



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 341**

51 Int. Cl.:  
**A61C 15/04** (2006.01)  
**A61Q 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00919310 .3**  
86 Fecha de presentación : **17.02.2000**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1073382**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2001**

54 Título: **Seda dental mejorada.**

30 Prioridad: **19.02.1999 US 253684**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.02.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2007**

73 Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**  
**One Procter & Gamble Plaza**  
**Cincinnati, Ohio 45202, US**

72 Inventor/es: **Dolan, John y**  
**Zumbrum, Michael**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

## DESCRIPCIÓN

Seda dental mejorada.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere en general a seda dental y a contenedores de seda dental. Más especialmente, la presente invención se refiere a una seda dental mejorada que se puede utilizar de forma independiente o con un contenedor.

10 **Antecedentes de la invención**

En la técnica se conocen bien los contenedores de seda dental. Un contenedor del estado de la técnica comprende de forma típica un cuerpo que tiene una parte recta para agarrar el contenedor y una parte final generalmente en forma de U o en forma de V, definida por dos dedos o dientes que sujetan un hilo de material de seda dental entre los mismos. La seda dental se fija firmemente a los dientes en extremos opuestos de la misma de cualquier manera conocida. Esta estructura de contenedor de seda dental permite al usuario sostener la parte recta a la vez que manipula la seda dental entre los dientes del usuario.

Aunque el contenedor de seda dental descrito anteriormente es adecuado para su uso previsto, presenta varios inconvenientes. Por ejemplo, antes de utilizar el contenedor de seda dental, la seda dental se fija de manera que pueda ser manipulada entre los dientes. Sin embargo, después de forzar la seda dental varias veces entre dientes adyacentes, la seda dental se estira y adquiere holgura, perdiendo así parte de su tensión inicial. Esto dificulta la manipulación de la seda dental entre los dientes.

Además, durante la limpieza de los dientes con seda dental, es preferible mantener la seda dental tensa cuando se inserta inicialmente entre los dientes y, una vez dentro del espacio interdental, disminuir la tensión de manera que la seda dental se coloque alrededor del diente que se está limpiando. Con el contenedor de seda dental del estado de la técnica descrito anteriormente, este método preferido de limpieza con seda dental de los dientes es imposible, porque la seda dental mantiene únicamente una tensión, aunque esta tensión disminuye según se manipula el contenedor de seda dental entre los dientes.

Otra limitación de los contenedores de seda dental anteriores es que la seda se extrae con relativa facilidad del contenedor, lo que hace que el contenedor resulte inútil. Es deseable una seda que pueda ser mantenida más firmemente por el contenedor o por las manos del usuario.

Lo anterior ilustra algunas limitaciones que se sabe que existen en los contenedores de seda dental actuales. Así, es evidente que sería ventajoso proporcionar un contenedor de seda dental y una seda dental mejorados destinados a superar una o más de las limitaciones señaladas anteriormente. Por tanto, se proporcionan alternativas adecuadas que incluyen características descritas más detalladamente a continuación.

El documento WO 98/01082 describe un filamento de seda dental según el preámbulo de la reivindicación 1.

**Sumario de la invención**

La presente invención hace avanzar la técnica de la seda dental y las técnicas para crear la misma más allá de lo conocido hasta ahora.

La presente invención proporciona un filamento de seda dental según se especifica en la reivindicación 1. La pirólisispirólisis está presente en el filamento en una cantidad de más de aproximadamente 1% en peso (de pirólisispirólisis a politetrafluoroetileno), con cantidades preferidas de más de 2%, más de 3%, más de 4%, más de 5% y más de 10%. Más preferiblemente, la pirólisispirólisis está presente en el filamento en una cantidad en peso de aproximadamente 5%, aproximadamente 10% o aproximadamente 20%. El filamento tiene una resistencia de más de 1 gramo por 0,11 tex (denier), más de 3 gramos por 0,11 tex (denier) y más de 4 gramos por 0,11 tex (denier). La pirólisispirólisis del filamento tiene un tamaño de partículas promedio de menos de 10 micrómetros.

Por un lado, el filamento es una seda dental que tiene una pluralidad de capas de politetrafluoroetileno, teniendo al menos una de las capas pirólisispirólisis dispuesta en la misma. Preferiblemente, el filamento tiene una capa interior y dos capas exteriores, con la pirólisispirólisis dispuesta en al menos una de las dos capas exteriores.

En otro aspecto, la invención proporciona un contenedor de seda dental que incluye dos brazos, teniendo cada brazo una parte media y una primera parte final y una segunda parte final opuestas, estando la primera parte final de cada brazo curvada hacia fuera con respecto a su respectiva parte media, estando las partes medias de los brazos colocadas próximas entre sí de manera que definen un pivote, siendo las segundas partes finales móviles entre una primera posición en la que las primeras partes finales de los brazos se separan entre sí y una segunda posición en la que las primeras partes finales se acercan entre sí y teniendo el material de seda dental un extremo asegurado a la primera parte final de un brazo y un extremo opuesto asegurado a la primera parte final del otro brazo, teniendo el material de seda dental una primera tensión cuando las primeras partes finales están en su posición de separación y una segunda tensión cuando las primeras partes finales se acercan entre sí, siendo la primera tensión mayor que la

segunda tensión; en donde el material de seda dental es un filamento de politetrafluoroetileno que contiene pirólisis-pirólisis.

En otro aspecto, la invención proporciona una seda dental elaborada mediante un proceso que comprende proporcionar una dispersión acuosa de PTFE, añadir pirólisis a la dispersión para formar una mezcla, co-coagular la mezcla para formar un co-coagulado, secar el co-coagulado, extruir el co-coagulado en una cinta, cortar la cinta en filamentos para formar la seda dental y expandir los filamentos para aumentar su resistencia a la tracción.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una seda dental que sea agarrable por un contenedor de seda, o por un usuario, de manera que la seda no salga fácilmente del contenedor.

### Breve descripción de los dibujos

El sumario anterior, así como la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención, se comprenderán mejor tras su lectura junto con los dibujos adjuntos. Para ilustrar la invención, los dibujos muestran realizaciones que actualmente se prefieren. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no se limita a la disposición ni a la instrumentalidad concretas mostradas. En los dibujos:

La Figura 1 es una vista elevada frontal de un contenedor de seda dental de un primer ejemplo;

la Figura 1A es una vista elevada posterior del contenedor de seda dental en el que las segundas partes finales de los brazos del contenedor de seda dental se muestran en una posición de separación;

la Figura 1B es una vista parcial ampliada de las segundas partes finales de los brazos del contenedor de seda dental;

la Figura 2 es una vista elevada del lateral derecho del contenedor de seda dental ilustrado en la Figura 1;

la Figura 3 es una vista elevada del lateral izquierdo del mismo;

la Figura 4 es una vista elevada de la parte posterior del mismo;

la Figura 5 es una vista en planta superior del mismo;

la Figura 6 es una vista en planta inferior del mismo;

la Figura 7A es un corte transversal de una seda dental según una realización ilustrativa de esta invención;

la Figura 7B es un corte transversal de una seda dental según otra realización ilustrativa de esta invención;

la Figura 8 es un gráfico de resistencia al avance frente a desplazamiento de una seda ilustrativa según esta invención y de un ejemplo comparativo;

la Figura 9 es un diagrama isométrico de un dispositivo de medida de resistencia al avance;

la Figura 10 es una vista isométrica de un dispositivo de medida de resistencia a la tracción; y

la Figura 11 es una vista lateral del dispositivo de medida de resistencia a la tracción de la Figura 10.

### Descripción detallada de la invención

#### Primera realización preferida

Haciendo referencia ahora a los dibujos, en los que caracteres de referencia similares designan las partes correspondientes en todas las vistas, un primer ejemplo de contenedor de seda dental se ilustra, en general, con el número 10 en las Figuras 1-6. El contenedor 10 de seda dental incluye dos brazos, generalmente indicados como 12 y 14, que están unidos entre sí por una bisagra viva 16.

Preferiblemente, los brazos 12 y 14 se fabrican de cualquier material polimérico adecuado, tal como polipropileno de calidad médica para usar en dispositivos médicos de Clase 1 de la FDA norteamericana. La seda dental 18 está unida a los brazos 12 y 14 de manera que está tendida entre ambos brazos según ilustran los dibujos. Los brazos 12 y 14 están contruidos de tal manera que la tensión de la seda dental 18 se puede ajustar con el fin de conseguir el método de limpieza con seda dental descrito anteriormente. De manera específica, la seda dental se puede manipular para que tenga una tensión relativamente alta cuando se coloca la seda entre los dientes del usuario y una tensión relativamente baja cuando se realiza la limpieza (es decir, cuando la seda se coloca alrededor de los dientes del usuario). La seda dental 18 también se puede fabricar a partir de cualquier material adecuado, como nylon o politetrafluoroetileno ("PTFE"), por ejemplo. Una seda dental especialmente preferida se describe detalladamente más adelante.

