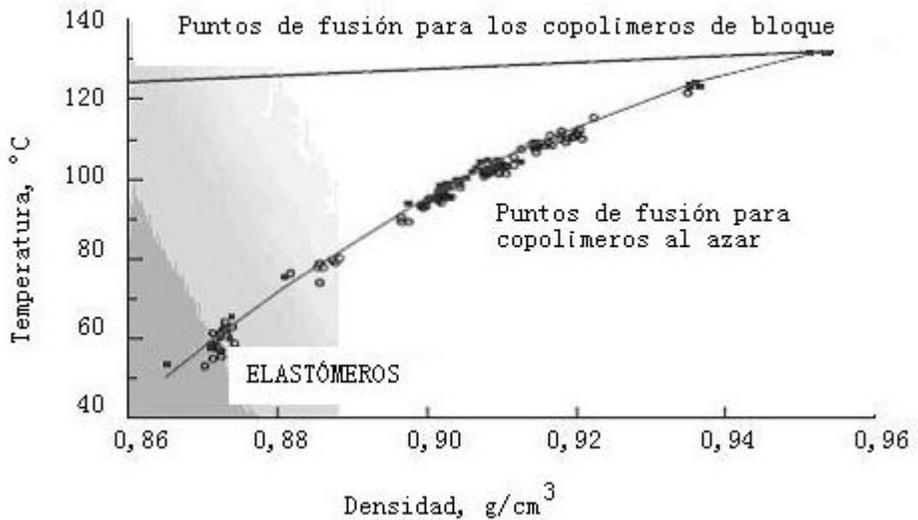


Figura 89. Temperaturas de fusión para copolímeros de bloque y al azar

Esta mejora se debe a la estructura de bloques en estos polímeros y a la cristalinidad que se mantiene durante el proceso de fusión. Estos polímeros rompen con la tradicional e indesligable relación entre el módulo y la temperatura, hecho que abre las puertas a una mayor libertad a la hora de poder diseñar nuevos productos, a la vez que se provee de unos valores mejorados especialmente con relación a la recuperación elástica del material.

En esencia, los copolímeros de bloque ofrecen a la vez la flexibilidad de los plastómeros y elastómeros y la resistencia térmica de los polietilenos de alta densidad. Este equilibrio entre las propiedades mencionadas, por el contrario, es imposible encontrarlo en copolímeros al azar olefínicos. Como se ha comentado en líneas anteriores, esta tecnología hace independiente el control del módulo y de la temperatura.

Esta ventaja competitiva se hace posible gracias a que los copolímeros de bloque permiten distribuciones en:

- El contenido en comonomero
- El peso molecular
- El número de bloques
- La longitud de los bloques

Según la cantidad de bloques y su distribución en la cadena polimérica pueden distinguirse los siguientes tipos de copolímeros:

- Copolímeros de alto índice de bloqueo (o de elevado Zn): gran cantidad de bloques cortos distribuidos en un intervalo estrecho.
- Copolímeros de bajo índice de bloqueo: (o de bajo Zn): pocos bloques largos pero que presentan una distribución amplia.

El índice de bloqueo se consigue modificar al variar la relación entre del DEZ (dietil zinc) y el contenido en etileno:

$$\frac{[\text{DEZ}]}{[\text{C}_2\text{H}_4]}.$$

En relación con la hipótesis planteada al inicio de la investigación, parecería que los monofilamentos hilados a partir de los copolímeros de bloque podrían ser la solución óptima en el caso de los tejidos para uso profesional para dotarlos de resistencia térmica, química, así como de un buen comportamiento elástico en lo que al poder de retracción se refiere.

Los copolímeros de bloque no únicamente darían una solución a las limitaciones actuales de los filamentos de EOL obtenidos a partir de copolímeros al azar sino que como se ha comentado en este mismo apartado favorecerían en mayor medida la obtención de productos con características muy específicas debido a la mayor posibilidad de ingeniería que ofrecen.

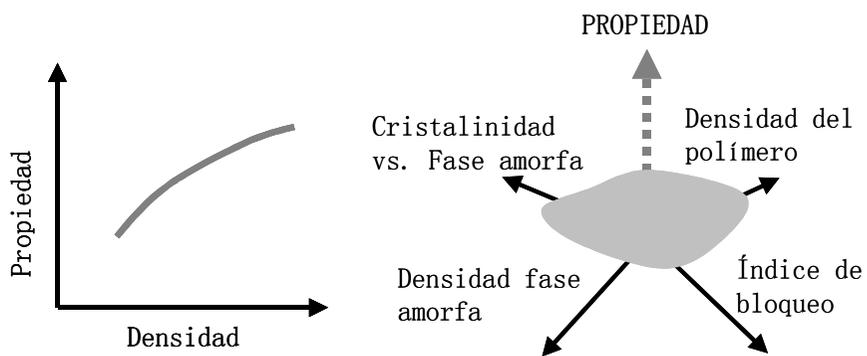


Figura 90. Relación estructura vs. propiedad en copolímeros de bloque y al azar

La Figura 90 ilustra de manera esquemática la evolución en las propiedades de un copolímero al azar (izquierda) y de bloque (derecha) en función de la estructura del mismo. Se deduce que en un copolímero al azar la relación descansa según una curva, es decir, la propiedad final está ampliamente ligada a un único parámetro, en este caso la densidad final del polímero.

En el caso de los copolímeros de bloque, la relación entre las propiedades finales y la estructura descansa en una superficie. Ahora son varias las magnitudes estructurales que debidamente fijadas dan lugar a un copolímero de bloque con unas propiedades especificadas de antemano.

3.1.1.3 Objetivos en la investigación para la obtención de los copolímeros de bloque

Los copolímeros a obtener en la presente investigación deberán cumplir una o más de las siguientes características [60] (véase también el apartado 3.1.1.4 para la descripción de los métodos de análisis y la nomenclatura de las magnitudes):

- Distribución del peso molecular (polidispersidad), $MWD = M_w/M_n$, entre 1,7 y 3,5 y al menos un punto de fusión, T_m , en °C, y una densidad, d , en g/cm^3 de manera que los valores para T_m y d queden relacionados según la expresión (5):

$$T_m \geq 858,91 - 1825,3d + 1112,8d^2$$

(5)

- Distribución del peso molecular, M_w/M_n , entre 1,7 y 3,5 y un calor de fusión, ΔH , en J/g y un ΔT , en °C, definido como la diferencia de temperaturas entre el pico obtenido en el DSC y el pico obtenido en el ensayo Crystaf (véase 3.1.1.4), tal que quedan relacionados según la expresión (6):

$$\Delta T \geq -0,1299\Delta H + 65,95, \text{ para } 0 < \Delta H < 130J / g$$

(6)

- Una recuperación elástica, Re , en %, al 300% de alargamiento medida durante el primer ciclo sobre un film obtenido por moldeo y compresión, con una densidad, d , en g/cm^3 , tal que satisfagan ambos la siguiente relación (7):

$$Re \geq 1501 - 1629d$$

(7)

- Un módulo de conservación a $25^\circ C$, $G' (25^\circ C)$ y un módulo de conservación a $100^\circ C$, $G' (100^\circ C)$, tal que la relación $G' (25^\circ C) / G' (100^\circ C)$ se encuentre en el intervalo de 1:1 a 9:1.
- Los copolímeros tipo multi-bloque estarán constituidos por segmentos rígidos y segmentos blandos o flexibles. Los segmentos rígidos son bloques de unidades polimerizadas donde el contenido en etileno es preferentemente superior al 98% en peso total del polímero. En otras palabras, el contenido en comonomero es menor del 2% en peso del polímero.
- Los segmentos no rígidos, son bloques de unidades polimerizadas donde el contenido en comonomero es superior al 5% en peso, pero preferentemente superior al 15% en peso total del polímero.

3.1.1.4 Procedimiento de obtención de los copolímeros de bloque y sus filamentos

Proceso de polimerización [60]

La polimerización continua en solución se lleva a cabo en el reactor bajo un estricto control computerizado. Se trata de un reactor de 3,8 L equipado con un termopar y una camisa para el control de la temperatura. El reactor se alimenta con un disolvente mezcla de alcanos (Isopar™ E, de ExxonMobil Chemical Company), etileno a 1,22 kg/h, 1-octeno e hidrógeno (en el caso que se requiera). La adición de disolvente se realiza mediante una bomba de velocidad variable y se regula mediante un controlador de flujo de masa. En la descarga de la bomba hay una derivación para la inyección de catalizador y co-catalizador.

El disolvente remanente se combina pues con el 1-octeno, etileno e hidrógeno y se alimenta al reactor. Un controlador de flujo de masa regula la entrega de hidrógeno adicional al reactor. La temperatura de la solución del disolvente-monómero se controla mediante un intercambiador de calor antes de su entrada al reactor. El fluido entra por la parte inferior del reactor. Las bombas inyectan los catalizadores junto con la solución anterior y también se regulan por controladores de flujo de masa. El reactor trabaja a plena capacidad, con agitación vigorosa y a la presión de 3,5 Mpa. La polimerización se detiene mediante la inyección de agua en la línea de salida junto con otros estabilizadores y aditivos pasando posteriormente el producto a un mezclador estático. El producto se calienta seguidamente

mediante un intercambiador antes de pasar al proceso de volatilización. Finalmente el producto se recupera en forma de grana después de pasar por un extrusor de volatilización y ser enfriado con agua. Detalles precisos relativos a las variables del proceso se ilustran en el apéndice A.

En relación a los aditivos, como ejemplo, se utilizaron 1000 ppm Irgafox 168, 250 ppm de Irganox 1076, 200 ppm de Irganox 1010 y 100 ppm de Chimasorb 2020.

Proceso de hilatura del fundido[60].

A partir del ejemplo 19 (ver apéndice A) se han obtenido multifilamentos elásticos. Previamente al proceso de hilatura se añadieron los siguientes aditivos al polímero: PDMSO (polidimetil siloxano) 7000 ppm, CYANOX 1790 3000 ppm, CHIMASORB 944 3000 ppm y talco en la proporción de 0.5% en peso.

Los filamentos se han producido utilizando una hilera con orificios de sección rectangular de proporciones 5:1 (ancho:alto) para obtener un título final de 140 denier. La temperatura de hilatura fue de 270°C y se bobinó el filamento a una velocidad de 500 m/min. Previamente se le aplicó ensimaje, 1%, y finalmente un estirado en frío del 20% para obtener un peso final de bobina de 300 gramos.

Durante la hilatura del fundido, se diseñó un sistema de enfriamiento especial con dos zonas diferentes de aplicación, cada una de las cuales con una longitud aproximada de 2000 mm. El

flujo de aire frío se reguló para conseguir una velocidad de paso por la cámara de $0,25 \text{ m/s} \pm 10\%$. La temperatura del aire de enfriamiento se mantuvo entre 16°C y 18°C . La dirección del aire en la zona superior fue de izquierda a derecha mientras que en la zona inferior fue en sentido inverso. La disposición de este sistema de enfriamiento se diseñó con el fin de evitar abombamientos y deformaciones en los filamentos en la cámara al equilibrar las fuerzas que actúan sobre cada uno de los doce filamentos que trascurren por ella.

Los filamentos fueron finalmente reticulados mediante una irradiación electrónica de $166,4 \text{ kGy}$ manteniendo en todo momento la temperatura de 30°C en la bobina de monofilamento.

3.1.2 Obtención del tejido sometido al proceso de tintura termosol.

3.1.2.1 Objeto

Tal y como se ha comentado en la introducción, los tejidos elásticos con contenido en EOL, deberían en principio mantener prácticamente íntegras sus propiedades mecánicas al ser sometidos a altas temperaturas. Dicha estabilidad térmica es una de las proposiciones de valor frente a otros filamentos elásticos contenida en la hipótesis del presente trabajo. Dentro de las proposiciones de valor cabe destacar la hipotética factibilidad de los tejidos con contenido en EOL de ser tintados bajo las condiciones del proceso de termosol donde las temperaturas exceden en la mayoría de los casos los 210°C.

El objetivo de esta parte experimental es validar la supervivencia de los filamentos de EOL, y sus propiedades elásticas asociadas, una vez sometido el tejido a las condiciones estándar de la tintura termosol.

Como parte de la validación de la hipótesis inicial, también en este caso se certificará la ausencia de descargas de colorante desde los filamentos de EOL hacia el resto de fibras producida esta por las elevadas temperaturas de tintura y la presencia de transportadores y que tantos problemas de calidad ha causado en tejidos elásticos con contenido en elastanos.

La parte experimental consta pues de:

- la fabricación de hilados corespun con alma de EOL para trama
- la tejeduría de un sustrato típico para aplicaciones de uso profesional
- la tintura del tejido bajo condiciones estándar de tintura termosol
- la ejecución de los ensayos de laboratorio relativos a las propiedades mecánicas y tintóreas asociadas a la validación

3.1.2.2 Sustratos

Datos en telar:

- Tipo de telar: Airjet Picanol, velocidad de inserción: 800 pasadas/minuto
- Ligamento: sarga 3/1 a izquierda
- Ancho del peine: 179 cm
- Número total de hilos de urdimbre: 7368
- Pasadas por centímetro: 21,2

Datos del tejido en crudo:

- Trama: 15/1 Ne corespun; 48% poliéster, 48% algodón, 4% EOL. Coeficiente de torsión $\alpha_e=4,2$.
- Filamento EOL: 70 denier.
- Urdimbre: 20/1 Ne corespun; 50% poliéster, 50% algodón. Coeficiente de torsión $\alpha_e=4,4$
- Peso= 270 g/m²

3.1.2.3 Pre-tratamiento, tintura y acabado

El proceso completo de tintura y acabado termosol es el que se indica en el diagrama de bloques de la Figura 91.

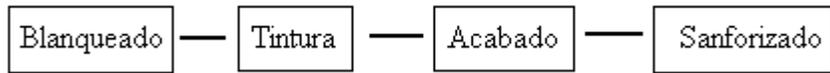


Figura 91. Diagrama de bloques proceso de tintura y acabado termosol

Los detalles de los diferentes procesos son los siguientes:

Blanqueado: a alta velocidad (135 m/min)

- Pre-lavado: 180°C, <1s
- Desencolado: 3,4s (+ relajación 4-5 minutos)
- Lavado: dos cajas, durante 1 min 20s, dos pases
- Mercerizado: impregnación y vaporizado a 145°C. Dos pases.
- Lavado: tres cajas, 1 minuto
- Blanqueado: peróxido 5 ml/L al 35%, 95°C durante 19 minutos
- Lavado y secado en bombos

Tintura: a 227°C durante 25 segundos. Temperatura efectiva en tejido de 213°C.

Acabado: a 70 m/min; 3% resina, 4% silicona hidrofílica y DMDHEU para impartir estabilidad.

3.1.3 Obtención de los tejidos para prendas de uso profesional general de clase azul

3.1.3.1 Objeto

El objeto específico de este apartado es la validación de la hipótesis que afirma que las prendas elásticas de uso profesional con contenido en filamentos de EOL presentan mejores aislamientos térmicos y mejor transpirabilidad que los tejidos rígidos y aquellos elásticos elaborados con poliésteres modificados y elastanos. Se validara también la hipótesis que afirma que los mismos tejidos con presencia en EOL así mismo ofrecen propiedades sensoriales superiores a los competidores mencionados líneas arriba.

Para la validación se analizaran varios tejidos comerciales de uso profesional, en su caso de clase general tipo azul (véase 2.4.1). Se incluirán tejidos tratados con acabados superficiales típicos de las prendas de trabajo con el fin de comprobar también que el comportamiento elástico de los filamentos de EOL no queda alterado por dichos tratamientos. En relación con los análisis de laboratorio se tendrá en cuenta lo referido en los apartados 2.4.5.4 y 2.4.5.3 relativos a los requisitos de calidad y de durabilidad necesarias en prendas de uso profesional.

3.1.3.2 Sustratos

Los tejidos, todos ellos comerciales, han sido designados para la confección de prendas de uso profesional clase azul. A partir de la norma ISO 7730:2005 “*Ergonomía del ambiente térmico.*

Determinación analítica e interpretación del bienestar térmico mediante el cálculo de los índices PMV y PPD y los criterios de bienestar térmico local”, se han considerando las siguientes condiciones de trabajo ambientales en las cuales el usuario desarrollará el trabajo físico:

- Estaciones: verano e invierno
- Temperatura: 23°C - 26° C
- Humedad: < 75% humedad relativa
- Velocidad del aire: 0,15 - 0,20 m/seg
- Temperatura en la piel: 33°C. Por debajo de esta temperatura la incomodidad se incrementa rápidamente de manera que la indumentaria laboral únicamente puede ser llevada durante un periodo de tolerancia determinado.
- Producción de calor: reposo, trabajo sedentario 3,5 Km/h: 200 W/m² - trabajo con gran demanda de esfuerzo: 1000 W/m² [65].

Se han elegido siete tejidos de algodón / poliéster para esta investigación. Este grupo de muestras se ha diseñado intencionalmente para incluir materiales que difieran en las maneras en las cuales influyen las propiedades termofisiológicas y sensoriales incluyendo la composición del tejido.

Barker [66] ha mencionado que hay un cierto número de propiedades de los tejidos que tienen una influencia considerable en el confort termofisiológico y sensorial de los mismos y que además

son percibidas por el usuario. Dichas magnitudes susceptibles de ser medidas son principalmente tres: peso del tejido, espesor y grado de apertura, más conocido este último como factor de cobertura.

En la literatura hay varias fórmulas que permiten el cálculo con mayor o menor aproximación a la realidad del factor de cobertura, CF. Para el presente trabajo el factor de cobertura, CF, ha sido calculado según la fórmula (8), [67]:

$$CF = \left(\left(\frac{\text{hilos/pulgada}}{\sqrt{Ne}} \right) + \left(\frac{\text{pasadas/pulgada}}{\sqrt{Ne}} \right) \right) \times \text{Factor de ajuste}$$

(8)

El factor de ajuste también se ha seleccionado según [67]: para la sarga 3,1 el factor de ajuste es de 0,82 y para la sarga 2,1 de 0,87.

Se intuye que el factor de cobertura va a estar altamente influenciado por el poder elástico del tejido, la voluminosidad de éste y el grado de compactación del mismo. Sobre el grado de compactación, estará determinado a partir de la medida de la permeabilidad al aire y la transmitancia luminosa del tejido.

Los detalles relativos a la construcción de los tejidos están resumidos en la Tabla 11. Cabe recordar que se tratan de tejidos comerciales todos ellos.

Tabla 11. Características constructivas de los tejidos de clase azul

Muestra	título urdimbre (Ne)	mezcla urdimbre	título trama (Ne)	mezcla trama	ligamento	hilos /cm	pasadas /cm	Teflon
EOL1	20	65%Pes 35%Co	20	31%Co 62%Pes 7%EOL	sarga 1,2 b 2,1	41	22	sí
EOL2	14	65%Pes 35%Co	14	31%Co 62%Pes 7%EOL	sarga 1,2 b 2,1	37	21	sí
EOL3	30 x 2	67%Pes 33%Co	17	47%Co 47%Pes 6%EOL	sarga 3,1 b 3,1	37	21	
R1	20	65%Pes 35%Co	20	65%Pes 35%Co	sarga 1,2 b 2,1	39	24	sí
R2	14	67%Pes 33%Co	14	67%Pes 33%Co	sarga 1,2 b 2,1	35	20	
R2	30 x 2	67%Pes 33%Co	20	67%Pes 33%Co	sarga 3,1 b 3,1	33	22	
PBT1	9	100% Co	16	PBT	b 2,1	29	18	

Seguidamente se discute la elección de las muestras según criterios y las características de las mismas:

- **Elasticidad:** las tres primeras muestras, identificadas como EOL1, EOL2 y EOL3 por su comodidad a la hora de hacer referencia a las mismas posteriormente, son tejidos monoelásticos por trama. El comportamiento elástico es conferido por la presencia de filamentos de elastolefina. Como se puede comprobar dentro de este grupo ha diferencias constructivas tales como el ligamento, título de los hilados, composición y densidad filar en el tejido. Los otros tres tejidos, referenciados como R1, R2 y R3, son sustratos rígidos, es decir sin ningún contenido de

filamento elástico. También hay diferencias entre ellos en cuanto a los títulos de los hilados, su densidad en el tejido y la composición de fibras. El último tejido, identificado como PBT1, es elástico. En este caso la elasticidad es impartida por poliéster tipo PBT. En este tipo de tejidos y con el fin de conseguir un nivel aceptable de elasticidad se ha de insertar el 100% de la trama con PBT.

- ***Composición de la materia prima:*** la mezcla de fibras es la típica utilizada para el uso industrial propósito del presente trabajo, i.e., 65% poliéster y 35% algodón aproximadamente tanto por urdimbre como por trama. Es de destacar la muestra EOL3, donde la proporción por trama es 50%-50% y la muestra PBT1 en la que como se ha dicho la trama es 100% poliéster PBT y la urdimbre 100% algodón para compensar la mezcla final.

- ***Grado de apertura del tejido:*** con el fin de aumentar la variabilidad en el grado de apertura de los tejidos se han escogido dos tipos de ligamento muy utilizados dentro de los tejidos para uso profesional: de más a menos ligado, la sarga 2,1 y la sarga 3,1. También se ha variado la densidad de urdimbre y de trama con el mismo objetivo. El número de hilos por centímetro varía de 31 a 41 y el de pasadas de 20 a 24 también por centímetro. Cuanto mayor es la densidad filar tanto menor es el grado de apertura. Es bien sabido que la densidad filar depende del título del hilado utilizado, de manera que títulos mas finos permiten

aumentos en la presencia de hilos. No obstante al ser tejidos comerciales y destinados a uso profesional las densidades son las típicas exigidas para estas aplicaciones donde se requieren elevadas resistencias a la rotura, rasgado y abrasión.

- ***Acabados textiles:*** las muestras EOL1, EOL2 y R1 han sido sometidas a un tratamiento de acabado de base de teflón para impartir repelencia a los líquidos. Se prevé pues un efecto importante en la absorción de agua y por lo tanto en las propiedades termofisiológicas de los tejidos. No obstante también era de interés en la investigación el determinar las posibles influencias del acabado en la modificación de las propiedades elásticas si las hubiese.

3.1.4 Obtención del tejido para sala de operaciones.

3.1.4.1 Objeto

El objeto de esta parte de la tesis es la validación de la hipótesis que afirma que es factible la elaboración de un tejido elástico con contenido en filamento de elastolefina para aplicaciones de salas de operaciones, en este caso para batas quirúrgicas. Este tejido ha de ser totalmente comercial, es decir, certificado por un laboratorio externo de manera que cumpla con todos los requirements de la directiva europea aplicable al respecto.

Para la validación se diseñará y elaborará un tejido de calada elástico en el sentido de la trama. La elasticidad será impartida por filamentos de EOL. El sustrato textil tendrá así mismo un acabado tal que asegure el cumplimiento de la normativa, en especial los requisitos relativos al efecto barrera o impermeable y biocida.

Será de especial interés comprobar la durabilidad de los filamentos de EOL una vez el tejido haya sido sometido a ciclos de lavado, desinfectado y esterilización exigidos también para la obtención de la certificación. Cualquier variación mecánica en el tejido que haya sido causada por la alteración del filamento elástico dará por no válido el sustrato textil aun cuando pueda pasar la norma aplicable a salas de operaciones. Se recuerda que el aspecto de durabilidad ya se trató extensamente en el punto 2.4.5.3 , al que nos remitimos para la validación de la supervivencia del filamento elástico de EOL.

3.1.4.2 Requisitos básicos de diseño del sustrato

Previo al diseño y construcción del tejido es necesario determinar cuáles son los factores clave relacionados con la funcionalidad del mismo así como dentro de cada factor cuál es el nivel de comportamiento que se considera aceptable, de buenas prestaciones o de alta prestación. La mayor parte de los factores han venido dados por la Directiva Europea 93/42/EEC de obligado cumplimiento y cuyos requisitos están especificados en la norma EN 13795. Por el contrario otros factores influyentes en el diseño del tejido, tales como el confort, si bien no son

obligatorios son de primordial importancia puesto que pueden llegar a determinar el éxito comercial del producto. Por lo tanto legalmente no son obligatorios pero ni mucho menos dejan de ser ineludibles.

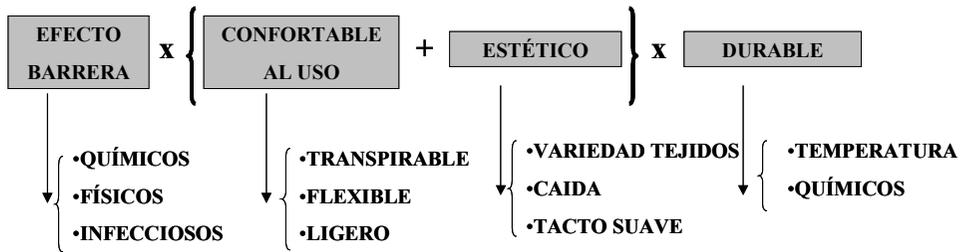


Figura 92. Requisitos de los tejidos óptimos para salas de operaciones.

Offerman [68] ya apuntó la ecuación, (Figura 92), que debería cumplir todo tejido que desease tener éxito comercial. La suma de los componentes estéticos y de confort se multiplica por las restricciones relativas al efecto barrera o impermeable y también por los factores relacionados con la durabilidad. La Figura 93 muestra de manera esquemática el posible intercambio de materia sólida susceptible de producirse entre los tres medios o agentes en contacto, i.e., el paciente, el personal médico y el ambiente en la sala de operaciones (aire, materiales, instrumental etc.).

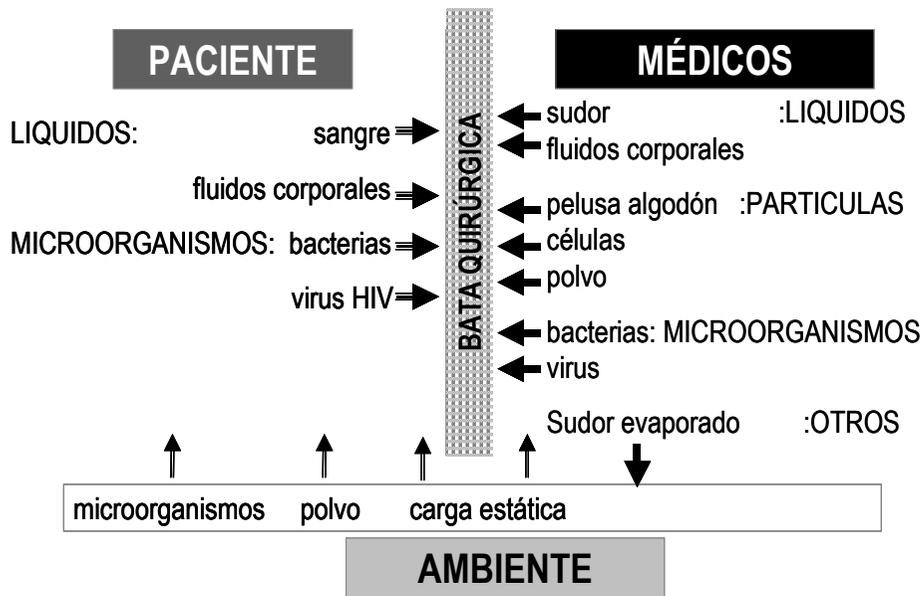


Figura 93. Esquema del intercambio físico de partículas en una sala de operaciones

Por todo lo dicho los factores más importantes a tener en consideración pues en el diseño de un tejido apto para salas de operaciones serían:

- Impermeabilidad a los líquidos
- Transpirable
- Impermeable a bacterias y virus
- Antiestático
- Durable

Tamaño del poro

Es bien conocido dentro de la técnica textil que cualquier solución aportada sobre el tejido con el fin hacerlo impermeable físicamente a cualquier tipo de materia o agente irá en detrimento del confort termosensorial percibido por el usuario de

dicha prenda. Los espacios libres de materia textil se ven reducidos en número y en tamaño debido a estas acciones bloqueantes. En la investigación presente se hace necesario encontrar un compromiso entre estos dos factores: satisfacer los requisitos legales en términos de efecto barrera y a la vez dotar al usuario de cierto confort termosensorial que permita realizar su trabajo sin ningún tipo de riesgo asociado a condiciones extremas de temperatura y humedad corporal. En la Figura 94 se refleja el tipo de agente físico susceptible de ser transportado y su tamaño. Así mismo se acompaña en dicha figura la clasificación de los procesos físicos de filtración con el fin de tener una idea más precisa del tipo de acción que se precisa en función del tipo de agente al que se le desea bloquear el paso.

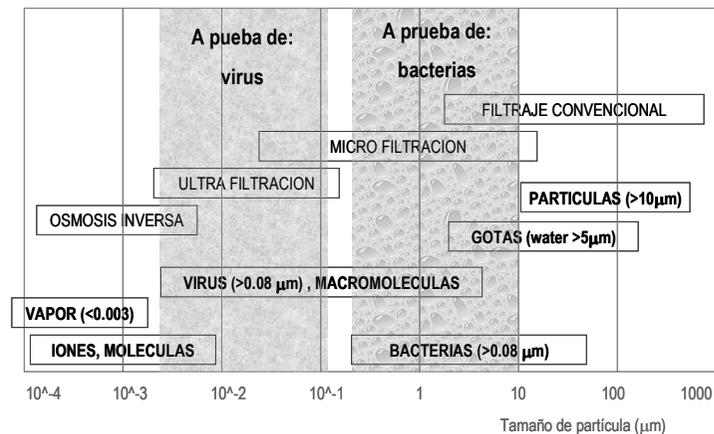


Figura 94. Tamaño de partículas y microorganismos

Como se observa, después de las partículas sólidas (células muertas de la piel, polvo ambiental etc.), los líquidos (sangre, sudor etc.) son los más fácilmente bloqueables, seguidos de bacterias y finalmente los virus.

Recientes estudios [69] han comparado el comportamiento de dos tejidos quirúrgicos comerciales con tratamientos diferentes a la hora de dotar al tejido del efecto barrera: uno de ellos mediante recubrimiento y el otro a través de un laminado. Tanto en uno como en otro se ha determinado el nivel de confort en función de la temperatura corporal para finalmente determinar el punto donde se produciría estrés térmico y por lo tanto un riesgo para el usuario de la prenda.

De la Figura 95 se deduce el tiempo de tolerancia anteriormente mencionado. Corresponde a un tiempo total de 133 minutos para un tejido estándar con recubrimiento. Se observa que la temperatura corporal del cirujano que viste un prenda recubierta va subiendo hasta los 38,2°C considerando que el esfuerzo que realiza genera un calor de 200W/m². No ocurre así con un tejido laminado donde el tamaño del poro es lo suficientemente grande como para que se produzca un transporte de vapor efectivo desde el interior hacia el exterior. Es interesante recalcar pues que si bien los recubrimientos alcanzan niveles elevados en su efecto bloqueante también son más desfavorables que los laminados con relación al confort termofisiológico. [69][70].

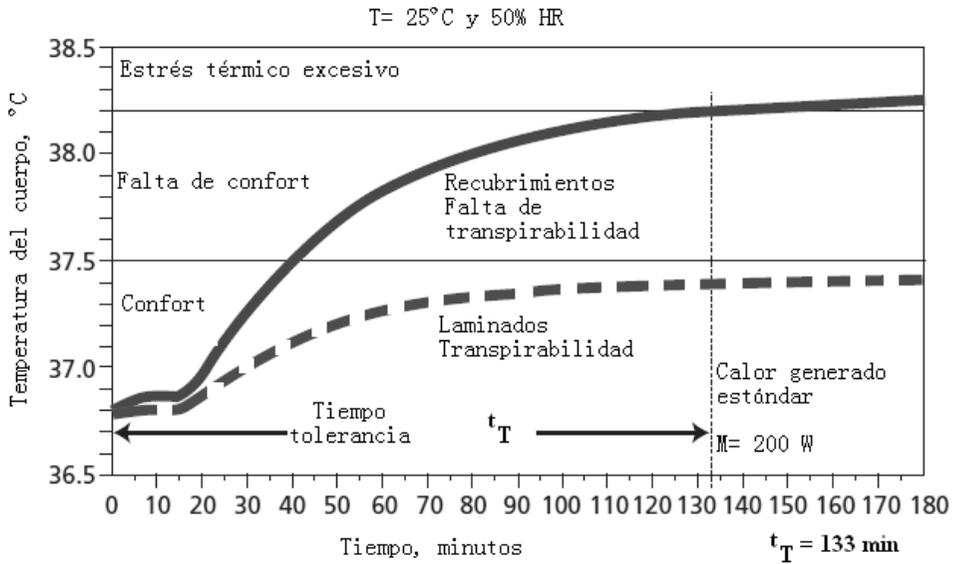


Figura 95. Nivel de confort en tejidos quirúrgicos laminados y con recubrimientos

La literatura al respecto [71][72], muestra valores de resistencia térmica R_{ct} en tejidos reutilizables comerciales a base de telas no tejidas dentro del intervalo entre 0,06 y 0,18 $\text{m}^2\text{K/W}$ dependiendo de las características constructivas, peso, espesor, tipo de fibras utilizadas y procedimiento de tejeduría fundamentalmente.

La Tabla 12 refleja los niveles de confort en batas quirúrgicas según el valor de la resistencia al paso del vapor de agua, R_{et} [42]. Estos valores son importantes pues servirán de guía a la hora de la elección del tipo de solución a adoptar con el fin de dotar al tejido del efecto barrera deseado. Se considerará óptimo para la presente investigación un R_{et} inferior a 40 $\text{m}^2\text{Pa/W}$.

Tabla 12. Nivel de confort según la resistencia al paso del vapor de agua

Ret ($\text{m}^2\text{Pa/W}$)	nivel de confort	usos
Ret < 8	muy confortable	cirugia de quemados
8 < Ret < 17	suficientemente confortable	procedimientos normales de cirugia
17 < Ret < 40	falta de confort aceptable	procedimientos normales de cirugia
Ret > 40	falta de confort no aceptable riesgo por estrés térmico	no aplicable

3.1.4.3 Sustrato base

El tejido de calada base que se elaboró para la presente investigación tiene las siguientes características constructivas:

- Composición final: 55% poliéster - 41% algodón - 4% EOL
- Título y composición de urdimbre: 40 Nm, 100% poliéster biocida
- Cada 40 hilos de urdimbre se inserta un filamento de Nega-Stat (ver punto 3.1.4.6)
- Título y composición de trama: 32Nm, 93% algodón - 7% EOL
- Ligamento: sarga 2,2

El hilo de trama es del tipo “corespun”, el alma es de filamento de elastolefina y la corteza externa de algodón 100%. En cuanto a la justificación para la elección de un poliéster biocida para la urdimbre véase el punto 3.1.4.4. La elección de fibras de algodón se justifica por la necesidad de dotar al tejido de propiedades absorbentes, del sudor del personal médico

en este caso, con el fin de mejorar las propiedades termofisiológicas.

3.1.4.4 Solución biocida aplicada al sustrato

Los productos antimicrobianos pueden dividirse en dos tipos según la manera en que atacan a los microbios: los bactericidas que eliminan completamente los microorganismos y los bacteriostáticos que solamente limitan su proliferación hasta mantenerlos en un nivel aceptable. Esta distinción es importante debido a las regulaciones gubernamentales, ya que los bactericidas están muy controlados, mientras que los textiles con propiedades bacteriostáticas están sujetos a muy pocas regulaciones [73].

Actualmente existen tres posibilidades de obtención de tejidos antimicrobianos. La primera es la incorporación de productos activos directamente en la solución del polímero antes del proceso de extrusión, Figura 96. Los productos utilizados son el triclosan, las partículas zeolitas asociadas a iones metálicos y el quitosán. Al ser un tratamiento inherente a las propias fibras se asegura la permanencia de las propiedades asépticas al final de todo el proceso textil, blanqueo tintura y acabado. Queda claro también que este tipo de soluciones es únicamente válido para fibras sintéticas y artificiales.

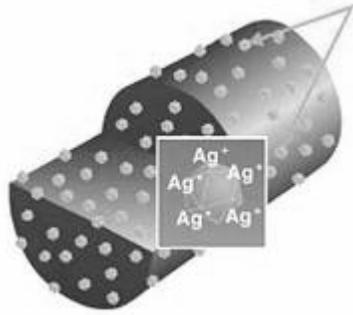


Figura 96. Fibra de poliéster Trevira Bioactive embebida de iones Ag^+

Otra posibilidad es la aplicación de un apresto antimicrobiano sobre las fibras, el filamento o el tejido. No obstante, al ser un tratamiento de superficie, aunque ofrece un acción de protección máxima, tienen poca resistencia al lavado. Es el procedimiento menos costoso, pero sólo puede utilizarse en tejidos de un único uso o en artículos que requieran pocos lavados. Finalmente la microencapsulación, el injerto o el tratamiento con plasma se presentan como otras posibilidades de añadir propiedades antimicrobianas a un tejido.

La solución tomada en la presente investigación pertenece al primer tipo de posibilidades. Se utilizó poliéster multifilamento del tipo Trevira Bioactive, donde los iones plata constituyen su componente activo. Esta característica, que se mantiene de forma permanente, ha permitido, tras diversos ensayos, obtener excelentes resultados tras cien lavados permitiendo también bajos niveles de pilling [74]. Estos dos factores han sido clave en la decisión tomada al respecto.

Los iones de plata ejercen su efecto biocida por tres vías distintas Figura 97:

- Bloqueando las enzimas transportadoras de oxígeno
- Desactivando las proteínas con contenido en azufre de las bacterias
- Bloqueando la membrana celular de la bacteria

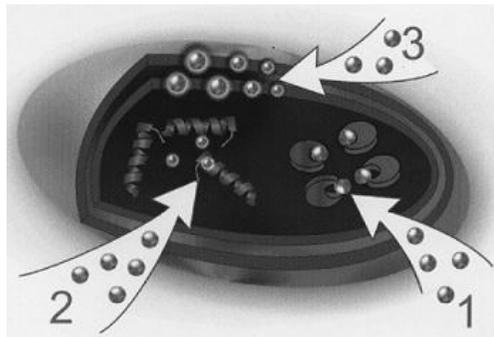


Figura 97. Triple mecanismo biocida de los iones plata

3.1.4.5 Solución impermeable aplicada al sustrato

Tal y como ya se explicó con detalle en el punto 2.4.6.5 con relación a la Directiva Europea de obligado cumplimiento para batas de salas de operaciones, y en el punto 0 en lo tocante al tamaño del poro de los materiales barrera, es necesario encontrar una solución técnica para evitar el paso de partículas sólidas y líquidos desde la herida del paciente hasta la piel del personal médico. A la vez se ha de encontrar un compromiso con la funcionalidad de transpirabilidad del material final.

El término transpirable implica que el tejido está constante y activamente ventilado. Los tejidos transpirables pues permiten de manera pasiva que el vapor de agua fluya a través de ellos a la vez que previenen la penetración de líquidos. La producción de vapor de agua por la piel es un fenómeno esencial para la regulación de la temperatura corporal. Si la temperatura media del cuerpo se sitúa en los 37°C, la de la piel oscila entre los 33°C y los 35°C, aunque dependiendo de las condiciones estos valores pueden verse alterados. Si la temperatura del cuerpo se sitúa fuera de los límites críticos, entre 24°C y 45°C, la muerte es inminente. Temperaturas fuera de los límites de 34°C y 42°C pueden causar efectos adversos tales como la desorientación y convulsiones.

Así pues durante el ejercicio físico el cuerpo se refrigera en parte a través de la perspiración insensible generándose vapor de agua que si no es capaz de ser transportado al exterior origina un microclima entre la piel y la prenda que hace aumentar la conductividad térmica del aire lo cual conlleva altos niveles de incomodidad. En casos extremos si el cuerpo pierde calor más rápidamente de lo que es capaz de generar, por ejemplo cuando cesa el ejercicio físico, se produce un descenso brusco de la temperatura corporal pudiendo producir casos de hipotermia.

También se pueden dar casos de hipertermia en el caso de que la perspiración no se pueda evaporar y se genere sudor, por ejemplo durante una actividad física importante, de manera que el cuerpo incrementa la temperatura corporal en exceso para prevenir el enfriamiento.

En la Tabla 13 se reflejan para varios tipos de esfuerzos los correspondientes niveles de calor generados y el peso en agua producido por la perspiración del cuerpo humano [75]. En la literatura referida al respecto, se ha considerado como transpirable un tejido que sea capaz de transportar hacia el exterior una cantidad de vapor de agua de $5000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{día}$, aunque ya se empiezan a observar muchas referencias donde elevan este índice a valores cercanos a $10000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{día}$.

Tabla 13. Energía calorífica y perspiración generados por varios tipos de esfuerzos

Tipo de esfuerzo	Tasa de actividad (W/m^2)	Índice de perspiración ($\text{g/m}^2 \cdot \text{día}$)
dormir	60	2280
sentado	100	3800
caminar suave	200	7600
caminar activo	300	11500
con carga ligera	400	15200
con carga pesada	500	19000
en montaña con carga pesada	600-800	22800-30400
valor máximo	1000-1200	38000-45600

Por su extensión en el uso así como por los resultados exitosos en su aplicación, existen tres métodos principales para dotar a los textiles de la doble funcionalidad de efecto barrera a la penetración de líquidos y a la vez que sean transpirables:

- Telas tejidas con elevadas densidades de urdimbre y trama

- Recubrimientos
- Membranas laminadas (generalmente conocidas como laminados)

Los tejidos de alta densidad en hilos suelen estar formados por hilos tipo multi-micro filamentos. Los filamentos individuales tienen diámetros inferiores a 10 μ m, de manera que las distancias intersticiales entre filamentos e hilos contiguos se hacen mínimas. Dichos microfilamentos pueden ser bien de poliéster o poliamida. Para usos militares fundamentalmente se han construido tejidos de alta densidad donde se han contabilizado en algunas aplicaciones de 6000 a 7000 filamentos por centímetro.

Los recubrimientos consisten en una o varias capas de material polimérico aplicadas preferentemente en una superficie del tejido. Generalmente el poliuretano es el material más utilizado en este sentido. Los recubrimientos tienen un espesor bastante más elevado en comparación con los laminados y dependiendo del tipo de producto se puede conseguir un tamaño del poro notoriamente inferior. De ahí que el efecto bloqueante al paso de líquidos (e incluso microorganismos) sea más efectivo que en los laminados aunque sin embargo la transpirabilidad sea ostensiblemente más pobre tal y como se comentó en el punto 0.

Los laminados son films extremadamente finos también elaborados con materiales poliméricos contruidos de tal manera que ofrecen una resistencia elevada a la penetración del agua aunque dejan pasar el vapor de agua. El espesor de un laminado típico es de alrededor de 10 μ m. El paso de vapor de agua viene regulado por

el fenómeno físico de la diferencia de presiones, de tal manera que si la presión de vapor entre la piel del usuario y la prenda debida a la perspiración es más elevada que la presión de vapor en el exterior se producirá una evacuación de dicho vapor en el sentido dentro-fuera siempre y cuando el tamaño del poro por el cual tenga que circular sea más pequeño que la molécula de vapor de agua.

Fundamentalmente hay dos tipos de laminados [75]:

- Microporosos: filmes de polímero de politetrafluoretileno expandido que presentan multitud de poros a través de los cuales circula el vapor de agua. (Figura 98 y Figura 99).

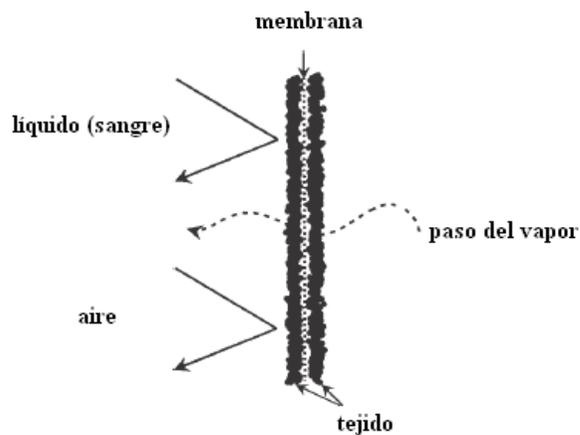


Figura 98. Diagrama esquemático del paso de vapor a través de un laminado microporoso

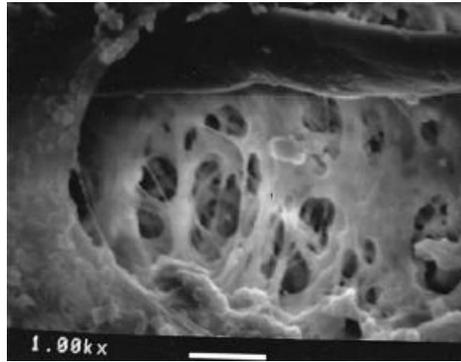


Figura 99. SEM de la sección transversal de un laminado microporoso

- Hidrofílicos: filmes de poliuretano químicamente modificado donde hay ausencia de poros. La difusión del vapor se produce a través de las zonas amorfas introducidas en la cadena polimérica del poliuretano. (Figura 100 y Figura 101).



Figura 100. Diagrama esquemático del paso de vapor de agua en un laminado hidrofílico

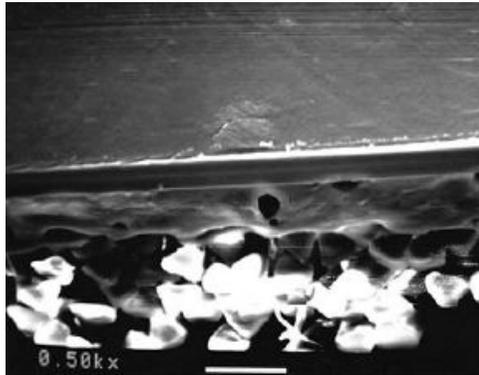


Figura 101. SEM de la sección transversal de un laminado hidrofílico

La solución adoptada para la construcción del tejido en la presente investigación ha sido la opción del laminado microporoso. Es evidente que la solución del tejido con alta densidad no es válida puesto que se trata de dotar al tejido de elasticidad también con el fin de aumentar el confort sensorial.

La opción del recubrimiento, aunque inicialmente es válida, se ha descartado por dos motivos: espesor mayor que los laminados lo que haría aumentar el peso del tejido en detrimento del confort sensorial y excesivo bloqueo al paso de vapor de agua en detrimento del confort termofisiológico, Figura 102, [42]. El laminado hidrofílico se descartó por motivos de coste final del producto.

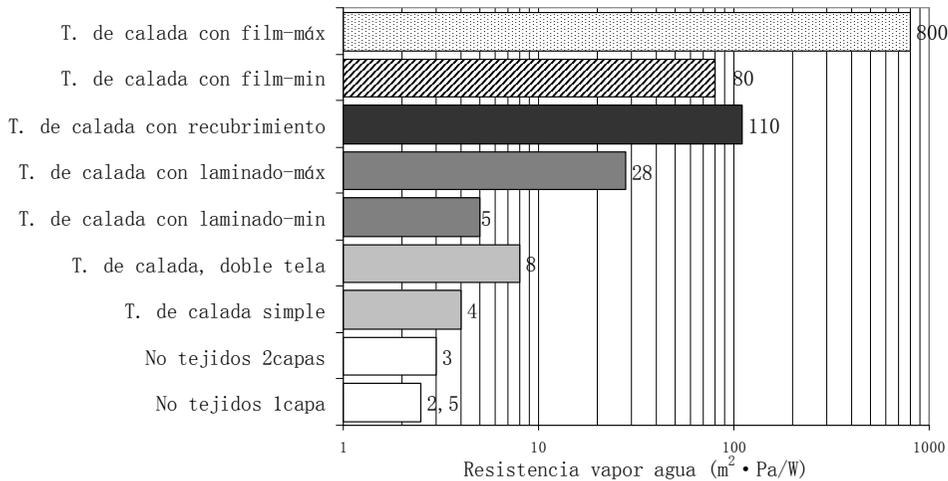


Figura 102. Resistencia al paso de vapor de agua según sustratos textiles

Puesto que el desarrollo se encuentra bajo ciertas directrices de confidencialidad, no se darán datos detallados del tipo de laminado. La membrana se ha laminado al sustrato textil de calada a través de adhesivos tipo hot-melt por el proceso de unión de mil puntos. La base química de la membrana es de tipo poliuretánica y su espesor de aproximadamente 10^{-2} mm.

3.1.4.6 Solución antiestática aplicada al sustrato

La acumulación de cargas electrostáticas sobre un tejido supone un riesgo importante, pudiendo producirse descargas eléctricas con consecuencias graves, tanto para la salud como para los bienes, especialmente en presencia de vapores inflamables Figura 103. Además la electricidad estática en el ambiente genera estrés en las personas, disminuyendo así el confort. Aunque no está sujeto a normativa de obligado cumplimiento, cada vez más los tejidos para salas de operaciones incluyen propiedades

antiestáticas entre sus funcionalidades, muy en especial debido la cantidad de equipo eléctrico y electrónico que a veces puede estar presente dependiendo del tipo de cirugía que se realice [76].



Figura 103. Descarga estática por efecto de contacto

La protección frente a cargas estáticas se realiza en los textiles fundamentalmente a través de dos procesos físicos:

1. Disipación de las cargas estáticas por conductividad / resistividad superficial: hilos con filamento o fibras conductoras incrustadas se insertan tanto en urdimbre y/o en trama formando una “rejilla” o “red” en la que la distancia entre los filamentos suele ser de aproximadamente 10 mm.
2. Disipación por inducción de carga e ionización del aire : hilos con alma conductora de carbono

Se dispone de tres tipos de fibras para la obtención de telas que conducen la electricidad, así como tratamientos de metalización de telas o, aún, de adhesión de nanopartículas conductoras a las telas:

- Fibras intrínsecamente conductoras o semiconductoras
- Fibras con el elemento conductor en el exterior
- Fibras con el elemento conductor en el interior

Las únicas fibras intrínsecamente conductoras de la electricidad son las fibras metálicas, y basta una pequeña cantidad de estas mezcladas íntimamente con cualquier otra fibra para que se consiga un efecto conductor apreciable. Un ejemplo son las fibras de acero inoxidable junto con las semiconductoras de carbono o grafito.

Para la presente investigación se optará por la tercera de las soluciones anteriormente mencionadas. Se trata de un filamento trilobal de carbono como alma, embebido en una cubierta de poliéster. La marca comercial es Nega-Stat [77]. El efecto de este tipo de filamento es doble: primeramente neutraliza las cargas superficiales del material base mediante el fenómeno físico de inducción, Figura 104, y en segundo lugar disipa las cargas por conducción mediante el efecto corona.

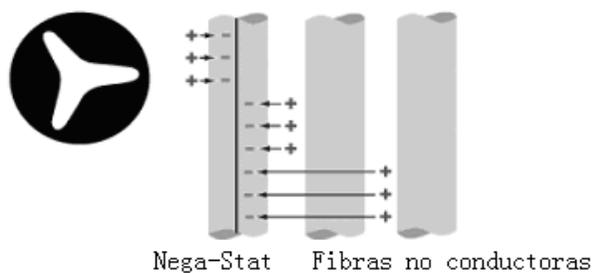


Figura 104. Efecto de inducción en los filamentos Nega-Stat

El efecto corona está causado por la ionización del aire circundante al conductor debido a los altos niveles de tensión existentes. En el momento que las moléculas de aire se ionizan, estas son capaces de conducir la corriente eléctrica y parte los electrones que circulan por la línea pasan a circular por el aire.

Si la prenda queda cargada positivamente, por ejemplo debido al frote, dichas cargas positivas inducen cargas contrarias en el alma, de tal forma que estas cargas opuestas se atraen entre sí de tal forma que, dado que estas cargas opuestas se atraen entre sí, tienden a inmovilizarse cada una en los extremos opuestos de la capa externa de poliéster, dando lugar así al efecto de campo blindado o de escudo (Figura 104). La diferencia de potencial creada provoca la ionización del aire circundante y por consiguiente la liberación de parte de las cargas del sustrato textil.

Los ensayos para medir la resistividad superficial no son aplicables en este caso aunque sí los son los que determinan el tiempo de descarga y el factor de escudo, y hay que decir que estos segundos son menos restrictivos que los primeros.

No obstante y puesto que no hay normativa de obligatorio cumplimiento tal y como se ha dicho anteriormente, esta solución se convierte en la más adecuada desde el punto de vista técnico puesto que ya que el fenómeno de creación de cargas estáticas en las batas quirúrgicas no es pronunciado, la disipación de cargas provocadas por los filamentos de carbono es mas que suficiente

para la protección del usuario de este tipo de prendas durante el desempeño de su trabajo. Desde un punto de vista económico hay que decir que también es la solución más favorable en comparación con la utilización de fibras metálicas. Un gran problema que presenta la inclusión de estas últimas es la abrasión que producen debido a su naturaleza y muy en especial el riesgo de rasgado de los laminados que se pudiesen añadir para conseguir el efecto barrera, hecho que indiscutiblemente justifica la opción de los filamentos de carbono como válida para la investigación.

3.1.5 Obtención de tejido resistente al fuego

3.1.5.1 Objeto

Como ya expuso en el apartado 2.4.7.4 las prendas de protección personal resistentes al calor y a la llama pueden subdividirse según el ámbito de aplicación y también según el grado de protección deseado. Así mismo en el apartado 2.4.7.1 se describió cual es la evolución en el mercado de este tipo de productos y se remarcó como significativo el consumo de este tipo de prendas en el sector petroquímico. La investigación en este apartado se centrará en la obtención de al menos un tejido elástico apto para la confección de prendas (chaquetas, pantalones y monos) resistentes al fuego y a la llama que tienen como destino final el uso en industrias químicas y petroquímicas.

Nótese que hasta el momento de la elaboración de la presente tesis no existía en el mercado ninguna prenda de protección

personal a base de un tejido elástico y resistente al fuego a la que se le haya dado la conformidad para su comercialización según los estándares europeos de obligado cumplimiento destinada a la aplicación anteriormente mencionada. Los filamentos elásticos de base poliuretánica como ya se ha comentado en páginas anteriores son sensibles a las condiciones severas de mantenimiento, ya sea por la temperatura alcanzada en los ciclos de lavado y secado, por la agresividad de los agentes químicos utilizados y finalmente por el carácter altamente repetitivo de estos procesos puesto que es deseable una durabilidad alta debido al elevado coste de las prendas.

3.1.5.2 Requisitos básicos de diseño del sustrato

Tal y como se ha comentado anteriormente el objetivo consiste en la elaboración de un tejido para la confección de prendas de protección para los operarios de la industria petroquímica. Estas prendas son categorizadas como de Clase II dentro de los EPI. De manera mandataria el tejido ha de satisfacer el nivel A en el ensayo de Propagación limitada de la llama, UNE EN 532:1996 así como la Disipación de carga electrostática según la norma UNE EN 1149-3:2004 y prEN 1149-5:2005.

También como mínimo deberá el sustrato satisfacer el nivel B1 en el ensayo de la Determinación de la transmisión de calor durante la exposición a la llama, UNE EN 367:1992, o bien el nivel C1 para el ensayo de Calor radiante, UNE EN 366:1993.

En relación con el confort sensorial, la elasticidad del tejido deberá alcanzar un valor mínimo del 12%. Puesto que se trata de una indumentaria de uso profesional se exigirá una resistencia mecánica a la rotura superior a 450N tanto por urdimbre como por trama valores mínimos exigidos por normas relativas a bomberos, trabajos a la intemperie y forestales, donde sí que es mandatoria la realización de este tipo de análisis.

El tejido no deberá presentar un encogimiento superior al 5% después de 75 ciclos de lavado y secado bajo condiciones industriales.

3.1.5.3 Sustrato base

En relación con el diseño del tejido y especialmente en lo relativo a la composición y al peso se tendrá en cuenta que se trata de un tejido clásico para la elaboración de prendas EPI para uso de operarios en plantas petroquímicas. La proporción de fibras inherentemente resistentes al fuego (Kermel, Nomex) y viscosa FR (acompañante para dotar de confort y reducir costes) a veces suele diferir aunque ciertamente dentro de límites bien establecidos con el fin de garantizar la protección personal. Así es posible encontrar en el mercado tejidos donde la proporción de Kermel y viscosa FR oscilan entre el 75%-25% y 50%-50%.

Es muy común en los tejidos comerciales rígidos encontrar tanto por urdimbre como por trama hilados a dos cabos con la finalidad de dotar a la prenda de mayor resistencia mecánica. En la investigación, únicamente el hilo de urdimbre fue elaborado a dos

cabos mientras que el de trama a un solo cabo con la finalidad de proteger el núcleo constituido por el filamento elástico frente a agresiones mecánicas durante el proceso de elaboración del tejido. Los parámetros constructivos y solución aportados se recogen también en la patente de autoría Verdú et al. [78].

3.1.5.4 Solución resistente a la llama aplicada al sustrato

Se optó por una mezcla al 50% de fibras de Kermel (poliamida-imida) y Viscosa FR (viscosa tratada resistente al fuego) tanto por urdimbre como por trama.

3.1.5.5 Solución antiestática aplicada al sustrato

Fibra de carbono embebida de poliamida.

3.1.5.6 Detalles constructivos del tejido

Como filamento elástico se empleó un filamento de elastolefina de 140 denier que se recubrió en una continua de hilar junto con la mezcla de Kermel, Viscosa FR y fibra de carbono para conseguir un título aproximado del hilado de 20Nm. El estiraje impartido al filamento elástico fue de x5,2. La torsión aplicada fue de 570 vueltas/metro. En el caso de la urdimbre se trabajó con la misma mezcla de fibras excepto el componente elástico para obtener un hilado de título 45Nm 2/c. Los valores de torsión y retorsión fueron de 610 vueltas/metro.

Se tejió en un telar de pinzas Picanol de ancho simple. El total de hilos en el plegador fue de 3950 y el ancho del peine de 201 cm. La inserción de trama fue de 24 pasadas/centímetro.

3.2 Caracterización del sustrato

En el presente apartado se expondrá la totalidad de los ensayos a realizar con el fin de validar la hipótesis planteada al inicio de la presente investigación.

Los análisis quedarán divididos según se refleja en la Tabla 14:

Tabla 14. Cuadro resumen de los análisis a realizar incluidos en la parte experimental

Bloque	Sustrato
1. Análisis de los copolímeros de bloque de etileno-octeno.	film, discos, filamentos
2. Análisis de los tejidos sometidos a la tintura termosol	tejido elástico con contenido en EOL
3. Análisis de los tejidos para uso profesional de clase azul	tejidos elásticos (contenido EOL, PBT, EL, ELE) y tejidos rígidos
4. Análisis de los tejidos de protección personal para salas de operaciones	tejido elástico con contenido en EOL
5. Análisis de los tejidos para prendas de protección personal resistentes al calor	tejido elástico con contenido en EOL

3.2.1 Procedimientos de análisis de los copolímeros de bloque y los filamentos elásticos

La determinación de las propiedades de los copolímeros obtenidos se realizan en sustratos diferentes: granza, film y filamento. Las muestras que se obtuvieron fueron sometidas a los ensayos referidos en la Tabla 15 según el tipo de sustrato:

Tabla 15. Cuadro resumen de los ensayos realizados sobre los copolímeros de bloque

	Análisis	Objeto	Magnitud obtenida	
Estructura	GPC	Distribución del peso molecular	Mw, MWD	Granza / Film / Discos
	CRYSTAF	Distribución de cadenas cortas	Tc, SCBD	
	DSC	Cristalinidad, calor de fusión, temperatura de fusión	Tm, Tc, DH, Xc	
	NMR	Cantidad de comonomero	% peso / moles	
	TREF	Distribución de la distribución de cadenas cortas	SCBD	
	DENSIDAD	Medida indirecta de la cristalinidad	ρ	
Propiedad Mecánica	Compresión permanente	Deformación permanente bajo presión y temperatura	Porcentaje recuperación	Filamento
	DMA	Propiedades viscoelásticas y su dependencia de la temperatura	Modulo conservacion LogG'	
	TMA	Resistencia a la penetración y la temperatura	Temperatura	
	Módulo de flexión	Flexibilidad	Fuerza flexión	
	Fuerza - alargamiento	Comportamiento tensil	Módulo Alargamiento a la rotura Fuerza de rotura	
	Histeresis	Histeresis	Recuperación - 300% Fuerza retracción - 150%	
	Fuerza - alargamiento	Comportamiento tensil	Módulo Alargamiento a la rotura Fuerza de rotura	
	Histeresis	Histeresis	Deformación permanente Recuperacion	
	Retracción remanente	Poder de retracción frente a la temperatura	% de fuerza remanente	

DSC. Calorimetría diferencial de barrido.

Se utiliza un equipo TAI modelo Q1000 equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un sistema automático de inserción de muestras. Se utiliza así mismo un sistema de purgado de gas nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se presiona a una temperatura

de 175°C para obtener un film y se enfria posteriormente hasta temperatura ambiente (25°C). Se cortan de 3 a 10 mg de material en forma de discos de 6 mm de diámetro, muy precisamente pesados, y finalmente se colocan en un receptáculo de aluminio para su análisis.

El comportamiento térmico de la muestra se investiga según el siguiente perfil de temperaturas: la muestra se calienta rápidamente a 180°C, se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos para eliminar cualquier memoria térmica. La muestra posteriormente se enfría hasta -40°C a una velocidad de 10°C/min manteniéndose a esta temperatura durante 3 minutos. La muestra se calienta posteriormente hasta a 150°C a una velocidad de 10°C/min. Las curva del enfriamiento y la del segundo calentamiento se guardan para su discusión.

De los correspondientes termogramas se obtienen los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas [79]:

a.- Región de transición vítrea (g). En este caso se determinan los parámetros típicos (véase Figura 106): la variación entálpica (ΔC_p), T_g inicial u "onset" ($T_{g,o}$), T_g a un 50% de ΔC_p ($T_{g,m}$), T_g final ($T_{g,f}$) y ancho de la transición como la diferencia entre $T_{g,f}$ y $T_{g,o}$ (ΔT_g). Estos parámetros se calculan usando el programa de tratamiento de datos del equipo y según los métodos convencionales de extrapolación de las líneas de flujo de calor (dQ/dt) de las regiones pre y post transición y de la pendiente del escalón.

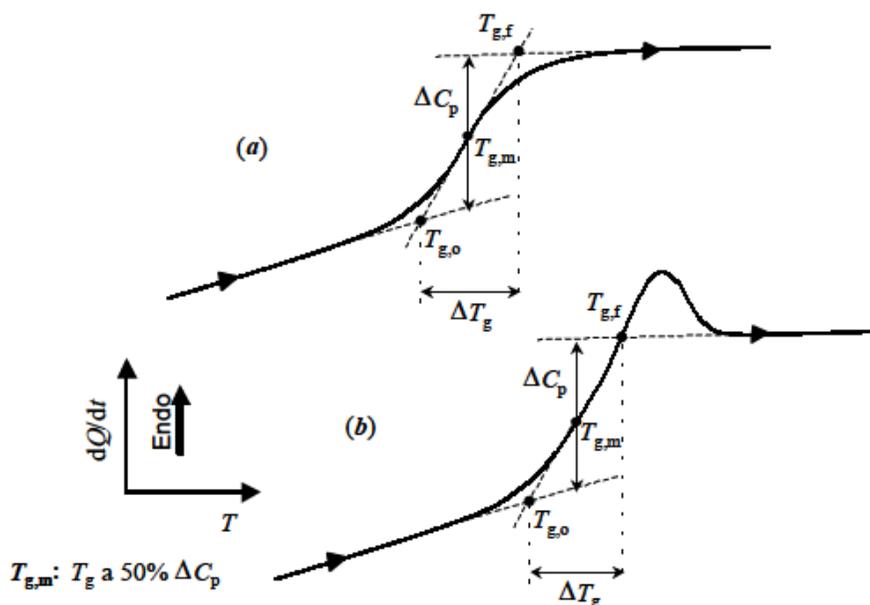


Figura 106. Esquema de la determinación de T_g . a) sin b) con relajación entálpica

b.- Cristalización (c). Caracterizado éste por dos parámetros característicos: temperatura donde se registra el mínimo de la señal o T_c pico (denotada simplemente T_c) y la T_c onset ($T_{c,o}$), esta última determinada como se indica en la Figura 107.

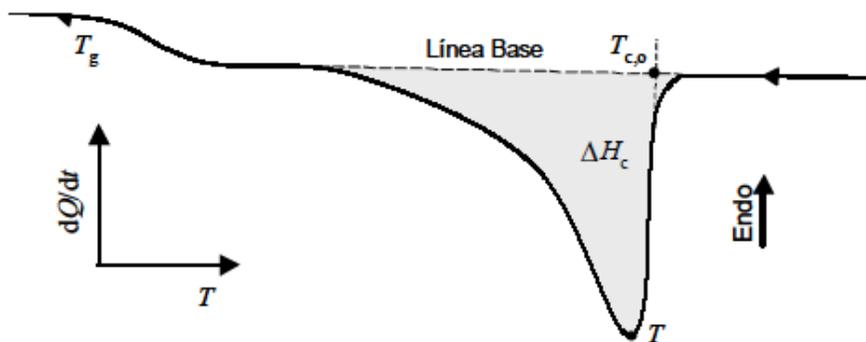


Figura 107. Esquema de la determinación de los parámetros de cristalización durante un enfriamiento controlado

c.- Fusión (m). Caracterizado por la posición de la temperatura del máximo de la señal o T_m pico. La determinación de una T_m “onset” puede ser planteada, pero esta pierde importancia si la señal endotérmica no es estrecha (véase Figura 109).

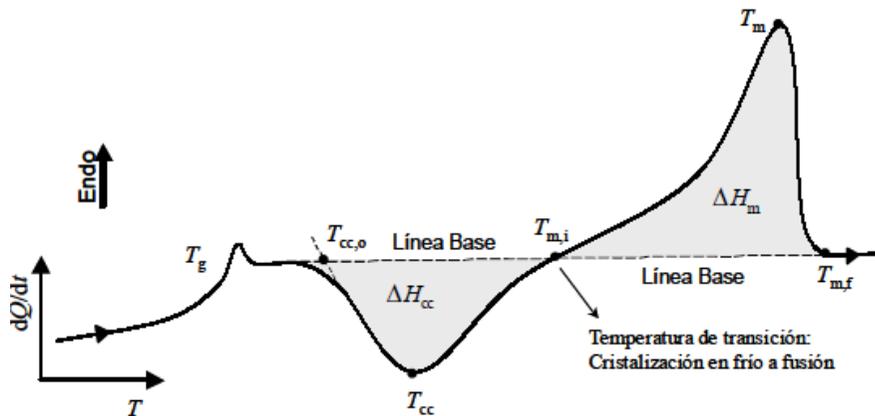


Figura 108. Esquema de la determinación de los parámetros de la cristalización en frío y fusión durante un calentamiento de una muestra que ha sido enfriada bruscamente

El pico de punto de fusión se obtiene como el máximo valor de la relación de flujo de calor (W/g) con respecto a la base lineal fijada entre -30°C y el final de la fusión. El calor de fusión se mide como el área por debajo de la curva de fusión entre -30°C y el final de la fusión.

d.- Entalpías (ΔH): las entalpías características corresponden a las áreas encerradas por las señales de cristalización y de fusión son la línea base. ΔH_c , ΔH_{cc} y ΔH_m en valor absoluto son las entalpías de cristalización durante el enfriamiento, de cristalización en frío y de fusión, respectivamente.

e.- Cristalinidad Mésica (Xc): A partir de cada una de las entalpías mencionadas de acuerdo a la expresión (9):

$$X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

(9)

siendo ΔH_m^0 la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino, que el caso del polietileno se ha usado un valor de 292 J/g.

TREF. Técnica de fraccionamiento por elución con gradiente de temperatura

Mediante esta técnica se determina la distribución del comonomero a nivel intermolecular, SCBD (*Short chain branching distribution*). El ensayo se realiza con un equipo de detección de infrarrojos IR4.

Se disuelven para ello entre 15-20 gramos de polímero en 2 litros de 1,2,4 triclorobenceno agitándose durante cuatro horas a 160°C. La solución del polímero se introduce en una columna de acero inoxidable junto con nitrógeno a presión (100 KPa) donde se encuentran microesferas de vidrio (600-425µm) dispuestas en una red de alambre de acero inoxidable de 0,7 mm. La columna se sumerge en una camisa con aceite a temperatura controlada, inicialmente a 160°C. Primeramente se enfría rápidamente la columna hasta 125°C y luego hasta 20°C a la velocidad de 0,04 °C/minuto, donde se mantiene una hora.

Posteriormente se inyecta más disolvente a una velocidad de 65 ml/min mientras se incrementa la temperatura a un ritmo de 0,167 °C/min. Mediante un colector de fraccionamiento calentado se recogen 2000 ml de la elusión de la columna. El polímero se va concentrando en cada fracción mediante un evaporador rotatorio hasta que queden entre 50 y 100 ml de la solución del polímero.

Las soluciones concentradas se dejan en reposo durante un día al cabo del cual se añade metanol en exceso, se filtra y se aclara con otro volumen de metanol (300-500 ml). La filtración se realiza en una estación de filtrado por vacío de tres posiciones mediante un papel de filtro recubierto (50µm) por tetrafluoretileno. Las fracciones filtradas se secan durante un día en un horno de vacío a 60°C y se pesan en una balanza analítica.

CRYSTAF. Fraccionamiento por análisis de la cristalización.

Esta técnica de análisis se utiliza para el análisis de la distribución de las ramificaciones del polímero. Se utiliza para el ensayo un equipo Crystaf 200. Las muestras se disuelven en 1,2,4 triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/mL) durante una hora y se estabilizan posteriormente durante 45 minutos a 95°C. El rango de temperaturas de análisis va desde 95°C a 30°C con una velocidad de enfriamiento de 0,2 °C/min. Para la determinación de la concentración de la solución polimérica se utiliza un detector de infrarrojos. La concentración soluble se determina mientras el polímero cristaliza al bajar la temperatura. La derivada de la

curva refleja la distribución de las cadenas cortas en el polímero.

Para determinar el pico de temperatura Crystaf y el área se utiliza el software versión 2001.b que acompaña el equipo.

NMR. Resonancia magnética nuclear.

Se utilizará esta técnica de análisis para la determinación del contenido en comonomero. La muestra para análisis se prepara añadiendo aproximadamente 3 gramos de una mezcla al 50/50 de tetracloroetano y ortodichlorobenceno a 0,4 gramos del material, y todo ello se introduce en el tubo NMR de 10 mm. La muestra se disuelve y homogeneiza mediante calentamiento a 150°C.

Los datos se recogen mediante un espectrómetro Varian Unity Plus™ de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia del ¹³C de 100,5 MHz. La banda espectral es de 25000 Hz. Las muestras se analizan a 130°C mediante una sonda de 10 mm de ancho de banda. El método de cálculo del contenido en comonomero se describe en U.S. Patent Application Ser. No. 11/376835.

“Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers”, asignada a Dow Global Technologies [80].

GPC. Cromatografía de permeación de gel.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es el método más ampliamente utilizado para la determinación del tipo y contenido en peso de monómeros. Esta técnica también denominada como de tamices moleculares o filtración en gel, es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros

polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel de poliestireno con enlaces cruzados u otro de características semejantes. El gel de poliestireno, que sirve de fase estacionaria, se puede obtener comercialmente en una gran variedad de tamaños de poro (de 1 a 10^6 nm). Puesto que las moléculas pequeñas penetran más fácilmente en las partículas de gel, las fracciones de más alto peso molecular se separan antes. De esta manera, la GPC separa las fracciones de acuerdo con su tamaño.

Se utilizan para el análisis instrumentos modelos PL-210 y 220 de Polymer Laboratories. El carrusel y la columna operan a 140°C . Las muestras se preparan con una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente que contiene 200 ppm de BHT, (hidroxitolueno butilado). El disolvente a utilizar es 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se preparan agitando suavemente la mezcla durante 2 horas a 160°C . El volumen inyectado es de 100 μl y el caudal de 1 ml/min. La calibración se realiza con 21 muestras de diferentes pesos moleculares de poliestireno.

Se determinan los siguientes parámetros:

- Promedio en peso, $M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$
- Promedio en número, $M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$
- Polidispersidad, $MWD = M_w/M_n$

Determinación de la densidad

Se utiliza el método de la balanza de Mohr de acuerdo a la norma ASTM D 792 método B, empleándose una balanza analítica

acondicionada para tal propósito METTLER ME-33360, utilizando como líquido de inmersión alcohol etílico ($0,81 \text{ g/cm}^3$) a 23°C .

Determinación del módulo de flexión

Las muestras se moldean a compresión según la norma ASTM D1928. El módulo a la flexión se mide de acuerdo con la norma ASTM D790.

TMA. Análisis termo-mecánico. Temperatura de penetración.

El instrumento de análisis es un TMA 7 de Perkin-Elmer. Se lleva a cabo sobre discos del material a ensayar de 30 mm de diámetro y 3,3 mm de grosor moldeados a compresión (10Mpa) a la temperatura de 180°C durante un tiempo de 5 minutos. Durante la prueba se aplica una probeta de radio 1,5 mm sobre la superficie de la muestra con una fuerza de 1N. Se aumenta la temperatura hasta 25°C con una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Se recogen los diversos valores de distancia de penetración en función de la temperatura hasta que la profundidad es de 1mm.

De manera general, el análisis termomecánico mide la respuesta mecánica de un polímero en función de la temperatura. Entre las determinaciones típicas en función de la temperatura se incluyen las siguientes: propiedades de expansión, es decir, expansión de un material que conduce al cálculo del coeficiente de expansión lineal; propiedades de tracción, es decir, la medida del encogimiento y alargamiento de un material bajo la acción de esfuerzos de tracción, por ejemplo el módulo de elasticidad; dilatometría, es decir, expansión volumétrica en un medio cerrado, por ejemplo, volumen específico; propiedades de fibras individuales, es decir, la respuesta a la tracción de fibras

individuales bajo una carga determinada, por ejemplo el módulo elástico de fibras individuales; y propiedades en compresión, tales como el ablandamiento o la penetración bajo carga. De este último caso es del que se reportarán resultados.

DMA. Análisis mecánico-dinámico.

El análisis se efectúa con un equipo Ares de TA Instruments. Se lleva a cabo sobre discos del material polimérico moldeados a compresión (10Mpa) a una temperatura de 180°C durante 5 min. Se obtiene así una placa de 1.5 mm de espesor que se presiona y se corta sobre una barra en las dimensiones de 32x12 mm. La muestra se fija en ambos extremos con mordazas separadas 10 mm y se somete a diversas temperaturas cuyo rango oscila entre -100°C y 200°C (5°C entre saltos). En cada temperatura se mide el módulo de torsión G a la frecuencia angular de 10 rad/s. El test finaliza cuando se alcanza la máxima temperatura o bien cuando la distancia entre mordazas supera los 65 mm.

Este tipo de ensayos dinámicos en el estado sólido permiten estudiar la termodependencia mecánica y el comportamiento viscoelástico de sistemas poliméricos a la vez que ofrecen información sobre las transiciones térmicas existentes, en especial, la transición vítrea de polímeros semicristalinos con alta o moderada cristalinidad (difícilmente observable por la técnica DSC) y las relajaciones secundarias existentes en el sistema. Las mediciones DMA ofrecen pues información sobre la movilidad molecular en función de la temperatura y de la frecuencia del esfuerzo.

La técnica aplica a una muestra una deformación (o tensión) oscilante de tipo sinusoidal en función del tiempo (frecuencia) o la temperatura, registrando la tensión (o deformación) desfasada originada que también presenta un carácter sinusoidal. De esta forma, la deformación en cada instante viene definida por (10):

$$\epsilon_t = \epsilon_0 \text{ sen} \omega t$$

(10)

donde ϵ_0 es la deformación máxima aplicada (amplitud de la deformación) a una frecuencia, ω , determinada. Puesto que el material no responde instantáneamente al nivel de deformación impuesto, la tensión resultante se retrasa con relación a la deformación en una cantidad que depende del comportamiento viscoelástico del elemento (véase Figura 109), por lo que la tensión queda definida como (11):

$$\sigma_t = \sigma_0 \text{ sen}(\omega t + \delta)$$

(11)

donde σ_0 es la tensión nominal y δ es el ángulo de desfase. En los casos característicos extremos, se tiene que si el material es completamente viscoso, la respuesta estaría desfasada exactamente un $\delta = \pi/2$, mientras que si es elástico ideal no existirá desfase ($\delta = 0$). La forma matemática más cómoda de analizar estos ensayos es la que utiliza expresiones complejas, por lo que la tensión retardada se puede expresar como (12):

$$\sigma_t = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + i \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta$$

(12)

definiéndose un módulo complejo (E^*) del que se estudia separadamente las partes real e imaginaria y donde cada componente queda definida como (13):

$$\text{Real } E'(\omega) = G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta$$

$$\text{Imaginaria } E''(\omega) = G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta$$

(13)

Cumpléndose que (14):

$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2}$$

(14)

donde la componente real E' es llamada módulo de conservación y la imaginaria E'' es denominada módulo de pérdida, ambas dependientes de la frecuencia (ω) y con unidades de densidad de energía (energía/volumen). El módulo de conservación (E' o G') representa la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable; mientras que el módulo de pérdida (E'' o G'') representa la energía que en forma de calor el material disipa

irreversiblemente originado por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación.

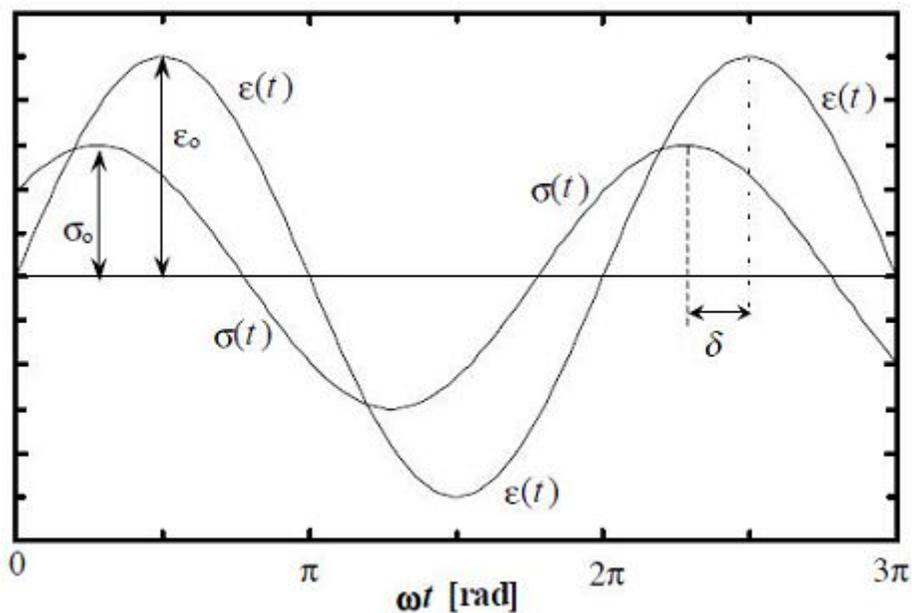


Figura 109. Desfase entre la tensión y la deformación en un ensayo dinámico

A partir de las componentes de E^* se define el factor o tangente de pérdida como (15):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

(15)

el cual es un parámetro muy sensible a los cambios viscoelásticos que se presentan en el momento de una transición térmica en el polímero.

En cuanto a la representación de curvas DMA, puesto que los módulos varían en varios órdenes de magnitud, una representación lineal no puede reflejar satisfactoriamente el contenido informativo de la medición al no poder diferenciar escalones de 1 GPa a 10 MPa de escalones de 1 GPa a 1 MPa. Estas diferencias se reconocen sin dificultad en la representación logarítmica.

En el caso de materiales amorfos y parcialmente cristalinos se observan varias transiciones de relajación; la transición a la temperatura más alta, se denomina por motivos históricos relajación α o transición vítrea. Se atribuye al movimiento molecular cooperativo en una zona de pocos nanómetros, mientras que la relajación secundaria o relajación β , más débil, concierne al movimiento de segmentos cortos. Los procesos de relajación son, a diferencia de los procesos de fusión, cristalizaciones y reacciones químicas, dependientes de la frecuencia, lo que permite reconocerlos fácilmente.

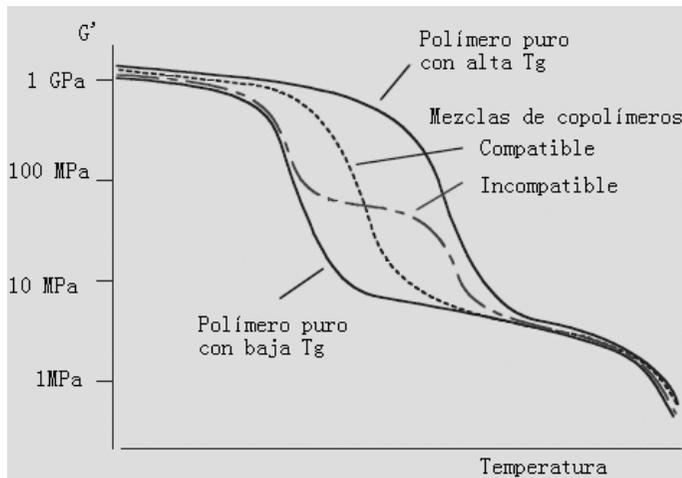


Figura 110. Mezclas compatibles e incompatibles de polímeros o copolímeros frente a homopolímeros de base

Las mezclas incompatibles de polímeros amorfos y copolímeros en bloque muestran las dos transiciones vítreas de los componentes, mientras que las mezclas compatibles y los copolímeros estadísticos únicamente cuando la masa fundida se enfría rápidamente, para luego cristalizar con el calentamiento por encima de T_g (Figura 110).

I₂. Índice de fluidez.

I_2 se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238, condiciones: 190°C y 2,16 kg.

Propiedades mecánicas: fuerza-alargamiento

El comportamiento tensil en dirección axial se mide conforme a los especímenes especificados en ASTM D1708. Las muestras se estiran en un equipo Instron al $500\% \cdot \text{min}^{-1}$ a 21°C. Se reporta la media de cinco resultados de análisis. La histéresis al 300% se determina en los mismos especímenes donde se mide la carga y

descarga al $267\% \text{ min}^{-1}$ para tres ciclos también a 21°C . Se especifica también la fuerza de retracción durante la descarga en el primer ciclo al 150%. La recuperación en % se define como se indica en la expresión (16):

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{e_f - e_s}{e_f} \times 100$$

(16)

donde e_f es la fuerza en el ciclo de carga y e_s la fuerza durante la descarga durante el primer ciclo. La relajación al estrés se mide a al 50% y a la temperatura de 37°C durante 12 horas también con el equipo Instron pero en este caso equipado con una cámara climática. La relajación en % se calcula como se indica en la expresión (17):

$$\% \text{ Relajación al estrés} = \frac{L_o - L_{12}}{L_o} \times 100$$

(17)

donde L_o es la carga al 50% en el instante inicial y L_{12} la carga también al 50% pero al cabo de doce horas.

Propiedades mecánicas del filamento: fuerza de retracción

La variación del poder retráctil de los materiales en forma de filamento se realizó en un equipo FST-LH610 de Lawson Hemphill conforme a la norma DOM (método propio de Dow), para filamentos elásticos. La muestra se sujeta por ambos lados mediante

mordazas, es estirada en frío hasta un valor dependiente del título y tipo de material y posteriormente se somete en este estado a varias temperaturas. La célula de carga del instrumento recoge las variaciones de la fuerza de retracción en la muestra con respecto al valor original.

3.2.2 Procedimientos de análisis del tejido sometido al proceso de tintura termosol

De acuerdo con los requisitos exigidos para tejidos de uso profesional y en particular aquellos relacionados con las propiedades mecánicas [28] necesarios para validar la hipótesis, se realizaron los siguientes ensayos de laboratorio:

- Solidez de las tinturas al lavado doméstico y comercial. ISO 105-C 06 / E2S (relación de baño: 1:5).
- Método de análisis de las propiedades elásticas de los tejidos. ASTM D6614-00. (carga de 1,8 Kg).
- Determinación del cambio de dimensiones en el lavado y el secado. ISO 5077-2007.

Previamente a la determinación de las propiedades de solidez, elásticas y de estabilidad dimensional, el tejido se sometió a repetidos procesos de lavado según ISO 15797:2002 (E). Procedimientos de lavado y acabado industriales para el ensayo de ropa de trabajo. El procedimiento de lavado fue el número 8, y el secado en túnel (véase Tabla 6. Programas de lavado y secados establecidos en la norma ISO 15797:2002).

El tejido fue sometido repetidamente a cincuenta lavados y secados consecutivos según la norma especificada anteriormente. Con el fin de determinar las variaciones que pudieran darse al final de los lavados, se hicieron análisis de laboratorio mencionados arriba en este apartado y al final de 5, 10, 20, 30, 40 y 50 lavados.

3.2.2.1 Validación a gran escala

Con el fin de proceder a la validación de la hipótesis relacionada con la durabilidad de las propiedades mecánicas del tejido ante la operación de termosolado, se procedió al tisaje, tintura termosol y acabado de tres tejidos comerciales que habían sido rígidos hasta el momento. El carácter elástico únicamente se impartió en el sentido de la trama y el total de metros acabados fue de quince mil.

Posteriormente se incrementó la producción del tejido monoelástico con EOL hasta un total de ochocientos mil metros, distribuidos en varios modelos, todos ellos para uso profesional.

3.2.3 Procedimientos de análisis para los tejidos de uso profesional de clase azul

3.2.3.1 Procedimientos de análisis relativos a la caracterización de los tejidos

Los procedimientos de análisis para determinar las propiedades físicas generales de los tejidos han sido:

- Peso del tejido: UNE EN 12127
- Espesor: UNE EN ISO 5084
- Elasticidad y recuperación elástica: ASTM 3107 y ASTM 6614-1, 8 kg
- Permeabilidad al aire: UNE EN ISO 9237
- Transmitancia luminosa: NFG 07-162
- Densidad: se ha calculado como el cociente entre el peso del tejido y el espesor
- Factor de cobertura: a partir de la ecuación (5), véase 3.1.3.2.

3.2.3.2 Procedimientos de análisis relativos a las propiedades termofisiológicas de los tejidos

La Tabla 16 ilustra de manera esquemática la totalidad de ensayos analíticos a realizar sobre los tejidos para uso profesional de clase azul para determinar sus propiedades relativas al confort termofisiológico.

Tabla 16. Cuadro resumen de los análisis a realizar en los tejidos de clase azul para determinar las propiedades termofisiológicas

	Análisis	Objeto	Magnitud obtenida
Perspiración insensible	Skin-model	Determinación de la resistencia térmica	Rct
		Determinación de la resistencia al paso de vapor de agua	Ret
		Determinación de los límites de confort.	Límite superior e inferior
Perspiración sensible bajo actividad moderada	Gestión de sudor líquido	Capacidad de almacenamiento	Masa de agua acumulada
		Capacidad de transporte	Velocidad ascensional
		Capacidad de secado	Pérdida de peso

A-Transmisión de vapor y calor en estado de equilibrio

Determinación de la resistencia térmica y la resistencia al paso de vapor.

La exposición de las muestras y la medición de las magnitudes termofisiológicas frente a cargas moderadas de humedad y temperatura se ha realizado mediante el “Skin Model” de acuerdo con la norma ISO 11092:1993 *“Medición de la resistencia térmica y de vapor de agua en condiciones de equilibrio. (Test del Skin Model).”*. Este instrumento es uno de los mas utilizados para de

medir la transmisión del calor y de la humedad en los tejidos. El análisis en el “Skin Model” permite el cálculo de la resistencia térmica, R_{ct} , y de la resistencia al paso de vapor de agua, R_{et} .

El “Skin Model” consta de una placa plana alojada en una cámara ambiental. El plato se calienta eléctricamente hasta llegar a la temperatura de piel y se recubre por el material a analizar. La cara del tejido en contacto con la piel del usuario es la que también está en contacto con la placa. Un anillo lateral, también calentado, evita las ocasionales pérdidas de calor. Posteriormente se adiciona agua sobre la superficie del conjunto que está cubierto a su vez por una capa de celofán permeable al vapor y que hace la función de sellante frente al agua líquida. Tal y como se ha dicho anteriormente el aparato de medida está situado en una cámara climática con el fin de realizar el análisis en condiciones ambientales constantes y controladas.

Las condiciones del ensayo provocan una pérdida de calor a través del tejido a ensayar que está influenciada tanto por la resistencia térmica en seco, R_{ct} , como por la resistencia al vapor, R_{et} , de la muestra. Las medidas, por tanto, se efectúan en condiciones húmedas así como secas para determinar cada uno de estos parámetros [81].

El efecto óptimo combinado prenda-confort termofisiológico no se hace patente hasta que se determina la relación entre la resistencia térmica y la resistencia al paso de vapor de agua. Dicha relación se denomina índice de permeabilidad al vapor y se

define: $Imt = SxRet/Ret$. Donde S es un factor constante igual a 60 Pa/K, necesario para normalizar las unidades de medida.

El Imt, es adimensional y oscila entre 0 y 1. El valor 0, indicaría que el material es impermeable al vapor de agua (Ret es infinito), mientras que el valor 1 indicaría que tanto la resistencia térmica como la resistencia al vapor de agua corresponderían a una capa de aire del mismo espesor del tejido.

El valor 0 jamás se consigue (la perspiración siempre se da). Los valores entre 0,6 y 1 son poco realistas (excesivo aislamiento térmico que conllevaría a un estrés térmico elevado para el usuario). Dentro del rango entre 0,3 y 0,5 diríase que la prenda es térmicamente confortable. Fuera de estos límites la falta de confort crece y la eficiencia en el trabajo es de esperar que se vea perjudicada [66].

Determinación de los límites de confort.

La determinación de los límites de confort constituye un estudio relevante a la hora de determinar las propiedades generales de los tejidos con relación a este aspecto en particular. Los cálculos que se describen han sido desarrollados por Barker [82] con el objeto de predecir los límites de confort dadas unas condiciones ambientales y metabólicas determinadas. El modelo se basa en relaciones de pérdida y acumulación de calor y su efecto en el cuerpo humano.

El modelo debe ser capaz de predecir el intervalo de la actividad ejercida dentro de la cual las prendas que lleve en ese momento el usuario sean termofisiológicamente confortables. Por encima de estos límites es muy probable que se dé un golpe de calor mientras que en el otro extremo se originará una hipotermia.

El modelo se basa en la ecuación sobre la disipación de calor por parte del cuerpo humano expuesta con anterioridad por Woodcock [83]. La energía total disipada desde la piel de un individuo a través de la indumentaria que viste, asumiendo que no hay reacciones internas (e.g. condensación, absorción, o re- evaporación) puede expresarse según la ecuación (18):

$$Q = M_n + W_{ef} = \frac{T_s - T_a}{R_{ct}} + \frac{P_s - P_a}{R_{e t}} + W_{ef}$$

(18)

Q es la energía total disipada en W/m^2 ; M_n es tasa metabólica neta en W/m^2 ; W_{ef} es el trabajo mecánico externo (generalmente es igual a cero, por lo que $Q=M_n$); R_{ct} es la resistencia térmica en m^2K/W ; T_s es la temperatura de la piel en $^{\circ}C$; T_a es la temperatura ambiente en $^{\circ}C$; $R_{e t}$ es la resistencia al vapor de agua en m^2Pa/W ; P_s es la presión de vapor saturado a la temperatura de la piel en kPa y P_a es la presión de vapor a temperatura ambiente.

Este modelo predictivo contiene tres grupos de parámetros funcionales. Un grupo que depende de las propiedades del sustrato

textil (R_{ct} , I_{mt}), otro grupo que depende de las condiciones ambientales (T_a , P_a) y finalmente un tercer conjunto relacionado con el calor metabólico generado (T_s , P_s). Los límites de confort se pueden calcular a partir de un amplio abanico de condiciones de partida. En nuestro caso las asunciones son:

1.-Para el límite inferior de confort (también denominado límite de mínima pérdida de calor):

- actividad metabólica suave
- temperatura ambiente: 23°C
- temperatura promedio de la piel: 33°C
- producción mínima de calor para evitar hipotermia: 200 W/m^2

2.-Para el límite de confort superior (denominado también como límite de máxima pérdida de calor):

- actividad física moderadamente elevada (el usuario se sentirá con falta de confort y percibirá la formación de gotas de sudor que no llegan a evaporar y recorren la superficie de la piel)
- temperatura ambiente: 23°C
- temperatura promedio de la piel: 33°C
- este límite se calcula como la pérdida de calor seco más el 100% de la pérdida de calor por evaporación

3.-Para el límite de confort térmico:

- actividad física normal
- temperatura ambiente: 23°C
- temperatura promedio de la piel: 33°C

- este límite se calcula como la pérdida de calor seco más el 20% de la pérdida de calor por evaporación

Los límites de confort se calcularán a partir de la ecuación (19) tal que límite inferior de confort, $Q < \text{límite de confort térmico}$, $Q < \text{límite superior de confort}$, Q :

$$\frac{6,46}{R_{ct}}(T_s - T_a) < \left(\frac{6,46}{R_{ct}}\right) [(T_s - T_a) + 3,3 \text{ Im t}(P_s - P_a)] < \left(\frac{6,46}{R_{ct}}\right) [(T_s - T_a) + 15,5 \text{ Im t}(P_s - P_a)]$$

(19)

B-Gestión de la humedad en estado líquido en condiciones de actividad moderada

Hay condiciones transitorias que se caracterizan por pulsos intermitentes con una fuerte sudoración originada por el ejercicio de una actividad con demanda física o bien por las condiciones climáticas presentes. Se da entonces una perspiración que sí es percibida por el usuario muy en especial porque empieza a detectar las gotas de sudor. Es en este momento en el que el líquido generado debe ser correctamente gestionado con el fin de mantener la regulación corporal térmica [35][84].

Los métodos de análisis utilizados para evaluar las propiedades del tejido a la hora de transportar el sudor desde la piel hasta el exterior se han seleccionado según los mecanismos físicos por los cuales el agua (en forma de vapor o líquida), pasa a través del tejido hacia el exterior:

Transporte de vapor de agua: controlado por difusión (penetración en los poros entre fibras) y sorción (propiedades absorbentes del material).

Transporte de líquido: controlado por drenado (transferencia por capilaridad entre hilos) y evaporación (migración del agua desde la superficie).

Los métodos de análisis fueron:

Capacidad de almacenamiento de líquido: según el Método 342 de Aitex. La muestra se cuelga verticalmente dentro de una cámara climática inicialmente a 23°C y 25% de humedad relativa. Después de permanecer una hora en la cámara, la muestra es pesada. Se repite este proceso a diferentes condiciones de humedad: 50% y 75%. Se determina el peso de agua y se normaliza su valor. Se calcula el valor de la pendiente.

Capacidad de absorción de líquido: según ISO 9073-6. En este análisis se determina la velocidad de ascensión vertical del líquido en el cual está parcialmente sumergida la muestra. Se tomarán resultados en ambas direcciones del tejido, urdimbre y trama. El resultado final se calculará según la ecuación (20):

$$\text{Velocidad ascensión} = \sqrt{\text{Velocidad}_{\text{ur dim bre}}^2 + \text{Velocidad}_{\text{trama}}^2}$$

(20)

Capacidad de secado: según el Método 343 de AITEX. En este análisis se pesa inicialmente una muestra de tejido y se sumerge en agua durante un cierto espacio de tiempo. La muestra posteriormente se cubre con papel absorbente bajo una cierta carga. Finalmente se deja secar la muestra que se habrá colgado verticalmente. Se tomará el peso de esta en varios intervalos de tiempo. La capacidad de secado se corresponderá con el tiempo necesario para evaporar 50 mg de agua.

3.2.3.3 Procedimientos de análisis relativos al confort sensorial.

Mano

Los análisis se realizaron con el equipo KES-F. El KES o Sistema de Evaluación Kawabata es hasta el momento el método de análisis de laboratorio más reconocido por la comunidad textil para la determinación de la “mano” del tejido y otras propiedades sensoriales. El KES es un sistema de experimentación modular de alta precisión, que permite la determinación de un parámetro tan subjetivo como es el tacto, entendiéndose como “la mano” o el grado de suavidad de un tejido, característica por la que se va a ver influenciado el confort del mismo. Esto es posible a partir del análisis de sus propiedades mecánicas:

- Tensión
- Flexión o doblado
- Cizallamiento
- Compresión
- Superficie

Cada una de estas propiedades se valoran con su correspondiente módulo de experimentación:

KES-FB1: Módulo automatizado diseñado para medir las propiedades de tensión y cizallamiento de los tejidos (energía de tensión, fuerza de tensión y rigidez e histéresis de cizallamiento).

KES-FB2: Módulo automatizado para medir la flexión de un tejido o de un tejido no tejido.

KES-FB3: Módulo automatizado para determinar las propiedades de compresión de los tejidos.

KES-FB4: Módulo automatizado para medir la superficie de los tejidos, mediante la determinación del coeficiente de fricción y de la rugosidad geométrica.

Como resultado de estos ensayos se obtienen las variables físicas detalladas en la Tabla 17.

Tabla 17. Magnitudes reportadas por el sistema KES

Propiedades mecánicas	Variable	Descripción	Unidades
Tensión	LT	linealidad de la curva de extensión	---
	WT	energía de tensión	$g \cdot cm/cm^2$
	RT	recuperación	%
	EMT	extensión con carga de 500g	%
Flexión	B	regidez a la flexión	$g \cdot cm^2/cm$
	2HB	histéresis de flexión	$g \cdot cm/cm^2$
Cizallamiento	G	rigidez de cizallamiento	$g/cm \cdot grado$
	2HG	histéresis de cizallamiento a $0,5^\circ$	g/cm
	2HG5	histéresis de cizallamiento a 5°	g/cm
Compresión	LC	linealidad de la curva de compresión	---
	WC	energía de compresión	$g \cdot cm/cm^2$
	RC	resiliencia de compresión	%
	To	grosor a 0,5. Presión	mm
	Tm	grosor a 50. Presión	mm
Superficie	MIU	coeficiente de fricción	---
	MMD	desviación media del coef. de fricción	---
	SMD	rugosidad geométrica	mm
Peso	W	peso por unidad de área	mg/cm^2

La transformación de las variables físicas en variables cualitativas, se lleva a cabo mediante la aplicación de un modelo de ecuación, que pondera las distintas variables físicas en función de la aplicación final del tejido ensayado, (tejidos para invierno, tejidos para verano, tejidos en contacto directo con la piel, tejidos no tejidos).

Se definen las variables cualitativas como los “Primary Hand” (ver Tabla 18), son un total de 8 y se asocian a conceptos relacionados con las sensaciones provocadas por el sentido del tacto al tocar un tejido.

Tabla 18. Primary Hands reportadas por el sistema KES

Primary Hand	Concepto. Sensación al tacto
KOSHI	Rigidez, tejido más o menos tieso. Sensación relacionada con la rigidez, elasticidad a la flexión
NUMERI	Lisura. Sensación relacionada con un tacto liso, llano y suave
FUKURAMI	Densidad y suavidad (cuerpo). Sensación de voluminosidad y riqueza
SHARI	Rugosidad, aspereza
HARI	Caída, facilidad con la que el tejido se extiende
SOFUTOSA	Sensación de suavidad, voluminosidad, flexibilidad y lisura
KISHIMI	Crujido, sonido que hace el tejido al tocarlo
SHINAYAKASA	Flexibilidad

A partir de las variables cualitativas o “Primary Hand”, se obtiene un único valor para cada tejido el cual representa “la mano” o el “Total Hand Value” (THV). La ecuación de cálculo establecida por el sistema de medida KES, al igual que en el caso de los “Primary Hand”, viene en función de la aplicación final del tejido. Según el valor THV los tejidos se clasifican según ilustra la Figura 111.

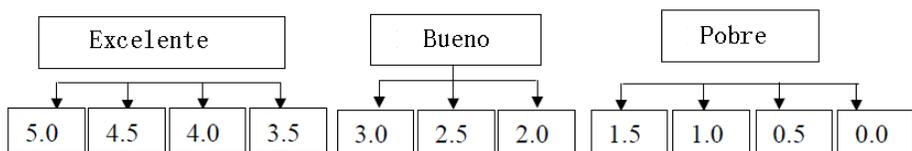


Figura 111. Clasificación de los tejidos según el THV obtenido con el sistema

En el presente trabajo se estudiaron tres PHP, Primary Hand Parameters, ya que se asumió que los tejidos para uso profesional general de clase azul (y blanca) se aproximan de entre todos los modelos actualmente disponibles del KES, a los trajes de invierno para hombre. Los tres PHP son: Koshi, Numeri y Fukurami. EL THV también se calculó bajo la misma asunción anteriormente mencionada.