## ES 2 265 341 T3

Como muestran las figuras, el brazo izquierdo 12 tiene una parte media 20, una primera parte final (superior) 22 y una segunda parte final (inferior) 24. Del mismo modo, el brazo derecho 14 tiene una parte media 26, una primera parte final (superior) 28 y una segunda parte final (inferior) 30. Las primeras partes finales 22 y 28 de los brazos 12 y 14 están curvadas hacia fuera y hacia atrás (véase la Figura 5) con respecto a sus partes medias 20 y 26 respectivas. La  
5 seda dental 18 está unida a los extremos superiores de las primeras partes finales 22 y 28 de los brazos 12 y 14 de la manera que se describe a continuación. La estructura de las primeras partes finales 22 y 28 facilita que la seda dental 18 sobresalga de las partes medias 20 y 26 y las segundas partes finales 24 y 30 de los brazos 12 y 14, respectivamente, de manera que la seda dental se puede colocar fácilmente entre los dientes del usuario.

10 Haciendo referencia en concreto a las Figuras 1 y 1A, las segundas partes finales 24 y 30 de los brazos 12 y 14 se pueden mover entre una posición de separación (Figura 1A), en la que las segundas partes finales de los brazos están separadas entre sí, y una posición de aproximación (Figura 1), en la que las segundas partes finales se mueven acercándose entre sí. Esta acción de pivote se consigue cerca de las partes medias 20 y 26 de los brazos 12 y 14, que están colocados uno junto al otro mediante la bisagra viva 16 de manera que definen un pivote. Preferiblemente, la  
15 bisagra viva 16 tiene aproximadamente una longitud de 0,508 mm (0,020 pulgadas) y tiene un espesor de 0,127 mm (0,005 pulgadas) a 0,762 mm (0,030 pulgadas) para crear una “bisagra viva”.

Esta estructura da lugar a que la seda dental 18 tenga una primera tensión (p. ej., relativamente flácida) cuando las segundas partes finales 24 y 30 de los brazos 12 y 14 están en su posición de separación (Figura 1A) y una segunda  
20 tensión (p. ej., relativamente tensa) cuando las segundas partes finales están en su posición de aproximación. Así, cuando se utiliza el contenedor 10 de seda dental de la presente invención, el usuario puede mover las segundas partes finales 24 y 30 a su posición de aproximación para que la seda dental 18 esté tensa para moverla entre los dientes del usuario. Una vez dentro del espacio interdental, el usuario puede liberar la presión aplicada a las segundas partes  
25 finales 24 y 30, de manera que pueden retroceder a su posición de separación para aflojar la tensión de la seda dental 18. En esta posición, la seda dental 18 está suficientemente aflojada como para poder ser colocada alrededor de los dientes del usuario durante la limpieza.

En la Figura 1B, los extremos inferiores de las segundas partes finales 24 y 30 están provistos con medios de la presente invención para unir entre sí de forma liberable las segundas partes finales de los brazos 12 y 14. Según se  
30 muestra, el brazo izquierdo 12 tiene un fiador 32, que se proyecta hacia dentro, conformado en el mismo. El brazo derecho 14 tiene una cavidad 34 conformada en el mismo para recibir el fiador 32 del brazo izquierdo 12 en su interior y unir entre sí de forma liberable las segundas partes finales 24 y 30 de los brazos. El borde superior del fiador tiene varios dientes 36 conformados en el mismo que coinciden con dientes 38 conformados en la cavidad 34 de la segunda  
35 parte final 30 del brazo derecho 14. Esta estructura permite al usuario del contenedor 10 de seda dental ajustar la posición lateral de los brazos 12 y 14, para aumentar la tensión de la seda dental 18. Cuanto más se proyecte el fiador 32 en el interior de la cavidad 34, mayor será el incremento de la tensión de la seda dental 18. Los dientes 36 y 38 también sirven para bloquear los brazos 12 y 14 entre sí, permitiendo de este modo al usuario cesar de aplicar presión en las segundas partes finales 24 y 30 durante la limpieza con seda dental. Debe tenerse en cuenta que se puede proporcionar cualquier mecanismo de liberación adecuado para liberar el fiador 32 de la cavidad 34 de la segunda  
40 parte final 30 del brazo derecho 14.

Asimismo, el contenedor 10 de seda dental incluye superficies 40 de agarre para los dedos en las segundas partes finales 24 y 30 de los brazos 12 y 14. Tal como se muestra, las superficies 40 de agarre para los dedos están colocadas  
45 adyacentes a las partes medias 20 y 26 de los brazos 12 y 14, respectivamente. Cada superficie 40 de agarre para los dedos es ligeramente más ancha que el resto del brazo e incluye protuberancias relativamente pequeñas que ayudan al usuario a agarrar los brazos 12 y 14 del contenedor 10 de seda dental. Según muestran mejor las Figuras 1 y 2, estas protuberancias se extienden a lo largo de todo el borde exterior 42 del brazo 14.

Además, en la parte posterior de los brazos 12 y 14 (véase Figura 4) del contenedor 10 de seda dental se han  
50 conformado nervaduras 40 para rigidizar los brazos durante el uso. A diferencia de las realizaciones que se tratan más adelante, el contenedor 10 de seda dental descrito en las Figuras 1-6 no se flexiona en un grado considerable, a excepción de las primeras partes finales 22 y 28, después de aplicar una fuerza de tensión sobre la seda dental 18.

Al igual que en las demás realizaciones de la presente invención descritas en la presente memoria, el contenedor 10  
55 de seda dental está fabricado preferiblemente mediante un proceso de termoconformado por inyección. La seda dental 18 se une a las primeras partes finales 22 y 28 de los brazos 12 y 14 colocando la seda dental en un molde (que no se muestra) que se utiliza para hacer el contenedor 10 de seda dental. La seda dental 18 tiene preferiblemente un corte transversal rectangular, estando las primeras partes finales 22 y 28 de los brazos 12 y 14 moldeadas alrededor de la seda dental para crear una unión mecánica de la seda dental a las primeras partes finales de los brazos. Los extremos de  
60 la seda dental 18 se cortan, a continuación, de cualquier manera conocida para que no puedan salirse de las aberturas (que no se muestran) que reciben la seda dental.

Una seda dental que tiene propiedades suficientes para ser mantenida con firmeza en los extremos de los brazos del contenedor de seda tratado anteriormente incluye un aditivo de tipo dióxido de silicio de humo (“pirólisispirólisis”) que proporciona una resistencia suficiente frente al movimiento de forma que no se salga de los brazos. Esta resistencia  
65 al avance es, por lo tanto, una propiedad clave de la seda dental utilizada en el contenedor de seda dental. Más adelante se describe un ensayo que se utiliza para medir la resistencia al avance.

El hilo de seda de la presente invención comprende un material mejorado de hilo de seda de politetrafluoroetileno (PTFE) expandido que posee una agarrabilidad inherente y proporciona sitios activos para unir medicamentos, vitaminas, sabores, saborizantes, antioxidantes, antisépticos, agentes lubricantes y agentes anti-lubricantes que no se encuentran en las sedas dentales de PTFE y PTFE expandido comerciales. El hilo de seda de la presente invención consigue la necesaria agarrabilidad al combinar pirólisispirólisis ( $\text{SiO}_2$ ) con partículas primarias de PTFE antes de las operaciones de extrusión y expansión y, de forma opcional, una operación de calandrado. La morfología de la pirólisispirólisis se puede identificar mediante microscopía electrónica. Las partículas típicas de pirólisispirólisis consisten en partículas primarias ( $< 25$  nanómetros de tamaño) que se fusionan entre sí para formar agregados. Estos agregados se pueden aglomerar para quedar entrelazados físicamente. La superficie de la  $\text{SiO}_2$  de humo viene determinada por el diámetro de la partícula primaria. Las sílices de humo comerciales poseen una superficie en el intervalo de 50 a 400 metros<sup>2</sup> por gramo, medida mediante adsorción BET. La patente US-5.262.234, concedida a Minor y col., muestra la técnica de producir materiales de PTFE cargados. Las cintas de PTFE extruidas que se pueden utilizar para el hilo de seda de esta invención se producen según se describe en la patente US-3.953.566, concedida a Gore. La resistencia a la tracción de la estructura compuesta aumenta en la dirección de expansión.

Aunque se podría esperar que la adición de un material tal como  $\text{SiO}_2$ , que se usa de forma típica como un abrasivo, podría conferir cualidades abrasivas al producto de PTFE cargado, los inventores se han encontrado de forma inesperada con que el hilo de seda de la presente invención que contiene pirólisispirólisis resulta suave al tacto.