Resistividad superficial

Como parte de las propiedades sensoriales también se determinaron las características en cuanto a conducción estática de los tejidos conforme a la norma ISO 1149-1 “Resistividad superficial de los tejidos”. La justificación para este tipo de evaluación reside en los efectos muchas veces indeseables que causa la electricidad estática tales como picores y el pegado de la ropa a la piel.

3.2.3.4 Procedimientos de análisis relativos a la durabilidad del tejido.

Con el fin de determinar el grado de supervivencia de los filamentos de EOL se procede a la evaluación de varias propiedades mecánicas de los tejidos (véase 2.4.5.4). Una degradación significativa de los filamentos elásticos ya sea desde un punto de vista estructural o químico podría conllevar a graves defectos de calidad los cuales en muchos casos únicamente son visibles en etapas cercanas al fin del ciclo de vida útil del producto.

Con el fin de simular el mencionado ciclo de vida, se realizaron un total de cincuenta lavados de acuerdo con la norma ISO 6330-5A (lavado a 40°C durante quince minutos y secado en secadora a 75°C). Las muestras fueron analizadas a la recepción en el laboratorio, después de 25 y 50 lavados. Los procedimientos de análisis para la comprobación de la durabilidad fueron:

- Alargamiento a la rotura y resistencia a la tracción: ISO 13934-1
- Resistencia al rasgado: ISO 4674-A1
- Alargamiento y recuperación elástica: ASTM 6614-1, 8 kg y ASTM 3108
- Resistencia a la abrasión: ISO 12947-1 y 3
- Resistencia a la formación de pilling: ISO 12945-2.

Nótese que en aquellos análisis de laboratorio donde se deban realizar los ensayos en ambas direcciones del tejido únicamente se reflejarán en la parte de los resultados aquellos relativos a la dirección en la que actúa el componente elástico, es decir, en sentido trama.

3.2.4 Procedimientos de análisis del tejido para sala de operaciones

Tal y como se ha comentado en el punto 2.4.6.5, las batas y tejidos para salas de operaciones deben obligatoriamente ajustarse a los requisitos establecidos en la directiva europea

93/42/EEC. Estos requerimientos se encuentran especificados en la norma europea EN 13795-1,2,3:2002, Paños batas y trajes para aire limpio de utilización quirúrgica, como productos sanitarios, para pacientes, personal clínico y equipo. Parte 1: Requisitos para los fabricantes, procesadores y productos. Parte 2: Procedimientos de análisis. Parte 3: Requisitos y niveles de prestaciones. Seguidamente se expondrá en detalle cada uno de los análisis a realizar tal y como se indicó por el laboratorio externo autorizado para expedir la certificación correspondiente [85][86].

Se especificaran así mismo los requisitos mínimos exigidos según las prestaciones de los tejidos. Se recuerda que la norma establece dos categorías iniciales: tejidos de comportamiento estándar y tejidos de comportamiento superior. Cada una de estas categorías se subdivide en dos clases según la proximidad del tejido a la zona donde se realiza la cirugía: área no crítica la más alejada y área crítica la contigua a dicha zona (véase Figura 112).

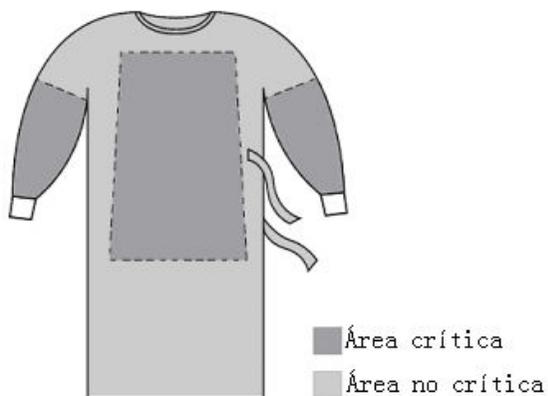


Figura 112. Subdivisión de la bata quirúrgica según zonas críticas

3.2.4.1 Resistencia a la penetración microbiana en seco

Norma aplicable: **EN ISO 22612**

El método de ensayo se ha diseñado para determinar la facultad que tienen los materiales, en seco, para resistir la penetración de partículas que transportan microorganismos. El método establece la cantidad de microorganismos que pueden penetrar a través del material que se ensaya utilizando como medio de transporte polvos de talco. Los resultados del ensayo se expresan en CFU (*colony forming units*) unidades formadoras de colonias, según se observa en la placa de Agar, Figura 113.

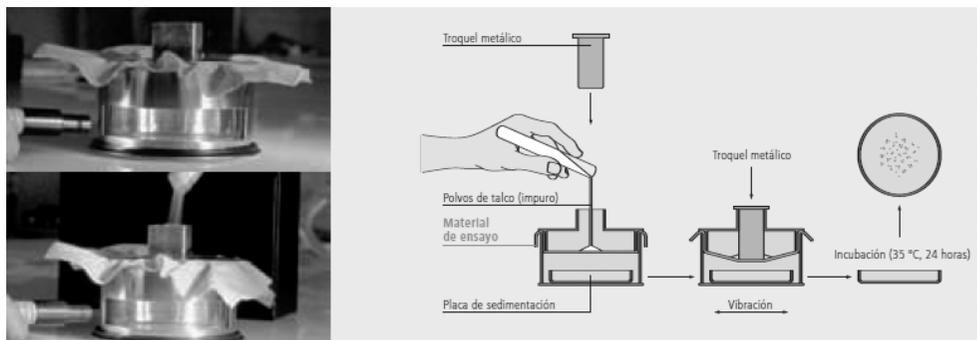


Figura 113. Ensayo de penetración bacteriana en seco

Requisitos de prestaciones:

Magnitud	Unidad	Cumplimiento		Cumplimiento	
		Cumplimiento estándar	estándar	Cumplimiento superior	superior
		Área crítica	Área no-crítica	Área crítica	Área no-crítica
Resistencia a la penetración microbiana en seco	log 10 CFU	no requerido	≤2 a, b	no requerido	≤2 a, b

a Condiciones de ensayo: concentración crítica 10^8 CFU/G talco y tiempo de vibración de 30 minutos

b Para los objetivos de esta norma, \log_{10} CFU < 2 significa un máximo de 300 CFU.

3.2.4.2 Resistencia a la penetración bacteriana en húmedo

Norma aplicable: **prEN ISO 22610**

El objeto de este ensayo es evaluar las propiedades del tejido para resistir la penetración microbiana en condiciones de humedad y tensión mecánica (véase Figura 114). Los resultados del ensayo se expresan en BI “*Barrier Index*”, Índice Barrera.

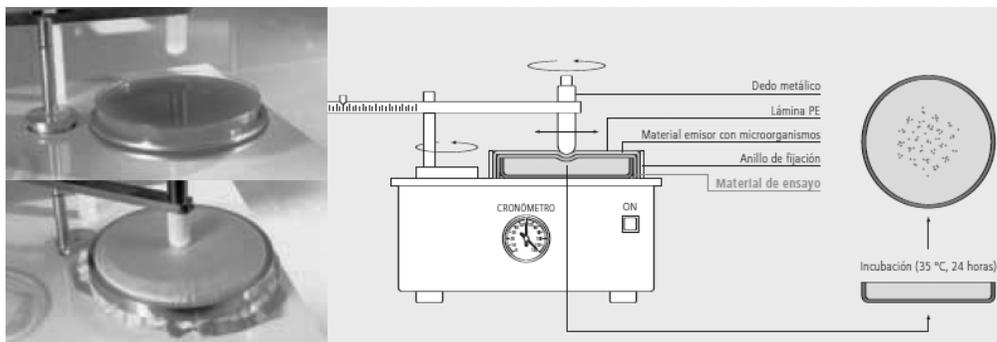


Figura 114. Ensayo de penetración bacteriana en húmedo

Requisitos de prestaciones:

Magnitud	Unidad	Cumplimiento estándar		Cumplimiento superior	
		Área crítica	Área no-crítica	Área crítica	Área no-crítica
Resistencia a la penetración microbiana en húmedo	IB	≥2,8 a	no requerido	6 a, b	no requerido

a La diferencia mínima significativa para el índice de barrera estimada según la prEN ISO 22610 resultó ser 0,98 con un nivel de confianza del 95%. Esta es la diferencia mínima que se precisa para distinguir entre dos materiales que se consideran diferentes. Esto significa que los materiales que varían hasta un 0,98

de índice barrera probablemente no son distintos, y los que varían en más del 0,98 de índice barrera probablemente son distintos. (El 95% de nivel de confianza significa que un observador acertaría 19 veces de 20 al aceptar estas alternativas).

b Índice Barrera = 6,0 para los fines de esta norma significa que no hay penetración. Índice Barrera = 6,0 es el valor máximo alcanzable

3.2.4.3 Limpieza microbiana

Norma aplicable: **UNE-EN 1174**

La pureza microbiana determina la carga biológica, es decir la población de microorganismos en el producto. La pureza microbiana es especialmente relevante para lograr la esterilización y se precisa una garantía de esterilización de 10^{-6} para poder etiquetar un producto como estéril. Para productos que no se venden como estériles, el método de ensayo permite evaluar su potencial de impureza microbiana.

Los resultados del ensayo se expresan en un logaritmo decimal de CFU (*colony forming units* - unidades formadoras de colonias) por placa (véase Figura 115). Un número menor indica mayor pureza.

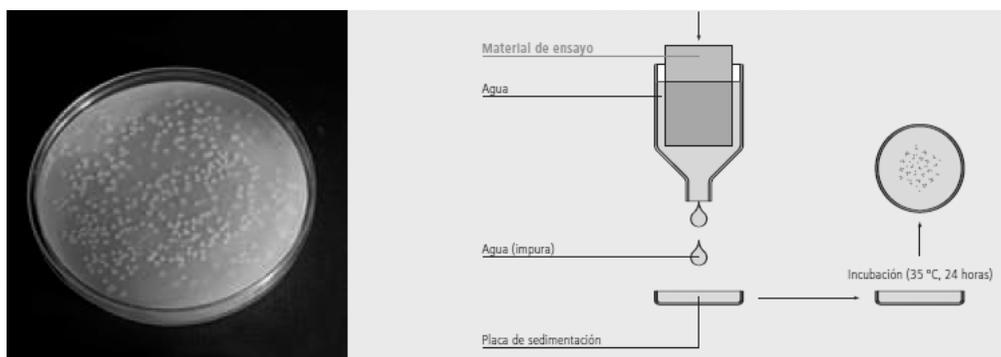


Figura 115. Ensayo de limpieza microbiana

Requisitos de prestaciones:

Magnitud	Unidad	Cumplimiento		Cumplimiento	
		Cumplimiento estándar Área crítica	estándar Área no-crítica	Cumplimiento superior Área crítica	superior Área no-crítica
Limpieza microbiana	log 10 (CFU/dm ²)	<2 a	<2 a	<2 a	<2 a

a Para los objetivos de esta norma, log₁₀ CFU ≤ 2 significa un máximo de 300 CFU.

3.2.4.4 Resistencia a la penetración de líquidos

Norma aplicable: **EN20811:1992**

Este método de ensayo evalúa el comportamiento de la estructura del tejido bajo presión hidrostática creciente (véase Figura 126). Cuando se aplica una presión suficiente, el agua penetrará en el tejido y se produce lo que se denomina penetración de líquidos.

La protección de pacientes y personal clínico frente a la contaminación por la penetración de líquidos en las prendas

quirúrgicas es de suma importancia. Los resultados de este ensayo se expresan en columna de agua (cm) y los valores mayores denotan mejor resistencia.

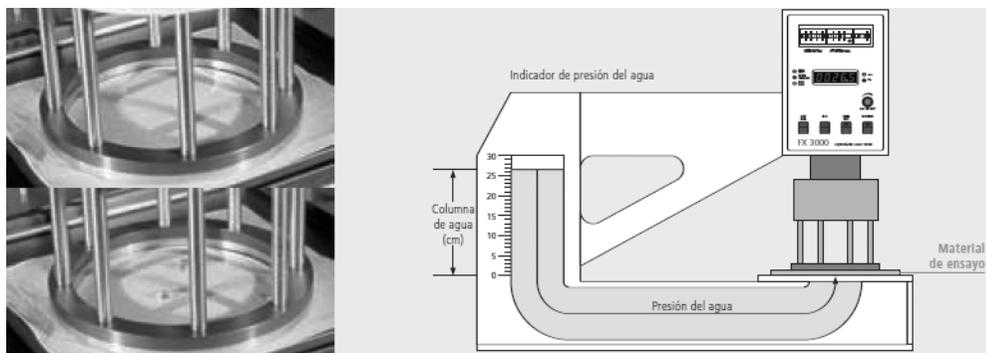


Figura 116. Ensayo de la penetración de líquidos

Requisitos de prestaciones:

Magnitud	Unidad	Cumplimiento estándar Área crítica	Cumplimiento estándar Área no-crítica	Cumplimiento superior Área crítica	Cumplimiento superior Área no-crítica
Resistencia a la penetración de líquidos	cm H ₂ O	≥20	≥10	≥100	≥10

3.2.4.5 Limpieza de materia particulada y emisión de pelusa

Norma aplicable: ISO/DIS 9073:10/01

Se utilizan los mismos equipos para medir el desprendimiento de pelusa y la pureza de las partículas y sus respectivos índices se obtienen con el mismo método de ensayo (véase Figura 117). El dispositivo mide el número de partículas de un tamaño entre 3 y 25 micras que se desprenden del producto cuando es sometido a torsión cíclica y fuerzas axiales. Para medir la pureza de las partículas es fundamental la rapidez en el desprendimiento de las mismas, mientras que el desprendimiento de pelusa es una medida de la reserva de partículas en el producto a largo plazo.

El método de ensayo reproduce los esfuerzos a los que se somete el tejido durante la práctica médica de los trabajadores. Se miden las partículas de tamaños entre 3 y 25 micras porque son las que se consideran capaces de transportar agentes infecciosos.

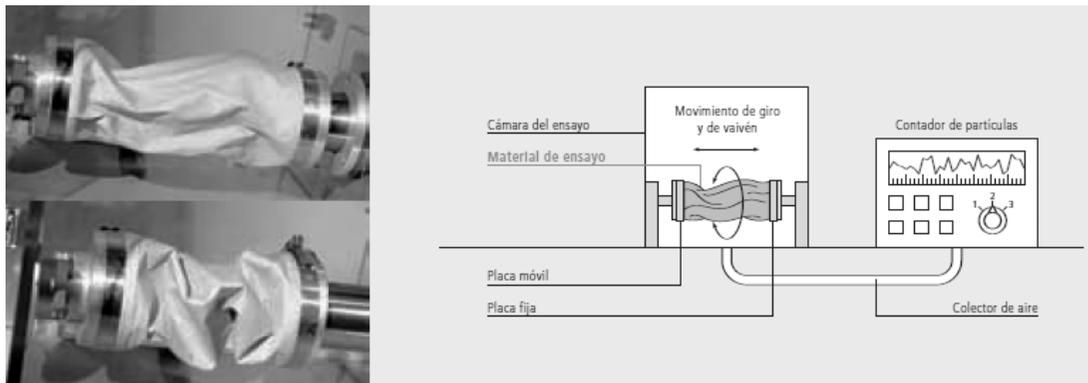


Figura 117. Ensayo de materia particulada y emisión de pelusa

Requisitos de prestaciones:

Magnitud	Unidad	Cumplimiento		Cumplimiento	
		Cumplimiento estándar Área crítica	estándar Área no- crítica	Cumplimiento superior Área crítica	superior Área no- crítica
Limpieza de materia particulada	IPM	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5
Emisión de pelusa (Linting)	log10 (lint count)	<4	<4	<4	<4

3.2.4.6 Resistencia al reventamiento:

Norma aplicable: **EN 29073-3:1192**

Este ensayo mide la resistencia de un tejido a la rotura o a las punciones. Algunas zonas de las prendas quirúrgicas pueden estar sometidas a posibles roturas o punciones durante su uso en el quirófano. Por ejemplo, el codo del cirujano o el instrumental quirúrgico puede provocar daños al ejercer presión en pequeñas zonas del tejido. Los resultados del ensayo están expresados en Kilopascales y las cifras mayores indican mayor resistencia (véase Figura 118).



Figura 118. Ensayo de resistencia al reventamiento

Requisitos de prestaciones:

Magnitud	Unidad	Cumplimiento			
		Cumplimiento estándar Área crítica	Cumplimiento estándar Área no-crítica	Cumplimiento superior Área crítica	Cumplimiento superior Área no-crítica
Resistencia al reventamiento-seco	KPa	≥40	≥40	≥40	≥40
Resistencia al reventamiento-humedo	KPa	≥40	no requerido	≥40	no requerido

3.2.4.7 Resistencia a la tracción

Norma aplicable: **EN 29073-3:1192**

Esta metodología de ensayo mide la capacidad de un tejido para soportar la presión por elongación inducida (véase Figura 119). Este tipo de presión se produce de forma natural cuando se lleva la prenda en situaciones normales. Los requerimientos mínimos garantizan que el artículo se comportará de forma satisfactoria, sin fallos mecánicos. Los resultados del ensayo están expresados

en Newtons y las cifras mayores indican mayor resistencia del tejido.

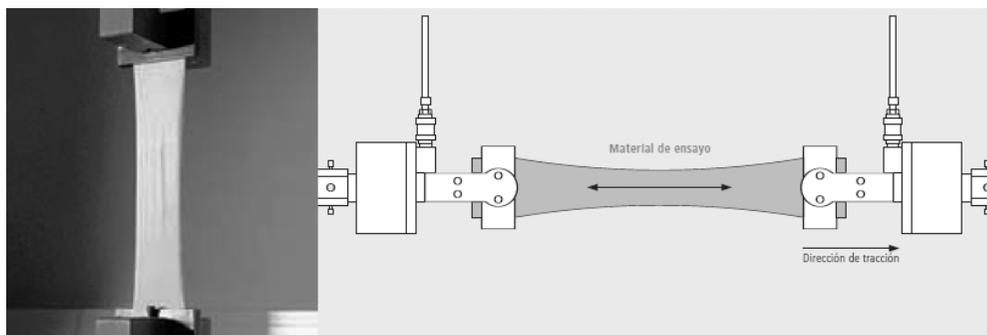


Figura 119. Ensayo de resistencia a la tracción

Requisitos de prestaciones:

Magnitud	Unidad	Cumplimiento		Cumplimiento	
		Cumplimiento estándar Área crítica	estándar Área no-crítica	Cumplimiento superior Área crítica	superior Área no-crítica
Resistencia a la tracción-seca	N	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20
Resistencia a la tracción-húmeda	N	≥ 20	no requerido	≥ 20	no requerido

3.2.4.8 Tiempo de descarga

Normas aplicables: UNE EN 1149-3:2004 y prEN 1149-5:2005

La norma indica en segundos, el tiempo requerido para que el tejido descargue el 50% del potencial inicialmente aplicado, i.e., de 1200 a 600 voltios. El criterio de aceptación de la norma exige que la magnitud t_{50} (o tiempo de semi-descarga) deba

ser menor que 4 segundos o bien que el factor de protección (o de escudo) sea superior a 0,2.

3.2.4.9 Resistencia al vapor de agua y resistencia térmica

Norma aplicable: ISO 11092:1993

3.2.4.10 Otras propiedades mecánicas y constructivas

Densidad filar: norma aplicable UNE EN 1049-2

Peso: norma aplicable UNE 40339: 1976

Ancho: norma aplicable ISO 22198:2006

3.2.4.11 Procedimiento de lavado, desinfectado y esterilizado

Tal y como se ha dicho en el punto 3.1.1.2, previo al ensayo del tejido bajo todas las normas mencionadas anteriormente, se deberá simular lo que corresponderá el ciclo de vida útil del tejido. La finalidad de este procedimiento es la de comprobar la funcionalidad del sustrato textil una vez este se acerca al momento en el cual va a ser desechado debido a su envejecimiento. Si bien se conviene que con cada ciclo de lavado (y con el uso) parte de las prestaciones van perderse, el riesgo que no puede admitirse es que esta pérdida sea tal que la prenda esté fuera de la normativa de obligado cumplimiento aplicable en uno o varios de sus parámetros. Se recuerda que esta contingencia supondría un riesgo para la integridad física del equipo medico en mayor medida y también del paciente.

También por motivos de confidencialidad no se explicitará en detalle todo el programa de tratamiento realizado sobre el tejido.

Tanto las características del programa de lavado, de desinfectado, esterilizado así como el número de ciclos es propio de laboratorio externo autorizado para la certificación de este tipo de tejidos.

El número de ciclos consecutivos previo al análisis de laboratorio es de 75 ciclos.

3.2.4.12 Descripción del proceso de lavado desinfectado:

- Remojado de unos cinco minutos en frío
- Prelavado de diez minutos, alcalino a baja temperatura
- Vaciado
- Lavado de veinte minutos a temperatura moderada
- Vaciado
- Desinfectado de 8 minutos con ácido peracético a baja temperatura
- Vaciado
- Aclarados: tres ciclos en frío
- Suavizado
- Centrifugado de unos 5 minutos

3.2.4.13 Descripción del proceso de esterilizado:

- Esterilizado a 120°C en autoclave durante un tiempo superior a veinte minutos

3.2.4.14 *Durabilidad del tejido*

Fundamentalmente se tratará de averiguar la supervivencia del tejido después de los 75 ciclos de lavado, desinfectado y esterilizado en dos direcciones:

1. La conservación del buen estado de adhesión de la membrana al sustrato textil
2. La conservación de las propiedades mecánicas del tejido relacionadas con el comportamiento elástico de los filamentos de elastolefina

En relación con el primer aspecto no hay ninguna norma relativa al asunto, por lo que simplemente se tratará de realizar una inspección visual a diez metros de tejido para comprobar que la membrana no se ha despegado en ningún punto del tejido base.

En lo relativo a la durabilidad de los filamentos elásticos de EOL se realizarán los análisis propuestos en el punto 2.4.5.4 estrictamente relacionados con el comportamiento irregular de la elastolefina que directamente afecten al tejido base. Se determinará:

- Estabilidad dimensional: norma aplicable ISO 5077:1987
- Comportamiento elástico, elasticidad y crecimiento a la recepción y después de los setenta y cinco lavados: norma aplicable ASTM 3107 y ASTM 6614

3.2.5 Procedimientos de análisis del tejido elástico resistente al fuego

3.2.5.1 Del sustrato textil

Una vez obtenido el tejido elástico resistente al fuego se realizaron los siguientes análisis de laboratorio con el fin de determinar las características principales del mismo:

Ligamento: UNE 40017 y UNE 40161

Título: UNE 40600-5

Composición: UNE 40110

Densidad filar: UNE EN 1049-2:1995

Masa laminar: UNE EN 12127

Ancho: UNE EN 1773

3.2.5.2 De obligado cumplimiento.

Los trabajadores de la industria química y petro-química están sometidos a múltiples riesgos potenciales provocados básicamente por el propio entorno laboral y los distintos productos que en él intervienen. Por lo indicado, las prendas de protección térmica para los trabajadores de este segmento, deben cumplir con lo definido en la Directiva Europea 1989/686/CEE (Armonización de los EPI), superando las exigencias definidas en la Norma Europea armonizada UNE EN 531:1996. Así mismo, cuando vayan a ser utilizadas en zonas clasificadas como potencialmente explosivas deberán también cumplir, siguiendo el mandato de la Directiva Europea 1999/92/CE, con las exigencias para prendas con

propiedades anti-estáticas según la Norma EN 1149-3 , y el cumplimiento de los requisitos de protección electroestática de la EN 1149-5 para vestuario de protección.

Otros ensayos de obligada evaluación para este tipo de aplicaciones son:

Calor radiante, UNE EN 366:1993. La norma EN 366 mide la velocidad de transmisión del calor radiante de un lado al otro del material (Figura 120), evaluando el plazo necesario para que la temperatura alcance el nivel de dolor (t1) y quemaduras de segundo grado (t2). El flujo térmico incidente es de 20 kW/m².

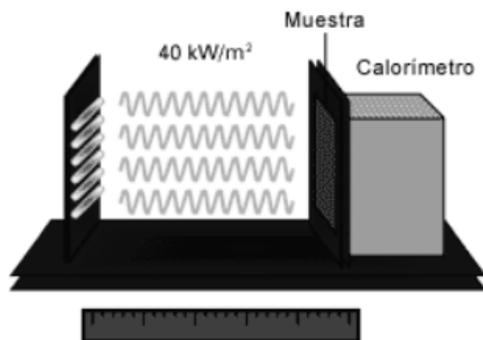


Figura 120. Esquema del procedimiento de medida del calor radiante

La Tabla 19 ilustra la interpretación de los resultados obtenidos según la norma norma UNE EN 531:1996. Todas las prendas que pretendan proteger contra el calor por convección deben alcanzar, como mínimo, el nivel C1.

Tabla 19. Nivel de prestación de los tejidos en función del calor radiante según UNE EN 531

Nivel de prestación	Tiempo medio alcanzado, t_2 (s)	
	mínimo	máximo
C1	8	30
C2	31	90
C3	91	150
C4	151	

Propagación limitada de la llama, UNE EN 532:1996. Equivalente a UNE EN ISO 15025:2003 (Procedimiento A). La norma EN 532 mide la inflamabilidad del material. El encendido de la superficie dura 10 segundos. Los requisitos a satisfacer según el punto 6.2.2. de la norma UNE EN 531:1996 se ilustran en la Tabla 20.

Tabla 20. Requisitos a satisfacer en el ensayo de propagación a la llama según UNE EN 531

- | |
|---|
| a) Ninguna probeta debe inflamarse hacia la parte superior o hacia los bordes |
| b) Ninguna probeta debe formar agujero en ninguna capa, excepto la capa exterior del conjunto multicapa |
| c) Ninguna probeta debe inflamarse o gotear |
| d) La media de los valores de postinflamación debe ser menor o igual a 2 s |
| e) El valor de la media de postincandescencia debe ser menor o igual a 2 s |

Determinación de la transmisión de calor durante la exposición a la llama, UNE EN 367:1992. La norma EN 367 mide la velocidad de transmisión del calor por convección de un lado al otro del material, evaluando el plazo necesario para que la temperatura alcance el nivel de dolor (índice de transmisión de calor HTI12)

y quemaduras de segundo grado (HTI24). El flujo térmico incidente es de 80 kW/m^2 (véase Figura 121).

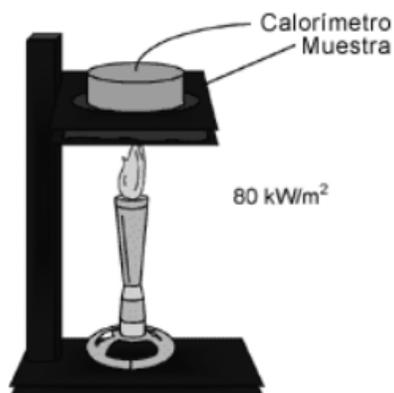


Figura 121. Esquema del procedimiento de medida de la transmisión de calor

La Tabla 21 muestra los distintos niveles en los que puede ser clasificado el tejido a partir de los resultados y de acorde a la norma UNE EN 531.

Tabla 21. Nivel de prestación de los tejidos según la transmisión de calor UNE EN 531

Nivel de prestación	Intervalos de valores HTI	
	Mín.	Máx.
B1	3	6
B2	7	12
B3	13	20
B4	21	30
B5	31	

Disipación de la carga electrostática, UNE EN 1149-3:2004. La norma EN 1149:1 detalla los métodos de prueba y las exigencias en materia electrostática para que las prendas de protección disipen la electricidad estática impidiendo la aparición de descargas

incendiarias. La norma EN 1149:3 describe dos métodos de medida de la disipación de las cargas electrostáticas sobre la superficie de los materiales destinados a la fabricación de prendas. En un método de prueba, las cargas son generadas frotando el material mientras que en el otro se obtienen por inducción, sin contacto directo. Se registran la intensidad máxima del campo y la velocidad de desintegración.

Los criterios de aceptación según la norma UNE EN 1149-3:2004 y prEN 1149-5:2005, Método de carga por inducción son: $t_{50} < 4s.$ o $S > 0,2$. Donde “ t_{50} ” se corresponde con el tiempo de semidescarga y “S” con el Factor de Protección.

3.2.5.3 Propiedades mecánicas de resistencia, confort y durabilidad

Se realizaron los siguientes análisis relativos a las características mecánicas del tejido:

Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura, UNE EN ISO 13934-1:1999

Estabilidad dimensional UNE EN 25077:1996. Programa de lavado (ver 2.4.7.5):

- Un lavado previo en seco con percloroetileno seguido de un lavado en lavadora con detergentes neutros.
 - o Temperatura de lavado: 35-40°C.
 - o pH del baño: 3-4 (máximo 7)
 - o Prelavado: 3 minutos
 - o Lavado: 7 minutos

- Aclarado con agua fría: 3 minutos

- Secado: en secadora 500/600 rpm máximo. Temperatura: inicial a 70°C y acabar el secado cuando la temperatura alcance los 45°C

- Número de ciclos: 60.

Elasticidad y crecimiento, ASTM 3107 y ASTM 6614-1, 8 kg. A la recepción y después de 60 ciclos de lavado y secado para la validación de la durabilidad del filamento.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis de los polímeros y filamentos

4.1.1 Caracterización de los copolímero de bloque de etileno-octeno

La Tabla 22 ilustra los ensayos analíticos que se realizarán con el fin de caracterizar los distintos copolímeros que se han preparado en el presente trabajo.

Tabla 22. Análisis a realizar para la caracterización de los copolímeros de bloque

Análisis	Objeto	Magnitud obtenida
GPC	Distribución del peso molecular	Mw, MWD / Polidispersidad
FLUIDEZ	Capacidad de extrusión	I ₂
DENSIDAD	Medida indirecta de la cristalinidad	ρ
DSC	Cristalinidad, calor de fusión, temperatura de fusión	T _m , T _c , ΔH , X _c
CRYSTAF	Distribución de cadenas cortas	T _c , SCBD
NMR	Cantidad de comonomero	% peso / % moles
TREF	Distribución de la distribución de cadenas cortas	SCBD

En esta tabla y de acuerdo con lo expuesto en el apartado experimental se determinan las siguientes magnitudes: densidad; índice de fluidez I₂; promedio en peso del polímero Mw y polidispersidad mediante el análisis GPC; calor de fusión ΔH y pico de temperatura de fusión T_m y de cristalización T_c obtenidos mediante DSC; distribución de cadenas cortas mediante los

análisis Tref y Crystaf; el contenido en comonomero mediante NMR y finalmente la diferencia de temperaturas, ΔT , entre los picos de fusión para DSC y de cristalización CRYSTAF (véase 3.1).

La Tabla 23 ilustra algunas de las propiedades listadas anteriormente de los polímeros obtenidos en la presente investigación. El listado completo de propiedades puede verse en el Apéndice C.

Tabla 23. Propiedades de los polímeros obtenidos en la investigación

Muestra	Densidad g/cm ³	I ₂	Mw g/mol	Mw/Mn	Calor de fusión DSC J/g	T _m DSC °C	T _c DSC °C	T _c Crystaf °C	T _m - T _{CRYSTAF} °C	[C ₂ H ₄]/ [DEZ]
D	0,8627	1,5	110000	2,0	32	37	45	30	7	536
E	0,9378	7,0	65000	2	183	124	133	79	45	485
F	0,8895	0,9	137300	13,8	90	125	111	78	47	-
5	0,8786	1,5	104600	2,0	55	120	101	41	72	419
6	0,8785	1,1	109600	2,1	55	115	94	44	71	570
7	0,8825	1,0	118500	2,2	69	121	103	49	72	718
8	0,8828	0,9	129000	3,2	68	124	106	80	43	1778
9	0,8836	1,1	129600	4,5	74	125	109	81	44	4596
10	0,8784	1,2	113100	1,9	54	116	92	41	75	415
11	0,8818	9,1	66200	1,8	63	114	93	40	74	249
12	0,8700	2,1	101500	1,8	40	113	80	30	83	396
13	0,8718	0,7	132100	2,1	42	114	80	30	81	653
14	0,9116	2,6	81900	1,9	123	121	106	73	48	395
15	0,8719	6,0	79900	2,0	33	114	91	32	82	282
16	0,8758	0,5	148500	2,0	43	117	96	48	69	485
17	0,8757	1,7	107500	2,0	43	116	96	43	73	506
18	0,9192	4,1	72000	1,9	136	120	106	70	50	331
19	0,9344	3,4	76800	1,9	169	125	112	80	45	367
CA ₆ e-o	0,8750	1,0	72300	2,3	45	55	45	-	53	-

En la última columna se incluye la relación entre el contenido de etileno y el contenido del agente de transferencia de cadena, en nuestro caso el dietil zinc, DEZ. Se ha decidido incluir este parámetro debido a la importancia del mismo y para las sucesivas comparaciones entre copolímeros, puesto que como se ha comentado en el apartado experimental el contenido en DEZ determina el tipo de bloques y la distribución de los mismos.

Con relación a las muestras obtenidas y listadas en la Tabla 23, es importante comentar las diferencias más importantes entre ellas para su identificación en los resultados que se expondrán en los sucesivos apartados:

- La muestra D se obtiene con el catalizador no selectivo más el agente de transferencia de cadena. Se trata de un polímero altamente amorfo.
- La muestra E se obtiene con el catalizador selectivo más el agente de transferencia de cadena, de manera que el polímero final es altamente cristalino.
- La muestra F es una mezcla de dos polímeros, uno altamente amorfo y otro altamente cristalino. Se obtiene mediante la utilización de los dos catalizadores (el más y el menos selectivo) pero sin la adición del agente de transferencia de cadena
- Las muestras de la 5 a la 19 representan copolímeros de bloque de etileno-octeno producidos según diversas condiciones en el reactor. Fundamentalmente se varía la concentración del agente de transferencia de cadena.
- La muestra identificada como CAG e-o, se refiere a un copolímero al azar de etileno-octeno obtenido mediante polimerización CGCT para comparaciones.

Véase el apartado 3.1.1.4 y el Apéndice A donde aparecen todas las condiciones de trabajo en el reactor para cada uno de los copolímeros.

4.1.1.1 Análisis GPC

A partir de los resultados obtenidos con la cromatografía de permeación en gel se comprueba que la muestra F, (la obtenida sin DEZ) tiene un comportamiento bimodal, con un valor de polidispersidad $M_w/M_n = 13,8$ (Figura 122). El rango de pesos moleculares obtenidos oscila entre 240000 y 9600 g/mol. Por otro lado se observa también que la distribución del peso molecular se vuelve menos dispersa en la medida en la que se incorpora el agente de transferencia de cadena al reactor, tal y como indican los resultados correspondientes a la muestra 5. El valor de la polidispersidad es ostensiblemente inferior, alrededor de 2.

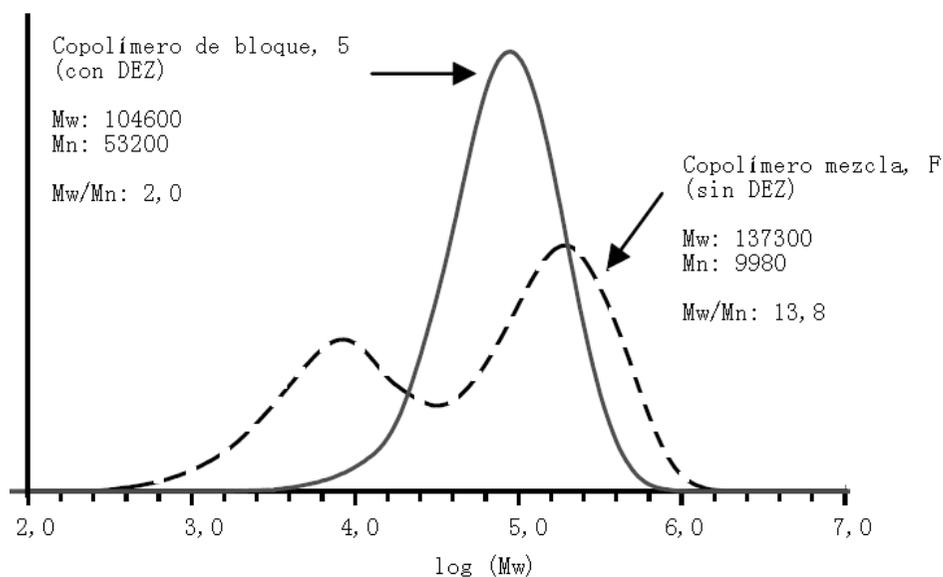


Figura 122. Diagramas GPC de los copolímeros de bloque elaborados con y sin DEZ

Esta distribución tan poco dispersa (muestra 5) es característica de especies obtenidas con un sólo catalizador siendo además indicativa de la naturaleza tipo multi-bloques del copolímero, ya

que se ha requerido una enorme cantidad de procesos de transporte de cadenas para generar la homogeneidad encontrada en la distribución del peso molecular.

En comparación con los resultados GPC correspondientes a copolímeros al azar Ziegler-Natta y CGCT (véase 2.3.4.2) se deduce que la tecnología de polimerización por transferencia de cadena permite obtener distribuciones todavía más homogéneas.

4.1.1.2 Análisis DSC

La Calorimetría Diferencial de Barrido, o DSC, es la técnica analítica que permite determinar la cristalinidad, X_c , y también las temperaturas de transiciones térmicas y observar el comportamiento de cristalización y fusión, aunque no ofrece información directa sobre las dimensiones características de la morfología cristalina.

La Figura 123 ilustra de manera comparativa los termogramas correspondientes a uno de los copolímeros de bloque, muestra 17 de la tabla anterior, y a la muestra G, obtenida a partir de un copolímero al azar CGCT. Nótese que para efectos comparativos se escogen dos muestras con densidades muy similares, $\rho=0,8757 \text{ g/cm}^3$ y $\rho=0,875 \text{ g/cm}^3$ para los copolímeros de bloque y al azar respectivamente.

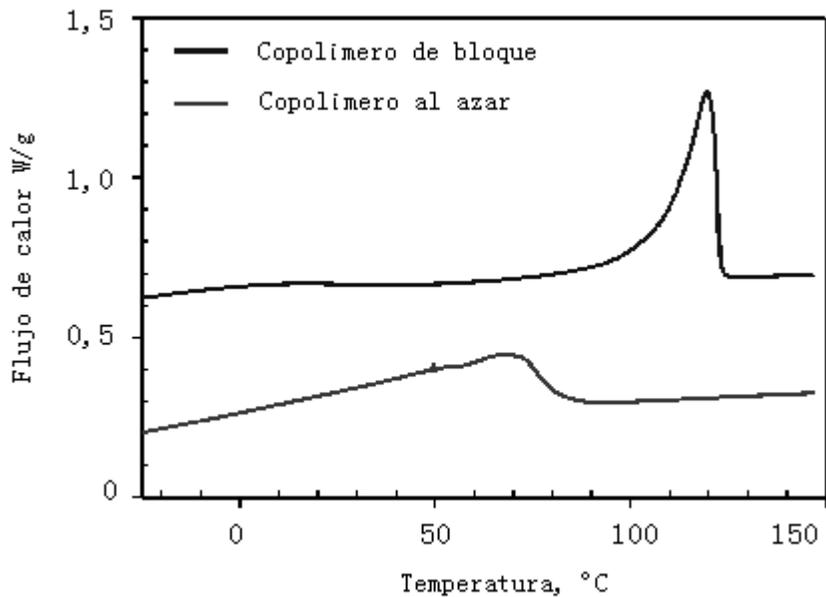


Figura 123. DSC correspondiente a copolímeros de bloque y al azar

Se infiere de la figura que la temperatura de fusión para el copolímero de bloque es significativamente mayor que la correspondiente del copolímero al azar, $T_m = 120^\circ\text{C}$ frente a $T_m = 55^\circ\text{C}$. La mejor respuesta térmica de los copolímeros de bloque queda justificada por la estructura lamelar con cristales más grandes frente a las agrupaciones micelares menos resistentes a la temperatura en el caso de los materiales al azar.

Otra de las diferencias importantes observables reside en la elevada dispersión de temperaturas de fusión que presentan los copolímeros al azar como se desprende de la representación más achatada si se la compara con la respuesta más puntiaguda de los copolímeros de bloque. La posibilidad de mayor diseño de la cadena macromolecular que ofrecen los copolímeros de bloque hace

que sea posible ejercer un control no únicamente del tamaño de los cristales sino también sobre la distribución de los mismos.

El que los cristales fundan a temperaturas cercanas a los 120°C favorece los procesos de pre-tratamiento, tintura y acabado de los textiles que contienen filamentos elásticos elaborados a partir de copolímeros de bloque. La mayor presencia cristalina favorece la retracción del tejido durante su procesado en húmedo hecho que influye de manera extrema en el desarrollo del poder elástico en el textil. También se infiere que la menor dispersión debería evitar problemas de calidad en el caso de que hubiese variaciones térmicas en los procesos de acabado textiles.

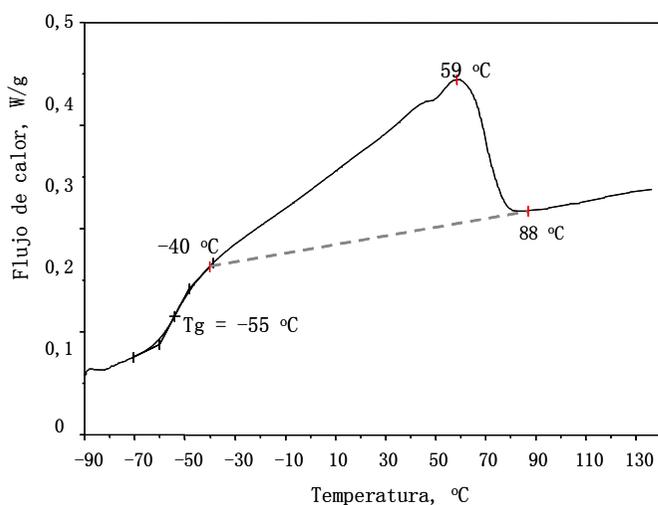


Figura 124. Detalle de la zona de fusión en un termograma DSC de un copolímero al azar

La Figura 124 corresponde a la zona de fusión del termograma DSC para el copolímero al azar, muestra G. El área encerrada por la línea base y la gráfica se corresponde con el calor de fusión, en

este caso $\Delta H = 45$ J/g. Para la determinación de la cristalinidad, X_c , basta con dividir el valor obtenido por el calor de fusión de un material 100% cristalino que es de $\Delta H = 292$ J/g para un polietileno, obteniéndose de esta manera una cristalinidad $X_c = 15\%$ según la ecuación (21).

$$X_c = \frac{45}{292} \times 100 = 15\%$$

(21)

En el caso del copolímero de bloque, de la Tabla 23 se obtiene que $\Delta H = 43$ J/g, valor que se corresponde con una cristalinidad de $X_c = 14,7\%$. Se deduce pues que ambos polímeros no presentan diferencias significativas de cristalinidad aunque su comportamiento frente a la temperatura sí que es significativamente diferente como se ha visto. Queda pues reforzado el hecho de que las características estructurales del copolímero juegan un papel crucial en el establecimiento de las propiedades finales de éste.

La Figura 125 ilustra el comportamiento de la temperatura de fusión, T_m , de copolímeros al azar y de bloque en relación con variaciones en la densidad. Se han añadido los valores de otros copolímeros al azar. Los datos relativos a copolímeros al azar para comparación utilizados se recogen en [60]. Es significativa la diferencia entre ambos materiales (para una misma densidad), puesto que en el caso de los de bloque dicha temperatura de fusión supera en todos los casos a la de los copolímeros al azar

y en la mayoría de ellos con una diferencia superior o igual a 50°C.

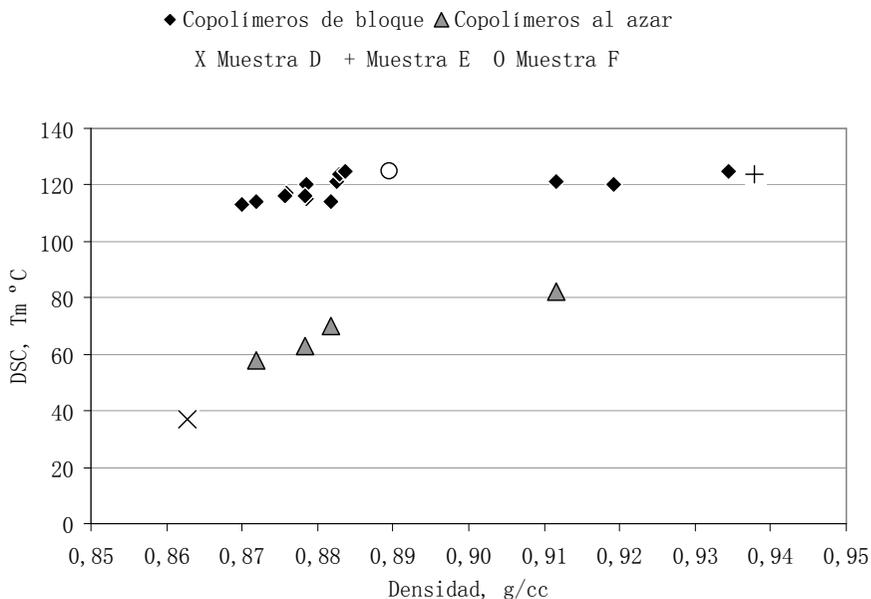


Figura 125. Temperatura de fusión en función de la densidad de copolímeros de bloque y al azar

A diferencia también de los copolímeros al azar, en los que como ilustra la Figura 125, los puntos de fusión se hacen más bajos con forme decrece la densidad, en el caso de los de bloque se observa que mantienen puntos de fusión sustancialmente independientes de la densidad, particularmente dentro del rango entre 0,87 g/cm³ y 0,95 g/cm³ y para un valor de 120°C. Nótese que dentro de este intervalo se cumplen los objetivos marcados en cuanto a las características finales del polímero descritas en 3.1.1.3.

Como cabría esperar las muestras comparativas E y F (sólo catalizador selectivo y sin DEZ respectivamente) muestran elevados puntos de fusión. El primero debido al componente cristalino y el segundo debido también a las cadenas con alto componente cristalino de la mezcla.

Puede pues decirse que los copolímeros de bloque de etileno-octeno ofrecen una mayor resistencia a la temperatura en comparación con los copolímeros al azar. Este resultado es muy significativo en relación con la validación de la hipótesis, puesto que cabe esperarse que una vez hilado el polímero y aplicado a los tejidos de uso profesional se espere también un comportamiento superior en cuanto a la durabilidad ante temperaturas elevadas.

No obstante es importante resaltar que la presencia de puntos de fusión más elevados en estos copolímeros por si sólo, no constituye el motivo suficiente para confirmar la naturaleza tipo multi-bloque en el copolímero. Se requieren de otras técnicas para tal corroboración, en este caso los análisis Crystaf y Tref que se verán más adelante.

La Figura 126 ilustra la variación de la temperatura de cristalización en función de la densidad del material. Vuelve en este caso a repartirse el comportamiento observado anteriormente, donde los copolímeros de bloque muestran mayores temperaturas de cristalización comparadas estas con las de los copolímeros al azar para una misma densidad. Este comportamiento supone una

respuesta más favorable de los primeros ante el moldeo por inyección y la extrusión debido a su mayor resistencia térmica.

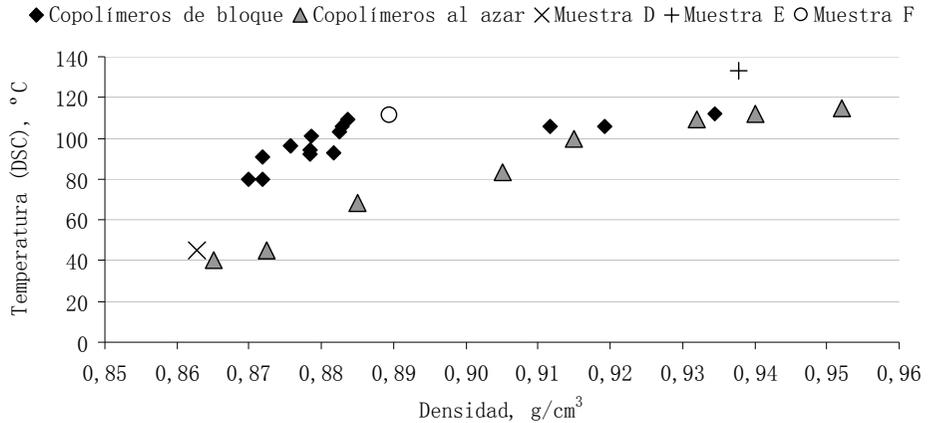


Figura 126. Temperatura de cristalización en función de la densidad para copolímeros de bloque y al azar

No se ha reportado información relativa a las temperaturas de transición vítreas, T_g , en ambos materiales puesto que son muy similares y no se han observado diferencias significativas al respecto.

En resumen, la mayor temperatura de fusión y la menor dispersión de esta favorecen la aplicabilidad de los copolímeros de bloque para ser hilados y para aplicaciones textiles puesto que:

- Es esperable un aumento en el ciclo de vida del producto
- Es esperable un tratamiento de “croslinkado” menos intenso
- Buen desbobinado
- Bajo coeficiente de fricción, mejor resistencia a la abrasión

- Menos roturas en el filamento durante el proceso de hilatura
- Mejor recuperación elástica y fuerza de retracción

4.1.1.3 Análisis CRYSTAF

Recuérdese que otro método que permite medir en solución la concentración de moléculas de polietileno que van cristalizando en función de la temperatura a medida que se realiza el enfriamiento de la solución, es la técnica denominada Fraccionamiento por Análisis de la Cristalización (CRYSTAF). Hace posible obtener datos equivalentes a los obtenidos por TREF sin necesidad de realizar un paso de elusión posterior al enfriamiento, reduciendo de forma importante los tiempos de ensayo.

En la Figura 127 puede observarse la variación de la diferencia de los picos temperaturas observadas en DSC y en CRYSTAF en función del calor de fusión de los segmentos rígidos, ΔH . También en este caso se observan diferencias de temperatura, ΔT , superiores en los copolímeros de bloque esencialmente en el rango de calores de fusión de entre 40°C y 70°C. Nótese que dentro de este intervalo se cumplen los objetivos marcados en cuanto a las características finales del polímero descritas en 3.1.1.3. Como referencia para un cristal de polietileno el calor de fusión es de $\Delta H = 292 \text{ J/g}$ [87].

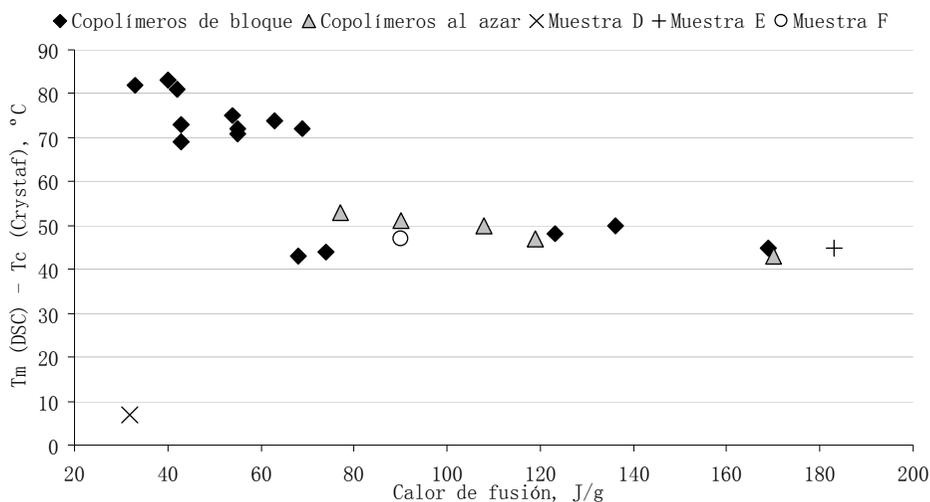


Figura 127. ΔT (DSC-CRYSTAF) vs. calor de fusión en copolímeros de bloque y al azar

Tal y como se explicó en el apartado 3.1.1.1, el espesor lamelar, y por tanto el tamaño del cristal, varía de forma inversa a la diferencia entre la temperatura de fusión y la de cristalización. De esta manera cuanto mayor es ΔT , menor es el espesor lamelar, más pequeño es el cristal y por tanto menos resistente a la temperatura. Los resultados obtenidos corroboran esta afirmación. Obsérvese que cuanto menor es el calor de fusión tanto mayor es ΔT . Los datos relativos a copolímeros al azar para comparación utilizados se recogen en [60].

La Figura 128 ilustra el comportamiento de los copolímeros correspondientes a las muestras 5 y F ante el análisis Crystaf. Recuérdese que la muestra F se obtuvo en ausencia de DEZ pero con dos catalizadores de diferente selectividad por lo que el copolímero final era la mezcla de dos tipos de copolímeros a su vez, uno altamente cristalino y el otro altamente amorfo.

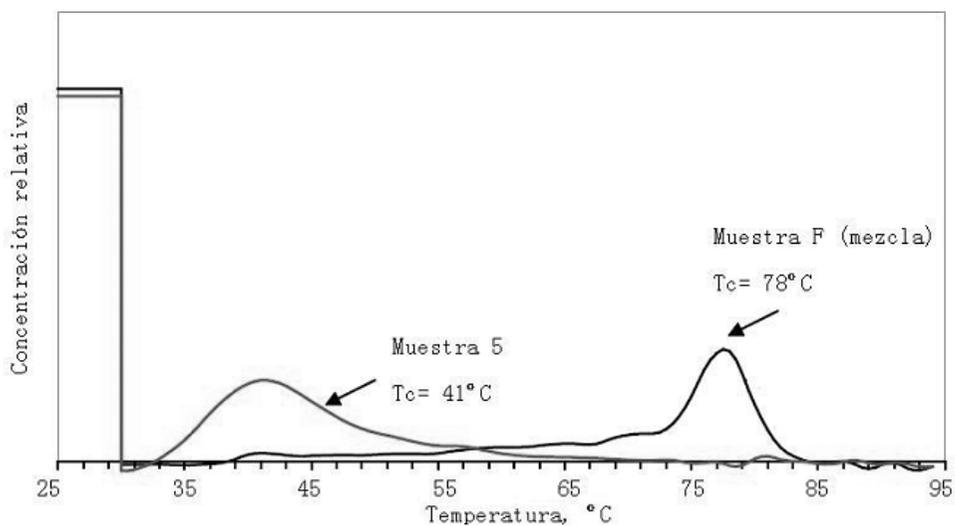


Figura 128. Curvas Crystaf de los copolímeros de bloque 5 y F (con y sin DEZ respectivamente)

La distribución del comonómero obtenida revela la naturaleza tipo multi-bloque de los copolímeros. De la Tabla 23 se observa que el copolímero obtenido con el catalizador altamente selectivo, muestra E, cristaliza en solución aproximadamente a 78°C, mientras que el obtenido con el catalizador poco selectivo es completamente soluble a la temperatura más baja estudiada, 30°C. La muestra F preparada con ambos catalizadores pero en ausencia de DEZ muestra un comportamiento consistente con el de una mezcla física de estos dos copolímeros componentes. El pico de 80°C característico del material altamente cristalino se observa que no se presenta en la muestra obtenida con dos catalizadores y el DEZ, muestra 5, presentándose por el contrario otro pico a una temperatura aproximada de 41°C.

Otros ensayos realizados por Dow en copolímeros al azar CGCT de densidades cercanas a 0,88 g/cm³ muestran que éste era

completamente soluble en 1,2,4-triclorobenceno a temperatura ambiente, elusionando en la fracción soluble. Es posible obtener un pico de 41°C en este tipo de copolímeros pero únicamente en el caso de presentar densidades cercanas a 0,9 g/cm³.

Este comportamiento de cristalización de los copolímeros de bloque se le atribuye a la microestructura preferentemente, donde los dominios amorfos crean una disrupción en la cristalización de los segmentos semicristalinos de alta densidad.

4.1.1.4 Análisis TREF

Como ya se ha explicado con extensión en el apartado experimental, el contenido en comonomero ejerce un papel fundamental en las propiedades finales del polímero. La técnica TREF se utiliza para la determinación de la distribución del comonomero a nivel intermolecular.

La Figura 129 representa las curvas de un análisis TREF y el contenido en comonomero en el copolímero de bloque de las muestras 5 y F obtenido vía NMR. Se han incorporado también los contenidos en octeno correspondientes a muestras de copolímeros al azar tipo CGCT y Ziegler-Natta. (Véase 2.3.4.1 para ver las curvas correspondientes a los copolímeros al azar).

Se observa que para cualquier temperatura de elusión, el contenido en octeno en las fracciones del copolímero de bloque 5 es significativamente superior al contenido en las fracciones de los típicos copolímeros al azar. En términos de distribución del

contenido de comonómero en el copolímero de bloque, puede decirse que dicha distribución es estadísticamente no aleatoria sino altamente segmentada (presencia de muchos bloques). Así incluso para elevadas temperaturas de elusión, el contenido en comonómero de las fracciones es significativamente mayor debido a la presencia de segmentos amorfos ricos en octeno dentro de la cadena. Se observa también que en el caso del copolímero mezcla, F, donde no hay transferencia de cadenas, el contenido en comonómero se sitúa por debajo de la línea correspondiente a los copolímeros al azar tal y como era de esperar.

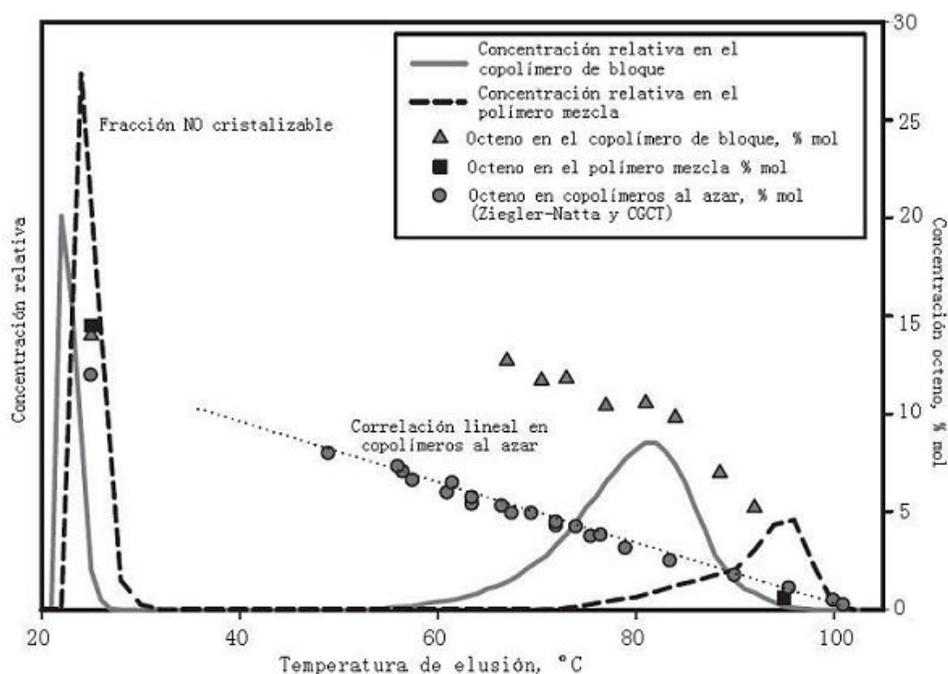


Figura 129. Curva TREF de un copolímero de bloque de etileno

Para el ejemplo 5, se determinó (NMR) un contenido en octeno del 14,1% en moles a temperaturas inferiores a 40°C, mientras que en el rango entre 40°C y 95°C el contenido en octeno fue del 9,1%.

Nótese que cuanto más estrecha es la curva, más similar es el número de unidades de comonomero por unidad de longitud de la cadena entre las moléculas del copolímero (menos dispersión). A pesar de que la distribución del comonomero sea poco dispersa a nivel intermolecular, no quiere decir ello que a nivel intramolecular también se vaya a observar el mismo comportamiento. La uniformidad en la distribución a nivel intramolecular vendrá determinado por la reactividad monómero-comonomero y el catalizador.

4.1.2 Resultados relativos a las propiedades mecánicas en los copolímeros de bloque de etileno-octeno

La Tabla 24 ilustra la relación de todos los análisis realizados para la determinación de las propiedades mecánicas de los copolímeros de bloque de etileno-octeno. Las pruebas analíticas se han efectuado sobre diferentes formas de sustrato, film, disco y filamento de acuerdo con la norma aplicada. Así mismo se han incluido muestras de control, en este caso materiales obtenidos con copolímeros al azar de etileno-octeno, para su comparación con los primeros. En las tablas que se expondrán las muestras de los copolímeros al azar se han identificado como CAG_{e-o} y CAH_{e-o}.

Tabla 24. Análisis mecánicos realizados sobre los copolímeros de bloque de etileno-octeno

Análisis	Objeto	Magnitud obtenida	
Compresión permanente	Deformación permanente bajo presión y temperatura	Porcentaje recuperación	Grana / Film / Disco
DMA	Propiedades viscoelásticas y su dependencia de la temperatura	Modulo conservacion LogG'	
TMA	Resistencia a la penetración y la temperatura	Temperatura	
Módulo de flexión	Flexibilidad	Fuerza flexión	
Fuerza - alargamiento	Comportamiento tensil	Módulo Alargamiento a la rotura Fuerza de rotura	
Histeresis	Histeresis	Recuperación - 300% Fuerza retracción - 150%	
Fuerza - alargamiento	Comportamiento tensil	Módulo Alargamiento a la rotura Fuerza de rotura	Filamento
Histeresis	Histeresis	Deformación permanente Recuperacion	
Retracción remanente	Poder de retracción frente a la temperatura	% de fuerza remanente	

El listado completo de propiedades mecánicas a alta temperatura puede consultarse en el Apéndice C.

4.1.2.1 Análisis TMA - Módulo de flexión

La Tabla 25 ilustra los resultados del ensayo termomecánico. Se han incluido en la misma tabla los resultados correspondientes al módulo de flexión para

Tabla 25. Propiedades mecánicas de los copolímeros de bloque y al azar a altas temperaturas

Muestra	TMA -1mm penetración °C	Módulo flexión Mpa
D	51	12
E	130	895
F	70	57
5	104	30
6	110	33
7	113	44
8	111	41
9	97	43
10	108	23
11	100	30
12	88	20
13	95	16
14	125	-
15	96	18
16	113	23
17	108	20
18	125	-
19	133	-
CA _G e-o	75	15
CA _H e-o	70	16

A partir de la tabla anterior se ha construido la Figura 130 donde aparecen reflejados los resultados del ensayo TMA-1mm frente a los correspondientes valores del módulo de flexión. Se observa que las temperaturas más elevadas en todos los casos se dan para los copolímeros de bloque, en general superando los 100°C y particularmente tres casos, las muestras 14, 18 y 19, que superan los 120°C. La muestra a base de copolímero al azar, 4, no sobrepasa los 80°C.

Nótese que el análisis TMA realizado es un ensayo de compresión bajo temperatura. El resultado en °C es la temperatura necesaria para que se produzca en el material una penetración de 1 mm. Así

pues cuanto mayor sea la temperatura medida más resistente es la muestra frente a la acción de la energía térmica. Este resultado es muy significativo puesto que indica una mejor estabilidad dimensional frente a elevadas temperaturas en aquellos textiles obtenidos a partir de copolímeros de bloque.

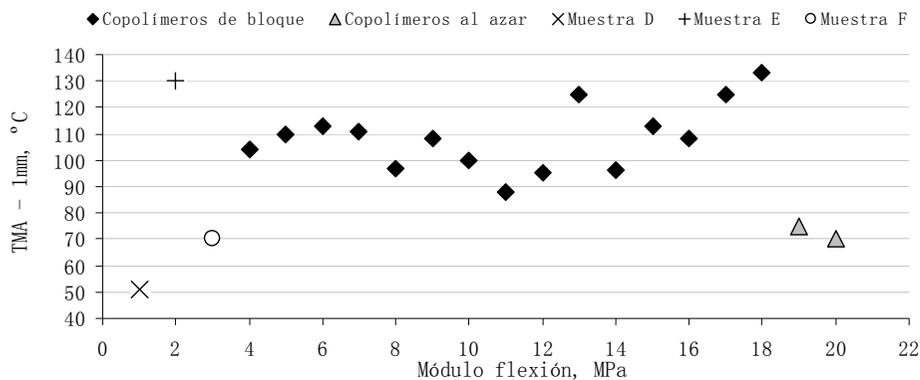


Figura 130 . Valores TMA-1mm vs. Módulo de flexión de los diferentes copolímeros de bloque y al azar

Los copolímeros al azar no sólo presentan valores de temperatura más bajos sino que también ofrecen un comportamiento más rígido ante esfuerzos de flexión. El diseño de la estructura molecular en los copolímeros al azar permite obtener un amplio rango de valores del módulo de flexión manteniendo controlada la respuesta térmica lo que los hace aptos para diseños ex profeso según aplicaciones. Los módulos de flexión bajos dan una buena respuesta ante los procesos de hilatura donde el filamento elástico es obligado a cambiar su dirección bruscamente en diversas partes de su recorrido. La mayor resistencia térmica de los copolímeros de bloque también los hacen preferibles frente a la hilatura, por ejemplo el tipo corespun donde debido a la

fricción en el huso pueden alcanzarse temperaturas cercanas a los 70°C.

4.1.2.2 Análisis DMA

Recuérdese que este tipo de ensayos dinámicos en el estado sólido permiten estudiar la termodependencia mecánica y el comportamiento viscoelástico de sistemas poliméricos a la vez que ofrecen información sobre las transiciones térmicas existentes. La magnitud obtenida, el módulo de conservación (E' o G'), representa la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable. Dicho de otra manera, cuanto mayor sea el valor del módulo, en este caso $\log G'$, mejor será el comportamiento elástico del material, es decir, menos viscoso es y mayor recuperación presentará una vez cesado el esfuerzo que sobre él ha actuado.

La Figura 131 muestra en un mismo gráfico el comportamiento del módulo de conservación, $\log G'$, frente a variaciones de temperatura, de varios de los copolímeros al azar y de bloque de la Tabla 26. De la figura se deduce que para una misma temperatura, los módulos de conservación son mayores en el caso de los copolímeros de bloque (dentro del rango de temperaturas de utilización de los tejidos). También se infiere que estos últimos presentan una zona plana en el intervalo de 0°C a 100°C, es decir el módulo de conservación apenas se ve afectado por incrementos de temperatura en el rango anteriormente especificado.

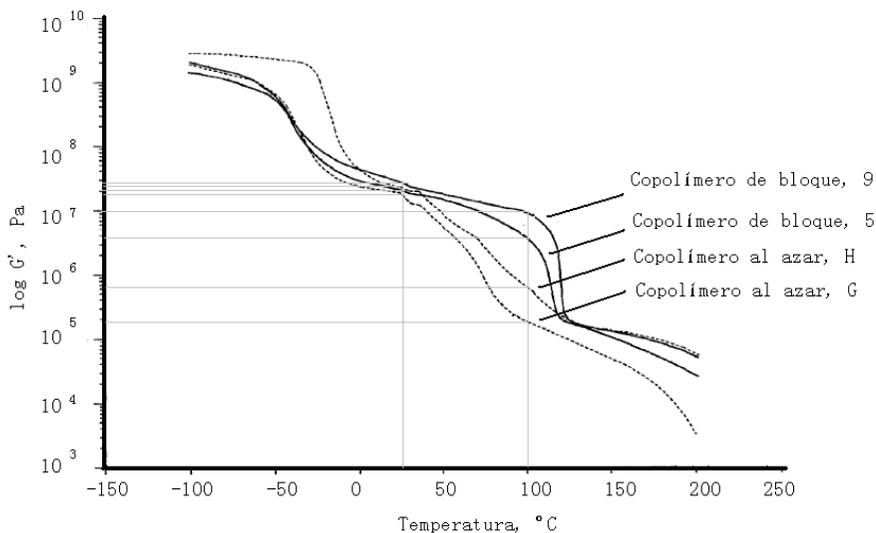


Figura 131. Módulo de conservación en función de la temperatura para copolímeros de bloque y al azar

El comportamiento de los copolímeros de bloque difiere pues en relación con el de los copolímeros al azar, donde puede comprobarse que las variaciones del módulo, en este caso su decrecimiento, son significativas al ir aumentando la temperatura. Al hacer referencia anteriormente a un comportamiento “plano”, quiere decirse que el $\log G'$ (expresado en Pa) disminuye en una cantidad menor de una unidad de orden de magnitud.

Tabla 26. Relación de los módulos de conservación en los copolímeros de bloque y al azar a 25°C y 100°C

Muestra	$G' (25^\circ\text{C}) / G' (100^\circ\text{C})$
D	9
E	18
F	9
5	6
6	5
7	4
8	4
9	4
10	5
11	8
12	8
13	6
14	7
15	5
16	4
17	4
18	10
19	9
CA _G e-o	89
CA _H e-o	29

La Tabla 26 indica que las muestras obtenidas a partir de copolímeros de bloque tienen relaciones del módulo de conservación, $G' (25^\circ\text{C})/G' (100^\circ\text{C})$, muy inferiores a las muestras a base de copolímeros al azar. Los primeros oscilan entre 4 y 10 mientras el segundo es mucho más alto, 89. Ya que es deseable que esta relación esté lo más cercana a la unidad, puede decirse que los copolímeros de bloque se verán relativamente poco afectados por la temperatura, y no sólo esto sino que también los productos fabricados con ellos, en este caso filamentos, podrán ser utilizados dentro de un amplio rango de temperaturas. El hecho pues de que se dé esta independencia, temperatura vs. relación

del módulo de conservación, constituye una ventaja importante de los copolímeros de bloque frente a los de azar, factor indicativo hacia una validación favorable de la hipótesis sobre la durabilidad de los filamentos de copolímeros de bloque de etileno-octeno frente a altas temperaturas.

Los resultados obtenidos inducen a pensar una vez más que una vez introducidos los filamentos elásticos producidos a partir de copolímeros de bloque en los tejidos utilizados para la confección de prendas para uso profesional, las propiedades mecánicas de los mismos no se verán alteradas por efecto de las altas temperaturas aplicadas en ciclos repetidos debido a la mayor resistencia térmica de estos copolímeros en comparación con los de tipo al azar.

4.1.2.3 Compresión permanente

En el ensayo de compresión permanente se pretende determinar el porcentaje en espesor no recuperado de un disco elaborado con el material de estudio y que ha sido sometido a presión durante un tiempo determinado. También en este caso se pretende determinar el carácter viscoelástico del material. La Tabla 27 ilustra los valores obtenidos para los copolímeros de bloque y también para las muestras de control, copolímeros al azar (muestras G y H) para el estudio comparativo. Obsérvese que se han realizado los mismos ensayos tanto en frío, 21°C, como bajo temperatura, 70°C.

Tabla 27. Valores de compresión permanente en copolímeros de bloque y al azar de etileno-octeno

	Compresión permanente (70°C) %	Compresión permanente (21°C) %
F	100	42
5	49	14
6	52	13
7	43	20
8	41	22
9	66	25
10	55	12
11	68	14
12	79	17
13	71	21
15	58	14
16	42	13
17	47	4
CA _G e-o	100	27
CA _H e-o	100	23

De los resultados reflejados en la tabla anterior se ha elaborado la Figura 132. Se observa que a temperatura ambiente la diferencia en los valores de compresión permanente entre los copolímeros de bloque y al azar es bastante similar en algunos de los casos, siendo de aproximadamente del 20%. No obstante hay algunas muestras elaboradas con copolímeros de bloque que muestran mejores recuperaciones, destacando especialmente la número 4 donde se recupera el 96% del espesor inicial.

La diferencia por el contrario es significativa al repetirse el ensayo a mayor temperatura. Se observa que a 70°C, los discos elaborados con los copolímeros al azar (muestras CAG y CAH) apenas logran recuperar el espesor inicial en los discos (100% de compresión). Los discos correspondientes a las muestras 8 y 16

muestran los mejores resultados, sobre el 40% de compresión permanente, en el caso de los copolímeros de bloque. Los peores resultados para estos copolímeros son cercanos al 80% (muestra 12), aunque la respuesta sigue siendo mejor en comparación con los copolímeros al azar.

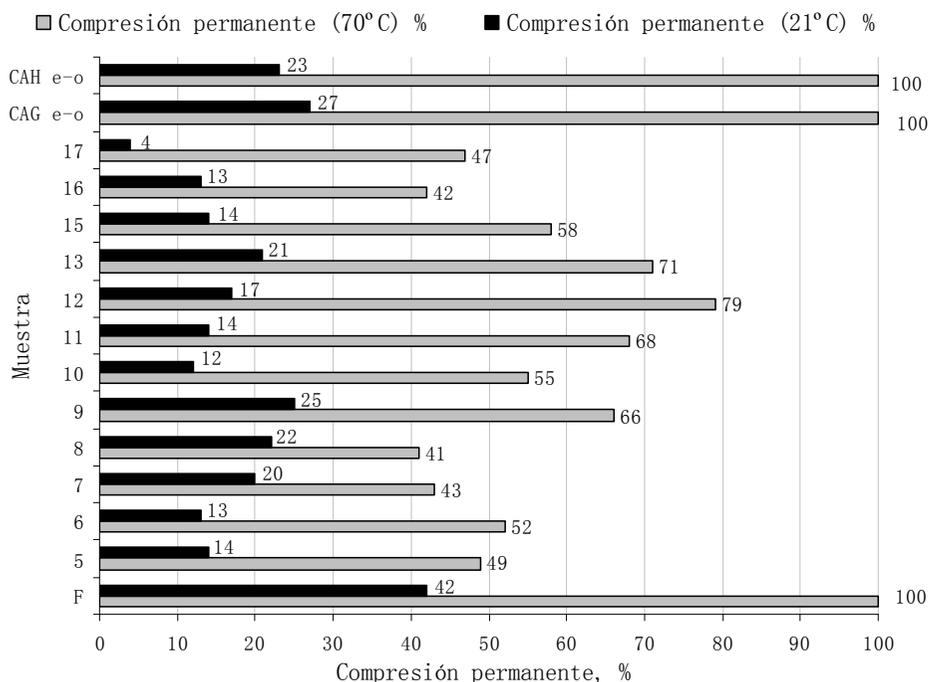


Figura 132. Compresión permanente en copolímeros de bloque y al azar de etileno-octeno en frío y en caliente

Los resultados confirman la mayor estabilidad térmica de los copolímeros de bloque frente a sus homólogos al azar. Las propiedades viscoelásticas se han visto considerablemente mejoradas tanto en frío como en caliente muy probablemente debido a la reticulación cristalina en forma lamelar de los copolímeros de bloque, cuyos cristales de mayor espesor presentan valores de calores de fusión más elevados y cuya distribución es más

estrecha. Nótese también que la mayor orientación de la fase amorfa en los copolímeros al azar favorecería la cristalización durante el proceso de deformación, y muy especialmente a elevadas temperaturas. De esta manera las cadenas macromoleculares quedan parcialmente “fijadas”, (sujetas unas a otras), factor que iría en detrimento de la recuperación esperada del espesor inicial de los discos.

4.1.2.4 Fuerza-alargamiento

Comparación entre films de copolímeros de bloque y al azar

La Tabla 28 ilustra las propiedades mecánicas de fuerza - alargamiento en los copolímeros de bloque y al azar. Se incluyen en la tabla los correspondientes valores de densidad para comparaciones.

Tabla 28. Valores fuerza-alargamiento en films de copolímeros de etileno al azar y de bloque

Muestra	Densidad g/cm ³	Módulo tensión Mpa	Fuerza rotura Mpa	Alargamiento rotura %
D	0,8627	5	10	1074
E	0,9378	589	31	1029
F	0,8895	46	12	824
5	0,8786	24	16	1116
6	0,8785	29	14	938
7	0,8825	37	14	854
8	0,8828	35	14	810
9	0,8836	38	12	823
10	0,8784	23	14	902
11	0,8818	26	16	1090
12	0,8700	17	13	931
13	0,8718	14	13	814
15	0,8719	14	10	1573
16	0,8758	20	12	968
17	0,8757	18	13	1252
CA _G e-o	0,8750	15	17	1000
CA _H e-o	0,8700	15	15	828

Los valores de la tabla anterior se reflejan en la Figura 133, de donde se deduce que los copolímeros de bloque alcanzan mayores valores de alargamiento a la rotura en comparación con los copolímeros al azar. No obstante para un mismo valor de alargamiento, son estos últimos los que ofrecen mayor fuerza de rotura.

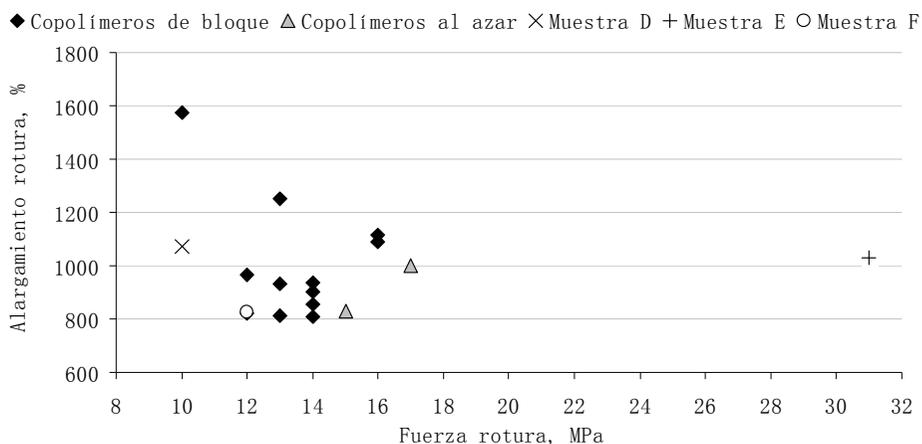


Figura 133. Fuerza y alargamiento a la rotura en films de copolímeros de etileno

Para el estudio comparativo se muestran las curvas fuerza-alargamiento correspondientes a la muestra 5 (de bloque) y la H (al azar). Ambas muestras presentan densidades similares, $\rho = 0,878 \text{ g/cm}^3$ y $\rho = 0,87 \text{ g/cm}^3$ respectivamente. Se deduce que la tensión en la cadena macromolecular se incrementa conforme aumenta el alargamiento en mayor medida en los copolímeros de bloque en comparación con los de bloque. No obstante el módulo de tensión es mayor en el caso de estos últimos, es decir, frente a alargamientos bajos los copolímeros al azar presentan mayor fuerza de retracción que los de bloque.

Este comportamiento puede justificarse por la mayor orientación (y rigidez) de la zona amorfa en los copolímeros al azar. Nótese que el comportamiento elástico depende la capacidad de movilidad de la fase no cristalina. Como ya se comentó, la formación de los cristales micelares es de tipo intermolecular, es decir, se establece entre cadenas adjuntas. No ocurre así con los cristales

lamelares en los copolímeros de bloque donde son de tipo intramolecular debido al plegamiento de la cadena sobre sí misma. Gracias a este tipo de estructura la fase amorfa tiene mayor capacidad de movimiento ante un esfuerzo que obligue a la cadena a perder su posición de equilibrio.

Comparación entre filamentos de copolímeros de bloque y al azar a temperatura ambiente

La Figura 134 ilustra el comportamiento fuerza-alargamiento en dos filamentos obtenidos a partir de copolímeros de bloque y al azar de etileno. La respuesta tensil en el caso de los filamentos es la misma que en el caso de los films. Los copolímeros de bloque muestran una mayor resistencia al alargamiento mientras que los filamentos de los copolímeros de bloque alcanzan valores de alargamientos a la rotura ligeramente mayores.

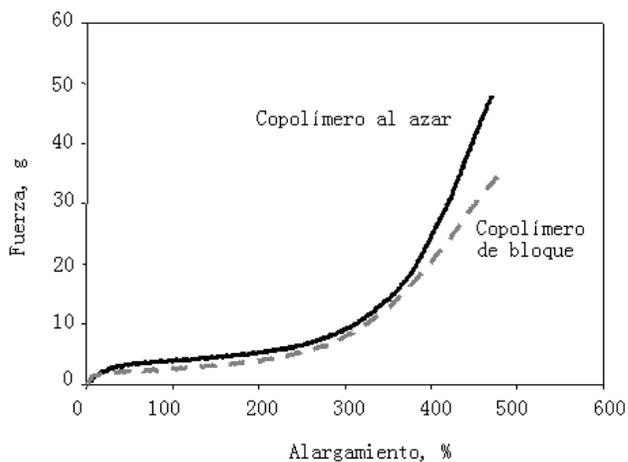


Figura 134. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque y al azar en frío

Comparación entre filamentos de copolímeros de bloque y al azar a 100°C

La Figura 135 muestra las curvas fuerza-alargamiento de los mismos filamentos anteriores pero en este caso a la temperatura de 100°C. Obsérvese que el comportamiento se revierte. Es ahora el filamento obtenido con los copolímeros de bloque el que presenta mayor resistencia al alargamiento.

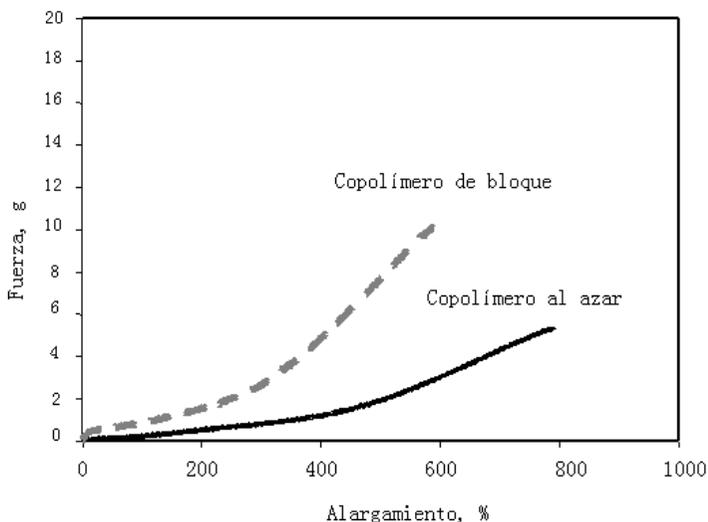


Figura 135. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque y al azar a 100°C

Este comportamiento es fácilmente explicable debido a la fusión de casi la totalidad de los cristales micelares en los copolímeros al azar y la supervivencia por el contrario de gran parte de los cristales lamelares en el caso de los copolímeros de bloque. Los resultados obtenidos a partir del ensayo DSC ya mostraban valores más altos en las T_m y ΔH de estos últimos (véase 4.1.1).

Tal y como ya se explicó en el apartado 2.3.13.1, la cristalinidad ejerce un papel fundamental en la respuesta fuerza-alargamiento en los filamentos elásticos. Los cristales debido a la estabilidad estructural que poseen se oponen a ser deformados ante un esfuerzo exterior, es decir, son mayoritariamente los responsables de la recuperación hacia las posiciones de equilibrio de la cadena macromolecular una vez el esfuerzo ha cesado de actuar.

Efecto del índice de bloqueo en el comportamiento fuerza-alargamiento de los filamentos obtenidos a partir de copolímeros de bloque

La Figura 136 ilustra de manera comparativa las curvas fuerza-alargamiento de dos filamentos con densidades de las zonas amorfas similares ($\rho=0,86$ g/cm³, densidad zona amorfa ambos $\rho=0,85$ g/cm³; este último en línea discontinua) pero que presentan distintos valores en su índice de bloqueo, Zn.

Recuérdese que los copolímeros de alto índice de bloqueo (o de elevado Zn) presentan gran cantidad de bloques cortos distribuidos en un intervalo estrecho (poca dispersión). Los copolímeros de bajo índice de bloqueo (o de bajo Zn) tienen pocos bloques largos pero presentan una distribución amplia de los mismos (véase 3.1.1.2).

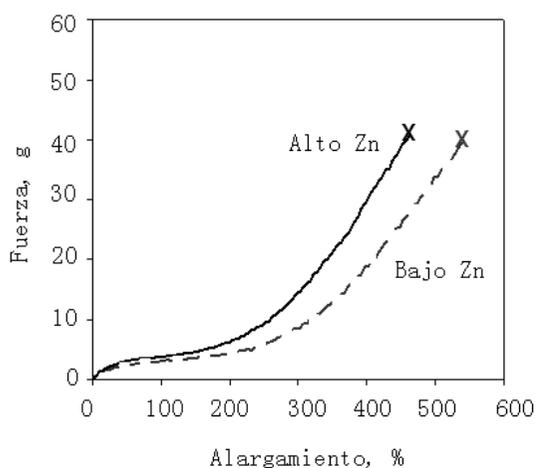


Figura 136. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque de diferente Zn

Se observa en la figura que para un mismo valor de alargamiento el filamento elaborado a partir de copolímeros con bloques pequeños y más numerosos presenta menor fuerza. Esta respuesta puede justificarse por la mayor orientación cristalina en los copolímeros con menor Zn pues los cristales lamelares alcanzan espesores mayores.

Efecto de la orientación de la fase amorfa en el comportamiento fuerza-alargamiento de los filamentos obtenidos a partir de copolímeros de bloque.

La Figura 137 muestra el comportamiento en la orientación de la fase amorfa de varios copolímeros de bloque de etileno con diferente valor de Zn. Todos se hilaron a la misma temperatura. La orientación de la fase amorfa viene dada por el Factor de Orientación de Herman, f [88], de manera que si:

- $f = 1$, el filamento está perfectamente alineado con su eje
- $f = 0$, orientación aleatoria
- $f = -0.5$, orientación perpendicular al eje del filamento

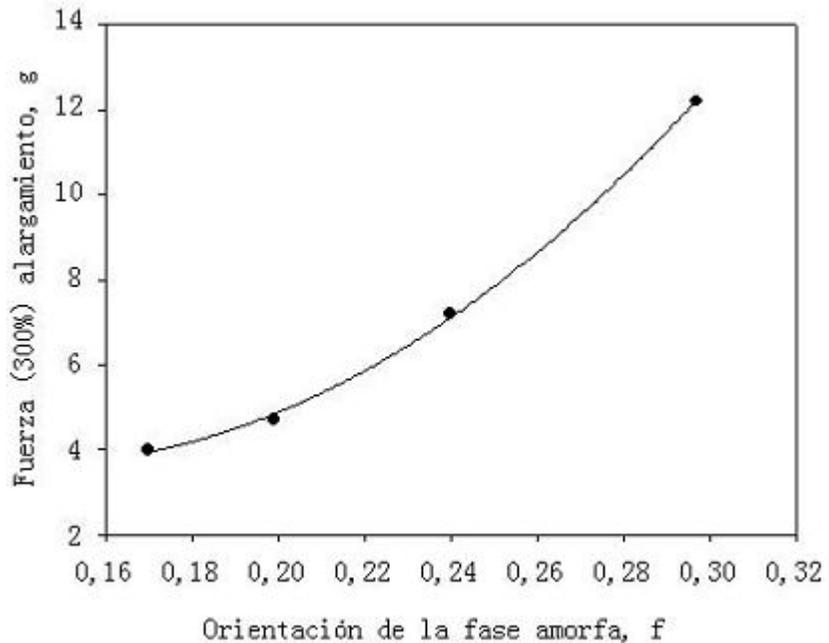


Figura 137. Orientación de la fase amorfa en copolímeros de bloque

Se deduce de la figura que la fuerza obtenida al 300% de alargamiento queda fuertemente correlacionada con la orientación de la fase amorfa en el caso de fibras.

Cuanto mayor es la orientación mayor también es la fuerza a aplicar. Si la fase amorfa se encuentra parcialmente orientada, y ya que es responsable de la movilidad de la cadena macromolecular, dado un esfuerzo que tiende a romper el estado de equilibrio va a ser mayor la fuerza que se requiera puesto que dicha movilidad potencial ha quedado limitada por la orientación inicial.

Efecto de la densidad total en el comportamiento fuerza-alargamiento de los filamentos obtenidos a partir de copolímeros de bloque

La Figura 138 muestra el comportamiento de varios filamentos obtenidos por hilatura de copolímeros de bloque de distintas densidades. Se observa que cuanto mayor es la densidad también es más elevada la fuerza para un mismo valor de alargamiento.

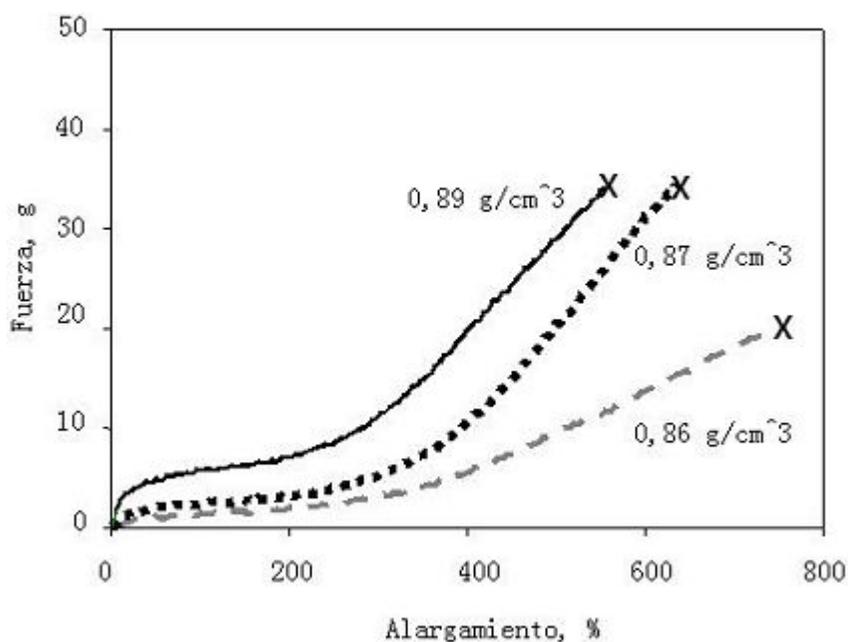


Figura 138. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque de diferente densidad

Es razonable pensar que un aumento en la densidad supone una menor incorporación de comonomero y por lo tanto una menor disrupción de la cadena favoreciéndose la formación de cristales en detrimento de la zona amorfa. Una cadena macromolecular más

crystalina dará como resultado una mayor rigidez ante esfuerzos externos.

Efecto de la densidad de la zona amorfa en el comportamiento fuerza-alargamiento de los filamentos obtenidos a partir de copolímeros de bloque

En la Figura 139 se representan las curvas fuerza-alargamiento de dos filamentos elásticos a base de copolímeros de bloque y que presentan diferente densidad de su zona amorfa.

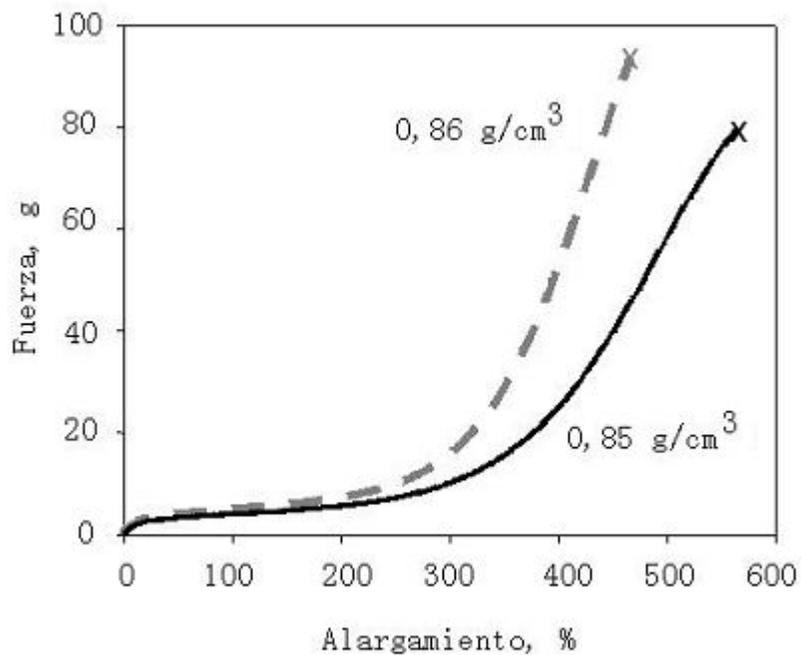


Figura 139. Curvas fuerza-alargamiento en filamentos de copolímeros de bloque con distinta densidad de la zona amorfa

Se comprueba que a mayor densidad de la zona amorfa el comportamiento tensil se incrementa, de manera que para un

determinado valor del alargamiento la tensión aumenta en estos materiales. La justificación a este comportamiento es la misma que se ha dado con anterioridad, una zona amorfa densa implica estructuras bien formadas y por lo tanto rigidez en detrimento de la movilidad ante esfuerzos externos.

4.1.2.5 Histéresis: recuperación elástica y deformación permanente

Comparación en films de copolímeros de bloque y al azar a temperatura ambiente y a 80°C

La Tabla 29 muestra los valores de recuperación elástica de varios films obtenidos con copolímeros de bloque y al azar. Al igual que en los casos anteriores, las muestras identificadas del número 5 al 19 se corresponden con el primer tipo mientras que la etiquetadas como CAG e-o y CAH e-o se refieren a los copolímeros al azar.

Tabla 29. Valores de recuperación elástica en films de copolímeros de bloque y al azar

Muestra	Recuperación 300% alargamiento (80°C) %	Recuperación 300% alargamiento (21°C) %	Relajación estrés al 50% %
5	81	74	33
6	-	75	-
7	84	73	-
8	-	74	-
9	-	-	-
10	81	75	-
11	-	66	30
12	-	75	-
13	84	-	-
14	-	-	-
15	-	83	-
16	-	83	-
17	82	-	-
18	-	-	-
19	-	-	-
CA _G e-o	<i>nulo</i>	53	50
CA _H e-o	<i>nulo</i>	60	-

Los análisis se han realizado en frío y después de someter a la materia a temperatura, en este caso a 80°C. También se exponen en la tabla los valores de relajación al 50% de alargamiento en frío que en los casos en los que se han podido obtener datos. La Figura 140 muestra los valores de recuperación en forma de diagrama de barras. Se observa que al menos en frío se han podido obtener datos de los copolímeros al azar pero no así bajo temperatura puesto que los filamentos se rompieron. Ya sea en frío o en caliente los films elaborados con copolímeros de bloque presentan mayores recuperaciones en comparación con los de azar. Es menor la recuperación en frío que en caliente, pasándose del 83% al 73%.

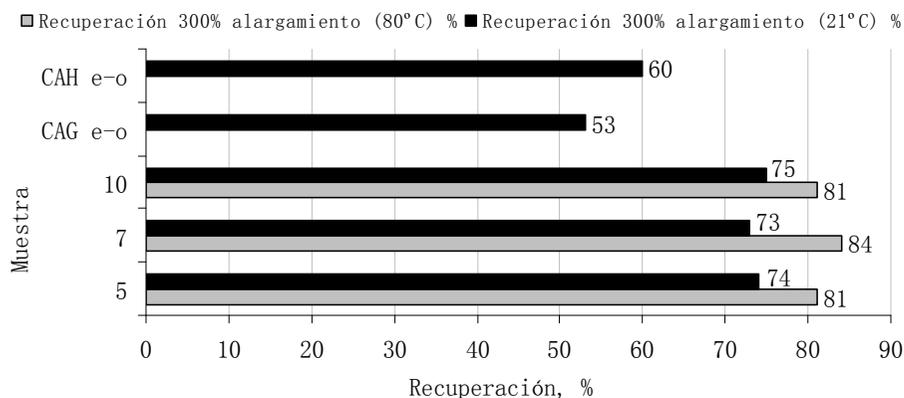


Figura 140. Recuperación elástica de films elaborados con copolímeros de bloque y al azar

El mejor comportamiento retráctil de los copolímeros al azar se debe a la estructura cristalina lamelar que ejerce la fuerza necesaria para restablecer las posiciones de equilibrio iniciales. Bajo la acción del calor ya era previsible la retención de gran parte del poder de retracción en el caso de los copolímeros de bloque tal y como los resultados del DSC apuntaban y muy especialmente en relación con la temperatura de fusión, T_m , cercana a los 120°C , mucho mayor que los 55°C que presentan los copolímeros al azar. Es decir a 80°C apenas hay fusión cristalina en el caso de los copolímeros de bloque.

La Figura 148 reproduce los ciclos de histéresis de dos films obtenidos cada uno de ellos a partir de copolímeros de bloque y al azar, este caso la muestra 10 y la H. Se observa que en la muestra H (al azar) el filamento durante su recuperación alcanza como punto final el valor de 120% de alargamiento mientras que en la muestra 10, este valor es cercano al 70%. Las recuperaciones son en estos casos del 60% y del 75% respectivamente.

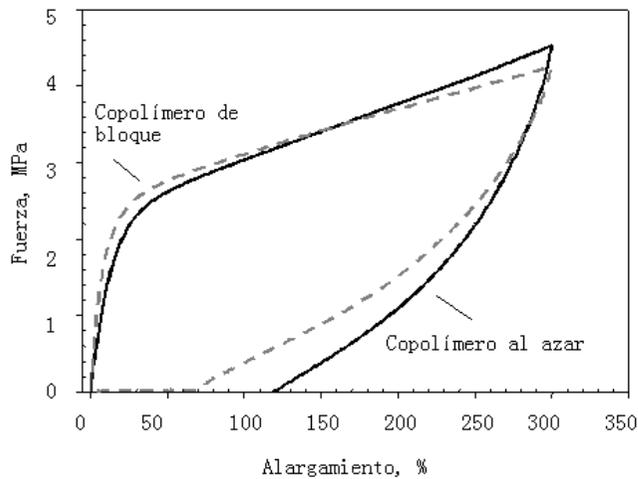


Figura 141. Ciclos de histéresis en films de copolímeros de bloque y al azar

La Figura 142 muestra de manera comparativa la variación en la recuperación elástica en función de la densidad tanto en los films elaborados a partir de copolímeros de bloque como al azar. Se observa que para cualquier densidad los copolímeros de bloque muestran mejores recuperaciones que los de al azar. Nótese también que en ambos casos un incremento en la densidad supone una reducción en la recuperación elástica. Los copolímeros altamente cristalinos carecen de poder elástico pues es la zona amorfa la responsable de esta capacidad de alargarse ante esfuerzos pequeños. No obstante si se requiere extender la cadena rígida con la misma extensión, mayor será el esfuerzo a aplicar. Si el esfuerzo supera cierto límite se pueden llegar a producir deformaciones e incluso roturas en los cristales que acabaran por traducirse en deformaciones permanentes en los films.

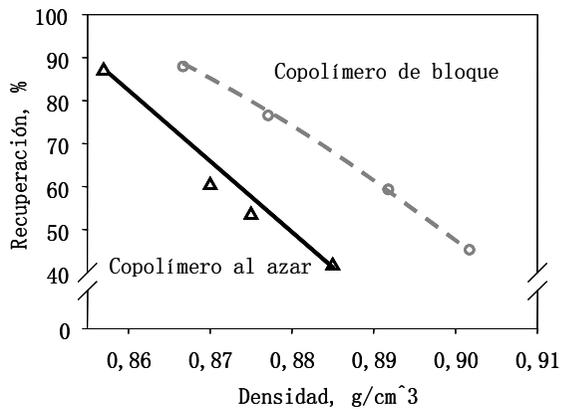


Figura 142. Correlaciones entre la densidad del copolímero (de bloque y al azar) y la recuperación en films

Comparación en filamentos de copolímeros de bloque y al azar

La Figura 148 ilustra los primeros ciclos de histéresis en dos filamentos elaborados con copolímeros de bloque y al azar de densidad similar. Al igual que en el caso de los films se deduce que la recuperación es considerablemente más elevada en los primeros en comparación con los de al azar. Las razones justificativas son las mismas dadas en el caso de los films

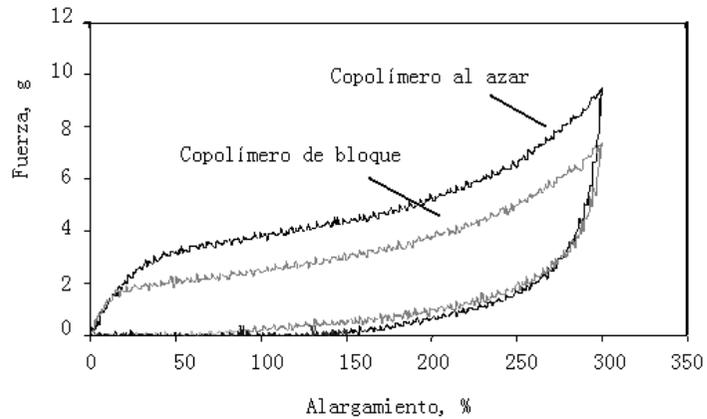


Figura 143. Ciclos de histéresis en filamentos elásticos a base de copolímeros de bloque y al azar

Efecto del índice de bloqueo en la deformación permanente en filamentos elaborados con copolímeros de bloque

Cuanto mayor es el índice de bloqueo mayor es la deformación permanente (menos recuperación) tal y como ilustra la Figura 144. La hipótesis que respalda este comportamiento sería que las cadenas orientadas de la zona amorfa pueden llegar a cristalizar durante la deformación reteniendo la cadena polimérica de tal manera que la recuperación se vea sensiblemente reducida.