El hilo de seda de la realización preferida consigue las dimensiones y la resistencia necesarias para el hilo de seda a la vez que mantiene una orientación desplegada deseable a lo largo de toda su longitud durante el proceso de expansión, según describe de forma general la patente US-5.518.012. El hilo de seda se enrolla cuidadosamente en carretes para evitar su laminado, pliegue o doblado. Preferiblemente, el hilo de seda comprende un espesor mínimo desplegado de  $75 \mu\text{m}$  y una anchura mínima de 0,7 mm. Se puede apreciar que una orientación plegada también puede ser posible. Esta resulta menos deseable, sin embargo, porque se producen variaciones en la anchura y el espesor si el plegado no es homogéneo a lo largo de la longitud del artículo de hilo de seda.

El hilo de seda de la presente invención tiene diversas ventajas con respecto a los hilos de seda de PTFE expandido disponibles actualmente. Entre las propiedades mejoradas de los hilos de seda de PTFE expandido de la presente invención se encuentra una estructura abierta porosa en al menos una superficie exterior que tiene ingredientes activos en la misma. Esto proporciona una mayor fricción superficial. Esto puede ayudar a romper mejor la capa de placa y también puede ayudar a desplazar otras impurezas de la cavidad bucal durante la limpieza con seda dental. Asimismo, proporciona agarrabilidad al hilo de seda, de manera que puede ser contenido en un elemento dentado, o brazo, en un dispositivo de limpieza con seda dental, como un contenedor de hilo de seda.

Una realización ilustrativa del hilo de seda según la presente invención se ilustra en la Figura 7A. La Figura 7A muestra una estructura tricapa del hilo de seda. La capa B es una cinta de PTFE expandido, mientras que las capas A que encierran la capa B son de PTFE expandido cargado con aproximadamente 10% de pirólisispirólisis. Aunque se indica una cantidad del diez por ciento de pirólisispirólisis en las capas A, también se pueden incluir otras cantidades de pirólisispirólisis, según se describe en la presente memoria.

El hilo de seda representado en la Figura 7A se produce generalmente del siguiente modo: en primer lugar se adquiere o conforma una lámina de PTFE expandido como capa B. Dicho material es comercializado en diversas formas por numerosas fuentes comerciales, tales como W. L. Gore & Associates, Inc., Elkton, Md., bajo la marca registrada GORE-TEX®. Este material puede estar conformado según indica la patente US-3.543.566, concedida a Gore. La lámina preferida comprende un espesor de aproximadamente 0,5 a 1,0 mm; una densidad de aproximadamente 0,8 a 1,5 g/cc y una tenacidad de aproximadamente 0,5 a 1,0 g/tex.

Todas estas propiedades se miden en un modo convencional. La anchura y el espesor se determinan mediante cualquier medio convencional, tales como mediante el uso de calibres o mediante mediciones con un microscopio electrónico de barrido. La densidad se determina dividiendo el peso medido de la muestra por el volumen calculado de la muestra. El volumen se calcula multiplicando la longitud, la anchura y el espesor medidos de la muestra. La tenacidad se calcula dividiendo la resistencia a la tracción de la muestra entre su peso normalizado por unidad de longitud (tex[gramos/1.000 metros] o denier [gramos/9.000 metros]).

La lámina de PTFE expandido (capa B) se lamina, a continuación, por ambas caras con las capas A de PTFE expandido que contienen 10% de  $\text{SiO}_2$  de humo. Estas capas A se obtienen co-coagulando PTFE expandido con el 10% de  $\text{SiO}_2$  de humo y extruyendo después el co-coagulado para conformar una lámina según se describe más adelante. La laminación de las capas A a la capa B se puede realizar mediante cualquier técnica de laminación convencional, como calandrado entre sí utilizando rodillos giratorios.

Las láminas de PTFE expandido (capas A) cargadas de  $\text{SiO}_2$  de humo se producen de la siguiente manera: se mezcla una dispersión acuosa de resina de PTFE adecuada para ser sometida a una operación posterior de alta expansión o estiramiento con  $\text{SiO}_2$  de humo utilizando las técnicas indicadas en la patente US-5.262.234, concedida a Minor y col.

La dispersión cargada se seca a continuación y las tortas secas se rompen en un polvo dividido finamente utilizando tamices. Se mezcla un lubricante, como un alcohol mineral inodoro, con el material tamizado hasta formar un compuesto. El volumen de lubricante utilizado debería ser suficiente para lubricar las partículas primarias de la resina

## ES 2 265 341 T3

de PTFE de manera que se minimice el potencial del cizallamiento de las partículas antes de la extrusión. Se ha demostrado que la lubricación es un problema especial durante la incorporación de muchos medios de tipo carga. Como lubricante para un polvo fino de PTFE cargado se puede utilizar lubricante de tipo poliglicol.

A continuación, el compuesto se comprime en una palanquilla y se extruye, por ejemplo, mediante un extrusor de tipo percusión, para formar un extruido uniforme. Se puede utilizar una tasa de reducción de aproximadamente 30:1 a 300:1 (en donde, tasa de reducción = área de sección transversal del cilindro de extrusión dividida entre el área de sección transversal de la matriz de extrusión). En la mayoría de las aplicaciones se prefiere una tasa de reducción de 75:1 a 100:1.

Para crear una estructura compuesta tricapa se coloca una lámina extruida sin cargar entre dos láminas extruidas cargadas con  $\text{SiO}_2$ , una encima de otra, y se hacen pasar a través de una máquina calandradora que tiene una distancia hueca específica entre los dos rodillos giratorios que calandran la lámina compuesta. La distancia hueca puede ser de 0,12 mm a 6,35 mm, en función de la tasa de reducción del extrusor y, por lo tanto, del espesor del extruido. Preferiblemente, la distancia hueca de la calandra es de 0,254 mm a 1,5 mm, usando una tasa de reducción dentro del intervalo de tasas de reducción preferido.

El lubricante se puede entonces eliminar pasando el extruido uniforme mojado con poliglicol a través de una serie de rodillos giratorios calientes o placas calentadas a una temperatura de menos de 325°C.

Las fibras o filamentos compuestos cortados se pueden expandir haciendo pasar los filamentos por una serie de rodillos giratorios calentados o de placas calentadas a una temperatura de menos de 420°C o de menos de 325°C, pero de más de 75°C. Preferiblemente se pasan por una placa calentada de tal manera que la velocidad de salida sea superior en de 10% a 400%, y preferiblemente de 10% a 100%, a la velocidad de entrada del filamento en la placa calentada. Esto corresponde a una expansión longitudinal en el intervalo de 1,1:1 a 5:1 y preferiblemente a una expansión longitudinal de 1,1:1 a 2:1.

A continuación, la lámina de la capa de PTFE expandido se procesa haciendo pasar los filamentos por una segunda serie de rodillos giratorios calentados o placas calentadas a una temperatura superior a 265°C, pero preferiblemente igual o superior a 280°C. Y también se hace pasar por una placa calentada, de tal manera que la velocidad de salida sea superior en de 400% a 6.500%, y preferiblemente de 500% a 4.500%, a la velocidad de entrada del filamento a la placa calentada. Esto corresponde a un intervalo de expansión de 5:1 a 66:1, y preferiblemente de 6:1 a 46:1, en la dirección longitudinal. Si se desea, los filamentos de PTFE expandido se pueden expandir opcionalmente aún más en sentido longitudinal.

Finalmente, esta fibra puede ser sometida a una etapa de bloqueo amorfo exponiendo la fibra a una temperatura que supere los 342°C.

La anchura de la fibra se puede controlar mediante diversas variables del proceso que se conocen en la técnica de expansión de PTFE. Las variables que pueden afectar a la anchura de la fibra son la anchura de corte, las temperaturas de expansión y la tasa de expansión.

Las dimensiones finales de la fibra deberían comprender una anchura de aproximadamente 0,5 a 3,0 mm; un espesor de aproximadamente 50 a 250  $\mu\text{m}$ ; un peso/longitud de aproximadamente 80 a 450 tex; una densidad de aproximadamente 0,5 a 1,9 g/cc; una resistencia a la tracción de aproximadamente 1,5 a 15 kg y una tenacidad de aproximadamente 10 a 40 g/tex.

Estas mediciones se han realizado de manera convencional. La resistencia a la tracción se ha medido con un modulómetro, tal como una máquina INSTRON de Canton, MA. Para el caso de los productos en forma de lámina, la máquina INSTRON se equipó con mordazas de sujeción que son adecuadas para fijar los artículos en forma de película durante la medición de la carga de tracción. La velocidad de la cruceta del modulómetro era de 25,4 cm por minuto. La longitud de referencia era de 10,2 cm. Para el caso de las fibras, la máquina INSTRON se equipó con mordazas para fibras (de tipo filamento) que son adecuadas para fijar fibras y productos de hebra durante la medición de cargas de tracción. La velocidad de la cruceta del modulómetro era de 25,4 cm por minuto. La longitud de referencia era de 25,4 cm.