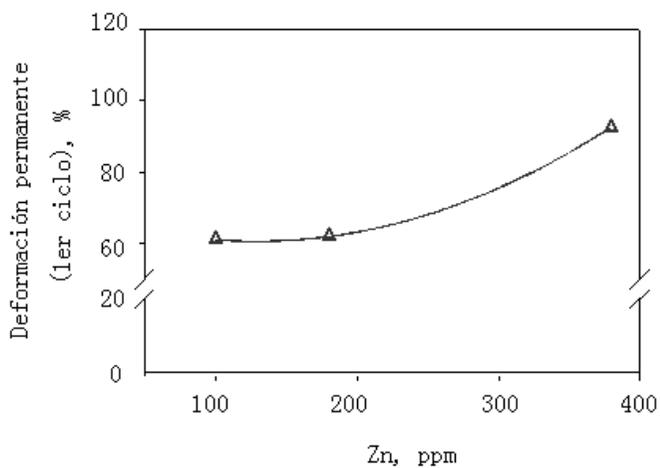


Figura 144. Deformación permanente en los filamentos a base de copolímeros de bloque en función del índice de bloqueo

Efecto de la densidad total en la deformación permanente en filamentos elaborados con copolímeros de bloque

Como ilustra la Figura 145 la deformación permanente se incrementa conforme lo hace la densidad, es decir, la recuperación elástica se verá reducida. También este aspecto ha sido comentado en el caso de los films, el comportamiento es en la misma dirección y las causas que lo originan también son compartidas.

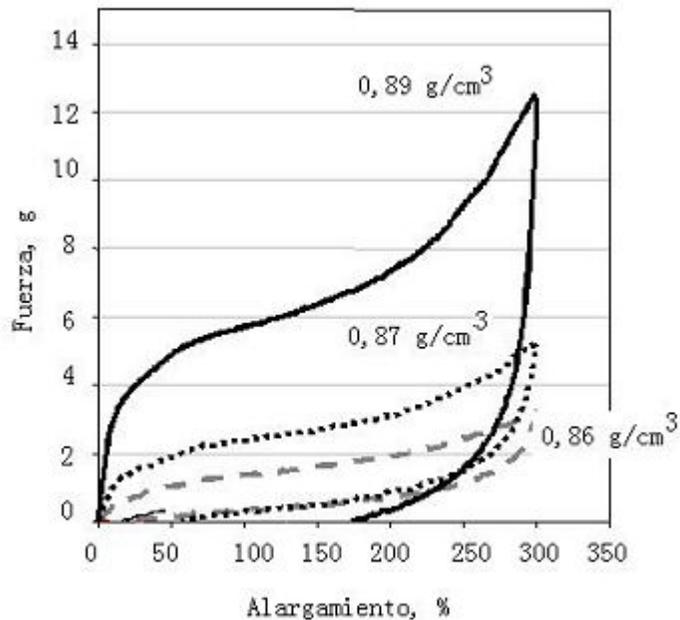


Figura 145. Ciclos de histéresis en diversos filamentos a base de copolímeros de bloque de diferente densidad

Nótese así mismo que conforme la densidad disminuye también lo hace el esfuerzo necesario para producir la deformación en el filamento debido a la menor cristalinidad presente en las cadenas macromoleculares. La Figura 146 muestra la variación de la deformación permanente en varios filamentos elaborados con copolímeros al azar en función de la densidad. Nótese la pérdida en la recuperación elástica conforme aumenta la cristalinidad en la microestructura del filamento.

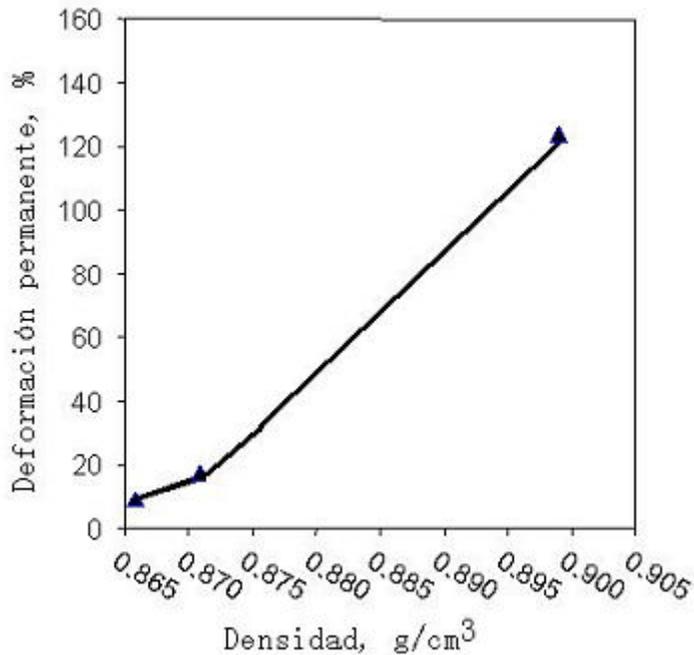


Figura 146. Variación de la deformación permanente en los filamentos a base de copolímeros de bloque en función de la densidad

Efecto de la densidad de la zona amorfa en la deformación permanente en filamentos elaborados con copolímeros de bloque

La Figura 147 muestra los ciclos de histéresis en filamentos elaborados a partir de copolímeros de bloque y que presentan diferentes densidades en sus zonas amorfas. Se deduce que si se incrementa la densidad en estas zonas aumenta la deformación permanente. El que la densidad de la zona amorfa sea más elevada supone mayor ordenación molecular. Ante un esfuerzo externo de estiramiento estas zonas pueden llegar a cristalizar impidiendo de esta manera la recuperación total del filamento elástico.

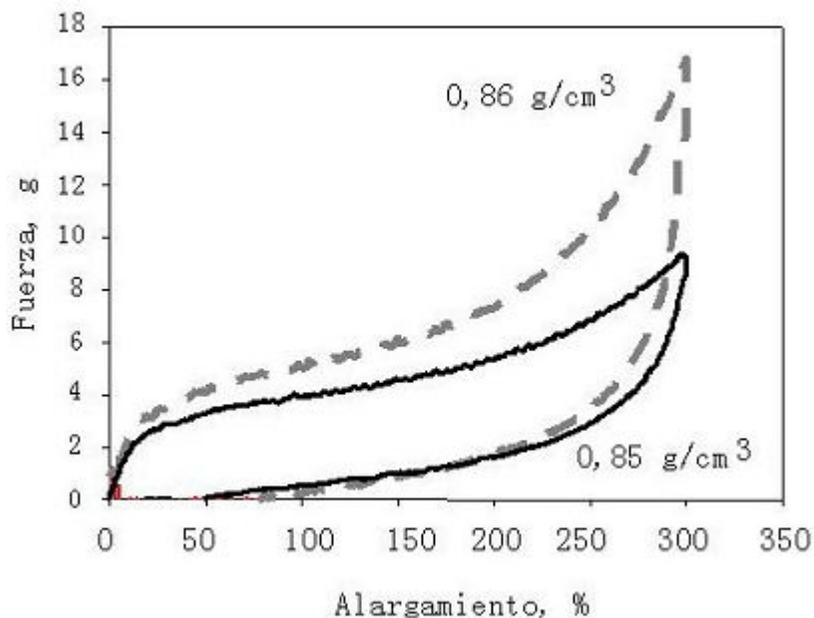


Figura 147. Ciclos de histéresis en filamentos a base de copolímeros de bloque y al azar de diferentes densidades en la zona amorfa

4.1.2.6 Variación de la fuerza de retracción en filamentos a base de copolímeros de bloque y al azar en función de la temperatura

La Tabla 30 ilustra la fuerza reactiva en filamentos elásticos a base de copolímeros de bloque y al azar de etileno-octeno al aumentar la temperatura. Los resultados reflejan el % de poder de retracción remanente en relación al valor inicial. (En frío, el poder de retracción es pues del 100%).

Tabla 30. Fuerza de retracción remanente en filamentos a base copolímeros de bloque y al azar vs. temperatura

Copolímero de bloque		Copolímero al azar	
Temperatura	Fuerza retracción %	Temperatura	Fuerza retracción %
40	100	40	100
60	85	60	40
90	60	90	15
120	28	120	15
140	28	140	15

A partir de la tabla anterior se ha obtenido la Figura 148. Se deduce por la observación de los resultados, un mejor comportamiento de los filamentos a base de copolímeros de bloque frente a los de al azar por varios motivos.

A temperaturas relativamente bajas, 60°C, los filamentos de copolímeros al azar ya han perdido un 60% del poder de retracción inicial mientras que los de bloque conservan casi en su totalidad su valor original. Sobre los 90°C, los filamentos de copolímeros al azar únicamente retienen ya cerca del 18% de la fuerza original, que se mantendrá constante aunque aumente más la temperatura. En el caso de filamentos de copolímeros de bloque todavía se observa un valor considerablemente alto, aproximadamente el 60% de la fuerza que había al inicio. El mínimo valor para estos filamentos se alcanza sobre los 120°C donde se retiene un 30% de la fuerza original, valor más elevado que en el caso de los copolímeros al azar.

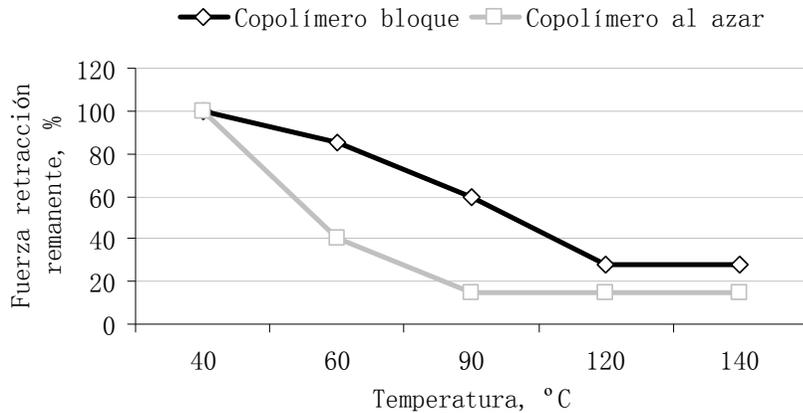


Figura 148. Poder de retracción remanente en filamentos de copolímeros de bloque y al azar vs. temperatura

Estos resultados también son indicativos de una dirección positiva en relación a la hipótesis inicial planteada sobre la posibilidad que pueden ofrecer los filamentos a base de copolímeros de bloque a la hora de dotar a los tejidos de mayor elasticidad. Durante los primeros tratamientos dentro del proceso de acabado se somete el tejido elástico a cierta temperatura, tal es el caso de los lavados en baños a 80°C-90°C. Es en este momento cuando el tejido se ve liberado parcialmente de tensiones internas (provenientes del ligado, torsión en la hilatura y otros) cuando el poder elástico proporcionado por el filamento ha de hacer su aparición para provocar el encogimiento del tejido. Si la fuerza que ha de hacer encoger el tejido no es lo suficientemente elevada, el ancho final será demasiado largo por lo que cabe esperar un bajo comportamiento elástico. Tal es el caso de los filamentos elásticos a base de copolímeros al azar de etileno-octeno, donde sobre los 90°C ya han perdido cerca del 85%

de su fuerza de retracción y por lo tanto su capacidad de hacer encoger el tejido.

No debería ocurrir así con los filamentos a base de copolímeros al azar, donde para esa misma temperatura todavía hay una fuerza remanente relativamente elevada capaz de vencer la resistencia del tejido a encoger. Aquí cabe resaltar otro punto importante y que hace referencia a la fuerza reactiva final en el tejido una vez está acabado, es decir, después de haber sido sometido a las temperaturas más altas. Según los resultados anteriores, los tejidos con filamentos a base de copolímeros de bloque deberían exhibir un poder de retracción mayor que los obtenidos a partir de copolímeros al azar (obsérvense los valores de la Figura 148, aproximadamente un 30% frente al 18%).

4.1.3 Resumen de los resultados en función de los objetivos.

En el apartado 3.1.1.3 se especificaron las magnitudes y los valores que los polímeros deberían presentar posteriormente a su fabricación con el fin de que una vez hilados exhibieran un buen comportamiento elástico que además fuese durable frente a temperaturas altas y agentes químicos agresivos. Se resumen ahora como sigue:

- Distribución del peso molecular, M_w/M_n , entre 1,7 y 3,5.
- Temperatura de fusión: $T_m \geq 858,91 - 1825,3d + 1112,8d^2$
(ρ = densidad g/cm^3).

- Diferencia de temperaturas entre el pico obtenido en el DSC y el pico obtenido en el ensayo CRYSTAF: $\Delta T \geq -0,1299\Delta H + 65,95$; para $0 < \Delta H < 130 \text{ J/g}$ (H = calor de fusión, en J/g).
- Recuperación elástica, Re , en % al 300% de alargamiento: $Re \geq 1501 - 1629d$.
- Relación del módulo de conservación G' (25°C) / G' (100°C), entre 1:1 y 9:1.

La Tabla 31 ilustra dichas magnitudes y los valores de estas obtenidos para los distintos polímeros fabricados. En sombreado se identifican aquellas muestras que han superado todos los objetivos.

Tabla 31. Relación de los polímeros que cumplimentan los objetivos iniciales

Muestra	Densidad g/cm ³	Mw/Mn	T _m °C	T _m - TCRYSTAF °C	Recuperación al 300% %	G' (25°C)/G' (100°C)
5	0,8786	2,0	114	59	70	6
6	0,8785	2,1	114	59	70	5
7	0,8825	2,2	115	57	63	4
8	0,8828	3,2	115	57	63	4
9	0,8836	4,5	115	56	62	4
10	0,8784	1,9	114	59	70	5
11	0,8818	1,8	115	58	65	8
12	0,8700	1,8	113	61	84	8
13	0,8718	2,1	113	60		6
14	0,9116	1,9	120	50		7
15	0,8719	2,0	113	62	81	5
16	0,8758	2,0	114	60	74	4
17	0,8757	2,0	114	60		4
18	0,9192	1,9	121	48		10
19	0,9344	1,9	125	44		9

Como puede comprobarse a partir de los datos de la Tabla 31, los polímeros bajo objetivos presentan densidades dentro del intervalo entre 0,8719 g/cm³ y 0,8825 g/cm³. Las distribuciones

del peso molecular resultan bastante parejas, sobre 2,0 así como las temperaturas de fusión, de entre 113°C y 115°C. Los valores más altos de recuperación se obtienen en aquellos polímeros con menor densidad, sobre el 81% para la densidad más baja. Relativo a la relación del módulo de conservación, cuanto más cercano a la unidad mejor, los valores obtenidos también son muy similares, oscilando entre 4 y 6.

4.2 Análisis en tejido: tintura termosol

La Tabla 32 recoge los resultados analíticos realizados en el sustrato (véase 3.1.2) después de haber sido sometido este a varias operaciones de lavado industrial. Aparecen en la tabla los resultados correspondientes a las propiedades mecánicas (encogimiento, elasticidad y recuperación) y a las propiedades tintóreas (degradación y descarga).

Tabla 32. Propiedades mecánicas y tintóreas del tejido acabado

Descripción	Encogimiento trama %	Elasticidad %	Recuperacion %	Degradación	Descarga
Acabado		18,2	92		
x 5 lavados	2,5	16,3	91	4	4
x 10 lavados	2,6	16,8	92	4	4
x 20 lavados	2,7	16,9	86	4	4
x 30 lavados	2,8	17,2	85	3-4	4
x 40 lavados	3,1	16,5	80	3-4	3-4
x 50 lavados	3,3	17,3	83	3	3

Tal y como se comentó en el apartado 3.1.2 correspondiente a la parte experimental, se hace necesario visualizar la variación de las propiedades mecánicas en el tejido después de un determinado número de lavados con el fin de comprobar a que ritmo y en que cuantía dichos cambios tienen lugar. Así pues, variaciones significativas en los primeros lavados podrían responder a una rápida degradación del componente elástico pero también posiblemente a un mal proceso de acabado.

Por el contrario, si las variaciones tienen lugar cerca del final del ciclo de vida útil del producto (cincuenta lavados), podrá admitirse la durabilidad del filamento elástico. Es evidente que

el mercado permite un margen de variabilidad determinado fuera del cual el producto deja de ser comercial.

4.2.1 Propiedades mecánicas

La Figura 149 ilustra la evolución de las dimensiones del tejido en el sentido de trama (donde hay componente elástico) frente a los lavados sucesivos.

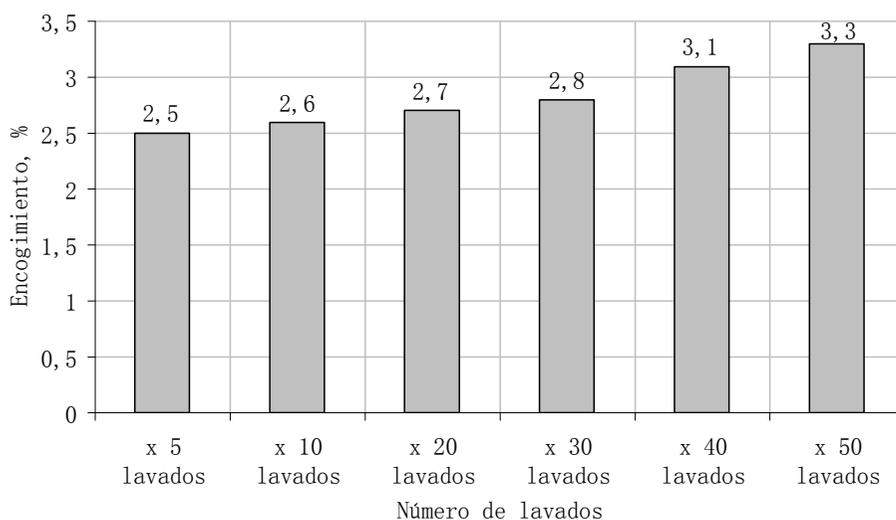


Figura 149. Estabilidad dimensional del tejido acabado después de lavados repetidos

Al final de los cincuenta lavados la estabilidad dimensional es del -3,3 %. Es decir, ha habido un encogimiento con respecto al ancho inicial. Hay que decir que este valor de encogimiento está dentro del margen de tolerancia aceptado por los tradicionales estándares de calidad. La suave pendiente de los resultados indica que la variación es progresiva, es decir, tiene lugar en pequeños saltos hasta llegar al valor final. Dicho de otra

manera, no hay ningún punto a partir del cual se observa un cambio drástico en el comportamiento del tejido, hecho que sugeriría también un cambio significativo en la naturaleza del filamento elástico.

Nótese no obstante que al final de los cinco primeros lavados el tejido encoge un 2,5%. Este rápido decrecimiento en el ancho de la muestra podría deberse a una reorganización de la estructura del tejido al haberse equilibrado las fuerzas de retracción y las opuestas (originadas por el ligamento, torsión de los filamentos etc.), por efecto de relajación del baño de lavado ha podido liberarse parcialmente de parte de las tensiones internas opuestas.

El hecho de que el encogimiento final se encuentre dentro de los límites permitidos y puesto que las variaciones dimensionales tienen lugar de manera progresiva y suave, justifican una validación positiva de la hipótesis en el sentido de que los filamentos de EOL sobreviven al proceso de tintura termosol, y en particular a las elevadas temperaturas asociadas a dicha tintura.

La Figura 150 ilustra la variación de las propiedades mecánicas, i.e. elasticidad y recuperación, frente a lavados industriales sucesivos. Al igual que en el caso anterior, cualquier variación morfológica, química o estructural negativa sufrida por el filamento de EOL durante el termofijado se traducirá en cambios indeseables en las propiedades elásticas del tejido con el paso del tiempo.

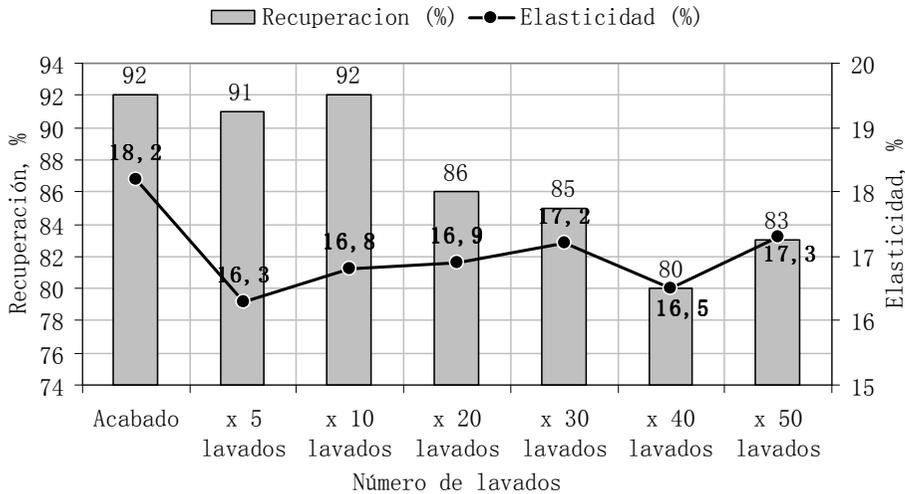


Figura 150. Elasticidad y recuperación del tejido acabado después de sucesivos lavados

De la figura se desprende que la variación del poder elástico es insignificante, pasando del 18,2% una vez acabado al 17,3% después de cincuenta lavados, es decir, aproximadamente una variación del 5%. Este cambio no solo es despreciable por su magnitud sino que también es imperceptible por parte del usuario. Este no notará la diferencia en cuanto a la capacidad de alargarse del tejido bajo un esfuerzo en los momentos inicial y final del ciclo de vida del producto.

En relación a la capacidad reactiva del tejido, se observa que hasta los diez lavados industriales el potencial es elevado, cerca del 92%, es decir, el tejido una vez es alargado bajo un esfuerzo tiene una tendencia significativa a recuperar su posición inicial. Se observa un descenso ostensible después de los veinte lavados, al final de los cuales la recuperación es del 86%, valor que prácticamente se mantendrá hasta el final del

ciclo de vida útil (recuérdese que se correspondería a 50 ciclos completos de lavado y secado). La variación total no supera el 7%.

No se sugiere en este caso que el descenso en la recuperación elástica se deba a una degradación del filamento de EOL, puesto que si fuese este el caso, el valor de dicha magnitud debería ir degenerando de manera progresiva en los cuarenta lavados posteriores, hecho que no sucede. Al igual que en el caso de la estabilidad dimensional, parece evidente que durante los lavados se produce un equilibrio natural de las fuerzas en el tejido y que han sido alteradas durante el proceso de acabado.

Respecto al valor final de la recuperación elástica, 83%, cabe decir que sigue estando dentro de los límites de aceptabilidad. No se prevé entonces que se puedan producir embolsamientos visibles en los tejidos una vez ha dejado de actuar la fuerza que los alargó.

Se da pues por válida la hipótesis en lo relativo a la durabilidad del filamento del EOL ante la tinción termosol, justificada dicha supervivencia por la conservación de las propiedades elásticas y las relativas al encogimiento del tejido a lo largo de su ciclo de vida útil.

4.2.2 Propiedades tintóreas

La Figura 151 ilustra los valores correspondientes a las escalas de grises para la degradación y la descarga después de haberse realizado diversos ciclos de lavado.

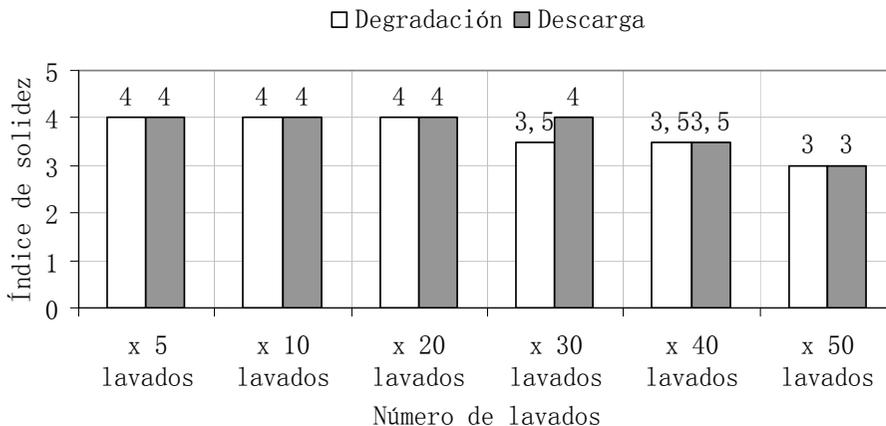


Figura 151. Solideces del tejido acabado después de sucesivos lavados

Los resultados muestran la evolución característica esperable en aquellos tejidos que han sido sometidos a ciclos repetidos de lavado y secado bajo condiciones agresivas. Pasan de índice 4 a índice 3 en ambos casos debido a la propia degradación química del colorante. Después de la inspección visual del tejido no se observan otros detalles de calidad asociados a una descarga indeseable de colorante por parte del filamento de EOL debido a una mala fijación de éste y a un manchado posterior de las fibras de algodón tal y como ocurre con los filamentos de EL.

4.3 Análisis del confort y durabilidad de los tejidos tipo ropa profesional general y clase azul

4.3.1 Modelo estadístico

Con el fin de explicar y discutir los resultados obtenidos se ha procedido a la realización de una modelización experimental. El modelo se ha caracterizado por la utilización de la herramienta de “modelización por pasos inteligente” con el fin de discriminar el nivel de significancia de cada efecto principal y las interacciones entre ellos sin que el modelo pierda capacidad de explicar los datos obtenidos. La probabilidad para pertenecer o ser excluido del modelo es de 0,25. Los cálculos se realizaron con la ayuda del paquete informático JMP.

Los estimadores estadísticos utilizados para determinar la validez del modelo fueron:

Coefficiente de determinación R^2 : da idea de la fracción de variabilidad en los datos que pueden ser explicados por el modelo. Así un valor $R^2= 0,9$ indicaría que el 90% de los datos están explicados por el modelo.

Análisis de la variación: indica la relevancia del modelo. En particular la “Prob>F” o “p” es la probabilidad de obtener un mayor valor de F por casualidad si el modelo se ajusta peor que la media total. Probabilidades de 0,05 o inferiores son consideradas como la evidencia de que al menos hay un factor de regresión significativa en el modelo.

El diagrama pareto de los estimadores: muestra en escala el valor absoluto los estimadores e indica su contribución relativa a la suma total de los valores absolutos. Así pues, estos gráficos dan una indicación de cuanto cada factor contribuye el cambio en la variable dependiente.

Hay que tener en cuenta dos aspectos importantes: el primero hace referencia al destino final de los tejidos objeto a examen. Como se ha comentado, se trata de tejidos para uso profesional y además han de ofrecer la posibilidad de ser comercializados. El segundo aspecto es relativo al objetivo anteriormente también mencionado, se trata de comparar tejidos con comportamiento elástico aportado éste según diversas soluciones (fibras y filamentos) y tejidos rígidos. Estos dos aspectos han conllevado en algunas ocasiones a que pueda tolerarse cierta autocorrelación para poder conseguir así modelos matemáticos que expliquen el comportamiento observado dentro de los límites de tolerancia. Si así fuese el caso se ofrecerá una explicación justificativa de la aproximación que se ha tomado.

4.3.2 Caracterización de los tejidos

La Tabla 33 resume las propiedades asociadas a los tejidos del presente estudio. Recuérdese que según los identificadores las muestras EOL1-3 se refieren a tejidos elásticos con contenido en elastolefina; R1-3 son tejidos rígidos y finalmente PBT-1 se refiere a un tejido elástico con contenido en poliéster tipo polibutilenterftalato.

Un estudio detallado de las propiedades estructurales muestra que los tejidos elásticos con contenido en EOL o PBT ofrecen menos permeabilidad al aire en comparación con los no elásticos (menos porosidad). El tejido de PBT tiene un mayor valor de transmitancia de la luz aunque como se ha dicho no ocurre lo mismo en el caso del aire. Los tejidos elásticos son más pesados en promedio y generalmente con mayores espesores. Dentro de los elásticos, aquellos con EOL ofrecen valores de elasticidad mayores que el tejido con PBT.

Tabla 33. Descripción de los tejidos de clase azul

Muestra	peso g/cm ²	espesor mm	densidad g/mm ²	permeabilidad aire mm/s	contenido poliéster g	contenido algodón gr	elasticidad %	transmitancia luminosa %	factor de cobertura
EOL1	209,0	0,418	500,0	49,6	140,0	69,0	9,8	0,5	31
EOL2	269,3	0,504	534,2	30,9	180,4	88,9	11,2	0,5	34
EOL3	254,6	0,54	471,5	56,2	157,9	96,7	13,4	0,5	31
R1	240,3	0,458	524,6	124,1	156,2	84,1	3,8	0,5	31
R2	228,7	0,433	528,2	93,6	153,2	75,5	3,0	1	32
R2	201,9	0,442	456,7	156,8	135,2	66,6	2,0	1	28
PBT1	273,0	0,568	480,7	33,3	68,3	204,8	9,4	2,5	31

El tejido con mayor factor de cobertura es el identificado como EOL2 con contenido en EOL y el que tiene el valor más bajo del factor es el R2 que es rígido. El tejido con PBT muestra valores muy similares del factor de cobertura que los tejidos con EOL. Nótese que el tejido con PBT contiene de dos a tres veces más contenido en algodón que el resto de muestras mientras que su contenido en poliéster es la mitad que dichas muestras.

Se realizaron los modelos para la transmitancia a la luz y la permeabilidad al aire véase el Apéndice D; Figura 184 y Figura

185. La permeabilidad al aire queda correlacionada con el espesor del tejido, el factor de cobertura y el contenido de fibra sintética, siendo estos dos últimos los que ejercen mayor influencia en dicha permeabilidad. Si el contenido en fibra sintética aumenta también lo hace la permeabilidad al aire. Este efecto podría explicarse como resultado de la disminución de la superficie específica ya que el algodón mucho más voluminoso queda reemplazado por el poliéster.

La transmitancia luminosa parece descender conforme al contenido en filamento sintético aumenta así como cuando la superficie del tejido aparece teflonada. Las fibras de algodón son más flexibles que las de poliéster. Cuanto más rígida es una fibra tanto más lo es el tejido y de acuerdo con esto menor la transmitancia luminosa (asociada a la porosidad óptica). Adicionalmente, una mayor flexibilidad estructural favorece la relajación durante los procesos posteriores de acabado.

4.3.3 Propiedades termofisiológicas

Tal y como ya se ha expuesto en el apartado 3.2.3.2 relativo a la parte experimental y específicamente en el apartado del estudio termofisiológico de los tejidos de clase azul, se han agrupado los análisis y sus resultados según el grado de esfuerzo realizado por el usuario de la prenda. Se observan dos categorías: aquella en la que se produce la perspiración insensible (únicamente vapor de agua) y aquella donde la

perspiración es percibida por el usuario pues nota claramente que empieza a sudar.

4.3.3.1 Estado de equilibrio

La Tabla 34 ilustra los resultados obtenidos para cada uno de los tejidos después de realizar el ensayo del “skin model”. Se recoge la resistencia al vapor de agua R_{et} , la resistencia térmica R_t y el índice de permeabilidad, I_{mt} .

Tabla 34. Resistencia térmica y al vapor de agua de los tejidos de clase azul

Muestra	Composición %	Resistencia vapor agua R_{et} $m^2 \cdot Pa/W$	Resistencia térmica R_t $m^2 \cdot K/W$	Índice permeabilidad vapor agua I_{mt}
EOL1	Pes/Co/EOL= 65/33/2	3,72	0,0179	0,289
EOL2	Pes/Co/EOL= 65/33/3	4,31	0,0213	0,296
EOL3	Pes/Co/EOL= 60/38/2	3,94	0,0205	0,312
R1	Pes/Co= 65/35	3,44	0,0166	0,289
R2	Pes/Co= 67/33	3,81	0,0178	0,28
R2	Pes/Co= 67/33	3,55	0,0195	0,329
PBT1	Pes PBT/Co= 25/75	4,66	0,0175	0,225

Resistencia al transporte de vapor de agua, R_{et}

La Figura 152 muestra los valores de la resistencia al paso del vapor de agua de todos los especímenes. La Figura 186 del Apéndice D ilustra el análisis del modelo multivariable para esta magnitud. De la figura se deduce que el tejido con PBT ofrece la mayor resistencia al vapor de agua. Los tejidos con contenido en EOL muestran valores en promedio ligeramente superiores a los tejidos rígidos.

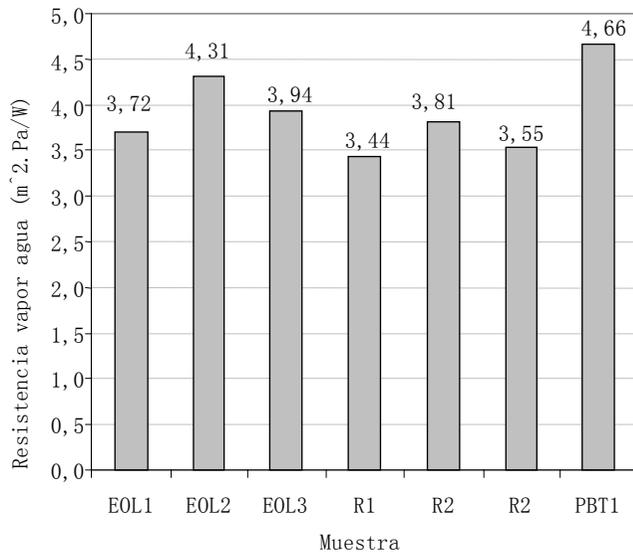


Figura 152. Resistencia al vapor de agua de los tejidos de clase azul

El modelo obtenido (véase el apéndice arriba mencionado), indica que la resistencia al vapor de agua depende mayormente de la permeabilidad al aire y del espesor aparte de otras interacciones secundarias. La influencia de la permeabilidad al aire es fácilmente explicable, cuanto mayor es esta menor es la resistencia al paso del vapor. Sin embargo el efecto del espesor del tejido ya no es tan intuitivo puesto que en la practica se entiende que ante un mayor espesor también será mayor la resistencia al vapor debido al bloqueo físico del trayecto. Este comportamiento según el modelo únicamente se da en valores bajos de permeabilidad al aire (entre 25 y 50 mm/s) que es el caso de los tejidos con contenido en EOL.

Para valores más elevados (>75 mm/s), la resistencia al vapor disminuye al incrementarse el espesor del tejido. Puede

explicarse este comportamiento por el peso quizá excesivo del modelo sobre las variables espesor y permeabilidad al aire en detrimento de otras lo que hace al modelo menos intuitivo.

En relación con los resultados obtenidos en los tejidos con EOL y PBT, puede decirse que puesto que los filamentos de EOL han sido recubiertos por fibras cortadas de poliéster-algodón mientras que el PBT es un filamento continuo, no recubierto e insertado como trama tal cual, puede esperarse una estructura filar más porosa en el primer caso. Nótese que durante los procesos de acabado en húmedo el filamento elástico hace encoger el tejido con lo cual el hilo corespun se vuelve más voluminoso debido a la relajación. La porosidad se ve mejorada por la heterogeneidad en la distribución de las fibras de algodón y poliéster alrededor del filamento de EOL.

Puede decirse pues que la inclusión de filamentos de EOL en los tejidos para uso profesional de clase azul hace que se incremente el peso de los mismos (en menor cuantía en comparación con el PBT), aumenta así mismo la elasticidad (en mayor extensión de lo que lo hace el PBT), y modifica ligeramente la resistencia al paso del vapor de agua en comparación con los tejidos rígidos (mientras que para el PBT el aumento de la resistencia es considerable).

Resistencia térmica, Rct

La Figura 153 muestra los valores de la resistencia al paso del vapor de agua de todos los especímenes. La Figura 186 del Apéndice D ilustra el análisis del modelo multivariable para

esta magnitud. De la figura se deduce que los tejidos con contenido en EOL muestran los valores más elevados de resistencia térmica, R_{ct} , lo cual sugiere que en ambientes de trabajo más fríos ofrecerán un mejor aislamiento térmico. De los tejidos elásticos, el valor más bajo es el que presenta el tejido con contenido en PBT. En comparación con los tejidos rígidos, se observa que la inclusión de filamentos de EOL incrementa considerablemente la resistencia térmica.

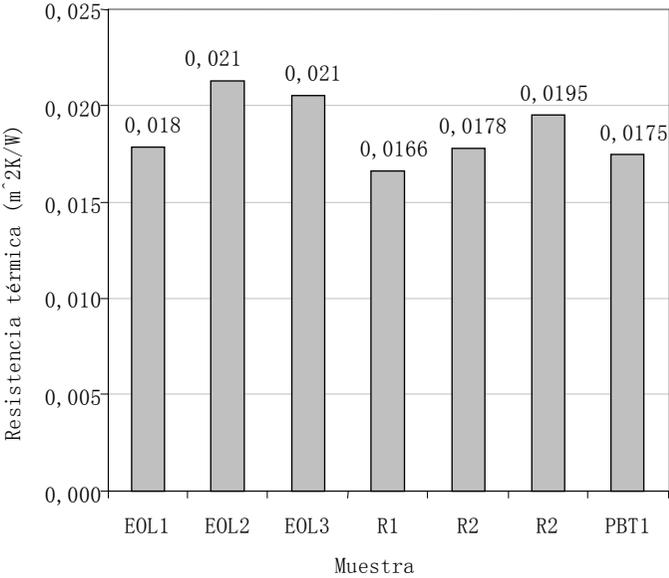


Figura 153. Resistencia térmica de los tejidos de clase azul

El modelo obtenido muestra que la resistencia térmica es función de la elasticidad, la permeabilidad luminosa, el contenido en fibra sintética y la interacción de la elasticidad con el contenido de poliéster y la interacción del contenido de fibra sintética consigo mismo. El efecto principal se da en la interacción entre la elasticidad y el contenido en poliéster.

El incremento del R_{ct} asociado al contenido en EOL podría ser explicado por la combinación de una estructura más cerrada y tupida y a la acción aislante del aire que quedaría atrapado entre las fibras (pobre conductor térmico). Un mayor contenido en fibra sintética aumentaría la conductividad térmica lo que explicaría la respuesta del tejido con PBT. Nótese que los tejidos con EOL presentan un 35% de algodón frente al 75% del tejido con PBT. Según se reporta en [89] las conductividades térmicas de los constituyentes del tejido pueden variar considerablemente: aire 0,026 W/mK; agua 0,602 W/mK; algodón húmedo 2,13 W/mK y poliéster húmedo 0,93 W/mK.

La inclusión de filamentos de EOL en tejidos para uso profesional de clase azul optimizaría su utilización en ambientes mas fríos, por ejemplo en trabajos a la intemperie, puesto que el valor de la resistencia térmica, R_{ct} , se incrementa en relación con los tejidos rígidos pero muy en especial cuando se comparan con tejidos con contenido en PBT. El riesgo de hipotermia en este caso disminuiría con la utilización de tejidos con EOL. En el caso de aplicaciones en ambientes más cálidos, la correcta selección de las fibras acompañantes equilibraría la resistencia térmica en el sentido de hacer que esta fuese menor para mejorar la transmisión de calor desde la piel hacia el exterior.

Índice de permeabilidad

La Figura 154 ilustra los valores de los índices de permeabilidad obtenidos con el “skin model” en los tejidos rígidos y elásticos con EOL y PBT. La Figura 188 del Apéndice D

muestra el modelo multivariable completo para el Imt. De la figura se aprecia que el valor más bajo se da en el tejido con contenido en PBT con un valor de 2,25. Esta respuesta queda justificada por la elevada conductividad térmica observada en este tejido explicada a su vez esta por el elevado contenido en fibras de algodón.

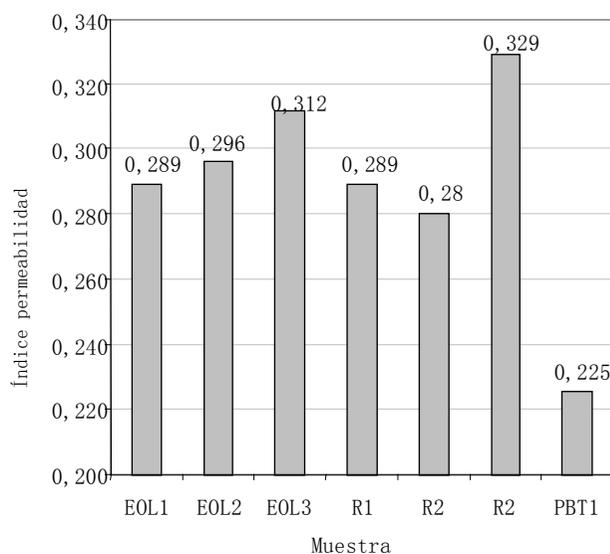


Figura 154. Índice de permeabilidad, Imt, en tejidos de clase azul

El modelo obtenido indica que el Imt es función del espesor, del factor de cobertura, del contenido en materia sintética y las interacciones entre el factor de cobertura y el contenido en sintético y también la interacción del espesor consigo mismo.

Tal y como se comentó en el apartado experimental el Imt oscila entre 0 y 1. El valor 0, indicaría que el material es impermeable al vapor de agua, mientras que el valor 1 indicaría que tanto la resistencia térmica como la resistencia al vapor de agua corresponderían a una capa de aire del mismo espesor del tejido.

El valor 0 jamás se consigue pues la perspiración siempre se da. Los valores entre 0,6 y 1 son poco realistas (excesivo aislamiento térmico que conllevaría a un estrés térmico elevado para el usuario). Dentro del rango entre 0,3 y 0,5 diríase que la prenda es térmicamente confortable. Fuera de estos límites la falta de confort crece y la eficiencia en el trabajo es de esperar que se vea perjudicada.

Puede decirse pues que los tejidos más confortables en función del índice de permeabilidad, I_{mt} , son los que contienen EOL, con valores muy cercanos a 0,3, seguidos de los tejidos rígidos también con resultados próximos a este valor. Muy por debajo se encontraría el tejido con PBT (0,225). Los tejidos elásticos con contenido en EOL en comparación con tejidos elásticos a base de PBT, ofrecen un mejor confort termofisiológico, entendido este como una combinación de la resistencia térmica y la resistencia al paso de vapor de agua.

Límites de predicción del confort

La Tabla 35 ilustra los límites de confort obtenidos a partir del modelo propuesto por Barker [82] y explicado anteriormente en el apartado el apartado experimental.

Tabla 35. Límites de confort en tejidos de clase azul

Muestra	Composición %	Límite confort inferior W/m ²	Límite confort térmico W/m ²	Límite confort superior W/m ²
EOL1	Pes/Co/EOL= 65/33/2	559	715	1340
EOL2	Pes/Co/EOL= 65/33/3	470	604	1142
EOL3	Pes/Co/EOL= 60/38/2	488	636	1224
R1	Pes/Co= 65/35	603	772	1445
R2	Pes/Co= 67/33	563	715	1323
R2	Pes/Co= 67/33	513	677	1329
PBT1	Pes PBT/Co= 25/75	572	696	1194

Con los datos de la tabla anterior se ha confeccionado para su discusión la Figura 155 donde de manera lineal se recogen los límites de confort y la disipación máxima de calor en los tejidos considerando las condiciones específicas para los límites inferior, superior y el límite de confort térmico.

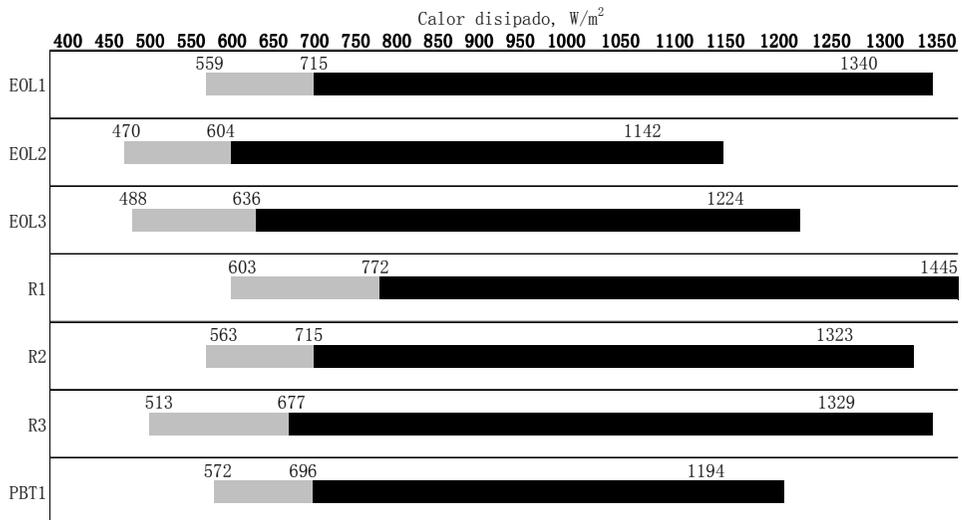


Figura 155. Cuadro comparativo de los límites de confort para tejidos elásticos y rígidos de clase azul

En relación al límite inferior de confort los mejores resultados se observan en los tejidos con contenido en EOL seguidos por los textiles rígidos. El tejido identificado como EOL2 disipa calor aproximadamente a 470 W/m^2 mientras que la muestra que contiene PBT lo hace a 572 W/m^2 . Este resultado de aislamiento térmico claramente indica que de todos los tejidos analizados, aquellos que contienen EOL se comportan mejor en ambientes más fríos donde pueda darse por parte del usuario una baja generación de calor metabólico (e.g. trabajos sedentarios, descansos etc.).

Los tejidos rígidos ofrecen los límites superiores de confort más elevados, es decir son los que más calor disipan en condiciones extremas. Les siguen los tejidos con contenido en EOL. Es esperable entonces que los tejidos con PBT presenten algunas desventajas en términos de confort térmico en aquellos usuarios que desarrollen trabajos con una exigente actividad metabólica. Para una piel cubierta completamente de sudor, el tejido rígido disiparía calor en la cuantía de 1445 W/m^2 , el tejido con EOL a 1340 W/m^2 y finalmente el tejido con PBT a 1194 W/m^2 . A partir de estos valores puede decirse que un usuario de prendas de clase azul confeccionadas con tejidos rígidos o elásticos a base de EOL percibirán un mejor confort termofisiológico una vez realicen su trabajo incluso bajo condiciones con alta demanda de esfuerzo físico.

No obstante cabe decir que los ensayos del “skin model” se realizan con muestras de tejido y no en prenda por lo que otras variables con una más que posible influencia en el confort termofisiológico no se han tenido en cuenta. Como ejemplo de

estas variables no contempladas se citan las características de diseño, corte y confección de las prendas y también el grado de ajuste de estas al cuerpo.

4.3.3.2 Estado de no-equilibrio. Gestión del líquido

Bajo condiciones con elevada producción metabólica, es decir, aquellas en las que la sudoración es elevada y además percibida por el usuario de la prenda, se han estudiado tres magnitudes relativas a la capacidad del tejido para gestionar el transporte de líquido y cuyos resultados se ilustran en la Tabla 36.

Tabla 36. Propiedades relativas a la gestión de líquido por los tejidos de clase azul

Muestra	Composición %	Capacidad almacenamiento %	Capacidad secado min	Velocidad transporte mm/min
EOL1	Pes/Co/EOL= 65/33/2	36,8	42,3	1,4
EOL2	Pes/Co/EOL= 65/33/3	46,0	18,6	0,9
EOL3	Pes/Co/EOL= 60/38/2	52,0	78,2	14,1
R1	Pes/Co= 65/35	32,0	2,6	1,0
R2	Pes/Co= 67/33	114,0	37,5	15,4
R2	Pes/Co= 67/33	47,0	42,0	16,1
PBT1	Pes PBT/Co= 25/75	80,0	77,4	19,1

Capacidad de almacenamiento de líquido

La Figura 156 muestra la capacidad de absorción de agua en los tejidos analizados, expresada esta en mg absorbidos al variar las condiciones de humedad relativa. La Figura 189 del Apéndice D recoge los resultados del modelo multivariable realizado para esta magnitud.

De la figura puede deducirse que uno de los tejidos rígidos, R2, es el más absorbente de todos seguido por el tejido con PBT y finalmente los tejidos con EOL. El comportamiento observado es fácilmente justificable si se tiene en cuenta que las muestras EOL1, EOL2 y R1 han sido tratadas por el fabricante con un tratamiento superficial a base de Teflón (véase Tabla 11. Características constructivas de los tejidos de clase azul). Nótese que el tejido elástico EOL3 muestra absorciones mayores que el rígido R3, ambos sin tratar. La elevada capacidad absorbente del tejido con PBT queda explicada por el porcentaje de algodón del tejido.

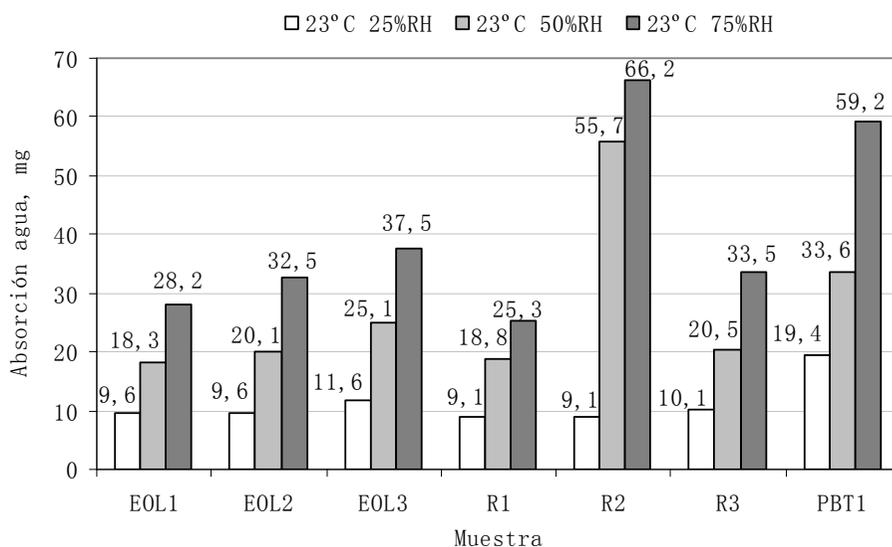


Figura 156. Capacidad de absorción de agua de los tejidos de clase azul

Los resultados del modelo indican que la capacidad de absorción puede ser explicada por la densidad del tejido (a mayor densidad mayor capacidad de almacenamiento) y por la aplicación del teflonado sobre el tejido. Los tejidos aprestados muestran

valores de absorción menores debido a las características hidrofóbicas aportadas por el tratamiento.

La Figura 157 ilustra la rapidez de absorción al aumentar la humedad relativa suponiendo que dicha absorción tiene un comportamiento lineal. El comportamiento observado es el mismo que se ha explicado anteriormente. La velocidad de absorción del tejido rígido R3 y del tejido con PBT es considerable comparada con la del tejido elástico EOL3 (sin tratar). También en este caso el elevado contenido en algodón explicaría el comportamiento de la muestra con PBT.

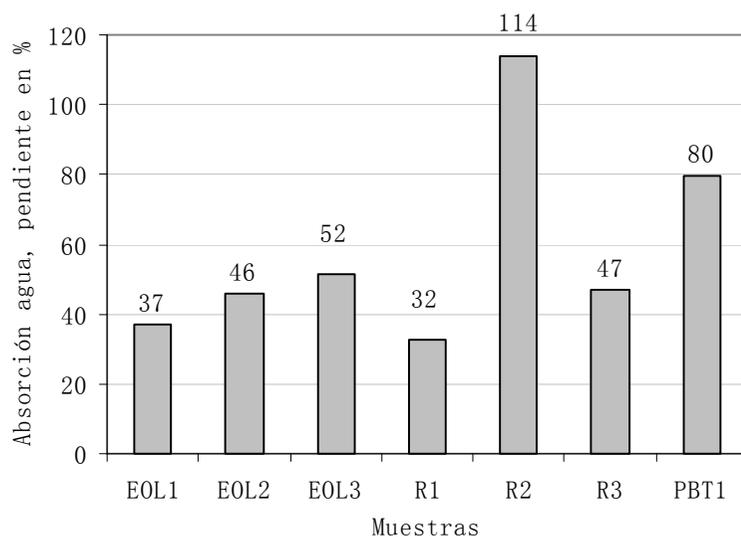


Figura 157. Pendiente de absorción de agua de los tejidos de clase azul

Capacidad de secado

La Figura 158 ilustra la capacidad de secado de los tejidos de clase azul expresada ésta como el tiempo en minutos requerido para evaporar 50 mg de agua del mismo. La Figura 190 del

Apéndice D muestra los resultados del modelo multivariable para esta magnitud. De la figura se deduce que el tejido con EOL sin teflonar, EOL3, seca más rápidamente que ninguno, seguido por la muestra de PBT.

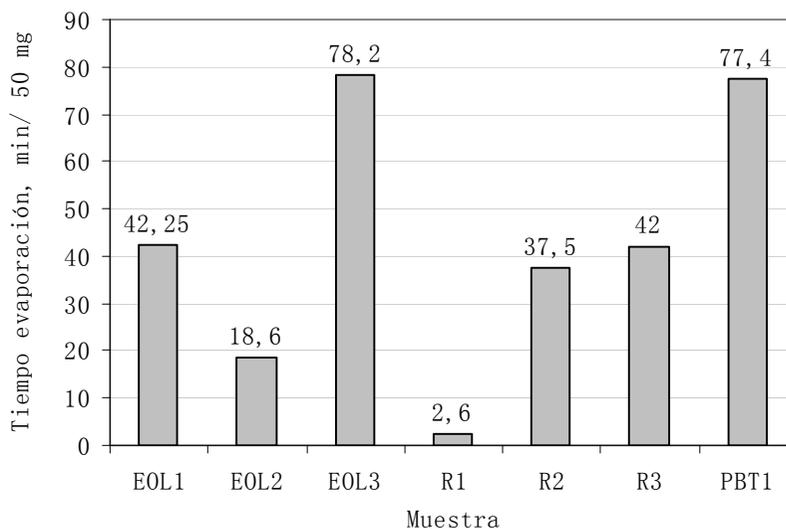


Figura 158. Capacidad de evaporación de agua de los tejidos de clase azul

Del modelo se deduce que la velocidad de secado disminuye conforme la elasticidad aumenta, se incrementa al disminuir la cantidad de poliéster y se incrementa también con la presencia del teflonado. El efecto del poder elástico sobre la velocidad de secado puede explicarse como el resultado del incremento de la superficie específica desarrollada durante la etapa de relajación en húmedo en los procesos de pretratamiento del tejido. Los efectos del poliéster y del teflonado se explican por la baja hidrofiliidad.

Capacidad de transporte de agua: velocidad ascensional de líquido

Tal y como se explicó anteriormente la velocidad ascensional de líquido es una medida indirecta para la evaluación de la capacidad de transporte de agua en un tejido por el fenómeno de capilaridad. Se intenta simular la acción del tejido en este sentido cuando la piel del usuario de la prenda estaría cubierta de sudor. La Figura 159 muestra los resultados obtenidos en cada uno de los tejidos analizados. Se expresa la capacidad de transporte como la velocidad en mm/min a la que el agua asciende verticalmente por el tejido. La Figura 191 del Apéndice D muestra los datos del modelo multivariable para esta magnitud.

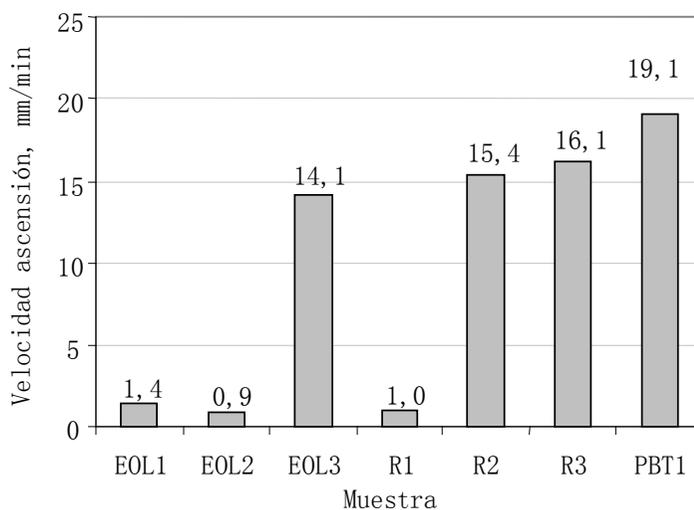


Figura 159. Capacidad de transporte de agua en tejidos de clase azul

De la figura anterior puede deducirse que la muestra con PBT muestra la mayor velocidad ascensional, 19,1 mm/min frente a los 14,1 mm/min de la muestra con EOL sin teflonar. Puede comprobarse

también el dramático efecto del acabado de Teflón sobre los tejidos pues se reduce drásticamente la capacidad de transporte. El modelo estadístico obtenido así lo muestra también. Otros efectos importantes son el contenido en poliéster, el peso del tejido y la construcción del tejido en términos de la transmitancia luminosa.

Como resumen puede decirse que bajo condiciones de elevada actividad metabólica, la capacidad de gestionar el líquido que posee un tejido depende primordialmente de la selección de fibras utilizadas, más específicamente de la proporción entre materiales hidrofóbicos-hidrofílicos (poliéster-algodón). También es muy importante la acción de los acabados textiles hidrofóbicos, tales como los tratamientos con Teflón. En menor medida también ejerce su influencia la construcción del tejido en lo que se refiere a su tupidez o grado de apertura.

La optimización de un tejido relativa a su capacidad para gestionar el transporte, la evaporación y la absorción de líquido es más una tarea de ingeniería textil en todos sus aspectos, ya sea desde la concepción del tejido por parte del teórico hasta el acabado final independientemente de que se desee un tejido rígido o con propiedades elásticas.

4.3.4 Propiedades de confort sensorial

4.3.4.1 Mano: Kawabata Evaluation System

Este apartado se ha dividido en tres partes. En la primera de ellas se muestran y se discuten los resultados de cuatro de las propiedades evaluadas por el KES y que se han considerado relevantes para el presente trabajo. La segunda parte analiza los “Primary Hand Parameters” y finalmente la tercera y última la mano o “Total Hand” como viene referida por el KES.

En lo relativo a los parámetros físicos de la primera parte se discuten los resultados de:

- Resiliencia a la compresión, RC: reducción del espesor del tejido bajo compresión. Cuanto mayor sea RC mayor la sensación de cobertura o
- Rigidez a la flexión, B: módulo del tejido bajo ciertos ángulos de curvatura. Da una idea de la caída del tejido. Cuanto menor sea B más fácil le será al tejido el pliegue.
- Rigidez al cizallamiento, G: da idea de la facilidad con la que los hilos se deslizan unos con otros. Valores elevados de G implican tejidos más rígidos.
- Rugosidad geométrica, SMD: determina las propiedades del tejido con relación a la fricción. Cuanto mayor es el valor SMD más rugosa y áspera es la superficie del mismo.

La Tabla 37 muestra los valores de los cuatro parámetros KES anteriormente mencionados correspondientes a los tejidos rígidos y elásticos de clase azul.

Tabla 37. Parámetros KES para los tejidos de clase azul

Muestra	Rigidez a la flexión B g • cm ² /cm	Rugosidad geométrica SMD mm	Rigidez al cizallamiento, G g/cm • grado	Resiliencia a la compresión RC %
EOL1	0,163	2,36	2,7	45,5
EOL2	0,122	2,68	1,9	46,7
EOL3	0,269	2,48	2,0	43,5
R1	0,127	0,01	1,6	45,5
R2	0,235	2,79	3,1	40,1
R2	0,315	2,65	2,1	41,5
PBT1	0,257	4,19	2,5	35,0

Rigidez a la flexión, B

La figura ilustra el comportamiento de los tejidos de clase azul frente a los esfuerzos de flexión. Los resultados del Kes muestran que los tejidos con contenido en EOL son los que tienen más caída, son más “plegables”, seguidos por el tejido con PBT. Finalmente con los valores más pequeños de B se encuentran los tejidos rígidos. Es evidente el papel que juegan los filamentos elásticos en este caso a la hora de reducir la firmeza del tejido.

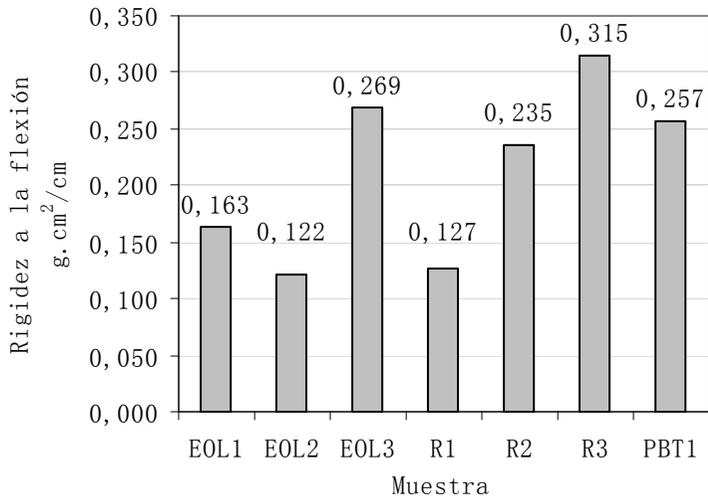


Figura 160. Rigidez a la flexión, B, de los tejidos de clase azul

La Figura 192 del Apéndice D muestra los resultados del modelo estadístico multivariable para esta magnitud. Los resultados indican que la rigidez a la flexión depende de la densidad del tejido y de si este ha sido tratado con el apresto de Teflón o no. Los tejidos con mayores densidades pliegan mejor, es decir son más fácilmente deformables bajo esfuerzos de flexión debido al efecto de su propia masa, mayor en estos casos. El efecto del tratamiento superficial del acabado textil imparte rigidez debido al efecto de “reticulación” por lo que la rigidez a la flexión aumenta.

Resiliencia a la compresión, RC

Como ilustra la Figura 161, los tejidos con contenido en EOL se comprimen más que el resto bajo un esfuerzo dado, hasta el 46,7%. En segundo lugar aparecen los tejidos rígidos y finalmente el tejido con PBT con un 35% este último.

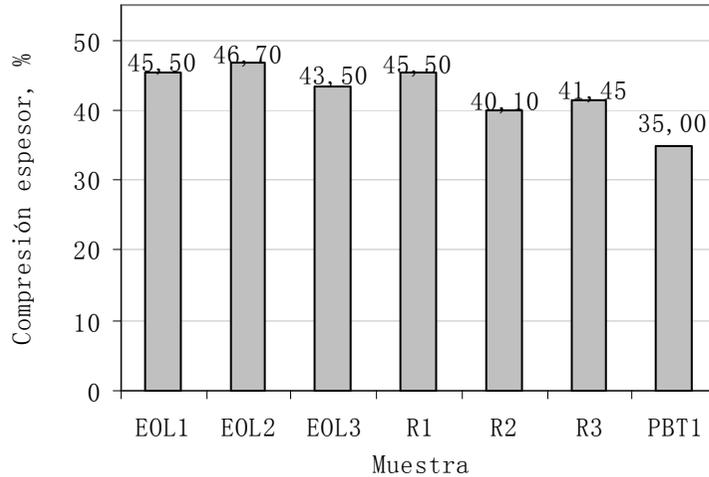


Figura 161. Resiliencia a la compresión de los tejidos de clase azul

El modelo estadístico (Figura 193 Apéndice D) indica que el RC depende del espesor del tejido y del contenido en poliéster. La influencia del espesor se explica por sí misma, sin embargo el impacto de la presencia de poliéster no es tan evidente. Se sugiere que las fibras de algodón al ser menos lisas y al disponerse más según una estructura tridimensional (y no tan plana como el poliéster), reducirían la capacidad del tejido a contraerse bajo la acción de una carga.

Rigidez al cizallamiento, G

La Figura 162 ilustra los valores de la rigidez al cizallamiento obtenidos a partir del KES de todos los tejidos de clase azul. La Figura 194 del Apéndice D muestra los resultados del modelo multivariable para esta magnitud.

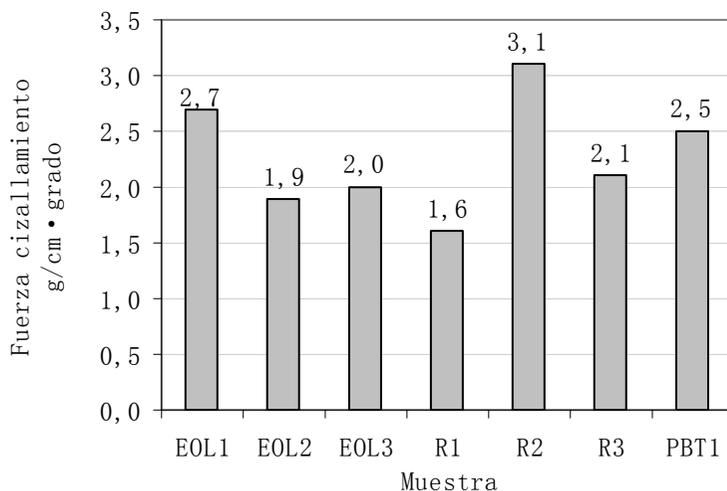


Figura 162. Rigidez al cizallamiento de los tejidos de clase azul

Del modelo se desprende que la rigidez G se correlaciona con la densidad del tejido, el contenido en poliéster y el tratamiento superficial de acabado con Teflón. Al aumentar la densidad se observa que disminuye la movilidad entre hilos y lo mismo ocurre cuando las fibras de algodón son sustituidas por poliéster. Una vez más el teflonado tiene un papel relevante aumentado la rigidez al cizallamiento.

Rugosidad geométrica, SMD

Los distintos valores de la rugosidad geométrica, SMD, obtenidos a partir del KES se ilustran en la Figura 163. Se observa que la máxima rugosidad se da en el tejido con contenido en PBT mientras que el valor de esta para el resto de tejidos aparece bastante uniforme. Se infiere pues que la incorporación del filamento de EOL a la hora de conferir elasticidad en el tejido no ejerce una

influencia significativa a la hora de cresponar el mismo en su superficie.

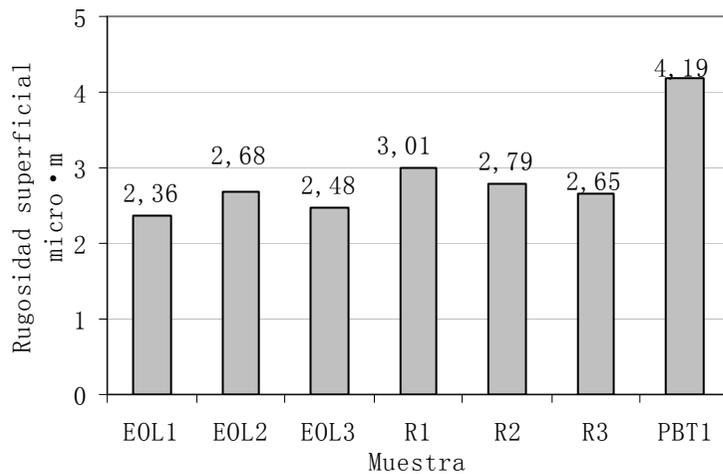


Figura 163. Rugosidad geométrica de los tejidos de clase azul

Los resultados del modelo multivariable (Figura 195 del Apéndice D) muestran que existe correlación entre el valor del SMD y la transmitancia luminosa (porosidad óptica). Puesto que la porosidad óptica es una medida indirecta del grado de compactación del tejido, una estructura más abierta como la del tejido con PBT crea más picos y valles superficiales aumentando así la rugosidad.

“Primary Hand Parameters”, PHP

La Tabla 38 ilustra los resultados obtenidos en los tejidos de clase azul a partir de la evaluación mediante el KES de sus Primary Hands, en este caso tal y como se especificó y justificó en el apartado experimental únicamente los parámetros: Koshi, Numeri y Fukurami.

Tabla 38. Primary Hand Parameters de los tejidos de clase azul

Muestra	Koshi	Numeri	Fukurami
EOL1	6,35	5,97	5,85
EOL2	5,54	6,90	6,66
EOL3	7,14	6,71	6,92
R1	5,81	4,64	4,39
R2	7,96	3,81	4,70
R2	8,41	4,39	5,03
PBT1	7,39	4,53	5,60

La Figura 164, Figura 165 y Figura 166 ilustran de manera independiente los valores de la tabla anterior para cada uno de los parámetros respectivamente. Recuérdese que la evaluación se realizará de acuerdo con los estándares KES para los tejidos de hombre de invierno. El parámetro Koshi da idea de la rigidez del tejido a la flexión, es decir, de su tendencia a la caída. Numeri muestra la suavidad del tejido como una combinación de su lisura, tersura y blandura a los sentidos. El parámetro Numeri resume la mezcla de sensaciones de blandura y plenitud (llenura). EL PHP se evalúa del 1 al 10. Cuanto mayor es su valor mayor es también la cualidad que se describe.

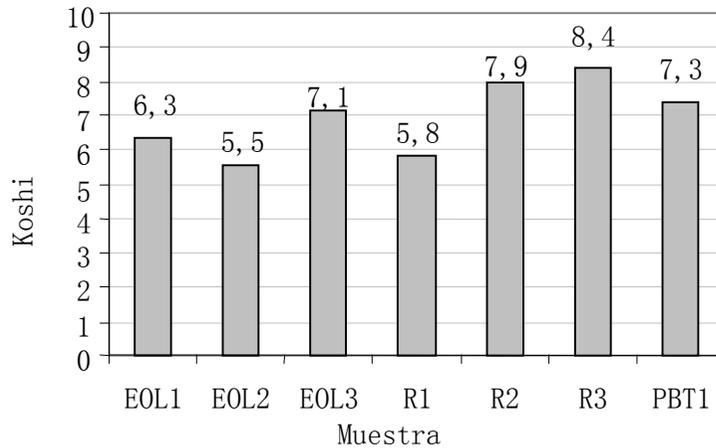


Figura 164. Primary Hand Koshi de los tejidos de clase azul

De la Figura 164 se deduce que los tejidos con más caída, menos rígidos, son los que contienen filamentos de EOL. Los tejidos rígidos presentan un rango más amplio en este sentido. El tejido de PBT se encontraría dentro de este rango también.

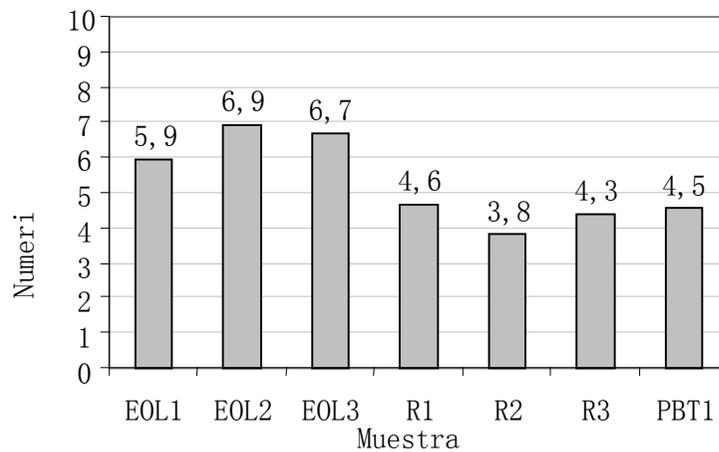


Figura 165. Primary Hand Numeri de los tejidos de clase azul

Con relación a la sensación de blandura-lisura de los tejidos, la Figura 165 muestra que los tejidos con filamentos de EOL ofrecerán una sensación mayor de suavidad al usuario que los tejidos rígidos y con contenido en PBT.

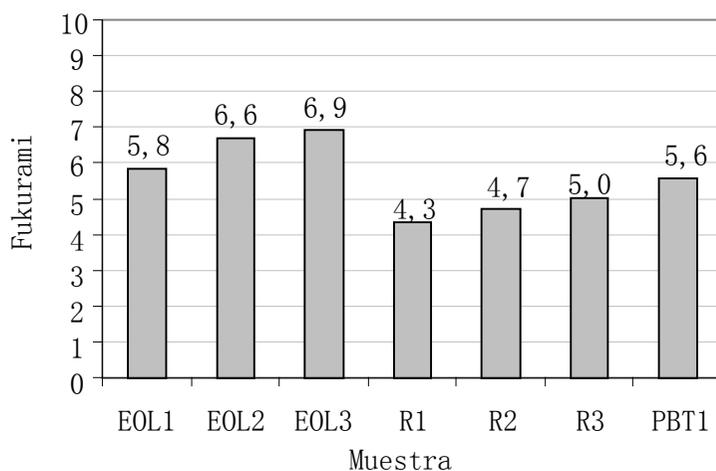


Figura 166. Primary Hand Fukurami de los tejidos de clase azul

De la Figura 166 se desprende que los tejidos con EOL vuelven a situarse en los valores más altos de puntuación en la escala KES, en este caso en relación con el parámetro relativo a la sensación de llenura-voluminosidad. Le sigue el tejido elástico con PBT y finalmente los tejidos rígidos.

Total Hand, TH

En la Tabla 39 se recogen los valores del Total Hand Value, o mano, obtenidos mediante el KES. Se acompañan también los resultados obtenidos para los PHP, o Primary Hand Parameters.

Tabla 39. Valores del Total Hand para los tejidos de clase azul

Muestra	Koshi	Numeri	Fukurami	Mano THV
EOL1	6,35	5,97	5,85	3,82
EOL2	5,54	6,90	6,66	4,28
EOL3	7,14	6,71	6,92	4,20
R1	5,81	4,64	4,39	3,06
R2	7,96	3,81	4,70	2,82
R2	8,41	4,39	5,03	2,98
PBT1	7,39	4,53	5,60	3,19

A partir de la tabla anterior, se ha confeccionado la Figura 167 únicamente con los Total Hand Values de los tejidos de clase azul para su discusión. Recuérdese que en el sistema de evaluación KES, los tejidos son considerados con la categoría de “excelente” si el THV se encuentra dentro del intervalo entre 5,0 y 3,5; “bueno” entre 3,0 y 2,0 y finalmente “pobre” para valores dentro de 1,5 y 0.

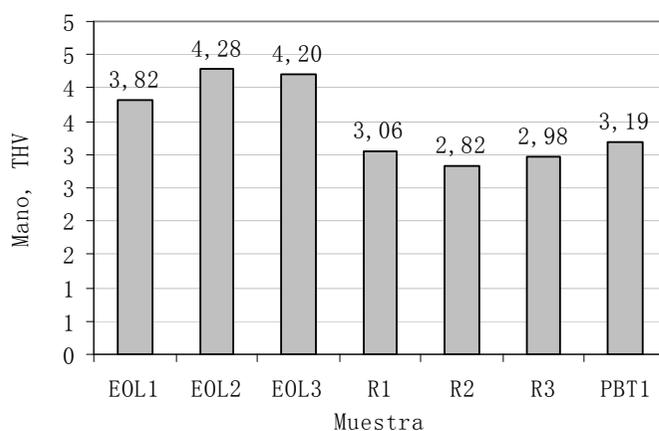


Figura 167. THV, Total Hand Values de los tejidos de clase azul

De los datos del Total Hand Value de la Figura 38 se deduce que todas las muestras con contenido en EOL han obtenido la categoría de “excelente” (THV= 3,8 a 4,2) mientras que el tejido con PBT ha sido calificado como “bueno” (THV= 3,19). Los tejidos rígidos también pueden ser considerados como “buenos” (THV=2,8 a 3,0).

El modelo multivariable del THV (Figura 199 del Apéndice D) indica claramente que el Total Hand o mano depende del poder elástico del tejido puesto que existe una fuerte correlación. También depende del contenido en fibra sintética pero en menor medida. Este resultado ya cabía esperarlo puesto el THV se ha calculado a partir de los Primary Hand Parameters de los que ya se ha visto que son altamente dependientes de la elasticidad del sustrato textil.

4.3.4.2 Resistividad superficial, SR

Finalmente se comentarán los resultados relativos a la tendencia del tejido a pegarse a la piel y a producir picores. Como se ha comentado en la parte experimental estos efectos se han asociado a la capacidad que tiene el tejido a disipar la electricidad estática. La Figura 168 ilustra los resultados obtenidos de la resistividad superficial de los tejidos de clase azul. Es aparente que el tejido con PBT es el más conductor seguido de los tejidos rígidos. Este hecho queda fundamentalmente justificado por la mayor cantidad de algodón presente en el primer tejido puesto que como es sabido genera menos cantidad de electricidad estática que las fibras sintéticas como el poliéster, a la vez

que debido a su higroscopicidad hace aumentar la cantidad de agua en el tejido favoreciendo así su conductividad.

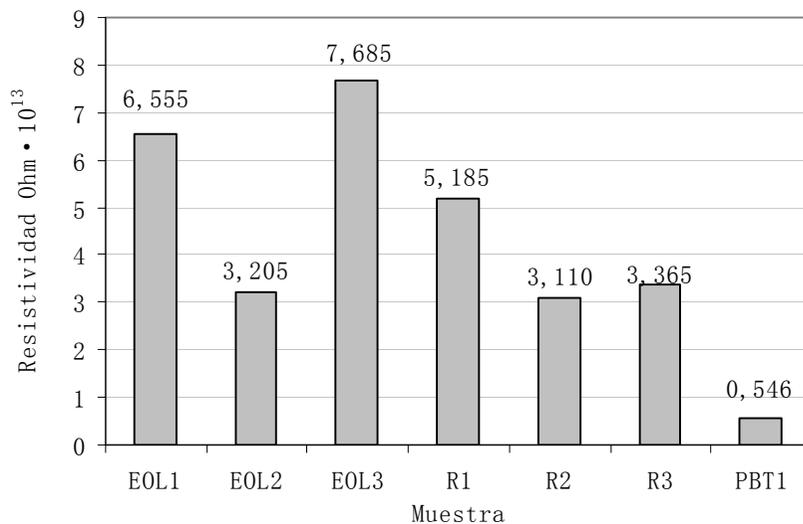


Figura 168. Resistividad superficial de los tejidos de clase azul

El modelo multivariable (Figura 200 del Apéndice D) correlaciona la resistividad superficial con el espesor del tejido, de manera que a mayor grosor menor es la capacidad de disipación de cargas eléctricas. También hay correlación frente a la porosidad óptica (transmitancia luminosa): cuanto mayor es el grado de apertura del tejido más fácilmente se disipa la electricidad al aumentar la superficie de contacto entre el tejido y el aire.

Puede decirse entonces a partir de los resultados del análisis sensorial obtenidos mediante el KES, que la introducción de los filamentos de EOL en los tejidos de clase azul mejoran su mano. Esta mejora se explica en su mayor parte por el aumento de la

suavidad y llenura en el tejido y la reducción de la rigidez en el mismo provocados por el carácter elástico. Otras propiedades sensoriales tales como la sensación de picor o de apego a la piel pueden verse modificadas por la introducción de elasticidad al tejido, aunque también ser fácilmente corregidas mediante un diseño específico dirigido a provocar cambios estructurales en el grado de apertura, la combinación de fibras y el espesor de este.

4.3.5 Propiedades relativas a la durabilidad.

4.3.5.1 Durabilidad de las propiedades mecánicas

Tal y como ya se describió en el apartado experimental y con el fin de determinar el grado de supervivencia de los filamentos de EOL se procede a la evaluación de varias propiedades mecánicas de los tejidos.

Con el fin de simular el mencionado ciclo de vida, se realizaron un total de cincuenta lavados de acuerdo con la norma ISO 6330-5A (lavado a 40°C durante quince minutos y secado en secadora a 75°C). Las muestras fueron analizadas a la recepción en el laboratorio, después de 25 y 50 lavados. Los procedimientos de análisis para la comprobación de la durabilidad fueron:

- Alargamiento de rotura y resistencia a la tracción. (Tabla 40 y Tabla 41)
- Resistencia al rasgado. (Tabla 42)
- Resistencia a la abrasión. (Tabla 43)

- Resistencia a la formación de pilling. (Tabla 44)

Tabla 40. Resistencia a la tracción de los tejidos de clase azul

Muestra	Resistencia a la tracción, N		
	recepción	25 lavados	50 lavados
EOL1	534	529	532
EOL2	750	787	794
EOL3	534	539	535
R1	719	723	685
R2	1011	1000	1046
R2	608	612	602
PBT1	596	665	669

Tabla 41. Alargamiento a la rotura de los tejidos de clase azul

Muestra	Alargamiento a la rotura, %		
	recepción	25 lavados	50 lavados
EOL1	31,9	30,9	35,1
EOL2	32,5	31,1	29,9
EOL3	33,1	32,7	31,6
R1	18,4	18,9	19,1
R2	20,6	20,7	21,4
R2	15,8	16,7	16,9
PBT1	42,3	44,3	44,1

Tabla 42. Fuerza de rasgado de los tejidos de clase azul

Muestra	Fuerza de rasgado, N		
	recepción	25 lavados	50 lavados
EOL1	56,6	47,9	43,4
EOL2	82,6	58,5	58,1
EOL3	69,5	61,8	52,1
R1	80,9	79,4	79,7
R2	107,7	98,6	94,0
R2	44,2	43,9	44,5
PBT1	48,1	49,9	50,7

Tabla 43. Resistencia a la abrasión en tejidos de clase azul

Muestra	Resistencia abrasión, n° ciclos		
	a la recepción	25 lavados	50 lavados
EOL1	8000	8000	8000
EOL2	6000	8000	8000
EOL3	8000	8000	8000
R1	8000	8000	6000
R2	6000	8000	8000
R2	8000	8000	8000
PBT1	8000	8000	6000

Tabla 44. Resistencia a la formación de pilling de los tejidos de clase azul

Muestra	Resistencia a la formación de pilling, índice grises		
	a la recepción	25 lavados	50 lavados
EOL1	4	3-5	3-5
EOL2	3-5	3-5	3-5
EOL3	3-5	3-5	3-5
R1	3-5	3-5	3-5
R2	4	4	3-5
R2	3-5	3-5	3-5
PBT1	5	4-5	5

De la Figura 169 se deduce que los lavados y secados repetidos no afectan las propiedades resistentes de los tejidos elásticos, ya sea los que contienen filamentos de EOL o el de PBT. Tampoco se ve alterado el alargamiento máximo justo antes de la rotura (Figura 170).

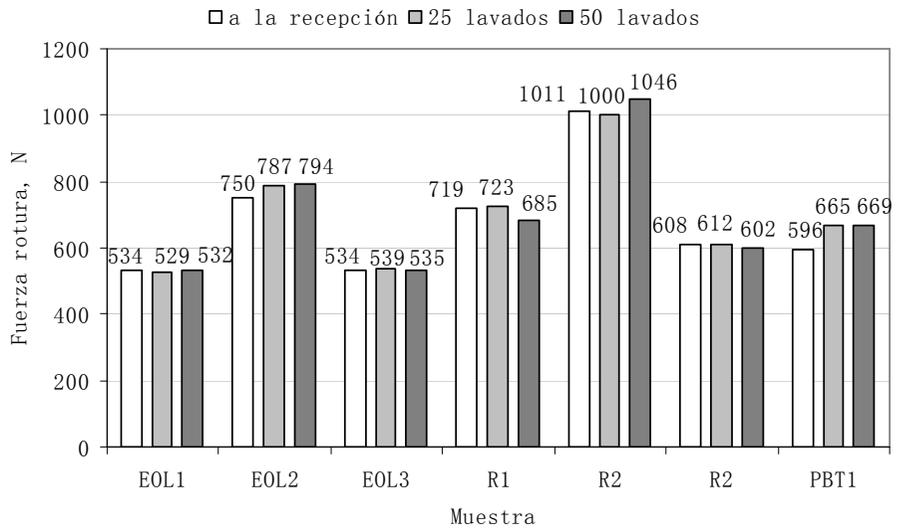


Figura 169. Resistencia a la rotura de los tejidos de clase azul después de ciclos repetidos de lavado

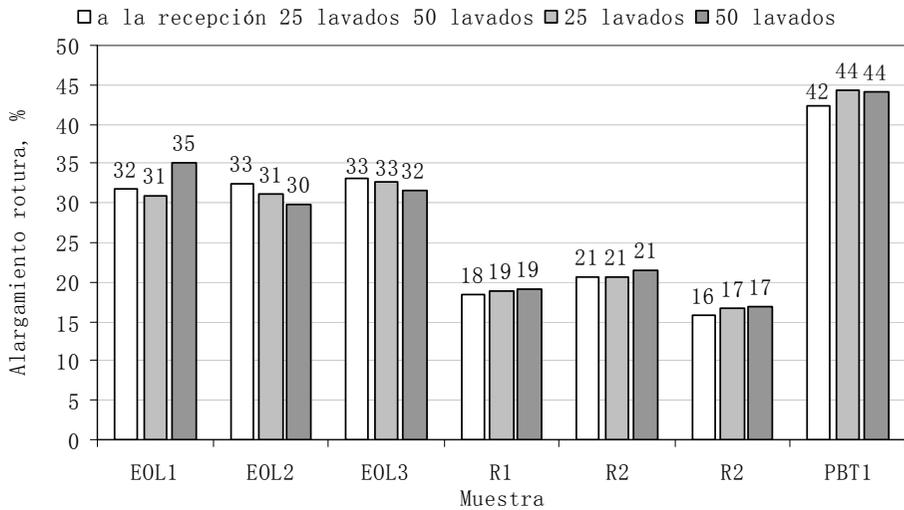


Figura 170. Alargamiento a la rotura de los tejidos de clase azul después de ciclos repetidos de lavado

En relación con la fuerza de rasgado (Figura 171), se infiere cierta variabilidad a la baja en los tejidos elásticos con

contenido en EOL, si bien después del ciclo de vida útil del tejido todavía los valores residuales son totalmente comerciales. La explicación de este fenómeno se justifica por la reordenación estructural del tejido que se produce en los sucesivos lavados y secados. No hay que olvidar que el sustrato está sometido a esfuerzos tensionales opuestos: los de encogimiento originados por el componente elástico y los que impiden este movimiento debido a la rigidez que imparten, causados éstos por el ligamento, densidad filar, torsión del hilado etc.

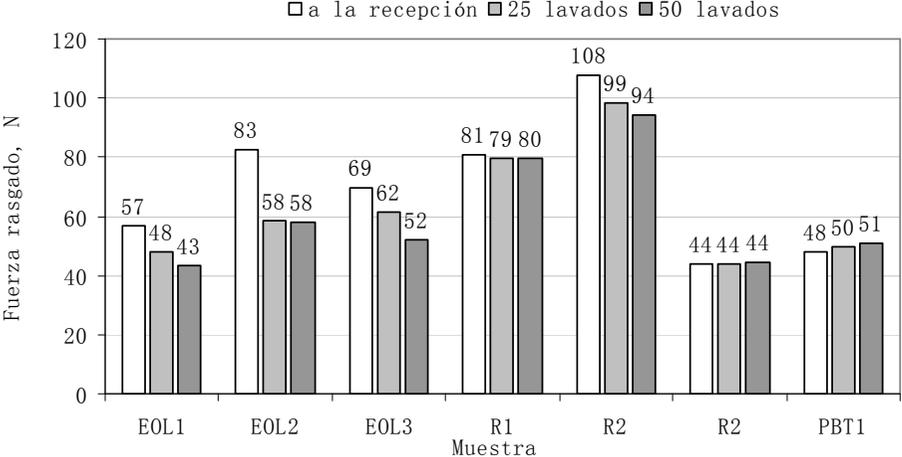


Figura 171. Resistencia al rasgado de los tejidos de clase azul después después de ciclos de lavado

La Figura 172 ilustra el comportamiento de los tejidos sometidos al test de abrasión. Se deduce que no hay ninguna alterabilidad en los tejidos con contenido en EOL después del ciclo de vida útil. Cabe mencionar que no es este el caso en el tejido con PBT puesto que se produce un descenso en la resistencia a la abrasión después de cincuenta ciclos de lavado.

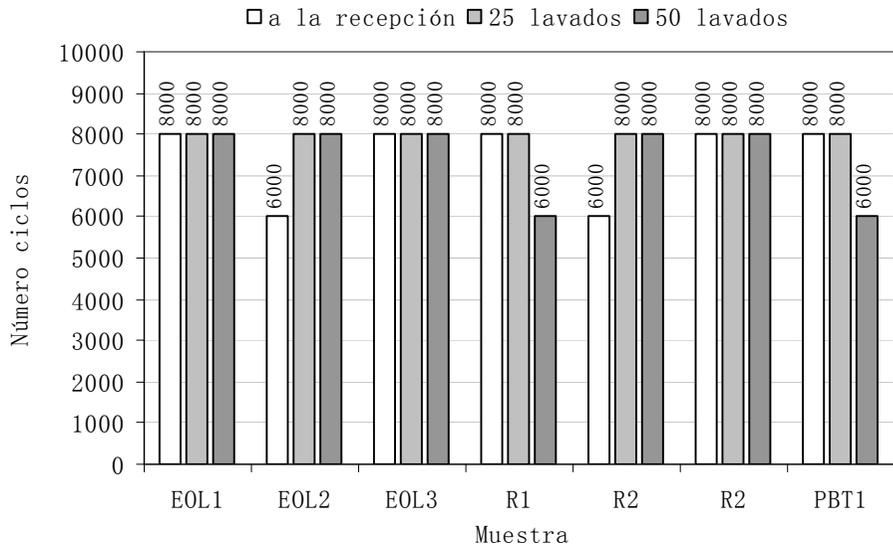


Figura 172. Resistencia a la abrasión de los tejidos de clase azul después de ciclos de lavado

La Figura 173 relativa a la resistencia a la formación de pilling confirma que no hay variaciones de esta magnitud conforme avanza el tiempo de vida de los tejidos con contenido en EOL.

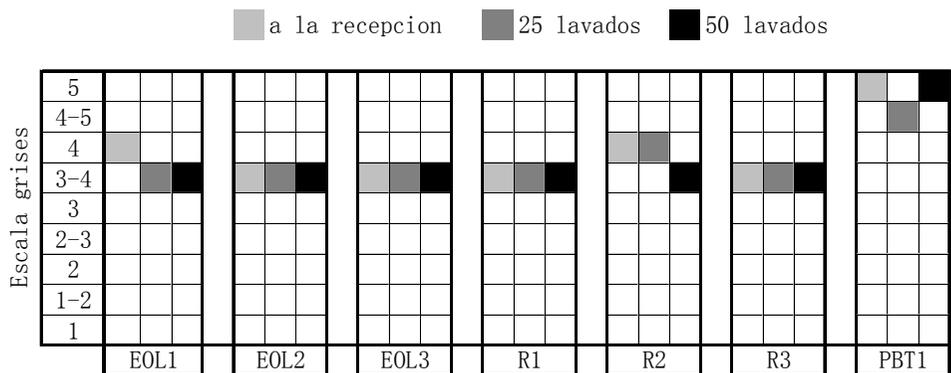


Figura 173. Resistencia a la abrasión de los tejidos de clase azul después de los lavados

4.3.5.2 Durabilidad de las propiedades termofisiológicas

Con relación a las propiedades termofisiológicas se ha evaluado la evolución de los siguientes parámetros después de ciclos repetidos de lavado y secado: resistencia al paso del vapor de agua, resistencia térmica e índice de permeabilidad. La Tabla 45, Tabla 46 y Tabla 47 ilustran estos resultados. Se ha adjuntado asimismo y en cada tabla la variación experimentada por la magnitud en cuestión al final de su ciclo de vida útil.

Tabla 45. Resistencia al vapor de agua en los tejidos de clase azul después de ciclos de lavado

Muestra	Resistencia vapor agua $\text{m}^2 \cdot \text{Pa}/\text{W}$		
	a la recepción	50 lavados	variación (%)
EOL1	3,72	3,47	-6,7
EOL2	4,31	4,30	-0,2
EOL3	3,94	3,98	1,0
R1	3,44	3,54	2,9
R2	3,81	3,79	-0,5
R2	3,55	3,53	-0,6
PBT1	4,66	4,04	-13,3

Tabla 46. Resistencia térmica de los tejidos de clase azul después de ciclos de lavado

Muestra	Resistencia térmica $m^2 \cdot K/W$		
	a la recepción	50 lavados	variación (%)
EOL1	0,0179	0,0185	3,4
EOL2	0,0213	0,0214	0,5
EOL3	0,0205	0,0210	2,4
R1	0,0166	0,0216	30,1
R2	0,0178	0,0206	15,7
R2	0,0195	0,0218	11,8
PBT1	0,0175	0,0196	12,0

Tabla 47. Índice de permeabilidad de los tejidos de clase azul después de ciclos de lavado

Muestra	Índice permeabilidad		
	a la recepción	50 lavados	variación (%)
EOL1	0,289	0,320	10,7
EOL2	0,296	0,298	0,7
EOL3	0,312	0,316	1,3
R1	0,289	0,366	26,6
R2	0,280	0,326	16,4
R2	0,329	0,370	12,5
PBT1	0,225	0,291	29,3

De la Figura 174 se deduce que el tejido que experimenta los mayores cambios relativos a la resistencia al vapor de agua es el que contiene PBT. En este caso se produce una reducción del mismo (-13,3%), es decir, el tejido se vuelve más permeable. Los tejidos más estables son los rígidos seguidos de los elásticos con contenido en EOL. Mayoritariamente en todos ellos también aumenta la permeabilidad al vapor. Esta reducción en la

resistencia puede deberse a cambios estructurales en el tejido debido al uso y propio mantenimiento del mismo. Se vuelve más poroso tanto a nivel interfibrilar como a nivel entre hilos.

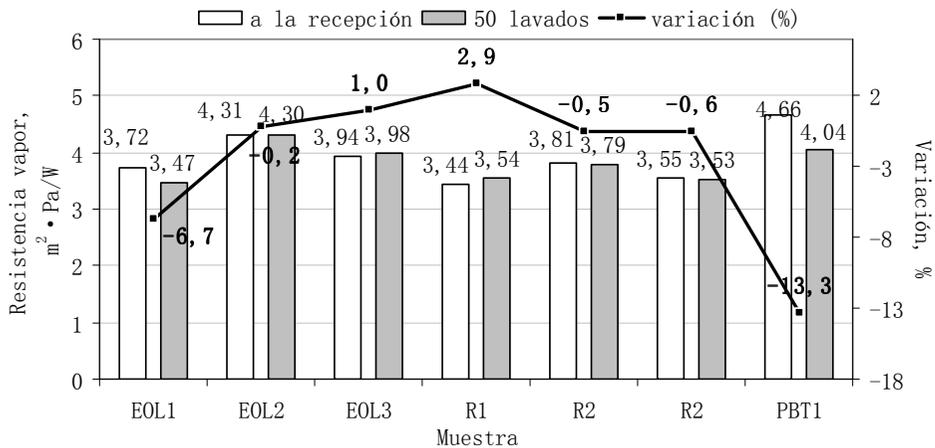


Figura 174. Variación de la resistencia al vapor de agua en los tejidos de clase azul después de los lavados

En lo relativo a la resistencia térmica, la Figura 175 muestra que el tejido elástico con contenido en PBT y los tejidos rígidos sufren las mayores variaciones al comparar los resultados a la recepción y después de lo que sería el final del ciclo de vida útil. En el caso del tejido con PBT la resistencia térmica aumenta un 12% y en los tejidos rígidos el aumento oscila entre el 11,8% y el 30%. Cabe esperarse pues que en un tejido elástico con contenido en PBT empeore el comportamiento termofisiológico de la prenda y por tanto puede esperarse que el confort percibido por el usuario se vea comprometido.

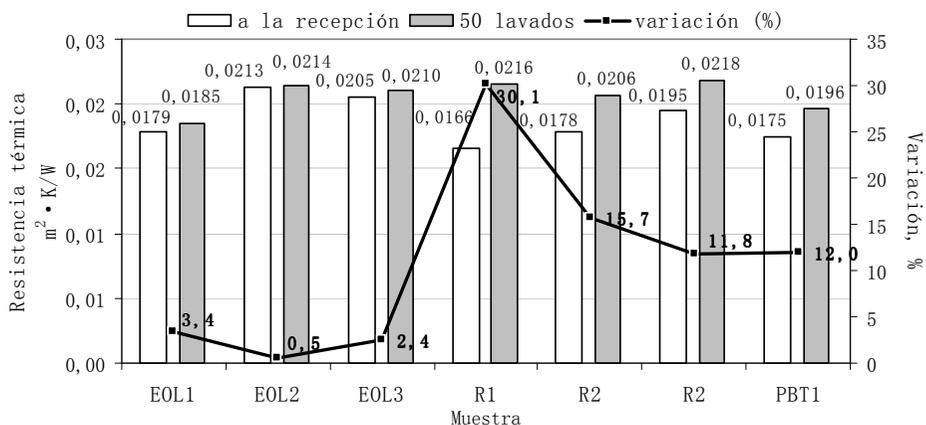


Figura 175. Variación de la resistencia térmica en los tejidos de clase azul después de lavados

En relación con el Índice de permeabilidad se observa una mayor estabilidad en los tejidos elásticos con contenido en EOL frente al resto de muestras. La variación oscila entre el 0,7% y el 10,7% para el tejido con EOL mientras que en el tejido con PBT es del 29,3%.

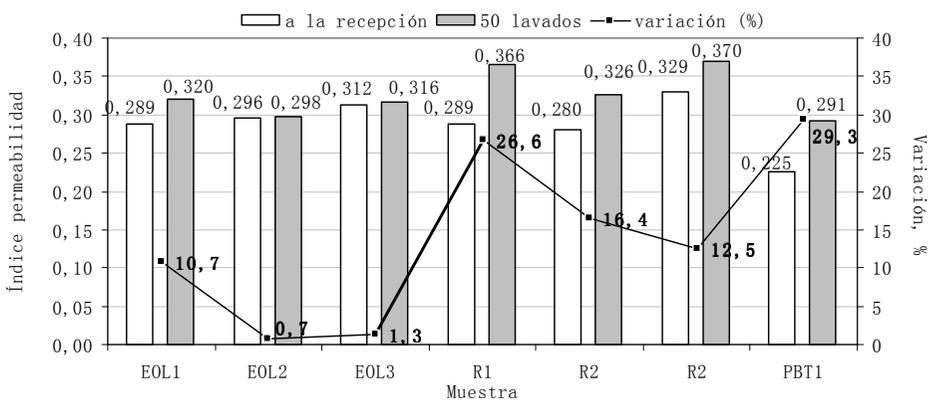


Figura 176. Variación del Índice de permeabilidad de los tejidos de clase azul después de los lavados

Vistos los resultados relativos a la conservación de las propiedades termofisiológicas en los tejidos elásticos y rígidos de uso profesional y de clase azul a lo largo de su ciclo de vida, se deduce que aquellos con contenido en EOL presentan menores variaciones a lo largo del tiempo como así lo demuestra el Índice de permeabilidad que se incrementa, siendo su valor más alto aproximadamente del 10% mientras que en el caso del tejido con PBT el incremento es cercano al 30%. Este cambio tan drástico en el Índice de permeabilidad para el tejido con PBT se justifica por el incremento también significativo de la resistencia térmica del textil, del 12%, mientras que para el tejido con EOL es aproximadamente del 3,5%. Cabe pues prever un empeoramiento de las prestaciones relativas al confort termofisiológico de la prenda confeccionada con tejido conteniendo PBT, mientras que en el caso de prendas con EOL aunque también hay cierta variación, esta es mucho menos significativa.

4.3.5.3 Durabilidad de las propiedades elásticas

Las propiedades mecánicas elásticas observadas y evaluadas al finalizar el ciclo de vida del producto han sido: elasticidad, crecimiento y también el encogimiento que sufre el tejido. Si bien esta última no entra directamente dentro del grupo de magnitudes que reflejan el comportamiento elástico sí que por otro lado da idea de manera indirecta de las variaciones que pudieran haberse producido en este sentido. No hay que olvidar que la mayor o menor capacidad que pudiera tener un tejido de ser alargado bajo una fuerza dependerá del grado de encogimiento que ha sufrido desde el ancho en crudo, pasando por su ancho al ser

acabado y finalmente una vez ha sido sometido a ciclos sucesivos de lavados y secados.

Cabe decir que el estudio únicamente se ha realizado para los tejidos elásticos con contenido en EOL. Es obvio que no cabe realizar el análisis para los tejidos rígidos. En el caso del tejido con PBT, también es bien conocida la durabilidad del poliéster elástico frente a los agentes químicos agresivos y las altas temperaturas. Recuérdese que la pérdida de elasticidad se debe a las degradaciones químicas progresivas que sufre el filamento elástico y que ejercen un impacto importante en sus propiedades mecánicas elásticas. Se trata pues de determinar el grado de supervivencia de los filamentos elásticos de EOL en los tejidos elásticos.