La capa B se produce preferiblemente del siguiente modo: se conforma una película de PTFE expandido que se corta en fibras de la presente invención según se describe a continuación. Se mezcla una resina de PTFE en polvo fino con un lubricante, como un alcohol mineral inodoro, hasta formar un compuesto. El volumen de lubricante utilizado debería ser suficiente para lubricar las partículas primarias de la resina de PTFE de manera que se minimice el potencial del cizallamiento de las partículas antes de la extrusión.

El compuesto se comprime, a continuación, en una palanquilla y se extruye, por ejemplo mediante un extrusor de tipo percusión, para formar un extruido uniforme. Se puede utilizar una tasa de reducción de aproximadamente 30:1 a 300:1 (es decir, tasa de reducción = área de sección transversal del cilindro de extrusión dividida entre el área de sección transversal de la matriz de extrusión). En la mayoría de las aplicaciones se prefiere una tasa de reducción de 75:1 a 100:1.

A continuación, se puede eliminar el lubricante, por ejemplo mediante volatilización, y el extruido uniforme seco se expande en al menos una dirección de aproximadamente 1,1 a 50 veces su longitud original (preferiblemente de 1,5 a 2,5 veces). La expansión se puede llevar a cabo haciendo pasar el extruido uniforme seco por una serie de rodillos giratorios calentados o de placas calentadas.

A continuación, la lámina (capa B) se lamina por ambas caras con las capas B de SiO<sub>2</sub> de humo al 10% descritas anteriormente. La laminación se realiza utilizando una máquina de calandrado típica en donde los rodillos se han calentado a 35°C. El espesor de los materiales combinados se reduce de 10% a 80%, preferentemente de 25 a 50%, mediante calandrado. Una vez conformado este compuesto A-B-A, este se puede conformar en una fibra mediante corte a anchuras predeterminadas haciéndolo pasar entre un conjunto de cuchillas separadas de 0,5 a 20 mm, u otro medio de corte. Después del corte, el compuesto cortado se puede expandir aún más en su dirección longitudinal en una relación de 1:1 a 50:1 (preferiblemente de 15:1 a 35:1) para formar una fibra. Esta fibra se puede someter, a continuación, a una etapa de bloqueo amorfo exponiendo la fibra a una temperatura que supere los 342°C. Finalmente, las fibras deberían ser enrolladas en un carrete teniendo cuidado para evitar la laminación o el plegado de las fibras durante el proceso de bobinado.

La anchura de la fibra se puede controlar mediante diversas variables del proceso que se conocen en la técnica de expandir PTFE. Las variables que pueden afectar a la anchura de la fibra son la anchura cortada, las temperaturas de expansión y la tasa de expansión.

Aunque se haya descrito anteriormente una estructura tricapa, la estructura del hilo de seda es preferiblemente una monocapa que tiene una composición según se ha descrito anteriormente para la capa A, ilustrada en la Figura 7B. En esta realización preferida, la carga de SiO<sub>2</sub> de humo es de 5% a 15% en peso de SiO<sub>2</sub> de humo por filamento. De forma alternativa, también se puede utilizar una estructura bicapa (A y B).

Las dimensiones finales de la fibra deberían comprender una anchura de aproximadamente 0,5 a 3,0 mm; un espesor de aproximadamente 50 a 250  $\mu$ m; un peso/longitud de aproximadamente 80 a 450 tex; una densidad de aproximadamente 0,8 a 2,0 g/cc; una resistencia a la tracción de aproximadamente 1,5 a 20 kg y una tenacidad de aproximadamente 10 a 40 g/tex.

Las propiedades mejoradas de esta invención, en la que el hilo de seda se puede mantener más firmemente entre los brazos del contenedor, se pueden ilustrar midiendo la resistencia al avance del hilo de seda impregnado con pirólisis frente al hilo de seda no impregnado (o el hilo de seda impregnado con otros materiales) y midiendo la resistencia a la tracción de dichas muestras. Los siguientes ejemplos y posteriores ensayos se realizaron para demostrar estas propiedades de la invención.

## Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar realizaciones específicas de la presente invención y muestras comparativas. No pretenden ser una limitación de la invención.

### Ejemplo 1

#### Tricapa

Se ha producido una estructura compuesta que consiste en dos cintas precursoras extruidas de PTFE expandido cargado de SiO<sub>2</sub> que encierran una cinta de PTFE extruida sin carga. Las cintas de PTFE expandido cargado de SiO<sub>2</sub> contenían SiO<sub>2</sub> Aerosil® 380 (5% en peso del peso del PTFE seco) comercializado por Degussa Corporation, Akron, OH. Se añadió la sílice a una dispersión acuosa de PTFE y, a continuación, se convirtió en PTFE expandido utilizando técnicas según la patente de Minor y col. US-5.262.234. La cantidad de lubricante fue de 0,5 kilogramos de poliglicol por kilogramo de compuesto de PTFE y SiO<sub>2</sub> pesado en seco. El material compuesto y el extrusor se mantuvieron a una misma temperatura de 80°C durante la extrusión. La presión de extrusión fue de 15,86 MPa en una sección transversal de 102 mm de diámetro, dando lugar a un caudal de material de 11,4 litros por minuto. Las dimensiones del extruido fueron de 0,76 mm de espesor por 152 mm de anchura. La cinta de PTFE sin cargar se produjo según las indicaciones de la patente US-3.953.566, concedida a Gore, utilizando un polvo fino de PTFE adecuado para las posteriores operaciones de expansión de más de 200%. El polvo de PTFE se lubricó con un alcohol mineral inodoro a 0,33 cc/gr de peso seco de PTFE. El material compuesto y el extrusor se mantuvieron a una misma temperatura de 49°C durante la extrusión. Las dimensiones de la cinta resultante fueron de 0,889 mm de espesor por 229 mm de anchura.

La cinta de PTFE cargado con SiO<sub>2</sub> se calandró haciendo pasar la cinta entre dos rodillos de acero giratorios separados mínimamente y calentados a 50°C, dando lugar la separación entre los rodillos a un espesor de cinta de 0,241 mm. La longitud total de esta cinta se dividió en dos rollos de cinta de igual longitud, equivalente a la mitad de la longitud original. Utilizando de nuevo una operación de calandrado, las dos cintas de PTFE cargado con SiO<sub>2</sub> de 0,241 mm de espesor se orientaron para que encerraran la cinta de PTFE sin cargar de 0,889 mm de espesor al introducir las tres cintas en la operación de calandrado. Las tres cintas se combinaron así entre sí para formar una única cinta. Los dos rollos de calandrado de acero se calentaron a 50°C y el espacio entre ambos rollos produjo una cinta final de 0,813 mm de espesor.

## ES 2 265 341 T3

Posteriormente, el medio de lubricación se volatilizó y se eliminó de la cinta o lámina combinada para obtener una hoja laminada extruida uniforme seca haciendo pasar la hoja laminada extruida uniforme seca por una serie de rodillos giratorios calentados a una temperatura de 150°C. Y se realizó una segunda pasada de secado a una temperatura de 270°C. La primera pasada de secado incluía una operación de expansión en donde la cinta combinada fue sometida a una expansión de 100%. El extruido uniforme seco se cortó a anchuras de 4,3 mm haciéndolo pasar entre un conjunto de cuchillas separadas. El extruido uniforme cortado se expandió uniaxialmente en dirección longitudinal sobre una placa caliente a una temperatura de 290°C con una tasa de expansión de 1.900%, una segunda placa caliente a una temperatura de 280°C con una tasa de expansión de 50% y una tercera placa caliente a una temperatura de 280°C con una tasa de expansión de 2%, para conformar una fibra. Esta fibra se sometió posteriormente a una etapa de bloqueo amorfo haciendo pasar la fibra sobre una placa calentada a una temperatura de 400°C durante aproximadamente 1 segundo.

Las siguientes mediciones se tomaron sobre la fibra acabada:

|    |                            |                               |
|----|----------------------------|-------------------------------|
| 15 | Anchura:                   | 1,5 mm                        |
|    | Espesor:                   | 0,078 mm                      |
|    | Peso/Longitud:             | 90 tex (806 denier)           |
| 20 | Densidad:                  | 0,76 g/cc                     |
|    | Resistencia a la tracción: | 2.361 g                       |
| 25 | Tenacidad:                 | 2,9 g/0,11 tex (2,9 g/denier) |

### Ejemplo 2

#### 30 *Tricapa*

Se ha producido una estructura compuesta que consiste en dos cintas precursoras extruidas de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub> que encierran una cinta de PTFE extruida sin carga. Las cintas de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub> contenían SiO<sub>2</sub> Aerosil® 380 (10% en peso del peso del PTFE seco) comercializado por Degussa Corporation, Akron, OH. Se añadió la sílice a una dispersión acuosa de PTFE y, a continuación, se convirtió en PTFE expandido utilizando técnicas conformes con lo que indica Minor y col. en la patente US-5.262.234. La cantidad de lubricante fue de 0,5 kilogramos de poliglicol por kilogramo de compuesto de PTFE y SiO<sub>2</sub> pesado en seco.

El material compuesto y el extrusor se mantuvieron a una misma temperatura de 80°C durante la extrusión. La presión de extrusión fue de 15,86 MPa en una sección transversal de 102 mm de diámetro, dando lugar a un caudal de material de 11,4 litros por minuto. Las dimensiones del extruido fueron de 0,76 mm de espesor por 152 mm de anchura. La cinta de PTFE sin cargar se produjo según las indicaciones de la patente US-3.953.566, concedida a Gore, utilizando un polvo fino de PTFE adecuado para las posteriores operaciones de expansión de más de 200%. El polvo de PTFE se lubricó con un alcohol mineral inodoro a 0,33 cc por gramo de peso seco de PTFE. El material compuesto y el extrusor se mantuvieron a una misma temperatura de 49°C durante la extrusión. Las dimensiones de la cinta resultante fueron de 0,889 mm de espesor por 229 mm de anchura.

La cinta de PTFE cargado con SiO<sub>2</sub> se calandró haciendo pasar la cinta entre dos rodillos de acero giratorios separados mínimamente y calentados a 50°C, dando lugar a la separación entre los rodillos a un espesor de cinta de 0,241 mm. La longitud total de esta cinta se dividió en dos rollos de cinta de igual longitud, equivalente a la mitad de la longitud original. Utilizando de nuevo una operación de calandrado, las dos cintas de PTFE cargado con SiO<sub>2</sub> de 0,241 mm de espesor se orientaron para que encerraran la cinta de PTFE sin cargar de 0,889 mm de espesor al introducir las tres cintas en la operación de calandrado. De esta forma las tres cintas se combinaron entre sí para formar la única cinta. Los dos rollos de calandrado de acero se calentaron a 50°C y el espacio entre ambos rollos produjo una cinta final de 0,813 mm de espesor.

Posteriormente, el medio de lubricación se volatilizó y se eliminó de la cinta o lámina combinada para obtener una hoja laminada extruida uniforme seca haciendo pasar la hoja laminada extruida uniforme seca por una serie de rodillos giratorios calentados a una temperatura de 150°C. Y se realizó una segunda pasada de secado a una temperatura de 270°C. La primera pasada de secado incluía una operación de expansión en donde la cinta combinada fue sometida a una expansión de 100%. El extruido uniforme seco se cortó a anchuras de 5,33 mm haciéndolo pasar entre un conjunto de cuchillas separadas. El extruido uniforme cortado se expandió uniaxialmente en dirección longitudinal sobre una placa caliente a una temperatura de 290°C con una tasa de expansión de 1.900%, una segunda placa caliente a una temperatura de 280°C con una tasa de expansión de 50% y una tercera placa caliente a una temperatura de 280°C con una tasa de expansión de 2%, para conformar una fibra. Esta fibra se sometió posteriormente a una etapa de bloqueo amorfo y a una expansión adicional a 2% haciendo pasar la fibra sobre una placa calentada a una temperatura de 400°C durante aproximadamente 1 segundo.

## ES 2 265 341 T3

Las siguientes mediciones se tomaron sobre la fibra acabada:

|    |                            |                               |
|----|----------------------------|-------------------------------|
|    | Anchura:                   | 2 mm                          |
| 5  | Espesor:                   | 0,10 mm                       |
|    | Peso/Longitud:             | 156 tex (1.407 denier)        |
|    | Densidad:                  | 0,78 g/cc                     |
| 10 | Resistencia a la tracción: | 3.658 g                       |
|    | Tenacidad:                 | 2,6 g/0,11 tex (2,6 g/denier) |

### 15 Ejemplo 3

#### *Monocapa*

20 Se ha producido una estructura compuesta que consiste en una cinta precursora extruida de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub>. La cinta de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub> contenía SiO<sub>2</sub> Aerosil® 380 (10% en peso del peso del PTFE seco) comercializado por Degussa Corporation, Akron, OH. Se añadió la sílice a una dispersión acuosa de PTFE y, a continuación, se convirtió en PTFE expandido utilizando técnicas conformes con lo que indica Minor y col. en la patente US-5.262.234. La cantidad de lubricante fue de 0,5 kilogramos de poliglicol por kilogramo de compuesto de PTFE y SiO<sub>2</sub> pesado en seco.

25 El material compuesto y el extrusor se mantuvieron a una misma temperatura de 80°C durante la extrusión. La presión de extrusión fue de 15,86 MPa en una sección transversal de 102 mm de diámetro, dando lugar a un caudal de material de 11,4 litros por minuto. Las dimensiones del extruido fueron de 0,80 mm de espesor por 152 mm de anchura.

30 La cinta de PTFE cargado con SiO<sub>2</sub> se calandró haciendo pasar la cinta entre dos rodillos de acero giratorios separados mínimamente y calentados a 50°C, dando lugar a la separación entre los rodillos a un espesor de cinta de 0,76 mm.

35 Posteriormente, el medio de lubricación se volatilizó y se eliminó de la cinta o lámina para obtener una hoja laminada extruida uniforme seca haciendo pasar la hoja laminada extruida uniforme seca por una serie de rodillos giratorios calentados a una temperatura de 150°C. Y se realizó una segunda pasada de secado a una temperatura de 270°C. La primera pasada de secado incluía una operación de expansión en donde la cinta combinada fue sometida a una expansión de 100%. El extruido uniforme seco se cortó a anchuras de 4,3 mm haciéndolo pasar entre un conjunto de cuchillas separadas. El extruido uniforme cortado se expandió uniaxialmente en dirección longitudinal sobre una placa caliente a una temperatura de 280°C con una tasa de expansión de 1.400%, una segunda placa caliente a una temperatura de 280°C con una tasa de expansión de 50% y una tercera placa caliente a una temperatura de 280°C con una tasa de expansión de 1%, para conformar una fibra. Esta fibra se sometió posteriormente a una etapa de bloqueo amorfo haciendo pasar la fibra sobre una placa calentada a una temperatura de 400°C durante aproximadamente 1

45 segundo.

Las siguientes mediciones se tomaron sobre la fibra acabada:

|    |                            |                                 |
|----|----------------------------|---------------------------------|
|    | Anchura:                   | 2,5 mm                          |
| 50 | Espesor:                   | 0,081 mm                        |
|    | Peso/Longitud:             | 197 tex (1.775 denier)          |
| 55 | Densidad:                  | 0,97 g/cc                       |
|    | Resistencia a la tracción: | 3.630 g                         |
|    | Tenacidad:                 | 2,05 g/0,11 tex (2,05 g/denier) |

### 60 Ejemplo 4

#### *Monocapa*

65 Se ha procesado una cinta según se especifica en el Ejemplo 3, tras el proceso de volatilización del lubricante, de la siguiente manera: el extruido uniforme seco se cortó a anchuras de 2,0 mm haciéndolo pasar entre un conjunto de cuchillas separadas. El extruido uniforme cortado se expandió uniaxialmente en dirección longitudinal sobre una

## ES 2 265 341 T3

placa caliente a una temperatura de 365°C con una tasa de expansión de 2.400%. Esta fibra se sometió posteriormente a una etapa de bloqueo amorfo haciendo pasar la fibra sobre una placa calentada a una temperatura de 400°C durante aproximadamente 1 segundo.

5 Las siguientes mediciones se tomaron sobre la fibra acabada:

|                               |                               |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Anchura:                      | 1,5 mm                        |
| Espesor:                      | 0,10 mm                       |
| 10 Peso/Longitud:             | 89 tex (800 denier)           |
| Densidad:                     | 0,59 g/cc                     |
| 15 Resistencia a la tracción: | 2.406 g                       |
| Tenacidad:                    | 3,0 g/0,11 tex (3,0 g/denier) |

### Ejemplo 5

20 *Monocapa*

Se ha procesado una cinta según se especifica en el Ejemplo 3, tras el proceso de volatilización del lubricante, de la siguiente manera: el extruido uniforme seco se cortó a anchuras de 2,54 mm haciéndolo pasar entre un conjunto de cuchillas separadas. El extruido uniforme cortado se expandió uniaxialmente en dirección longitudinal sobre una placa caliente a una temperatura de 380°C con una tasa de expansión de 2.400%. Esta fibra se sometió posteriormente a una etapa de bloqueo amorfo haciendo pasar la fibra sobre una placa calentada a una temperatura de 400°C durante aproximadamente 1 segundo.