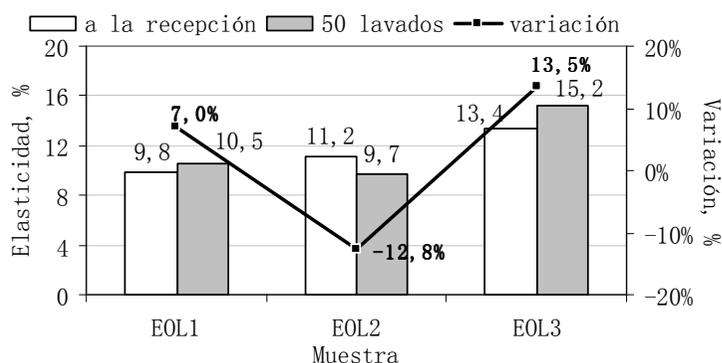


Figura 177. Variación de la elasticidad en los tejidos con EOL después de los lavados

La Figura 177 ilustra la variación del comportamiento elástico después de realizar sucesivos lavados y secados. Se aprecian ciertas variaciones, unas al alza de entre el 7% y el 13,5% en

las muestras EOL1 y EOL3, mientras que en la EOL2 hay una disminución de la elasticidad del 12% respecto al valor original. Puesto que este era del 11% la reducción muestra un valor final del 9,7% que puede considerarse plenamente aceptable dentro de los estándares comerciales de calidad que son exigidos a los tejidos elásticos.

Los datos pues confirman que los filamentos de EOL sobreviven en todo su ciclo de vida y que por lo tanto la integridad de la elasticidad en el tejido no se ve en ningún momento perjudicada.

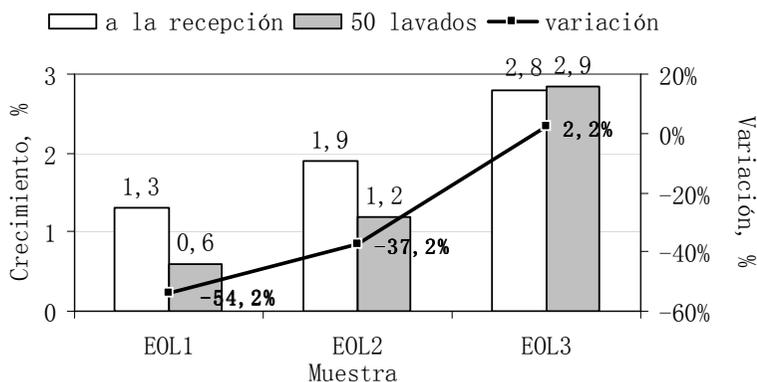


Figura 178. Variación del crecimiento en los tejidos con EOL después de los lavados

En lo relativo al crecimiento residual del tejido una vez ha cesado la fuerza que tiende a alargarlo, se deduce a partir de los resultados que ilustra la Figura 178 que tampoco en este caso los filamentos de EOL quedan dañados. Es más, el crecimiento aunque en poca cuantía, disminuye lo cual es claramente deseable. Muy probablemente el encogimiento que se produce en el tejido

durante el ciclo de vida sea el responsable en la mejora del crecimiento.

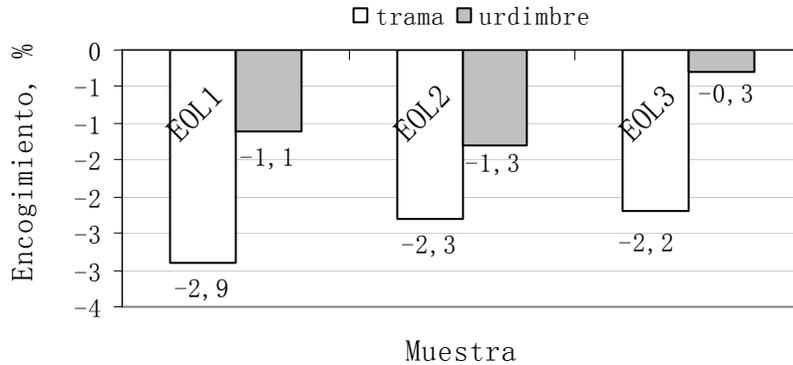


Figura 179. Variación del encogimiento en los tejidos con EOL después de los lavados

Finalmente la Figura 179 ilustra los cambios dimensionales que sufre el tejido desde la recepción hasta el final de su ciclo de vida útil. En todos los casos se observa un encogimiento tanto por trama como por urdimbre. Es en el sentido de la trama donde la variación dimensional es mayor, lo cual es fácilmente justificable puesto que el componente elástico se da en esta misma dirección. Los encogimientos oscilan entre el 2,2% y el 2,9%, valores perfectamente asumibles por los confeccionistas de prendas de uso profesional.

Cabe pues decir a partir los resultados de las propiedades mecánicas elásticas que los filamentos de EOL no se ven alterados en todo el ciclo de vida útil de la prenda pese a los repetidos ciclos de lavados y secados a los que ha sido sometida. Así lo justifica la poco significativa variación en la elasticidad y en

especial en el crecimiento donde como mucho se produce un aumento del 2,2%. El encogimiento del tejido en sentido trama tampoco se ve comprometido como así lo explican los valores obtenidos cercanos al -3%.

4.4 Análisis del tejido para uso en salas de operaciones

4.4.1 Caracterización del sustrato textil

Como ya se apuntó en el apartado experimental correspondiente (véase 3.1.4.3) el tejido de calada base que se elaboró para la presente investigación tiene las siguientes características constructivas:

- Composición final: 55% poliéster - 41% algodón - 4% EOL
- Título y composición de urdimbre: 40 Nm, 100% poliéster biocida
- Cada 40 hilos de urdimbre se inserta un filamento de Nega-Stat (ver punto 3.1.4.6)
- Título y composición de trama: 32Nm, 93% algodón - 7% EOL
- Ligamento: sarga 2,2

El hilo de trama es del tipo “corespun”, el alma es de filamento de elastolefina y la corteza externa de algodón 100%. La Tabla 48 ilustra las principales características relativas a la construcción del tejido una vez fue acabado.

Tabla 48. Características constructivas del tejido para sala de operaciones

descripción	valor
peso (g/m^2)	230
ancho (cm)	150
densidad urdimbre (h/cm)	42
densidad trama (p/cm)	27

4.4.2 Propiedades de obligado cumplimiento

En el apartado 2.4.6.7 se expuso la situación de este tipo de prendas de protección personal en relación con la normativa de obligado cumplimiento aplicable. Las batas y tejidos deben obligatoriamente ajustarse a los requerimientos especificados en la norma europea 13795-1,2,3:2002, Paños batas y trajes para aire limpio de utilización quirúrgica, como productos sanitarios, para pacientes, personal clínico y equipo. Parte 1: Requisitos para los fabricantes, procesadores y productos. Parte 2: Procedimientos de análisis. Parte 3: Requisitos y niveles de prestaciones.

La norma en cuestión clasifica también las prendas de acuerdo con los resultados obtenidos, es decir, no sólo se establecen los límites del pasa-no pasa sino que también dentro de los que son considerados como aptos se realiza un escalado según el nivel de protección que se aporta.

Tabla 49. Propiedades de obligado cumplimiento y clasificación de prendas para salas de operaciones

Magnitud	Norma	Unidad	Cumplimiento estándar Área crítica	Cumplimiento estándar Área no-crítica
Resistencia a la penetración microbiana en seco	EN 22612	log 10 CFU	no requerido	≤2 a, b
Resistencia a la penetración microbiana en húmedo	prEN 22610	IB	≥2, 8 a	no requerido
Limpieza de materia particulada	ISO/DIS 9073:10/01	IPM	<3, 5	<3, 5
Emisión de pelusa (Linting)	ISO/DIS 9073:10/01	log10 (lint count)	<4	<4
Resistencia a la penetración de líquidos	EN20811:1992	cm H2O	≥20	≥10
Resistencia al reventamiento-seco	EN 13938-1:1998	KPa	≥40	≥40
Resistencia al reventamiento-húmedo	EN 13938-1:1998	KPa	≥40	no requerido
Resistencia a la tracción-seca	EN 29073-3:1192	N	≥20	≥20
Resistencia a la tracción-húmeda	EN 29073-3:1192	N	≥20	no requerido

Magnitud	Norma	Unidad	Cumplimiento superior Área crítica	Cumplimiento superior Área no-crítica
Resistencia a la penetración microbiana en seco	EN 22612	log 10 CFU	no requerido	≤2 a, b
Resistencia a la penetración microbiana en húmedo	prEN 22610	IB	6 a, b	no requerido
Limpieza de materia particulada	ISO/DIS 9073:10/01	IPM	<3, 5	<3, 5
Emisión de pelusa (Linting)	ISO/DIS 9073:10/01	log10 (lint count)	<4	<4
Resistencia a la penetración de líquidos	EN20811:1992	cm H2O	≥100	≥10
Resistencia al reventamiento-seco	EN 13938-1:1998	KPa	≥40	≥40
Resistencia al reventamiento-húmedo	EN 13938-1:1998	KPa	≥40	no requerido
Resistencia a la tracción-seca	EN 29073-3:1192	N	≥20	≥20
Resistencia a la tracción-húmeda	EN 29073-3:1192	N	≥20	no requerido

Es importante volver a remarcar el importante aspecto mencionado en lo relativo a los procedimientos de lavado, desinfectado y esterilizado a que son sometidos estos tejidos y a la cantidad de ciclos completos que se llevan a cabo dentro de lo que sería su ciclo de vida útil. Este punto es de vital importancia puesto que

los resultados de laboratorio se han de obtener una vez se ha realizado sobre el tejido una simulación de lo que sería su ciclo de vida.

En el caso que nos ocupa y como ya quedó expuesto en el apartado anteriormente mencionado, se procedió a un total de 75 ciclos de lavado, desinfectado en baño con ácido peracético, esterilizado en autoclave y secado en túnel. De esta manera se simularon las condiciones más extremas para la validación de la norma aplicable.

La Tabla 50 muestra los resultados de laboratorio obtenidos después de haber sido sometido el tejido a los ciclos de lavado correspondientes. La comparación de los valores obtenidos con los referenciados en la norma aplicable, EN13795, da como resultado la clasificación del tejido en la categoría de “Cumplimiento superior - área crítica”. Dicho de otra manera, el tejido que se ha fabricado no sólo cumple con toda la normativa de obligado cumplimiento aplicable sino que lo hace en su grado máximo.

Tabla 50. Resultados analíticos según la norma EN13795 del tejido para sala de operaciones

Magnitud	Unidad	Valor
Resistencia a la penetración microbiana en seco	\log_{10} CFU	0,1
Resistencia a la penetración microbiana en húmedo	IB	6
Limpieza microbiana	\log_{10} (CFU/dm ²)	0,1
Limpieza de materia particulada	IPM	3,4
Emisión de pelusa (Linting)	\log_{10} (lint count)	3,77
Resistencia a la penetración de líquidos	cm H ₂ O	125
Resistencia al reventamiento-seco	kPa	315
Resistencia al reventamiento-humedo	kPa	218
Resistencia a la tracción-seca	N	46
Resistencia a la tracción-húmeda	N	30

Otra traducción de los resultados, y en relación con su aplicabilidad sería la siguiente: el tejido obtenido es aplicable para la confección de prendas de uso en salas quirúrgicas. Esta especialmente indicado para aquellas cirugías con elevado riesgo de contaminación (ya sea por la duración de la operación o severidad de esta) y también indicado para la obtención de prendas cuya aplicabilidad no sea tan severa y donde únicamente se desee una mayor protección frente a la contaminación en aquellas zonas más próximas al paciente y concretamente las que puedan entrar en contacto directo con las heridas, i.e., brazos y pecho (véase 2.4.6.7).

4.4.3 Propiedades de confort termofisiológico

En el apartado 0 se expuso la necesidad del estudio detallado del tamaño del poro en sus dos vertientes hilo a hilo y fibra a fibra con el objetivo de permitir el paso de las moléculas del vapor de agua generadas en el profesional médico pero bloquear al mismo tiempo la transmisión de o bien partículas sólidas o bien agentes infecciosos en los dos sentidos, i.e. paciente-médico y médico-paciente.

Puesto que ambas premisas operan en sentidos opuestos se expuso la necesidad de encontrar un compromiso en cuanto a la toma de decisiones técnicas finales para la consecución de estos dos aspectos tan significativos, el primero para dotar a las prendas del máximo grado de confort y el segundo para evitar las tan indeseadas infecciones durante las cirugías. En lo relativo al bloqueo de agentes patógenos y partículas sólidas, los resultados del apartado anterior soportan de manera positiva la elección técnica tomada.

En lo relativo al confort, la Tabla 51 muestra los resultados obtenidos con el “skin model” del tejido fabricado para su uso en salas de operaciones. El valor de $Ret = 32,6 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa}/\text{W}$ se corresponde con tejidos en los que la falta de confort es aceptable y son aplicables a procesos normales de cirugía [42] (véase Tabla 12 y).

Tabla 51. Resultados del "skin model" en el tejido para sala de operaciones

Ret ($\text{m}^2\text{Pa/W}$)	Rct ($\text{m}^2\text{K/W}$)
32,6	0,053

En relación con el valor de la resistencia térmica $R_{ct} = 0,053 \text{ m}^2\text{K/W}$, cabe decir que es más bajo que los valores de R_{ct} que pueden encontrarse para las actuales telas no tejidas comerciales para los mismos usos. Tal y como se ha comentado en 0 estos valores suelen oscilar entre 0,06 y 0,18 $\text{m}^2\text{K/W}$. Es de esperar pues que la transmisión de calor sea más efectiva en el tejido objeto a estudio y que por lo tanto ofrezca una prestación mayor en relación con la previsión frente a un golpe de calor.

4.4.4 Propiedades relativas a la durabilidad

La Tabla 52 ilustra la variación de las propiedades mecánicas de los tejidos relacionadas con la durabilidad del filamento elástico al final del ciclo de vida útil del textil. En el apartado experimental ya se justificó que cualquier degradación ya sea química o bien mecánica del filamento elástico conllevaría como consecuencia a una pérdida de las propiedades mecánicas inherentes al efecto elástico. En este caso se observarían variaciones indeseables en la estabilidad dimensional y también en cambios en la elasticidad el mismo y en su crecimiento.

Tabla 52. Estabilidad dimensional y elasticidad en el tejido para sala de operaciones

Encogimiento urdimbre (%) 75 ciclos	Encogimiento trama (%) 75 ciclos	Elasticidad (%) recepción	Crecimiento (%) recepción	Elasticidad (%) 75 ciclos	Crecimiento (%) 75 ciclos
2,8	4,4	16	2,4	18	3,9

La Figura 180 muestra en forma de gráfica los valores de la estabilidad dimensional anteriormente tabulados. Se observa que en el sentido de la urdimbre se han producido los cambios menos significativos. En el sentido de la trama al final de los 75 ciclos de lavado, desinfectado, esterilizado y secado la estabilidad dimensional es del 4,4%, valor totalmente aceptable por el mercado. ETSA apunta a un valor de 4,5% como tolerancia máxima para un tejido rígido de algodón-poliéster (véase 2.4.5.4).

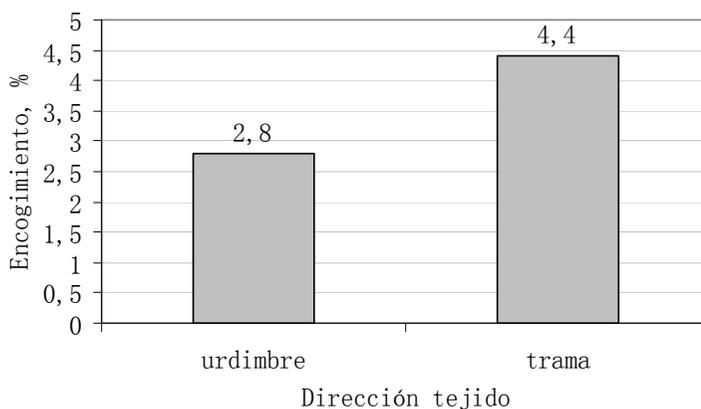


Figura 180. Estabilidad dimensional del tejido para sala de operaciones

En cuanto a la variación de las propiedades elásticas en el tejido, la Figura 181 muestra que el valor de la elasticidad apenas queda modificado pues pasa del 16% a la recepción al 18% al final del ciclo de vida útil. Este cambio de dos puntos aunque sea al alza y pueda considerarse como ventajoso apenas será apercibido por el usuario de la prenda. Con relación al crecimiento se produce un ligero aumento del 2,4% al 3,9% pero que no constituye un problema de calidad que debiera solventarse tal y como ETSA apunta (véase la Tabla 7 del apartado 2.4.5.4).

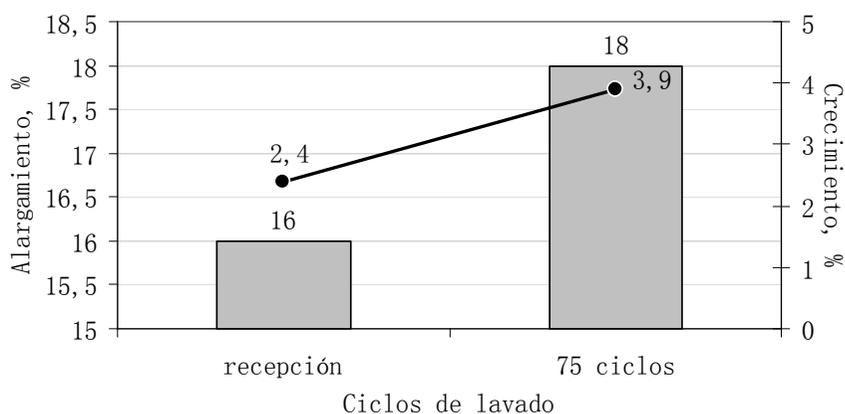


Figura 181. Elasticidad y crecimiento en el tejido para sala de operaciones

Visto pues que no hay cambios dimensionales significativos en las longitudes del tejido ni por urdimbre ni en sentido trama después de los ciclos repetidos de lavado y secado que simulan el ciclo de vida útil, y visto que tampoco las propiedades elásticas se ven en ningún caso comprometidas, ya sea la elasticidad o el crecimiento, puede decirse que el filamento elástico hay sobrevivido a las condiciones agresivas de temperatura y agentes

químicos típicos en los tratamientos de mantenimiento de prendas para este uso final.

4.5 Análisis del tejido para uso en prendas elásticas resistentes al fuego

4.5.1 Caracterización del sustrato textil

La Tabla 53 ilustra el valor de las principales magnitudes que caracterizan el tejido elástico con contenido en EOL resistente al fuego [90].

Tabla 53. Principales características del tejido resistente al fuego

Característica	Valor magnitud
Ligamento	Sarga 2e1 b 2, 1
Título urdimbre	Nm 45 2/c
Composición urdimbre	Kermel Bleu 48% Viscosa FR 49% Fibra antiestática 3%
Título trama	Nm 20
Composición trama	Kermel Bleu 44% Viscosa FR 45% Elastolefina 8% Fibra antiestática 3%
Composición global	Kermel Bleu 46% Viscosa FR 47% Elastolefina 5% Fibra antiestática 2%
Densidad filar urdimbre	26 hilos /cm
Densidad filar trama	20 pasadas/cm
Peso	230 g/m ²
Ancho útil	150 cm

Véase el apartado 3.1.5 para obtener más detalles sobre la construcción del tejido y la elección de las soluciones para la protección ante el fuego y la electricidad estática.

4.5.2 Propiedades de obligado cumplimiento

4.5.2.1 Calor Radiante

Los análisis del tejido según la norma UNE EN 366:1993 dieron como resultado los valores ilustrados en la Tabla 54.

Tabla 54. Resultados del Calor Radiante en el tejido resistente al fuego

Probeta	Transferencia de calor t_2 (s)
1	18
2	17
3	17
Media	17

Como se observa la media aritmética del resultado obtenido en tres análisis del tejido da un valor para t_2 de 17 segundos. Tal y como se comentó anteriormente en el apartado 0 es la norma UNE EN 531:1996 la que clasifica el tejido según su grado de protección. En este caso el tejido resistente al fuego queda clasificado en la categoría C1, es decir dentro del grupo de tejidos con menor grado de protección puesto que el valor de t_2 se encuentra dentro del intervalo entre 8 y 30 segundos.

4.5.2.2 Transmisión de calor durante la exposición a la llama.

La aplicación de la norma UNE EN 367:1992 en el tejido resistente al fuego dio los resultados que se ilustran en la Tabla 55.

Tabla 55. Resultados de la Transmisión de Calor en el tejido resistente al fuego

Probeta	Tiempo para un aumento de 24°C
1	4
2	4
3	4
HTI ₂₄ = 4	

El nivel alcanzado según la norma UNE EN 531:1996 es el B1, es decir el que ofrece la mínima protección, HTI entre 3 y 6 segundos.

4.5.2.3 Propagación limitada de la llama

El tejido resistente al fuego fue sometido a este análisis según la norma UNE EN 532:1996. Los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla 56.

Tabla 56. Resultados de la Propagación de la llama en el tejido resistente al fuego

Probeta	Destrucción hasta los bordes	Formación de Agujero	Fusión	Duración incandescencia (s)	Duración inflamación (s)
1	No	No	No	0	0
2	No	No	No	0	0
3	No	No	No	0	0
4	No	No	No	0	0
5	No	No	No	0	0
6	No	No	No	0	0

El nivel alcanzado según la norma EN 531:1996 es de A. Es decir se trata de un tejido resistente al fuego que ofrece la máxima protección al usuario con relación a la propagación de la llama.

4.5.2.4 Disipación de carga

La evaluación de las propiedades antiestáticas según la norma UNE EN 1149-3:2004 sobre el tejido resistente al fuego dio los resultados que se ilustran en la Tabla 57.

Tabla 57. Resultados de la Disipación de carga en el tejido resistente al fuego

Probeta	Factor de protección (S)	Tiempo de semi-disipación (t_{50})
1	0.80	< 0.01 s
2	0.82	< 0.01 s
3	0.81	< 0.01 s
Media	0.81	< 0.01 s

Según los criterios de aceptación de acuerdo con las normas UNE EN 1149-3:2004 y prEN 1149-5:2005 donde $t_{50} < 4s$. ó $S > 0,2$ se deduce que el tejido elaborado pasa el estándar tanto para el tiempo de semi-descarga como para el factor de protección.

A partir de los resultados obtenidos y según los estándares europeos de identificación de los equipos de protección personal, las prendas quedarían etiquetadas como de Categoría II y con los niveles de protección A, B1, C1 así como de protección antiestática. La prenda debería llevar cosida una etiqueta con los pictogramas de la Figura 182.

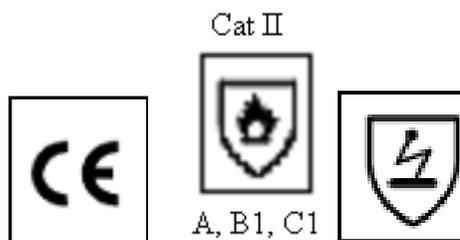


Figura 182. Etiquetado para la comercialización del EPI resistente al fuego

Nótese que el objetivo consistía en la elaboración de un tejido elástico resistente al fuego apto para la confección de prendas de protección personal de uso por los trabajadores de la industria petroquímica, donde es exigido obligatoriamente el nivel A y de protección antiestática y al menos uno de los niveles B1 o C1. Queda pues validada la hipótesis relativa a la obtención de un tejido elástico resistente al fuego para EPI de uso en plantas petroquímicas.

4.5.3 Propiedades mecánicas, de confort y de durabilidad

Aunque no hay normas de obligatorio cumplimiento relativas al carácter resistente del tejido se han realizado los análisis del alargamiento y resistencia a la rotura. La Tabla 58 ilustra los resultados de estas magnitudes. Puede observarse que tanto por urdimbre como por trama la resistencia supera los 450N que es el valor mínimo exigido por las normas UNE EN 469:1995, UNE EN 343 :2003 y ISO 15384 relativas a bomberos, trabajos a la intemperie y forestales, donde sí que es mandatoria la realización de este tipo de análisis.

Tabla 58. Valores de resistencia y alargamiento a la rotura del tejido resistente al fuego

	Resistencia tracción N	Alargamiento rotura %
Urdimbre	980	38,2
Trama	540	42,3

Puede decirse pues que el tejido elástico de EOL es apto para la confección de prendas EPI resistentes al fuego de uso en plantas petroquímicas desde el punto de vista de la resistencia mecánica del tejido puesto que los valores obtenidos superan los mínimos exigidos en prendas de similar aplicación y donde las exigencias de protección son todavía mayores.

La Tabla 59 muestra los resultados relativos a las propiedades de confort elástico del tejido según la norma ASTM 6614 bajo la carga de 1,8 kg y a las de durabilidad del filamento de elastolefina a lo largo de su ciclo de vida útil, i.e. encogimiento y crecimiento. Tal y como ya se comentó en las discusiones de los resultados de los tejidos de uso profesional de clase azul, cualquier deterioro a nivel micro o macro estructural en el filamento elástico podría dar lugar a fracturas y pérdidas en el poder retráctil del mismo y que se traducirían en variaciones excesivas de la estabilidad dimensional y muy especialmente en el crecimiento del tejido.

Para la simulación del ciclo de vida útil, se ha considerado como válido un total de sesenta ciclos de lavado y secado industriales.

Tabla 59. Valores de encogimiento y elasticidad a lo largo del ciclo de vida útil del tejido resistente al fuego

	Encogimiento % (60 ciclos lavado)	Elasticidad % (recepción)	Crecimiento % (recepción)	Elasticidad % (60 ciclos lavado)	Crecimiento % (60 ciclos lavado)
Urdimbre	2,2	na	na	na	na
Trama	3,8	14,2	4,0	15,4	6,5

Los datos del encogimiento según la norma UNE EN 25077:1996 muestran que si bien ha habido una mayor contracción en el sentido de la trama (3,8%) en comparación con la urdimbre (2,2%) todavía esta se encuentra dentro de los límites tolerables por el mercado pues es inferior al 4,5% (requerimientos ETSA).

La Figura 183 ilustra en forma de gráfica el comportamiento de la elasticidad y el crecimiento a la recepción del tejido una vez acabado y después de lo que sería su ciclo de vida útil. Obsérvese que la elasticidad apenas sufre variaciones significativas, pues pasa del 14,2% al 15,4%. En lo relativo al crecimiento hay un aumento del 4% al 6,5%. El valor más alto al final del ciclo de vida de la prenda no debería suponer ningún problema de calidad derivado de embolsamientos visibles en el tejido puesto que se encuentra también dentro de los límites de aceptabilidad para los tejidos elásticos (8%).

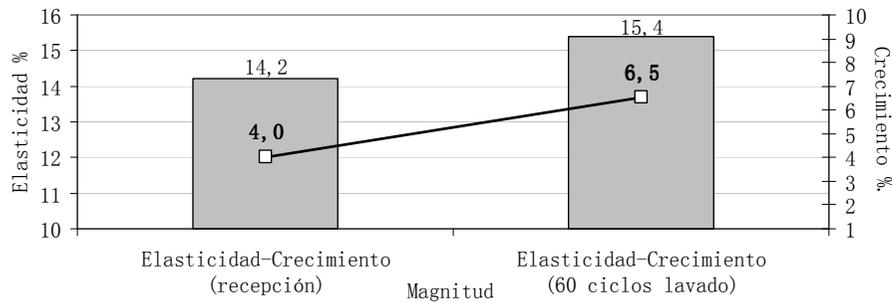


Figura 183. Elasticidad y crecimiento en sentido trama del tejido resistente al fuego

Puede decirse entonces que la variabilidad que sufre el tejido a lo largo de su ciclo de vida útil en relación con la estabilidad dimensional y el crecimiento no es significativa, por lo queda validada la hipótesis relativa a la supervivencia del filamento elástico de elastolefina durante todo el ciclo de vida del producto, simulado dicho ciclo de vida por medio de un total de sesenta ciclos de lavado y secados bajo condiciones industriales.

5 Conclusiones

Podemos decir que se ha validado la hipótesis expuesta en el capítulo inicial de la presente investigación:

“Los tejidos elásticos elaborados con hilados de filamentos elásticos de elastolefina obtenidos a partir de copolímeros de bloque de etileno-octeno de baja densidad mediante la tecnología de polimerización por transferencia de cadena, y que son destinados para aplicaciones en indumentaria de uso profesional, garantizan la durabilidad y el mantenimiento de las propiedades mecánicas exigidas por el mercado durante todo el ciclo de vida útil del producto. Así mismo, comparados estos tejidos frente a los textiles rígidos o no elásticos, y a aquellos dotados de elasticidad mediante otros filamentos y fibras elásticos, ofrecen el mejor confort sensorial y el mejor confort termofisiológico entendido este último como la combinación aislamiento térmico y transpiración percibidos por el usuario” .

En las condiciones propias de este estudio, se ha llegado a las siguientes conclusiones que avalan la validación positiva de la hipótesis:

5.1 Nivel de los polímeros y filamentos

1- Los copolímeros de bloque de etileno-octeno ofrecen una mayor resistencia a la temperatura en comparación con los copolímeros al azar.

2- Para una misma densidad, la temperatura de fusión T_m es mayor en los copolímeros de bloque frente a los de al azar.

3- A diferencia de los filamentos elaborados a base de copolímeros al azar, los de bloque mantienen puntos de fusión sustancialmente independientes de la densidad, particularmente dentro del rango entre $0,87 \text{ g/cm}^3$ y $0,95 \text{ g/cm}^3$.

4- Los filamentos elaborados a base de copolímeros de bloque muestran mayores temperaturas de cristalización T_c , comparadas con los de copolímeros al azar. Este comportamiento supone una respuesta más favorable de los copolímeros de bloque ante el moldeo por inyección y la extrusión así como para el rápido establecimiento de las variables del proceso de hilatura.

5- Según los resultados del análisis termomecánico, existe una mejor estabilidad dimensional a elevadas temperaturas en aquellas muestras obtenidas a partir de copolímeros de bloque frente a los de al azar.

6- Los valores obtenidos de la relación entre los módulos de conservación a 25°C y 100°C , ilustran que los copolímeros de bloque se verán relativamente poco afectados por incrementos

térmicos, por lo que podrán ser utilizados dentro de un amplio rango de temperaturas. Estos resultados refuerzan la hipótesis de que una vez incorporados los filamentos elásticos a partir de copolímeros de bloque en los tejidos, las propiedades mecánicas de los mismos no se verán alteradas por efecto de las altas temperaturas debido a la mayor resistencia térmica de estos copolímeros en comparación con los de tipo al azar.

7- Los copolímeros de bloque ofrecen una mejor combinación de flexibilidad y resistencia a la temperatura frente a los resultados obtenidos a partir de copolímeros al azar lo cual mejora su procesabilidad durante la hilatura por recubrimiento (como el corespun).

8- Para densidades típicas de los comportamientos elásticos, aproximadamente $0,875 \text{ g/cm}^3$, los filamentos elásticos a base de copolímeros de bloque de etileno-octeno tendrán un poder de retracción superior a los de al azar con lo que es de esperar que, una vez incorporados estos filamentos a los tejidos, aporten una buena recuperación elástica, incluso en aquellos textiles tupidos y pesados donde los actuales productos a base copolímeros al azar no alcanzan los estándares exigidos.

9- El efecto de la temperatura sobre el poder de retracción en los filamentos a base de copolímeros de bloque es menos severo que en el caso de los copolímeros al azar. Sobre los 90°C , los filamentos de copolímeros al azar alcanzan su valor mínimo (18% de la fuerza original), mientras que en el caso de filamentos de

copolímeros de bloque el mínimo valor se alcanza sobre los 120°C donde se retiene un 30% de la fuerza original.

10- Los filamentos a base de copolímeros de bloque son capaces de dotar a los tejidos de mayor elasticidad a las temperaturas típicas de los tratamientos textiles en húmedo (pre-tratamiento, tintura y acabado). Bajo temperaturas típicas de lavado, la fuerza de retracción de estos filamentos es capaz de vencer la resistencia del tejido a encoger.

11- La fuerza de recuperación en el tejido acabado elaborado con filamentos a base de copolímeros de bloque es superior al exhibir un poder de retracción mayor que los tejidos obtenidos a partir de copolímeros al azar, aproximadamente un 30% frente al 18%.

5.2 Nivel tejido: tintura termosol

12- Los resultados obtenidos han permitido validar la hipótesis sobre la durabilidad del filamento elástico ante el termosolado.

13- Después de cincuenta lavados y secados industriales el encogimiento del tejido presenta valores dentro de los estándares industriales de calidad para tejidos elásticos aceptables por el mercado. Debido a la supervivencia de las propiedades mecánicas del filamento elástico, la variación de la elasticidad, es imperceptible para el usuario de la prenda.

14- La variación en la recuperación elástica y su valor final se encontrarían dentro los límites de calidad aceptables, no presentándose defectos de calidad por embolsamientos visibles en los tejidos.

5.3 Nivel tejido: tejidos para uso profesional de clase azul

15- Bajo condiciones de perspiración insensible, la inclusión de filamentos de EOL en tejidos elásticos mejora el valor de la resistencia al paso del vapor de agua, R_{et} , en comparación con los tejidos elásticos con PBT donde el R_{et} es sensiblemente superior.

16- La inclusión de filamentos de EOL optimiza su utilización en ambientes más fríos al rebajar el riesgo de hipotermia, (por ejemplo en trabajos a la intemperie), puesto que el valor de la resistencia térmica, R_{ct} , se incrementa en comparación con sus competidores.

17- En el caso de aplicaciones en ambientes más cálidos, la correcta selección de las fibras acompañantes equilibraría la resistencia térmica en el sentido de hacer que esta fuese menor para mejorar la transmisión de calor desde la piel hacia el exterior.

18- Los tejidos con EOL disipan calor a un ritmo inferior de lo que lo hacen aquellos que contienen PBT. Este resultado de aislamiento térmico claramente indica que los tejidos con EOL se comportan mejor en ambientes más fríos donde pueda darse por parte del usuario además una baja generación de calor metabólico (e.g. trabajos sedentarios, descansos etc.).

19- En condiciones extremas donde se presenta una elevada actividad metabólica caracterizada por la sudoración intensa de

la piel del usuario, los textiles con contenido en EOL disipan más calor en situaciones con alta demanda de esfuerzo físico, por lo que el riesgo de sufrir un golpe de calor es menor que en los tejidos elásticos con contenido en PBT.

20- La capacidad de gestionar el líquido que posee un tejido depende primordialmente de la proporción entre materiales hidrofóbicos-hidrofílicos (poliéster-algodón) y de la acción de los acabados textiles hidrofóbicos, principalmente, y es independiente de que se trate de un tejido rígido o con propiedades elásticas.

21- La introducción de los filamentos de EOL en los tejidos de clase azul mejora su mano, debido al aumento de la suavidad y llenura en el tejido y a la reducción de la rigidez en el mismo provocados por el carácter elástico.

22- Una vez simulado el ciclo de vida del tejido elástico con contenido en EOL a través de sucesivos lavados y secados, no se observan variaciones significativas en propiedades mecánicas como la fuerza y el alargamiento a la rotura, la abrasión y la tendencia a la formación de pilling.

23- Las propiedades termofisiológicas en los tejidos elásticos con contenido en EOL a lo largo de su ciclo de vida, presentan menores variaciones a lo largo del paso del tiempo que sus competidores. Se prevé una conservación de las prestaciones relativas al confort termofisiológico de la prenda confeccionada con prendas con EOL.

24- Las propiedades mecánico-elásticas de los tejidos elaborados con filamentos de EOL no se ven alteradas en todo el ciclo de vida útil de la prenda pese a los repetidos ciclos de lavado y secado a los que ha sido sometida. Más concretamente, existe una variación no significativa en la elasticidad, el crecimiento y la estabilidad dimensional del tejido. Estos resultados implican que las propiedades de confort sensorial asociadas a la elasticidad no se verán comprometidas con el paso del tiempo y que las variaciones dimensionales entre piezas de un mismo tejido elástico no constituirán un problema de calidad.

5.4 Nivel tejido: tejido para prendas para usos en salas de operaciones

25- El tejido elástico obtenido con filamentos de EOL es aplicable para la confección de prendas de uso en salas quirúrgicas.

26- El tejido elástico está especialmente indicado para aquellas cirugías con elevado riesgo de contaminación (ya sea por la duración de la operación o severidad de esta) y también indicado para la obtención de prendas cuya aplicabilidad no sea tan severa y donde únicamente se desee una mayor protección frente a la contaminación en aquellas zonas más próximas al paciente y concretamente las que puedan entrar en contacto directo con las heridas, i. e., brazos y pecho.

27- Una vez realizados los análisis especificados en la norma europea 13795-1,2,3:2002 de obligado cumplimiento, da como resultado la clasificación del tejido en la categoría de “Cumplimiento superior - área crítica”. Dicho de otra manera, el tejido que se ha fabricado no sólo cumple con toda la normativa de obligado cumplimiento aplicable sino que lo hace en su grado máximo.

28- El resultado obtenido con el “skin model” para la resistencia al paso de vapor de agua clasifica al tejido elástico obtenido a partir de filamentos de elastolefina dentro del grupo de textiles en los que la falta de confort es aceptable y que son

aptos para aplicaciones en las que se incluyen las prendas de cirugía.

29- La resistencia térmica del tejido elástico de EOL obtenido es más baja que los valores que pueden encontrarse para las actuales telas no tejidas comerciales para los mismos usos. Es de esperar pues que la transmisión de calor sea más efectiva en el tejido objeto a estudio y que por lo tanto ofrezca una prestación mayor en relación con la previsión frente a un golpe de calor.

30- No hay cambios dimensionales significativos en los anchos del tejido elástico de EOL después de los ciclos repetidos de lavado y secado que simulan el ciclo de vida útil.

31- Tampoco las propiedades elásticas se ven en ningún caso desmejoradas, ya sea la elasticidad o el crecimiento. Puede decirse que el filamento elástico ha sobrevivido a las condiciones agresivas de temperatura y agentes químicos típicos en los tratamientos de mantenimiento de las prendas para este uso final.

5.5 Nivel tejido: tejido para prendas resistentes al fuego

32- El análisis del tejido elástico de EOL relativo a las normas de protección frente al fuego de obligado cumplimiento afirman que éste es válido para la elaboración de prendas etiquetadas como de Categoría II y con los niveles de protección A, B1, C1 así como de protección antiestática.

33- El tejido elástico obtenido resistente al fuego es apto para la confección de prendas de protección personal de uso por los trabajadores de la industria petroquímica, donde es exigido obligatoriamente el nivel A y de protección antiestática y al menos uno de los niveles B1 o C1. Queda pues validada la hipótesis relativa a la obtención de un tejido elástico resistente al fuego para EPI de uso en plantas petroquímicas.

34- Desde el punto de vista de la resistencia mecánica del tejido, puede decirse que el tejido elástico de EOL es apto para la confección de prendas EPI resistentes al fuego de uso en plantas petroquímicas.

35- El valor de la resistencia a la tracción obtenido en el tejido elástico de EOL supera el límite mínimo exigido en prendas de similar aplicación y donde las exigencias de protección son todavía mayores.

36- La variabilidad en la estabilidad dimensional y el crecimiento del tejido elástico de EOL a lo largo de su ciclo de vida útil no es significativa. Queda validada la hipótesis

relativa a la supervivencia del filamento elástico de elastolefina durante dicho período de tiempo.

6 Referencias

- [1] BISFA. Terminology of man-made fibers. 2009 Edition. (2009).
- [2] Gacén J., Poliésteres para nuevas fibras químicas. Boletín Intexter. UPC. 24, 49-58. (2003).
- [3] Hart D., The Global Spandex Market. PCI. Fibers & Raw material report. (2003).
- [4] Elastane yarns lower capacity utilization in 2006. Industry news. Chemical Fibers International. 1, 10. (2006).
- [5] Grams H.G., Elastische Gewebe: Ihre Arten und Eigenschaften Textilveredlung, 17(8), 346-348. (1982).
- [6] Fürderer T., Combinations yarns containing elastane: a methodical approach for everyday use. 41 Internationale Chemiefasertagung Dornbirn. Dornbirn. (2002).
- [7] Koch A., Elastanfasern-Elastane fibers. Melliand Textilberichte. 76, 980-990. (1995).
- [8] Bensason S., Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 34 (7). 1301-1315. (1996).
- [9] Pechhold W.R. Mäandertheorie der Polymerschmelze. Colloid & Polymer Science. 258 (3): 268-288. (1980).
- [10] Chum P.S., Materials Properties Derived from INSITE Metallocene Catalysts. Advanced Materials. 12(23). 1759-1767. (2000).

- [11] Minick J., Crystallization of very low density copolymers of ethylene with alpha-olefins. *Journal of Applied Polymer Science*. 58 (8), 1371-1384. (1995).
- [12] Sehanobish K., Effect of chain microstructure on modulus of ethylene-alpha-olefin copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 51 (5), 887-894. (1994).
- [13] Hoffmann M., Simona AG., Melt spinning of crosslinkable thermoplastic elastomers by means of twin screw extrusion. *Chemiefasern Textilindustrie*. 53(6):442-443. (2003).
- [14] Hoffmann M., Simona AG., Melt spinning of crosslinkable thermoplastic elastomers by means of twin screw extrusion. *Chemical Fibers International*. 53(6):335. (2003).
- [15] Piccini P., Fiber Labelling. Elastolefin - Dow Chemical. Final Report. Administrative Arrangement N. 2004-22595. European Commission. Directorate General. Joint Research Centre. (2006).
- [16] Poon B.C., US 2006/0199931 A1. Fibers made from copolymers of ethylene/alpha-olefins. Dow Global Technologies Inc. (2006).
- [17] Ho T.H., US 6803014 B2. Method of making elastic articles having improved heat resistance. Dow Global Technologies Inc. (2002).
- [18] Bensanson S., WO 2006/060825. Elastic fibers having reduced coefficient of friction. Dow Global Technologies Inc. (2006).
- [19] Ladika M., WO 03/025267 A2. Crosslinked elastic fibers. Dow Global Technologies Inc. (2003).

- [20] Patel R., EP 1 485 527 B1. Reversible, heat-set elastic fibers and method of making and articles made from same. Dow Global Technologies Inc. (2007).
- [21] Bensanson S., Deformation of elastomeric ethylene-octene copolymers. *Macromolecules*. 30(8). 2436-2444. (1997).
- [22] Technical features of XLA. The Dow Chemical Company. Technical Form No. 724-10901-1006 EST. (2008).
- [23] Ramos-Mejía F., Dow XLA una fibra para el futuro. 3er Congreso Internacional de las Aplicaciones Técnicas de los Materiales Textiles. Aplimatec. Valencia. (2006).
- [24] Western European Workwear Markets. Investigación de Mercado B924-15. Frost&Sullivan. Londres. (2006).
- [25] Newbery M. Global Market Review of Workwear - Forecasts to 2012. Investigación de Mercado. (2006).
- [26] Klier, J., Dyeing performance of XLA fiber. R&D Report. The Dow Chemical Company. (2005).
- [27] Clariant. Recommendations for the dyeing of polyester-elastane fibers. Technical document. (2009).
- [28] European Textile Services Association. Requirements for workwear fabrics. (2003)
- [29] Hohenstein Institutes. Catalogue of requirements for the purchase of textiles suitable for rental services. (2006).
- [30] Verdu, P., Rego J.M., Nieto J., and Blanes M., Comfort Analysis of woven cotton/polyester fabrics modified with a new elastic fiber: Part 1. Preliminary analysis of comfort and

mechanical properties. *Textile Research Journal*, 79(1), 14-23 (2009)

[31] Rego J.M., Verdu, P., Nieto J., and Blanes M., Comfort Analysis of Woven Cotton/Polyester Fabrics Modified with a New Elastic Fiber, Part 2: Detailed Study of Mechanical, Thermo-Physiological and Skin Sensorial Properties . *Textile Research Journal*, 80(3), 206-215 (2010).

[32] Verdu, P., Technical package for professional wear. Draft 1. The Dow Chemical Company. (2008).

[33] DuPont de Nemours International S.A. European Technical Centre. Meyrin. Geneva. Technical specifications for uniforms. (2002).

[34] DuPont Textiles & Interiors. Quality standards for fabrics with Lycra. (2002).

[35] Yoo, S., Barker R.. Moisture management properties of heat resistant workwear fabrics. *Textile Research Journal*, 74(11), 995-1000 (2004).

[36] Hatch K.L. *Textile science*. West Publishing Co., Minneapolis, (1993).

[37] Slater, K. *Human comfort*. Charles C. Thomas Publisher, Springfield. (1985).

[38] Okamoto M., Kajiwara K., Shingosen: past, present and future. *Textile Progress* 27(2), 1-11, (1997).

[39] Frost&Sullivan. The European disposable surgical drapes and gowns markets. *Investigación de Mercado*. (2004).

- [40] Fembacher U. Protective textiles for sanitary use. Ciba Speciality Chemicals GmbH. 3er Congreso Internacional de Aplicaciones Técnicas de los Materiales Textiles. Aplimatec. Valencia. (2006).
- [41] Günther E., Hoppe H., Klauke, I. Einweg- und Mehrwegtextilien im Krankenhaus - das Spannungsfeld zwischen Ökonomie und Ökologie. Universitätsklinikum Carl Gustav Carus an der Technischen Universität Dresden. (2005).
- [42] Clinicum. Reusable Surgical Fabrics. State of the art 2003. Consensus Meeting on 8 July 2003. Edición especial septiembre de 2005.
- [43] Plowman R. The Socio-Economic Burden of Hospital Acquired Infection, Public Health Laboratory Service, Londres. (1999).
- [44] Public Health Laboratory Service. Surgical Site Infection, Analysis of a Year' s Surveillance in English Hospitals, (1998).
- [45] Pharma Strategy Group Ltd. Surgical instrument survey, summary report for UK, (1996)
- [46] European Textile Services Association. Superior performance from reusable surgical textiles. (2008).
- [47] Feltgen M., Schmitt O., Werner H.P., Characterization of Singleuse Surgical Drapes and Surgical Gowns Using the Hydrostatic Pressure Test as per EN 20811. Hyg Med; 28 (11): 431-435. (2003)
- [48] Verdú P., Das S., Reusable comfort-stretch, bacteria impermeable and antistatic surgical gown. Designing surgical

clothing and drapes according to the new technical standards. The Dow Chemical Company. (2008).

[49] Jongbloet J., Barrier effect by membrane lamination. Melliand Textilberichte International Textile Reports. 73(11), 405-406. (1992).

[50] Gisbert J., Bonet M. Tratamientos de esterilización aplicados a artículos textiles. Congreso Internacional de Aplicaciones Técnicas de los Materiales Textiles. Aplimatec. Valencia. (2006).

[51] European Markets for Industrial Protective Clothing. Investigación de Mercado B784-15. Frost&Sullivan. Londres. (2006).

[52] Horrocks A.R., Handbook of technical textiles. Woodhead Publishing Ltd. Cambridge. (2000).

[53] Hearle J.W.S., High-performance fibers. Woodhead Publishing Ltd. Cambridge. (2001).

[54] Protección superior frente a riesgos térmicos DuPont™ Nomex®, aplicaciones para trabajadores de la industria. Catálogo técnico. DuPont. (2008).

[55] Nomex Washing Conditions. Catálogo técnico. DuPont de Nemours. (2007).

[56] Laundering Conditions for Kermel. Catálogo técnico. Rhone-Poulenc. (2008).

[57] LenzingFR Laundering Conditions. Catálogo técnico. Lenzing. (2008).

[58] Swogger K., The Development of A New Generation of Novel Olefin Block Copolymers: From Molecular Design to Market Development. The Dow Chemical Company. Technical Form No. 788-00301-0606 SMG. (2006).

[59] Karande S., Unique Material Properties and Potential Applications of Novel Olefin Block Copolymers. The Dow Chemical Company. Technical Form No. 788-00401-0606 SMG. (2006).

[60] Harding G., Verdu P., US 2008/0299857 A1. Olefin block compositions for heavy weight stretch fabrics. Dow Global Technologies Inc. (2008).

[61] Arriola D., W02005/090425 A1. Catalyst Composition Comprising Shuttling Agent for Ethylene Copolymer Formation. Dow Global Technologies Inc. (2005).

[62] Arriola D., W02005/090427 A2. Catalyst Composition Comprising Shuttling Agent for Ethylene Multi-block Copolymer Formation. Dow Global Technologies Inc. (2005).

[63] Arriola D., W02005/090426 A1. Catalyst Composition Comprising Shuttling Agent for Higher Olefin Multi-block Copolymer Formation. Dow Global Technologies Inc. (2005).

[64] Hiltner A., Solid State Structure and Properties of Novel Olefin Block Copolymers. The Dow Chemical Company. Technical Form No. 788-00501-0606 SMG. (2006).

[65] Mecheels, J. Occupational clothing as a quasi-physiological system. Zentralblatt für Arbeitsmedizin, Arbeitsschutz, Prophylaxe und Ergonomie. (6), 175-183, (1981)

- [66] Barker R,L. Comfort properties in heat resistant protective workwear. *Textile Research Journal* 75 (7), 523-530. (2005).
- [67] Sulzer Ruti. Weaving recommendations. Technical document for customers. (2001).
- [68] Offerman P., Barrier Textiles. Chances and Limitations". 43th International Man-Made Fibers Congress. Dornbirn. (2004).
- [69] Bartels V T: Erforschung der bekleidungsphysiologischen Anforderungsprofile an Textilien für Krankenhaus- Schutzkleidung. Schlussbericht zum Forschungsvorhaben AiFNr. 11090. Bekleidungsphysiologisches Institut Hohenstein. (1999).
- [70] Today' s professional performance of reusable surgical textiles. Catálogo técnico de la iniciativa suiza "Mehr Wege für die Zukunft". (2009).
- [71] Pamuk O., An investigation on the comfort properties for different disposable surgical gowns by using thermal manikin. *Tekstil ve Konfeksiyon*, (3), 236-239. (2008).
- [72] Cho J.S., Thermal comfort properties of cotton and nonwoven surgical gowns with dual function finish. *Journal of physiological anthropology*, 16(3), 87-95. (1997).
- [73] Fernández O., Los tejidos: una barrera a las bacterias. *Guía de los textiles técnicos*. (4). 14-15. (2006).
- [74] Girrback U., Textiles bioactivos para prendas de vestir y aplicaciones para la decoración. *Revista de la industria textil*. (408), 58-60. (2003).