30 Las siguientes mediciones se tomaron sobre la fibra acabada:

|                               |                                 |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Anchura:                      | 1,5 mm                          |
| Espesor:                      | 0,08 mm                         |
| 35 Peso/Longitud:             | 119 tex (1075 denier)           |
| Densidad:                     | 0,99 g/cc                       |
| 40 Resistencia a la tracción: | 3.270 g                         |
| Tenacidad:                    | 3,04 g/0,11 tex (3,04 g/denier) |

### Ejemplo 6

45 *Monocapa*

Se ha producido una estructura compuesta que consiste en una cinta precursora extruida de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub>. La cinta de PTFE expandido cargado de SiO<sub>2</sub> contenía SiO<sub>2</sub> Aerosil® 380 (5% en peso del peso del PTFE seco) comercializado por Degussa Corporation, Akron, OH. Se añadió la sílice a una dispersión acuosa de PTFE y, a continuación, se convirtió en PTFE expandido utilizando técnicas conformes con lo que indica Minor y col. en la patente US-5.262.234. La cantidad de lubricante fue de 0,5 kilogramos de poliglicol por kilogramo de compuesto de PTFE y SiO<sub>2</sub> pesado en seco.

55 El material compuesto y el extrusor se mantuvieron a una misma temperatura de 80°C durante la extrusión. La presión de extrusión fue de 15,86 MPa en una sección transversal de 102 mm de diámetro, dando lugar a un caudal de material de 11,4 litros por minuto. Las dimensiones del extruido fueron de 0,80 mm de espesor por 152 mm de anchura.

60 La cinta de PTFE cargado con SiO<sub>2</sub> se calandró haciendo pasar la cinta entre dos rodillos de acero giratorios separados mínimamente y calentados a 50°C, dando lugar la separación entre los rodillos a un espesor de cinta de 0,76 mm.

Posteriormente, el medio de lubricación se volatilizó y se eliminó de la cinta o lámina para obtener una hoja laminada extruida uniforme seca haciendo pasar la hoja laminada extruida uniforme seca por una serie de rodillos giratorios calentados a una temperatura de 150°C. Y se realizó una segunda pasada de secado a una temperatura de 270°C. La primera pasada de secado incluía una operación de expansión en donde la cinta combinada fue sometida a una expansión de 100%. El extruido uniforme seco se cortó a anchuras de 3,5 mm haciéndolo pasar entre un conjunto

## ES 2 265 341 T3

de cuchillas separadas. El extruido uniforme cortado se expandió uniaxialmente en dirección longitudinal sobre una placa caliente a una temperatura de 290°C con una tasa de expansión de 1.900%, una segunda placa caliente a una temperatura de 280°C con una tasa de expansión de 50% y una tercera placa caliente a una temperatura de 280°C con una tasa de expansión de 1%, para conformar una fibra. Esta fibra se sometió posteriormente a una etapa de bloqueo amorfo haciendo pasar la fibra sobre una placa calentada a una temperatura de 400°C durante aproximadamente 1 segundo.

Las siguientes mediciones se tomaron sobre la fibra acabada:

|    |                            |                               |
|----|----------------------------|-------------------------------|
| 10 | Anchura:                   | 1,8 mm                        |
|    | Espesor:                   | 0,078 mm                      |
|    | Peso/Longitud:             | 135 tex (806 denier)          |
| 15 | Densidad:                  | 0,77 g/cc                     |
|    | Resistencia a la tracción: | 2.361 g                       |
| 20 | Tenacidad:                 | 2,9 g/0,11 tex (2,9 g/denier) |

### Ejemplo comparativo 7

#### *Monocapa, 10% [en peso] de cuarzo mezclado en seco*

El documento WO 98/01082 describe el uso de cuarzo ("sílice") en un hilo de seda de PTFE mediante una técnica de mezclado en seco. Los inventores han descubierto que el hilo de seda de PTFE que tiene pirólisis tiene sorprendentemente mucha mayor agarrabilidad o retención en los dientes del contenedor de hilo de seda que el cuarzo. Sin pretender imponer ninguna teoría, esto puede deberse a la mayor cantidad de superficie de las partículas de pirólisis en comparación con las partículas de cuarzo y a la morfología de la pirólisis frente al cuarzo. Este Ejemplo comparativo 7 se preparó según la descripción del documento WO 98/01082.

Se ha producido una estructura compuesta que consiste en una cinta precursora de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub> de cuarzo. La cinta de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub> contenía SiO<sub>2</sub> de cuarzo (10% en peso del peso de PTFE en seco) comercializado por Malvern Minerals bajo el nombre Novacite Crystalline Silica, grado L-207A. La sílice se lubricó con un alcohol mineral y, a continuación, se añadió a un polvo fino de PTFE con capacidad de expansión y se transformó en PTFE expandido utilizando técnicas conformes a lo indicado por Minor y col. en la patente US-5.262.234. La cantidad de lubricante fue de 0,5 kilogramos de alcohol mineral por kilogramo de compuesto de PTFE y SiO<sub>2</sub> de cuarzo pesado en seco. El material se procesó de forma similar a lo descrito en el Ejemplo 3. La procesabilidad del material fue relativamente buena y la expansión lineal total a la que fue sometido el material antes de producirse el fallo fue de 46:1, obteniéndose una resistencia promedio (tenacidad) de 1,69 g/0,11 tex (1,69 gramos/denier) (desv. est. 0,105 g/d).

### Ejemplo comparativo 8

#### *Monocapa, pirólisis al 10% [en peso] mezclada en seco*

Este Ejemplo comparativo 8 se ha realizado para demostrar que la pirólisis no se puede procesar según la descripción del documento WO 98/01082.

Se ha producido una estructura compuesta que consiste en una cinta precursora de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub> de humo extruida, de forma similar al Ejemplo comparativo 7 anterior, pero la SiO<sub>2</sub> de cuarzo ha sido sustituida por SiO<sub>2</sub> de humo, SiO<sub>2</sub> Aerosil® 380 (10% en peso del peso de PTFE en seco) comercializado por Degussa Corporation, Akron, OH. La SiO<sub>2</sub> de humo se lubricó con alcohol mineral antes de ser mezclada con un polvo fino de PTFE con capacidad para ser sometido a expansión.

La cinta compuesta fue procesada escasamente, de manera que no sufrió una operación de expansión. No se midió, por tanto, ninguna propiedad.

### Ejemplo comparativo 9

#### *Monocapa, pirólisis al 10% [en peso] mezclada en seco*

Este Ejemplo comparativo 9 también se ha realizado para demostrar que la pirólisis no se puede procesar según la descripción del documento WO 98/01082.

Se ha producido una estructura compuesta que consistía en una cinta precursora de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub> de humo extruida, de forma similar al ejemplo del Ejemplo comparativo 8 anterior, pero el alcohol mineral se ha

## ES 2 265 341 T3

añadido al polvo fino de PTFE primero y, después, se ha mezclado con la SiO<sub>2</sub> de humo, SiO<sub>2</sub> Aerosil® 380 (10% en peso del peso de PTFE en seco) comercializado por Degussa Corporation, Akron, OH.

La cinta compuesta fue procesada escasamente, de manera que no sufrió una operación de expansión. No se midió, por tanto, ninguna propiedad.

### Ejemplo comparativo 10

#### *Monocapa, pirólisis al 10% [en peso] mezclada en seco*

Este Ejemplo comparativo 10 también se ha realizado para demostrar que la pirólisis no se puede procesar según la descripción del documento WO 98/01082.

Se ha producido una estructura compuesta que consiste en una cinta precursora de PTFE expandido cargado con SiO<sub>2</sub> de humo extruida, de forma similar al ejemplo de la prueba 2 anterior, pero primero el alcohol mineral se ha añadido al polvo fino de PTFE, CD1 de ICI Americas, Wilmington, DE y, a continuación, se ha mezclado con la SiO<sub>2</sub> de humo, SiO<sub>2</sub> Aerosil® 380 (10% en peso del peso de PTFE en seco) comercializado por Degussa Corporation, Akron, OH. La procesabilidad del material fue relativamente buena y la expansión lineal total que sufrió el material antes de producirse el fallo fue de 2:1, obteniéndose una resistencia promedio (tenacidad) de 0,064 g/0,11 tex (0,064 gramos/denier)

### Ensayos

Los siguientes ensayos se han realizado utilizando muestras de los ejemplos anteriores y muestras adicionales mencionadas más adelante.

#### *Ensayo de resistencia al avance*

Se ha investigado tanto la resistencia al avance dinámico como estático. Se utiliza un aparato simple (176) como muestra la Figura 9, que utiliza tres árboles cilíndricos de 12,7 mm (0,50 pulgadas) de diámetro montado en una viga rígida voladiza desde un modulómetro estándar como el modelo 5567 de INSTRON Company of Canton, MA.

El soporte (176) del brazo del aparato está perforado y escariado con un diámetro nominal de 12,7 mm (diámetro nominal de 0,500 pulgadas) para un ajuste móvil de tres cilindros (170, 172 y 174) en el soporte del brazo del aparato y que están asegurados con tornillos de ajuste que comprimen radialmente los cilindros en la interfaz cilindro-soporte. Los cilindros se aseguran de tal manera que no giran durante una repetición del ensayo y sobresalen del aparato del ensayo en 19 mm. Los tres cilindros están paralelos entre sí y perpendiculares con respecto al soporte (176) del brazo del aparato voladizo. Los tres cilindros (170, 172 y 174) son comercializados por McMaster-Carr Supply Company, Dayton, NJ, ref. 8524-K24, color blanquecino, material de barra de silicio con vidrio Garolite G-7 de 12,7 mm de diámetro nominal (0,500 pulgadas de diámetro). El material de tipo Garolite se corta en longitudes nominales de 19 mm.

La rugosidad superficial ( $R_a$ ) de los tres cilindros Garolite se midió tanto axial como radialmente utilizando el aparato de medición Perthometer, modelo M4P, comercializado por Feinpruef Perthen, GmbH, Postfach 1853, D-3400 Goettingen, Alemania. La  $R_a$  se midió en la dirección axial de los cilindros a 4 cuadrantes 90 grados de distancia, utilizando un recorrido de 0,76 mm (0,03 pulgadas). Para la  $R_a$  en la dirección radial de los cilindros, se tomaron de 3 a 4 mediciones utilizando un recorrido de 0,25 mm (0,01 pulgadas) aleatoriamente a lo largo de la longitud del cilindro. Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

| $R_a$<br>( $\mu\text{m}$ [micropulgadas]) |            |            |  |
|-------------------------------------------|------------|------------|--|
| Núm. de Cilindros                         | Axial      | Radial     |  |
| 1                                         | 2,36 (93)  | 1,4 (55)   |  |
|                                           | 3,1 (122)  | 1,42 (56)  |  |
|                                           | 2,6 (102)  | 1,45(59)   |  |
|                                           | 2,62 (103) |            |  |
| 2                                         | 0,8 (32)   | 2,57 (101) |  |
|                                           | 0,69 (27)  | 1,35 (53)  |  |
|                                           | 1,7 (67)   | 1,22 (48)  |  |
|                                           | 1,4 (55)   | 1,5 (69)   |  |

## ES 2 265 341 T3

(Continuación)

|    | Núm. de Cilindros   | Axial                                              | Radial                                             |
|----|---------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 5  | 3                   | 1,3 (52)<br>1,45 (57)<br>2,99 (118)<br>1,68 (66)   | 1,5 (60)<br>2,49 (98)<br>1,73 (68)<br>1,02 (40)    |
| 10 | Promedio            | 1,86 $\mu\text{m}$<br>(74,5 $\mu\text{pulgadas}$ ) | 1,63 $\mu\text{m}$<br>(64,3 $\mu\text{pulgadas}$ ) |
|    | Desviación estándar | 0,82 $\mu\text{m}$<br>(32,3 $\mu\text{pulgadas}$ ) | 0,48 $\mu\text{m}$<br>(19,2 $\mu\text{pulgadas}$ ) |
| 15 |                     |                                                    |                                                    |

Antes de analizar cada fibra, los tres cilindros se retiran del aparato y se colocan en un vaso de precipitados limpio que contiene 99,9% de alcohol isopropanol, donde se sumergen completamente durante 1 minuto, después se vuelven a colocar en el aparato de ensayo y se dejan secar completamente al aire durante 2 minutos.

La máquina INSTRON, modelo 5567, se equipó con una mordaza de sujeción de tipo filamento adecuada para fijar filamentos durante la medición en la modalidad de carga de tracción. La mordaza de sujeción de tipo filamento se unió a un captador dinamométrico (178) nominal de 100 Newton que se aseguró sobre la cruceta de la máquina Instron. La velocidad de la cruceta del modulómetro era de 25,4 cm por minuto. La longitud de referencia era de 50 mm. La longitud de referencia se mide desde el punto tangencial de la mordaza de tipo filamento hasta el punto tangencial de la muestra del ensayo colocada sobre el primero de los tres cilindros (170). El aparato (176) se asegura a la máquina Instron de tal manera que la muestra de ensayo asegurada en la mordaza de tipo filamento esté perpendicular al eje del cilindro (170). La configuración y la orientación de la muestra de hilo de seda alrededor de los tres cilindros (170, 172 y 174) son tales que existe un ángulo de arrollado de  $\pi$  radianes alrededor del cilindro (170), un ángulo de arrollado de  $\pi/2$  radianes alrededor del cilindro (172) y un ángulo de arrollado de  $\pi/2$  radianes alrededor del cilindro (174). Por lo tanto, se consigue un ángulo de arrollado acumulado de  $2\pi$  radianes. Entre los puntos tangenciales de los cilindros (170 y 172) hay una distancia de 25,4 mm. Entre los puntos tangenciales de los cilindros (172 y 174) hay una distancia de 360,36 mm.

Puesto que se puede producir el material de la invención (por ejemplo, la estructura bicapa) de forma que la superficie longitudinal de la parte superior sea diferente a la superficie longitudinal de la parte inferior, la superficie más rugosa se coloca contra los tres cilindros. Esto da lugar a colocar una vuelta en todas las muestras de ensayo entre los cilindros (170 y 172). La muestra de ensayo no tiene ninguna vuelta entre los cilindros (172 y 174). La superficie más rugosa de la presente invención se determina fácilmente al tacto.

Se fija simplemente una pesa (186) de 500 gramos al extremo de la muestra de ensayo atando un nudo de bucle alrededor de la pesa de 500 gramos y se deja alcanzar un estado de reposo antes de continuar. La longitud de la muestra de ensayo que se extiende más allá del cilindro (174) y hacia abajo hasta la pesa (186) de 500 gramos suspendida debería ser de al menos 110 mm, pero menos de 510 mm, de manera que sea posible al menos una longitud de ensayo de 110 mm.

Para comenzar el ensayo, la cruceta de la máquina Instron se ajusta para que se mueva hacia arriba, haciendo así que la pesa de 500 gramos también se mueva hacia arriba. La fibra de la muestra de ensayo se desliza sobre los tres cilindros durante al menos una longitud de recorrido de 100 mm, pero no más de 510 mm. Se conecta el captador dinamométrico a un sistema de captación de datos de manera que la carga inducida según se desliza la muestra de ensayo sobre los cilindros durante el movimiento ascendente de la cruceta se registra a una velocidad de al menos 10 puntos de datos por segundo y preferiblemente 20 puntos por segundo. El sistema de captación de datos también registra el desplazamiento de la cruceta durante el ensayo. La resistencia al avance de cada desplazamiento de la cruceta se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$e^{(\delta\theta)} = T_2/T_1$$

que se reduce a:

$$\delta = [\ln(T_2/T_1)]/\theta$$

en donde:

$\delta$  = Resistencia al avance

$\theta$  = ángulo de arrollado acumulado en radianes =  $2\pi$  radianes

## ES 2 265 341 T3

$T_1$  = tensión media de entrada = 500 gramos

$T_2$  = tensión media de salida según el registro del sistema de captación de datos en gramos de fuerza

5 Nota:  $\ln$  es el algoritmo natural basado en  $e = 2,71828...$

La resistencia al avance dinámico se determina utilizando la resistencia al avance calculada por media aritmética del desplazamiento entre 10 y 20 mm.

10 La resistencia al avance estática se determina utilizando el valor máximo calculado de resistencia al avance en el desplazamiento entre 0 y 25 mm.

15 Para determinar si dos o más materiales tienen una resistencia a la tracción estadísticamente diferente se lleva a cabo un procedimiento de comparación entre muestras. Se realizaron los siguientes ensayos en muestras de hilo de seda comercial GLIDE®, comercializado por W. L. Gore & Associates, Elkton, MD, sin el recubrimiento de cera natural, que se puede eliminar poniendo el hilo de seda en remojo en un baño calentado a 60°C de alcohol isopropanol de calidad reactivo durante 10 minutos y, a continuación, limpiando la cera con un paño de algodón suave. Los ensayos también se realizaron con muestras de la seda dental de la invención, elaboradas según el Ejemplo 3.

20 1. Se seleccionaron aleatoriamente carretes individuales de los dos tipos de muestras candidatas (la muestra comercial y la muestra de la invención del Ejemplo 3).