- [75] Horrocks A.R., Handbook of technical textiles. The Textile Institute. Woodhead Publishing Limited. (2000).
- [76] Guillamón N., Electricidad y textil. Guía de los textiles técnicos. (4). 10-11. (2006)
- [77] Carbó M., Soluciones protectoras para diferentes riesgos. Congreso Internacional de Aplicaciones Técnicas de los Materiales Textiles. Aplimatec. Valencia. (2006).
- [78] Verdu P., Lora Lamia A., Snyder W., WO 2008/048256 A2. Flame and heat resistant stretch fabrics with improved chemical resistance and durability. Dow Global Technologies Inc. (2008).
- [79] Sánchez J.J, Comportamiento térmico y mecánico del PET modificado con resinas poliméricas basadas en bisfenol-A. Tesis Doctoral. UPC. 2003.
- [80] Randall, J., A Review of High Resolution Liquid ¹³Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Ethylene-Based Polymers. Macromol, Chem., Phys., 201-317. (1989).
- [81] Frydrych, I. Comparative analysis of the thermal resistance properties of fabrics made of natural and man made cellulose fibers. Fibers & Textiles in Eastern Europe. October. 40-44, (2002).
- [82] Barker R. L, In vivo cutaneous and perceived comfort response to fabric, Part I. Textile Research Journal. 60(7), 405-412. (1990).
- [83] Woodcock A., Moisture transfer in textile systems, Part II. Textile Research Journal. 32 (9).719-23. (1962).

[84] Umbach, K., Moisture Transport and Wear Comfort in Microfiber Fabrics. *Melliand Engl.* 74(2), 78–80 (1993).

[85] Figueres S., Reglamentación y normativa de los textiles para uso sanitario. Congreso Internacional de Aplicaciones Técnicas de los Materiales Textiles. Aplimatec. Valencia. (2006).

[86] DuPont Medical Fabrics. EN 13795. Comprender la norma europea. Catálogo técnico. (2007).

[87] Wunderlich B., *Macromolecular Physics*. Vol 3. Academic Press, New York, (1980).

[88] Scheirs, J., *Modern polyesters. Chemistry and Technology of polyesters and copolyesters*. John Wiley & Sons Ltd. (2003).

[89] Kaneko T., Numerical simulation of the effective thermal conductivity of wet clothing materials *Heat Transfer. Japanese Research*, 27 (3). 243–254. (1998).

[90] Verdu P., W02008048256 A2 A3. Flame and heat resistant stretch fabrics with improved chemical resistance and durability. Dow Global Technologies Inc. (2010).

7 Apéndices

7.1 Apéndice A: Detalles del proceso de preparación de los polímeros

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/hr	Solv. kg/hr	H ₂ sccm ¹	T ° C.	Cat A1 ² ppm	Cat A1 Flow kg/hr	Cat B2 ³ ppm	B2 Flow kg/hr	DEZ Conc %	DEZ Flow kg/hr
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	—	—	0.19	0.32
E*	"	9.5	5.00	"	—	—	109	0.10	0.19	0.32
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	—	—
5	"	"	—	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09

Ex.	Cocat Conc. ppm	Cocat Flow kg/hr	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Poly Rate ⁵ kg/hr	Conv % ⁶	Solids %	Eff. ⁷
D*	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	0.11	—	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

*Comparative, not an example of the invention

¹standard cm³/min

²[N-(2,6-di(1-methylethyl)phenyl)amido)(2-isopropylphenyl)(α-naphthalen-2-diyl(6-pyridin-2-diyl)methane)] hafnium dimethyl

³bis-(1-(2-methylcyclohexyl)ethyl) (2-oxoyl-3,5-di(t-butyl)phenyl)immino) zirconium dibenzyl

⁴molar ratio in reactor

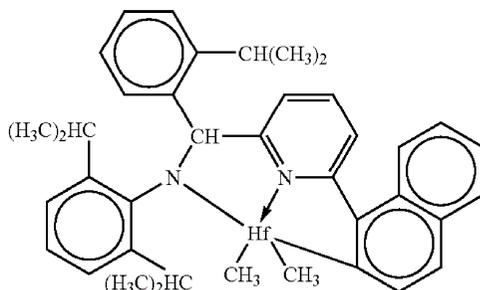
⁵polymer production rate

⁶percent ethylene conversion in reactor

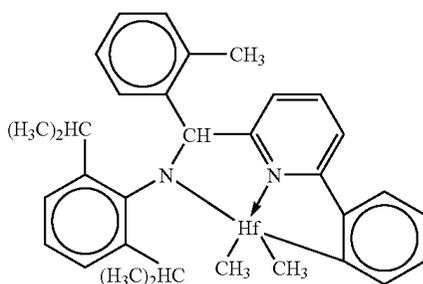
⁷efficiency, kg polymer/g M where g M = g Hf + g Zr

7.2 Apéndice B. Listado de catalizadores

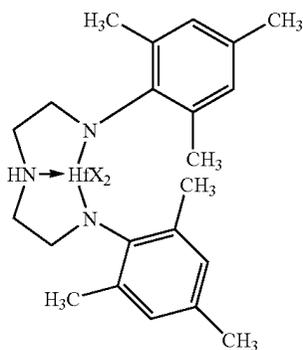
[0091] yst (A1) is [N-(2,6-di(1-methylethyl)phenyl)amido)(2-isopropylphenyl)(α -naphthalen-2-diyl(6-pyridin-2-diyl)methane)]hafnium dimethyl, prepared according to the teachings of WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024, filed May 2, 2003, and WO 04/24740.



Catalyst (A2) is [N-(2,6-di(1-methylethyl)phenyl)amido)(2-methylphenyl)(1,2-phenylene-(6-pyridin-2-diyl)methane)] hafnium dimethyl, prepared according to the teachings of WO 03/40195, 2003US0204017, USSN No. 10/429,024, filed May 2, 2003, and WO 04/24740.

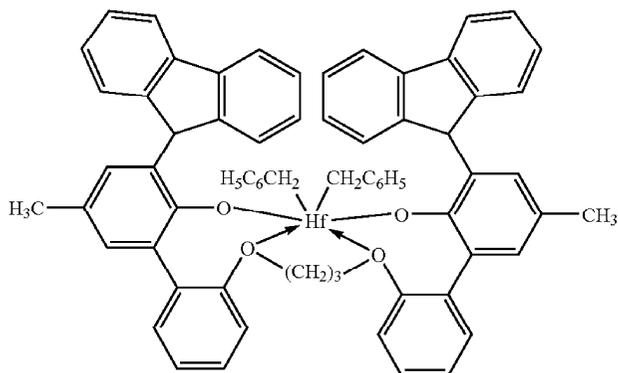


Catalyst (A3) is bis[N,N'''-(2,4,6-tri(methylphenyl)amido)ethylenediamine]hafnium dibenzyl.

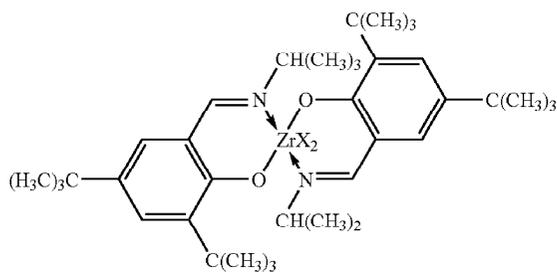


X = CH₂C₆H₅

Catalyst (A4) is bis((2-oxoyl-3-(dibenzo-1H-pyrrole-1-yl)-5-(methyl)phenyl)-2-phenoxy)methyl)cyclohexane-1,2-diyl zirconium (IV) dibenzyl, prepared substantially according to the teachings of US-A-2004/0010103.

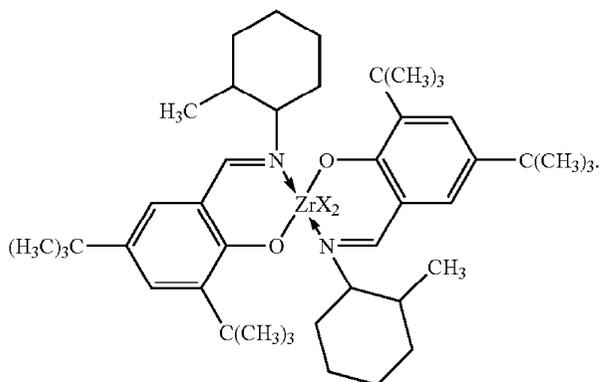


Catalyst (B1) is 1,2-bis-(3,5-di-t-butylphenylene) (1-(N-(1-methylethyl)imino)methyl)(2-oxoyl) zirconium dibenzyl



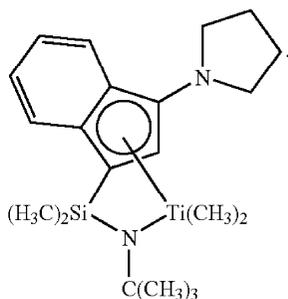
X = CH₂C₆H₅

[0094] Catalyst (B2) is 1,2-bis-(3,5-di-t-butylphenylene) (1-(N-(2-methylcyclohexyl)imino)methyl)(2-oxoyl) zirconium dibenzyl

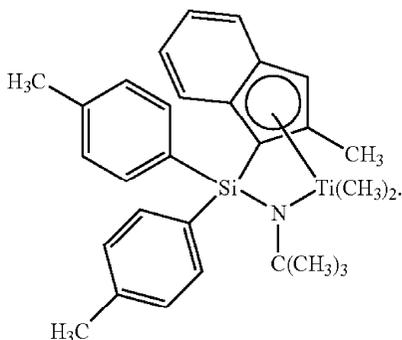


X = CH₂C₆H₅

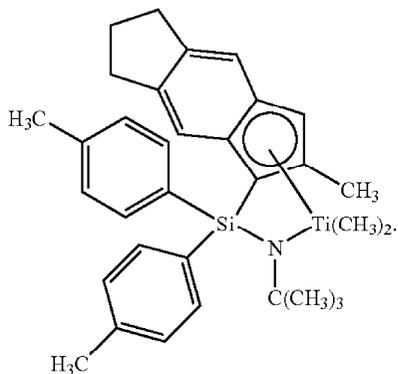
[0095] yst (C1) is (t-butylamido)dimethyl(3-N-pyrrolyl-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-yl)silanetitanium dimethyl prepared substantially according to the techniques of USP 6,268,444:



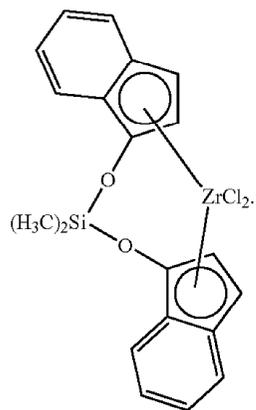
[0096] yst (C2) is (t-butylamido)di(4-methylphenyl)(2-methyl-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-yl)silanetitanium dimethyl prepared substantially according to the teachings of US-A-2003/004286:



[0097] yst (C3) is (t-butylamido)di(4-methylphenyl)(2-methyl-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-yl)silanetitanium dimethyl prepared substantially according to the teachings of US-A-2003/004286:



[0098] _____ yst (D1) is bis(dimethyldisiloxane)(indene-1-yl)zirconium dichloride available from Sigma-Aldrich:



7.3 Apéndice C. Cuadro completo de las propiedades de los polímeros obtenidos en la investigación

Ex.	Density (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Heat of Fusion (J/g)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109600	53300	2.1	55
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129600	28700	4.5	74
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169

Ex.	T _m (° C.)	T _c (° C.)	T _{CRYSTAF} (° C.)	T _m - T _{CRYSTAF} (° C.)	CRYSTAF Peak Area (percent)
D*	37	45	30	7	99
E*	124	133	79	45	95
F*	125	111	78	47	20
5	120	101	48	72	60
6	115	94	44	71	63
7	121	103	49	72	29
8	124	106	80	43	13
9	125	109	81	44	16
10	116	92	41	75	52
11	114	93	40	74	25
12	113	80	30	83	91
13	114	80	30	81	8
14	121	106	73	48	92
15	114	91	32	82	10
16	117	96	48	69	65
17	116	96	43	73	57
18	120	106	70	50	94
19	125	112	80	45	88

Ex.	TMA-1 mm penetration (° C.)	Pellet Blocking Strength lb/ft ² (kPa)	G'(25° C.)/ G'(100° C.)	300% Strain Recovery (80° C.) (percent)	Compression Set (70° C.) (percent)
D*	51	—	9	Failed	—
E*	130	—	18	—	—
F*	70	141 (6.8)	9	Failed	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	—	5	—	52
7	113	—	4	84	43
8	111	—	4	Failed	41
9	97	—	4	—	66
10	108	—	5	81	55
11	100	—	8	—	68
12	88	—	8	—	79
13	95	—	6	84	71
14	125	—	7	—	—
15	96	—	5	—	58
16	113	—	4	—	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	—	10	—	—
19	133	—	9	—	—
G*	75	463 (22.2)	89	Failed	100
H*	70	213 (10.2)	29	Failed	100
I*	111	—	11	—	—
J*	107	—	5	Failed	100
K*	152	—	3	—	40

Ex.	Flex Modulus (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa) ¹	Elongation at Break ¹ (%)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Abrasion. Volume Loss (mm ³)	Tensile Notched Tear Strength (mJ)
D*	12	5	—	—	10	1074	—	—
E*	895	589	—	—	31	1029	—	—
F*	57	46	—	—	12	824	93	339
5	30	24	14	951	16	1116	48	—
6	33	29	—	—	14	938	—	—
7	44	37	15	846	14	854	39	—
8	41	35	13	785	14	810	45	461
9	43	38	—	—	12	823	—	—
10	23	23	—	—	14	902	—	—
11	30	26	—	—	16	1090	—	976
12	20	17	12	961	13	931	—	1247
13	16	14	—	—	13	814	—	691
14	212	160	—	—	29	857	—	—
15	18	14	12	1127	10	1573	—	2074
16	23	20	—	—	12	968	—	—
17	20	18	—	—	13	1252	—	1274
18	323	239	—	—	30	808	—	—
19	706	483	—	—	36	871	—	—
G*	15	15	—	—	17	1000	—	746
H*	16	15	—	—	15	829	—	569
I*	210	147	—	—	29	697	—	—
J*	—	—	—	—	32	609	—	—
K*	—	—	—	—	—	—	—	—

Ex.	100% Strain Recovery 21° C. (percent)	300% Strain Recovery 21° C. (percent)	Retractive Stress at 150 % Strain (kPa)	Compression Set 21° C. (Percent)	Stress Relaxation at 50% Strain ²
D*	91	83	760	—	—
E*	—	—	—	—	—
F*	78	65	400	42	—
5	87	74	790	14	33
6	—	75	861	13	—
7	82	73	810	20	—
8	82	74	760	22	—
9	—	—	—	25	—
10	86	75	860	12	—
11	89	66	510	14	30
12	91	75	700	17	—
13	91	—	—	21	—

14	—	—	—	—	—
15	89	83	770	14	—
16	88	83	1040	13	—
17	13	83	920	4	—
18	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—
G*	86	53	110	27	50
H*	87	60	380	23	—
I*	—	—	—	—	—
J*	93	96	1900	25	—
K*	—	—	—	30	—

7.4 Apéndice D . Modelos estadísticos multivariable para los tejidos de uso profesional de clase azul

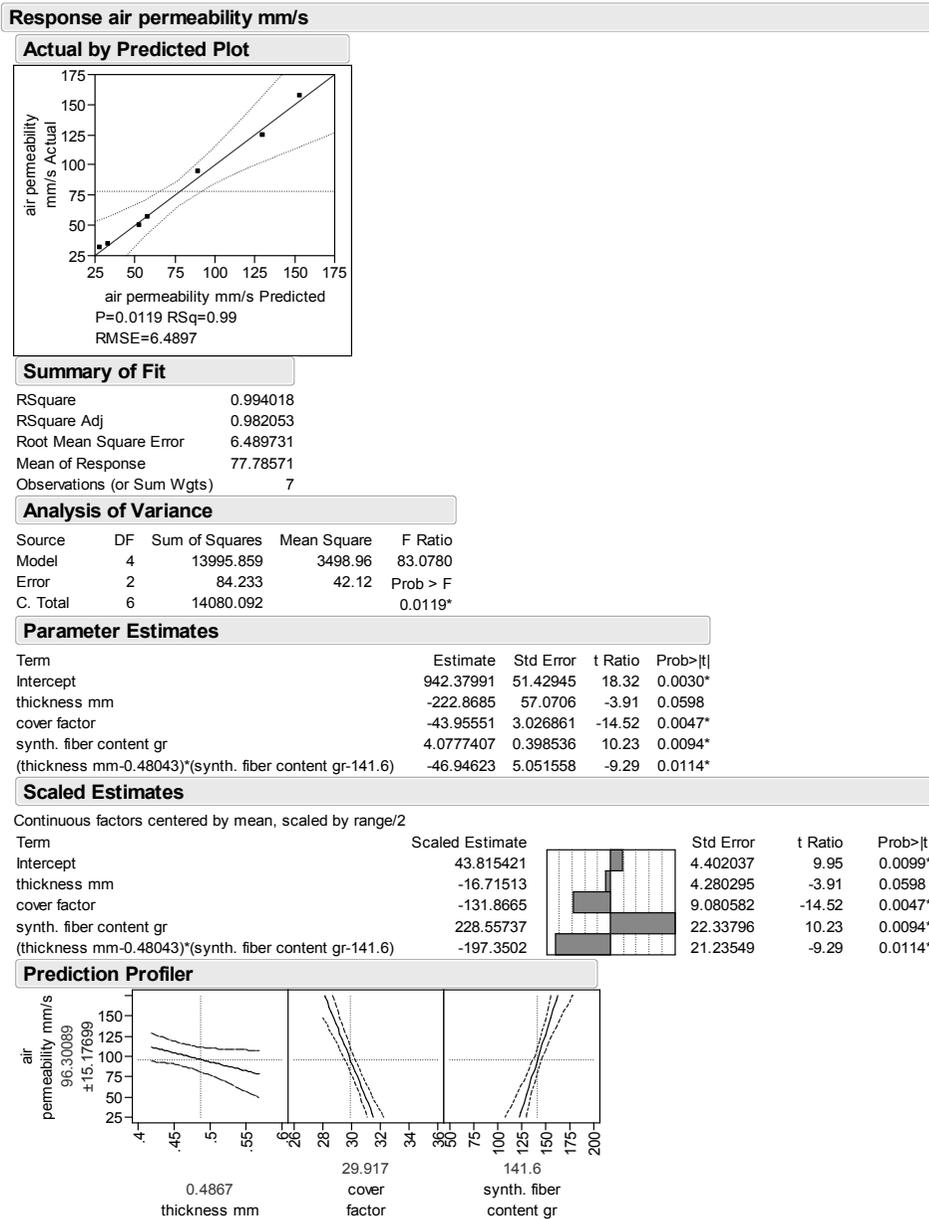
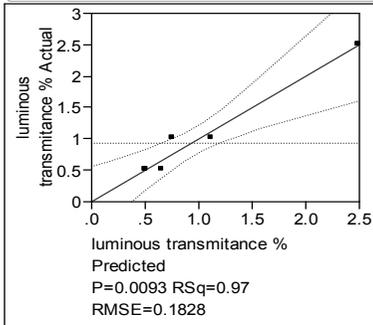


Figura 184. Modelo multivariable para la permeabilidad al aire

Response luminous transmittance %

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.968795
RSquare Adj	0.93759
Root Mean Square Error	0.182849
Mean of Response	0.928571
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	3	3.1139842	1.03799	31.0462
Error	3	0.1003016	0.03343	Prob > F
C. Total	6	3.2142857		0.0093*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	2.1900675	0.535665	4.09	0.0264*
synth. fiber content gr	-0.010222	0.003426	-2.98	0.0584
tefloned[n]	0.2426244	0.090347	2.69	0.0747
(synth. fiber content gr-141.6)*tefloned[n]	-0.010222	0.003426	-2.98	0.0584

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	0.7426244	0.090347	8.22	0.0038*
synth. fiber content gr	-0.572946	0.192009	-2.98	0.0584
tefloned[n]	0.2426244	0.090347	2.69	0.0747
tefloned[y]	-0.242624	0.090347	-2.69	0.0747
(synth. fiber content gr-141.6)*tefloned[n]	-0.572946	0.192009	-2.98	0.0584
(synth. fiber content gr-141.6)*tefloned[y]	0.5729463	0.192009	2.98	0.0584

Prediction Profiler

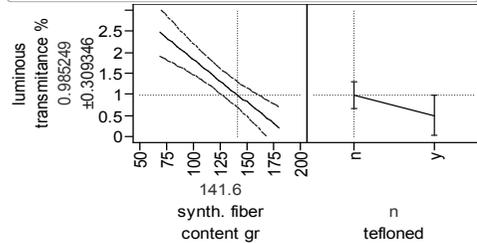
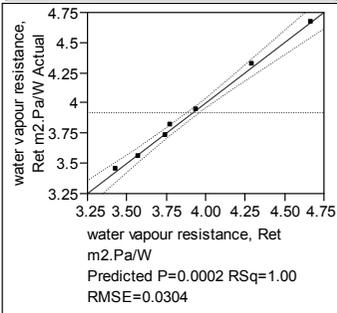


Figura 185. Modelo multivariable para la transmitancia luminosa

Response water vapour resistance, Ret m2.Pa/W

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.997528
RSquare Adj	0.995057
Root Mean Square Error	0.03037
Mean of Response	3.918571
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	3	1.1167187	0.372240	403.5859
Error	3	0.0027670	0.000922	Prob > F
C. Total	6	1.1194857		0.0002*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	6.0433773	0.271669	22.25	0.0002*
thickness mm	-3.293766	0.527257	-6.25	0.0083*
air permeability mm/s	-0.01074	0.000507	-21.18	0.0002*
(thickness mm-0.48043)*(air permeability mm/s-77.7857)	-0.219321	0.014196	-15.45	0.0006*

Scaled Estimates

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	3.625553	0.022169	163.54	<.0001*
thickness mm	-0.247032	0.039544	-6.25	0.0083*
air permeability mm/s	-0.676018	0.031912	-21.18	0.0002*
(thickness mm-0.48043)*(air permeability mm/s-77.7857)	-1.035388	0.067016	-15.45	0.0006*

Prediction Profiler

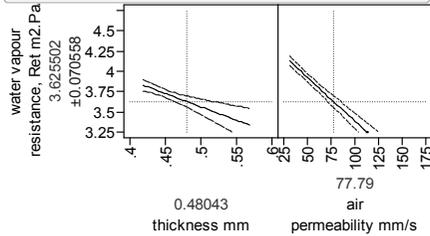


Figura 186. Modelo multivariable para la resistencia al vapor de agua, Ret

Response thermal resistance Rct m2.K/W

Summary of Fit

RSquare	0.999971
RSquare Adj	0.999829
Root Mean Square Error	2.262e-5
Mean of Response	0.018729
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	5	0.00001793	3.5868e-6	7007.240
Error	1	5.1186e-10	5.119e-10	Prob > F
C. Total	6	0.00001793		0.0091*

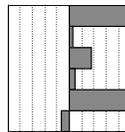
Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	0.0143952	0.000186	77.19	0.0082*
weft stretch %	5.8987e-5	3.914e-6	15.07	0.0422*
luminous transmittance %	0.0025068	6.32e-5	39.67	0.0160*
synth. fiber content gr	1.2628e-5	9.107e-7	13.87	0.0458*
(weft stretch %-7.50857)*(synth. fiber content gr-141.6)	2.216e-5	1.917e-7	115.59	0.0055*
(synth. fiber content gr-141.6)*(synth. fiber content gr-141.6)	-2.777e-7	1.641e-8	-16.92	0.0376*

Scaled Estimates

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	0.018954	1.976e-5	959.07	0.0007*
weft stretch %	0.0003368	2.235e-5	15.07	0.0422*
luminous transmittance %	0.0025068	6.32e-5	39.67	0.0160*
synth. fiber content gr	0.0007078	0.000051	13.87	0.0458*
(weft stretch %-7.50857)*(synth. fiber content gr-141.6)	0.0070921	6.136e-5	115.59	0.0055*
(synth. fiber content gr-141.6)*(synth. fiber content gr-141.6)	-0.000873	5.156e-5	-16.92	0.0376*



Prediction Profiler

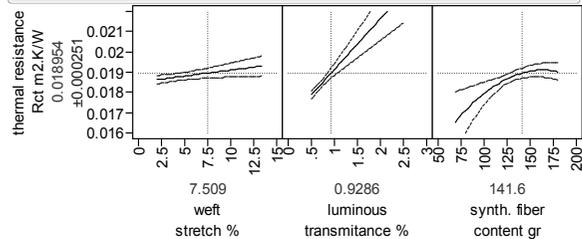


Figura 187. Modelo multivariable para la resistencia térmica, Rct

Response water vapour permeability index, Imt

Summary of Fit

RSquare	0.999998
RSquare Adj	0.999986
Root Mean Square Error	0.000121
Mean of Response	0.288571
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	5	0.00635370	0.001271	87434.19
Error	1	1.45337e-8	1.453e-8	Prob > F
C. Total	6	0.00635371		0.0026*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	0.6493492	0.001164	557.63	0.0011*
thickness mm	0.0211644	0.001171	18.07	0.0352*
cover factor	-0.018598	0.000045	-413.6	0.0015*
synth. fiber content gr	0.0013049	3.644e-6	358.10	0.0018*
(thickness mm-0.48043)*(thickness mm-0.48043)	6.2922529	0.054768	114.89	0.0055*
(cover factor-31.1429)*(synth. fiber content gr-141.6)	0.0002651	1.864e-6	142.26	0.0045*

Scaled Estimates

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	0.2651086	0.000185	1435.15	0.0004*
thickness mm	0.0015873	8.784e-5	18.07	0.0352*
cover factor	-0.055793	0.000135	-413.60	0.0015*
synth. fiber content gr	0.073139	0.000204	358.10	0.0018*
(thickness mm-0.48043)*(thickness mm-0.48043)	0.0353939	0.000308	114.89	0.0055*
(cover factor-31.1429)*(synth. fiber content gr-141.6)	0.0445802	0.000313	142.26	0.0045*

Prediction Profiler

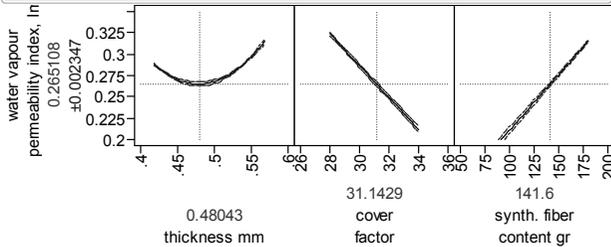
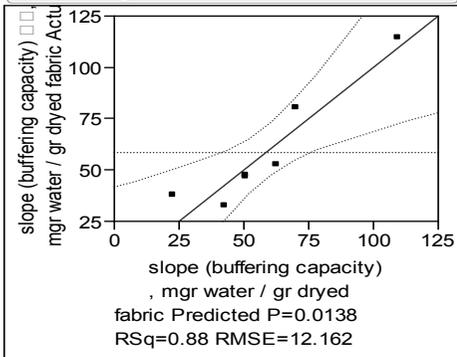


Figura 188. Modelo multivariable para el índice de permeabilidad, Imt

Response slope (buffering capacity) □ □, mgr water / gr dried fabric

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.882549
RSquare Adj	0.823824
Root Mean Square Error	12.16192
Mean of Response	58.28571
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	4445.7797	2222.89	15.0284
Error	4	591.6489	147.91	Prob > F
C. Total	6	5037.4286		0.0138*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	-356.6609	103.4541	-3.45	0.0261*
bulk density	0.8217283	0.205904	3.99	0.0163*
tefloned[n]	31.984292	5.900751	5.42	0.0056*

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	53.71653	4.673426	11.49	0.0003*
bulk density	31.854034	7.981789	3.99	0.0163*
tefloned[n]	31.984292	5.900751	5.42	0.0056*
tefloned[y]	-31.98429	5.900751	-5.42	0.0056*

Prediction Profiler

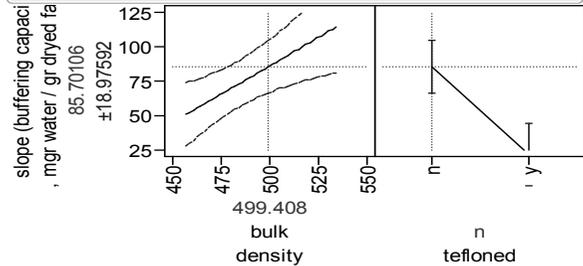
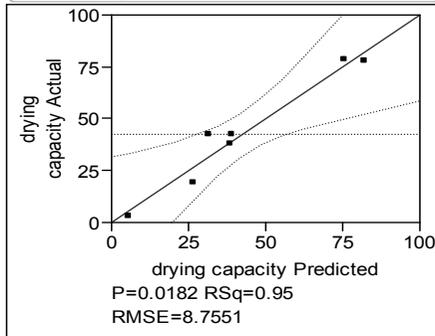


Figura 189. Modelo multivariable para la capacidad de absorción

Response drying capacity

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.950873
RSquare Adj	0.901746
Root Mean Square Error	8.755132
Mean of Response	42.65
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	3	4450.9180	1483.64	19.3554
Error	3	229.9570	76.65	Prob > F
C. Total	6	4680.8750		0.0182*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	46.313589	18.04181	2.57	0.0827
wef stretch %	3.6722723	0.803827	4.57	0.0197*
synth. fiber content gr	-0.238415	0.113479	-2.10	0.1265
tefloned[n]	17.6571	3.808481	4.64	0.0189*

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	40.127557	3.353557	11.97	0.0013*
wef stretch %	20.968675	4.58985	4.57	0.0197*
synth. fiber content gr	-13.36316	6.360512	-2.10	0.1265
tefloned[n]	17.6571	3.808481	4.64	0.0189*
tefloned[y]	-17.6571	3.808481	-4.64	0.0189*

Prediction Profiler

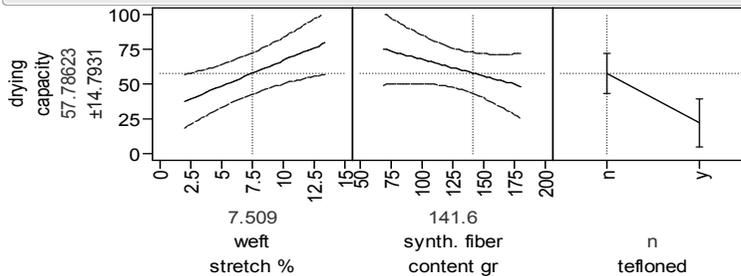
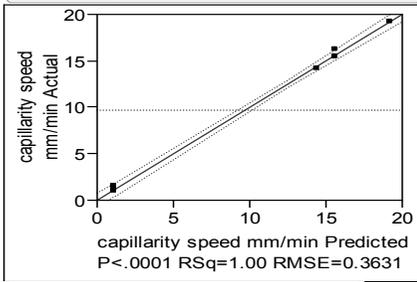


Figura 190. Modelo multivariable para la capacidad de secado

Response capillarity speed mm/min

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.998692
RSquare Adj	0.998039
Root Mean Square Error	0.36305
Mean of Response	9.714286
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	402.66135	201.331	1527.482
Error	4	0.52722	0.132	Prob > F
C. Total	6	403.18857		<.0001*

Lack Of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Lack Of Fit	1	0.14222222	0.142222	1.1082
Pure Error	3	0.38500000	0.128333	Prob > F
Total Error	4	0.52722222		0.3698
				Max RSq
				0.9990

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	6.5277778	0.253125	25.79	<.0001*
luminous transmittance %	2.4111111	0.242034	9.96	0.0006*
tefloned[n]	6.6333333	0.165709	40.03	<.0001*

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	8.7666667	0.139247	62.96	<.0001*
luminous transmittance %	2.4111111	0.242034	9.96	0.0006*
tefloned[n]	6.6333333	0.165709	40.03	<.0001*
tefloned[y]	-6.6333333	0.165709	-40.03	<.0001*

Prediction Profiler

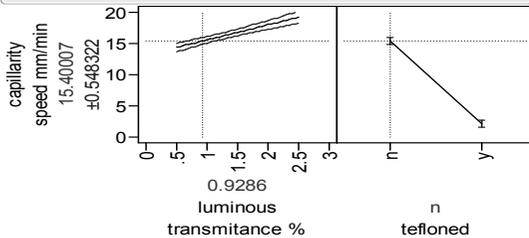
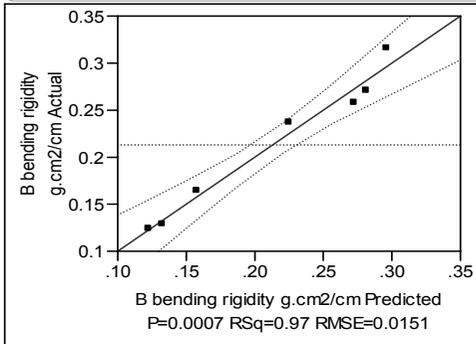


Figura 191. Modelo multivariable para la velocidad de ascensión

Response B bending rigidity g.cm2/cm

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.97335
RSquare Adj	0.960024
Root Mean Square Error	0.015081
Mean of Response	0.212571
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	0.03322598	0.016613	73.0456
Error	4	0.00090973	0.000227	Prob > F
C. Total	6	0.03413571		0.0007*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	0.7064026	0.128284	5.51	0.0053*
bulk density	-0.001003	0.000255	-3.93	0.0171*
tefloned[n]	0.0481101	0.007317	6.58	0.0028*

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	0.2056986	0.005795	35.50	<.0001*
bulk density	-0.038865	0.009897	-3.93	0.0171*
tefloned[n]	0.0481101	0.007317	6.58	0.0028*
tefloned[y]	-0.04811	0.007317	-6.58	0.0028*

Prediction Profiler

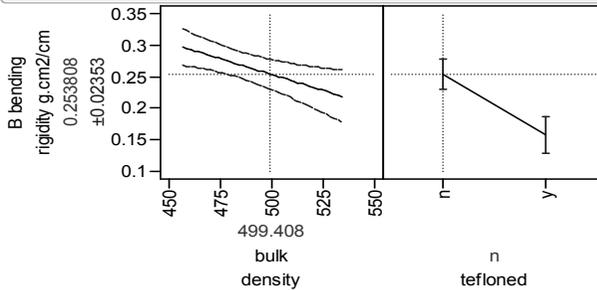
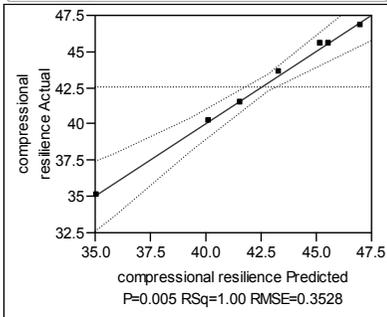


Figura 192. Modelo multivariable para la rigidez a la flexión

Response compressional resilience

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.997504
RSquare Adj	0.992513
Root Mean Square Error	0.3528
Mean of Response	42.53571
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	4	99.494635	24.8737	199.8395
Error	2	0.248936	0.1245	Prob > F
C. Total	6	99.743571		0.0050*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	40.580478	2.001616	20.27	0.0024*
thickness mm	11.529302	3.167845	3.64	0.0679
synth. fiber content gr	-0.016078	0.012664	-1.27	0.3320
tefloned[n]	-2.25866	0.163779	-13.79	0.0052*
(thickness mm-0.48043)*(synth. fiber content gr-141.6)	1.3605854	0.176923	7.69	0.0165*

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	43.8429	0.191778	228.61	<.0001*
thickness mm	0.8646976	0.237588	3.64	0.0679
synth. fiber content gr	-0.901148	0.709826	-1.27	0.3320
tefloned[n]	-2.25866	0.163779	-13.79	0.0052*
tefloned[y]	2.2586597	0.163779	13.79	0.0052*
(thickness mm-0.48043)*(synth. fiber content gr-141.6)	5.7195609	0.743741	7.69	0.0165*

Prediction Profiler

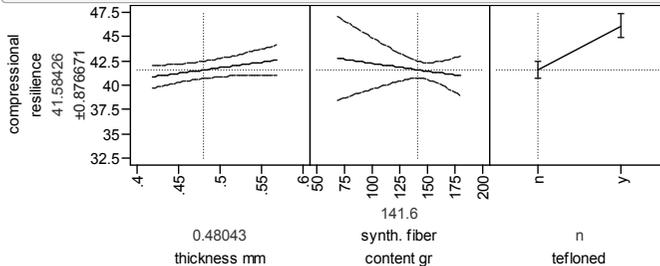


Figura 193. Modelo multivariable para la resiliencia a la compresi3n

Response G shear rigidity g/cm.degree

Summary of Fit

RSquare	0.999912
RSquare Adj	0.999474
Root Mean Square Error	0.011891
Mean of Response	2.271429
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	5	1.6141443	0.322829	2283.199
Error	1	0.0001414	0.000141	Prob > F
C. Total	6	1.6142857		0.0159*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	13.611233	0.246889	55.13	0.0115*
bulk density	-0.024612	0.000564	-43.64	0.0146*
synth. fiber content gr	0.0090577	0.000318	28.51	0.0223*
tefloned[n]	-0.145638	0.007863	-18.52	0.0343*
(bulk density-499.408)*(synth. fiber content gr-141.6)	0.000664	1.637e-5	40.56	0.0157*
(bulk density-499.408)*tefloned[n]	0.0356905	0.00046	77.67	0.0082*

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	2.6025882	0.006943	374.84	0.0017*
bulk density	-0.95406	0.021862	-43.64	0.0146*
synth. fiber content gr	0.5076815	0.017807	28.51	0.0223*
tefloned[n]	-0.145638	0.007863	-18.52	0.0343*
tefloned[y]	0.1456379	0.007863	18.52	0.0343*
(bulk density-499.408)*(synth. fiber content gr-141.6)	1.4426981	0.035568	40.56	0.0157*
(bulk density-499.408)*tefloned[n]	1.3835321	0.017813	77.67	0.0082*
(bulk density-499.408)*tefloned[y]	-1.383532	0.017813	-77.67	0.0082*



Prediction Profiler

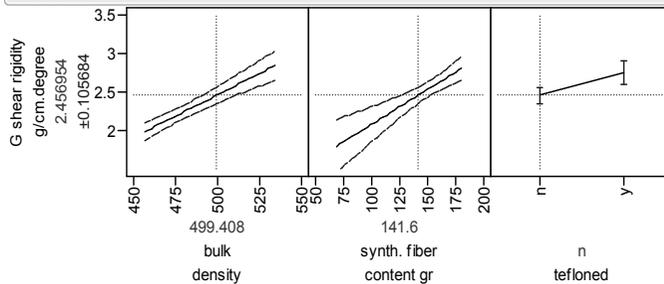
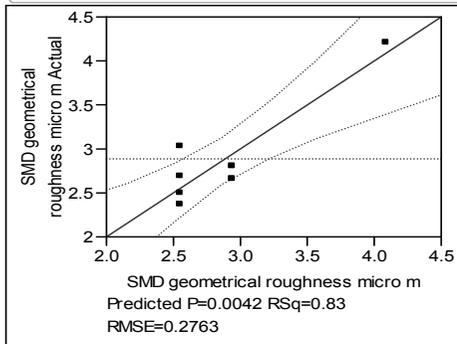


Figura 194. Modelo multivariable para la rigidez al cizallamiento

Response SMD geometrical roughness micro m

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.831443
RSquare Adj	0.797732
Root Mean Square Error	0.27629
Mean of Response	2.88
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	1	1.8827200	1.88272	24.6636
Error	5	0.3816800	0.07634	Prob > F
C. Total	6	2.2644000		0.0042*

Lack Of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Lack Of Fit	1	0.12960500	0.129605	2.0566
Pure Error	4	0.25207500	0.063019	Prob > F
Total Error	5	0.38168000		0.2249
				Max RSq
				0.8887

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	2.1693333	0.177151	12.25	<.0001*
luminous transmittance %	0.7653333	0.154107	4.97	0.0042*

Scaled Estimates

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	2.88	0.104428	27.58	<.0001*
luminous transmittance %	0.7653333	0.154107	4.97	0.0042*

Prediction Profiler

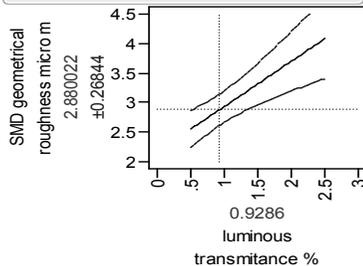


Figura 195. Modelo multivariable para la rugosidad geométrica, SMD

Response koshi

Summary of Fit

RSquare	0.999979
RSquare Adj	0.999874
Root Mean Square Error	0.012127
Mean of Response	6.942857
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	5	7.0285958	1.40572	9559.160
Error	1	0.0001471	0.00015	Prob > F
C. Total	6	7.0287429		0.0078*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	9.9803536	0.058354	171.03	0.0037*
w eight gr/cm2	-0.013927	0.000271	-51.33	0.0124*
w eft stretch %	-0.050032	0.00221	-22.64	0.0281*
luminous transmittance %	0.5912872	0.020748	28.50	0.0223*
tefloned[n]	0.6785067	0.009069	74.82	0.0085*
(w eft stretch %-7.50857)*(luminous transmittance %-0.92857)	-0.158739	0.007765	-20.44	0.0311*

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	6.8179053	0.004669	1460.10	0.0004*
w eight gr/cm2	-0.495511	0.009654	-51.33	0.0124*
w eft stretch %	-0.285682	0.012619	-22.64	0.0281*
luminous transmittance %	0.5912872	0.020748	28.50	0.0223*
tefloned[n]	0.6785067	0.009069	74.82	0.0085*
tefloned[y]	-0.678507	0.009069	-74.82	0.0085*
(w eft stretch %-7.50857)*(luminous transmittance %-0.92857)	-0.906399	0.044336	-20.44	0.0311*

Prediction Profiler

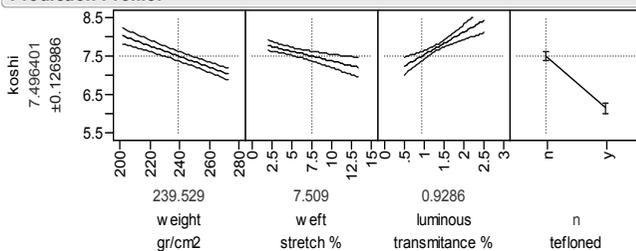
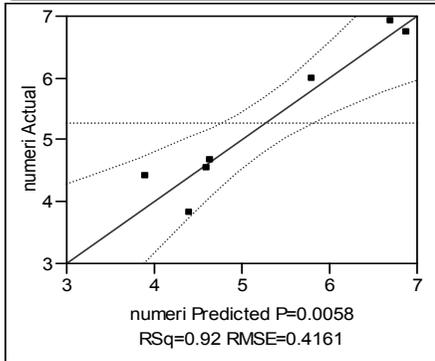


Figura 196. Modelo para el "Primary hand: koshi"

Response numeri

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.923633
RSquare Adj	0.88545
Root Mean Square Error	0.416138
Mean of Response	5.278571
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	8.3778040	4.18890	24.1895
Error	4	0.6926817	0.17317	Prob > F
C. Total	6	9.0704857		0.0058*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	1.4048546	0.746021	1.88	0.1328
w eft stretch %	0.2306487	0.037682	6.12	0.0036*
synth. fiber content gr	0.0151262	0.004795	3.15	0.0344*

Scaled Estimates

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	5.2785714	0.157285	33.56	<.0001*
w eft stretch %	1.3170039	0.215165	6.12	0.0036*
synth. fiber content gr	0.8478254	0.268776	3.15	0.0344*

Prediction Profiler

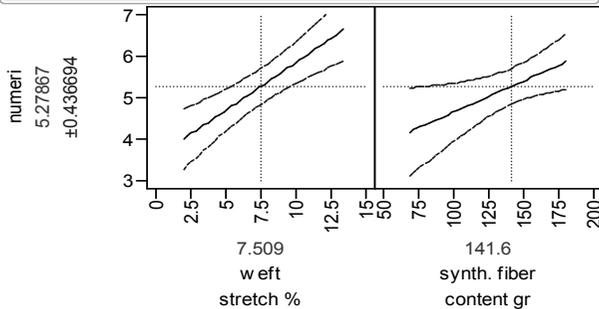
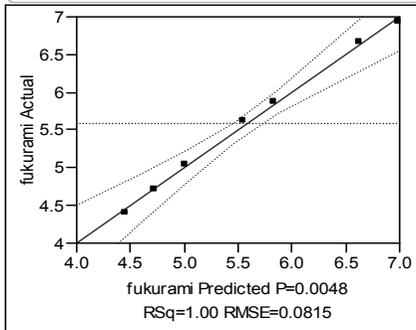


Figura 197. Modelo multivariable para el "Primary hand: Numeri"

Response fukurami

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.997596
RSquare Adj	0.992789
Root Mean Square Error	0.081505
Mean of Response	5.592857
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	4	5.5138568	1.37846	207.5050
Error	2	0.0132861	0.00664	Prob > F
C. Total	6	5.5271429		0.0048*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	5.0961283	0.318726	15.99	0.0039*
w eight gr/cm2	-0.006408	0.001486	-4.31	0.0498*
w eft stretch %	0.2678831	0.010518	25.47	0.0015*
tefloned[n]	0.1431451	0.031907	4.49	0.0463*
(w eight gr/cm2-239.529)*tefloned[n]	-0.013947	0.001382	-10.09	0.0097*

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	5.5726697	0.031141	178.95	<.0001*
w eight gr/cm2	-0.227994	0.052872	-4.31	0.0498*
w eft stretch %	1.5296127	0.060056	25.47	0.0015*
tefloned[n]	0.1431451	0.031907	4.49	0.0463*
tefloned[y]	-0.143145	0.031907	-4.49	0.0463*
(w eight gr/cm2-239.529)*tefloned[n]	-0.496231	0.049157	-10.09	0.0097*
(w eight gr/cm2-239.529)*tefloned[y]	0.4962309	0.049157	10.09	0.0097*

Prediction Profiler

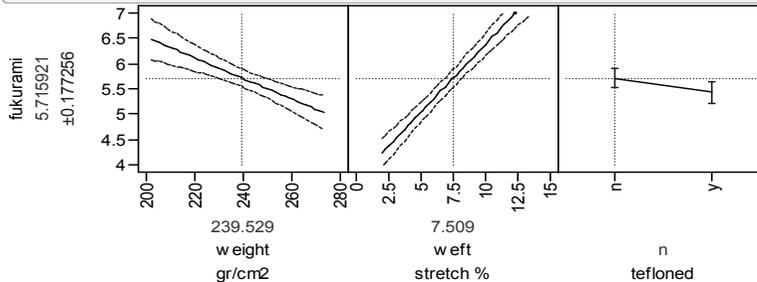
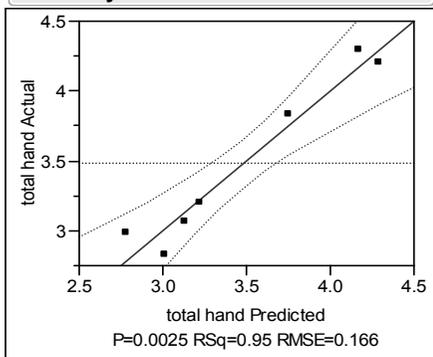


Figura 198. Modelo multivariable para el "Primary hand: Fukurami"

Response total hand

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.950373
RSquare Adj	0.925559
Root Mean Square Error	0.165965
Mean of Response	3.478571
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	2.1099085	1.05495	38.3003
Error	4	0.1101772	0.02754	Prob > F
C. Total	6	2.2200857		0.0025*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	1.6400813	0.29753	5.51	0.0053*
w eft stretch %	0.1193959	0.015028	7.94	0.0014*
synth. fiber content gr	0.0066525	0.001912	3.48	0.0254*

Scaled Estimates

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	3.4785714	0.062729	55.45	<.0001*
w eft stretch %	0.6817505	0.085813	7.94	0.0014*
synth. fiber content gr	0.372874	0.107194	3.48	0.0254*

Prediction Profiler

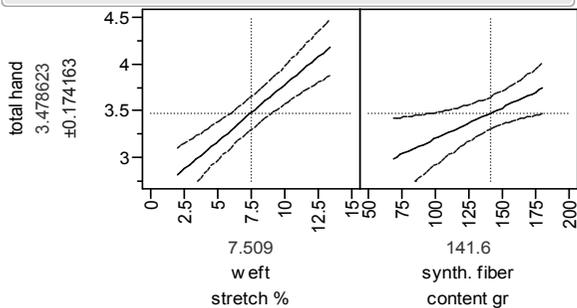


Figura 199. Modelo multivariable para el "Total hand"

Response surface resistivity Ohmx10¹³

Summary of Fit

RSquare	0.999289
RSquare Adj	0.997868
Root Mean Square Error	0.111347
Mean of Response	4.235143
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	4	34.865075	8.71627	703.0332
Error	2	0.024796	0.01240	Prob > F
C. Total	6	34.889871		0.0014*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	10.714856	0.486139	22.04	0.0021*
thickness mm	-7.390958	1.061376	-6.96	0.0200*
luminous transmittance %	-3.910526	0.08493	-46.04	0.0005*
tefloned[n]	1.0278188	0.05463	18.81	0.0028*
(thickness mm-0.48043)*tefloned[n]	31.723513	1.061376	29.89	0.0011*

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	3.5328264	0.047775	73.95	0.0002*
thickness mm	-0.554322	0.079603	-6.96	0.0200*
luminous transmittance %	-3.910526	0.08493	-46.04	0.0005*
tefloned[n]	1.0278188	0.05463	18.81	0.0028*
tefloned[y]	-1.027819	0.05463	-18.81	0.0028*
(thickness mm-0.48043)*tefloned[n]	2.3792634	0.079603	29.89	0.0011*
(thickness mm-0.48043)*tefloned[y]	-2.379263	0.079603	-29.89	0.0011*

Prediction Profiler

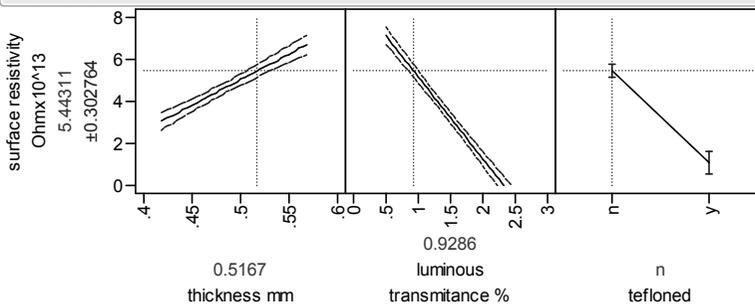


Figura 200. Modelo multivariable para la resistividad superficial