25 2. Se cogieron aleatoriamente quince muestras de 500-600 mm de largo de cada carrete, se colocaron en bolsas individuales de polietileno de calidad alimentaria y se etiquetaron. A continuación, se aleatorizaron los números utilizando una tabla estándar de aleatorización y se realizaron los ensayos utilizando el número aleatorizado. El analista desconocía el etiquetado y la aleatorización de las muestras.

3. Las muestras se sometieron a ensayo utilizando el procedimiento descrito anteriormente.

30 4. Se midió la resistencia al avance estático y la resistencia al avance dinámico, según se ha descrito anteriormente.

35 5. Se aplicó la prueba de la t de Student tanto a la resistencia media al avance estático como a la resistencia media al avance dinámico, utilizando una estadística t no apareada con varianzas iguales o desiguales como se determinó apropiadamente tras realizar una prueba de la F de los datos.

6. Las resistencias al avance se consideraron diferentes únicamente cuando la prueba de la t mostraba una significación con una confianza del 95% ( $\alpha = 0,05$ ).

40 Los resultados de estos ensayos se muestran en la Figura 8 para una muestra representativa de cada uno de los dos tipos de muestras de ensayo. Los datos del ensayo están resumidos en la siguiente tabla ("N" es el número de muestras, los demás datos son la resistencia al avance medida).

|              | N  | Media | Desv. Est. | Mín.  | Máx   |
|--------------|----|-------|------------|-------|-------|
| 45 Comercial | 24 | 0,141 | 0,0007     | 0,140 | 0,142 |
| Invención    | 23 | 0,157 | 0,0004     | 0,156 | 0,158 |

50 Como se puede ver, la resistencia al avance dinámico de la muestra de la invención es significativamente superior a la de la muestra comercial.

### *Ensayo de medición de resistencia a la tracción*

55 Para medir la resistencia a la tracción se ha utilizado un modulómetro marca Instron, modelo 1130. Como muestra se utilizó un contenedor de hilo de seda preparado totalmente y modificado del siguiente modo: se prepararon contenedores de hilo de seda de la tercera realización tratada anteriormente de polipropileno virgen de calidad de artículo comercial con 2% de agente blanqueante de tipo  $\text{TiO}_2$ , utilizando una presión de extrusión de 2,07-3,10 MPa (300-450 psi) y una temperatura de extrusión de 204-210°C (400-410°F). Se produjeron contenedores de hilo de seda utilizando diversos hilos de seda, incluyendo los hilos de seda según la presente invención según se describen en los Ejemplos 60 5 y 6, de PTFE expandido cargado con cuarzo al 10% según se describe en el Ejemplo comparativo 7 e hilo dental comercial GLIDE®, comercializado por W. L. Gore & Associates, Elkton, MD, sin el recubrimiento de cera natural, que se puede eliminar remojando el hilo de seda en un baño calentado a 60°C de alcohol isopropanol de grado reactivo durante 10 minutos y, a continuación, limpiando la cera con un paño suave de algodón. Los contenedores de hilo de 65 seda se moldearon alrededor de los hilos de seda anteriores utilizando técnicas de moldeo por inserción típicas de la técnica del termoconformado por inyección.

## ES 2 265 341 T3

Para los ensayos de resistencia a la tracción, el hilo de seda se cortó por la cara interior de uno de los brazos del contenedor de hilo de seda. El brazo del cual se había cortado el hilo de seda se rompió y se retiró. Según ilustran las Figuras 10 y 11, el hilo de seda 201 expuesto, unido al brazo 202 que quedaba en el contenedor 200 de hilo de seda, se colocó a través de dos pasadores de 0,32 cm (1/8 pulgadas) de diámetro (con un espacio de 0,03 cm [0,01 pulgadas] entre los pasadores 203) en un bloque 204 de montaje, de manera que el hilo de seda 201 se extendía hacia arriba a través de los pasadores 203. El brazo 202 permaneció bajo los pasadores 203 según pasó el hilo de seda 201 expuesto a través del pequeño espacio creado por los dos pasadores 203 paralelos en voladizo de 0,32 cm (1/8 pulgadas) de diámetro, de ahí que el brazo 202 y el contenedor 200 de hilo de seda conectado quedaron inmovilizados en cuanto a un movimiento ascendente (en la dirección de la cruceta [que no se muestra]) a causa de ambos pasadores 203. El hilo de seda 201 expuesto se aseguró a la abrazadera 210 del modulómetro, que estaba conectado a un captador dinámico 211 de 0-11,3 kg (0-25 libras) y al carro de la cruceta. La fuerza aplicada se midió cuando el carro ascendía, separando el hilo de seda 201 del brazo 202 (al bloque de montaje 204 se aseguró una abrazadera 212 inferior en el modulómetro). La fuerza resultante, según se midió con el captador dinámico 211 del modulómetro en el instante en el que el hilo de seda 201 se separaba del brazo 202, se recopiló y tabuló en la siguiente tabla ("NOBS" es el número de observaciones o ensayos, otros datos registrados corresponden a la fuerza registrada).

### *Datos de separación del hilo de seda*

| Muestra      | NOBS | Promedio<br>(kg [lb]) | Desv. Est.<br>(kg [lb]) | Mínimo<br>(kg [lb]) | Máximo<br>(kg [lb]) |
|--------------|------|-----------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
| (Ejemplo 5)  |      |                       |                         |                     |                     |
| De humo 10%  | 13   | 1,64 (3,62)           | 0,279 (0,616)           | 1,13 (2,50)         | 2,04 (4,50)         |
| (Ejemplo 6)  |      |                       |                         |                     |                     |
| De humo 5%   | 7    | 1,17 (2,58)           | 0,071 (0,157)           | 1,09 (2,40)         | 1,32 (2,90)         |
| Fibra GLIDE® | 6    | 0,234 (0,516)         | 0,093 (0,204)           | 0,14 (0,30)         | 0,41 (0,90)         |
| (Ejemplo 7)  |      |                       |                         |                     |                     |
| Cuarzo       | 7    | 0,59 (1,31)           | 0,08 (0,177)            | 0,49 (1,10)         | 0,68 (1,50)         |

Como se puede ver, la resistencia a la tracción media de los hilos de seda de la invención (Ejemplos 5 y 6) fue mayor que la de los hilos de seda comparados. Esto indica que el hilo de seda de la invención queda retenido más fijamente en el contenedor de hilo de seda que los demás hilos de seda. Esto demuestra la retención y agarrabilidad mejoradas que se pueden conseguir utilizando el hilo de seda de la invención.

Aunque se hayan descrito detalladamente algunas realizaciones ilustrativas de la presente invención anteriormente, los expertos en la técnica podrán apreciar fácilmente que son posibles numerosas modificaciones sin apartarse materialmente de las novedosas enseñanzas y ventajas que se describen en la presente memoria. De forma específica, por ejemplo, aunque el filamento mejorado de esta invención se describe en las realizaciones ilustrativas como un hilo de seda, las propiedades ventajosas del filamento de la invención hacen que sea útil también como una sutura médica, un hilo de costura o en bolsas de filtro. Por tanto, está prevista la inclusión en el alcance de la presente invención de todas las modificaciones mencionadas, según se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

5 1. Un filamento de seda dental que tiene una anchura de 0,5 a 3,0 mm, que comprende un politetrafluoroetileno, **caracterizado** porque comprende sílice de pirólisis.

2. El filamento de la reivindicación 1, en el que la pirólisis está presente en una cantidad de al menos 1%, preferiblemente de al menos 5% y más preferiblemente de al menos 10%, en peso de pirólisis con respecto al politetrafluoroetileno.

10 3. El filamento de la reivindicación 2, en el que dicha pirólisis está presente en una cantidad de aproximadamente 5% en peso de pirólisis con respecto al politetrafluoroetileno.

15 4. El filamento de la reivindicación 2, en el que dicha pirólisis está presente en una cantidad de aproximadamente 10% en peso de pirólisis con respecto al politetrafluoroetileno.

5. El filamento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pirólisis tiene un tamaño de partículas primario promedio de menos de 25 nanómetros.

20 6. El filamento de la reivindicación 1, en el que el filamento comprende una pluralidad de capas de politetrafluoroetileno, teniendo al menos una de dichas capas pirólisis dispuesta en la misma.

7. El filamento de la reivindicación 6, en el que el filamento tiene una capa interior y dos capas exteriores, conteniendo al menos una de dichas capas exteriores pirólisis.

25 8. El filamento de la reivindicación 7, en el que ambas de dichas capas exteriores contienen pirólisis.

9. El filamento de la reivindicación 8, en el que dicha pirólisis está presente en cada una de dichas capas exteriores en una cantidad de 2% o superior, preferiblemente de 5% o superior, en peso de pirólisis con respecto al politetrafluoroetileno.

30 10. El filamento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, junto con un contenedor de seda dental que comprende: un par de brazos, teniendo cada brazo una parte media y una primera parte final y una segunda parte final opuestas, estando dicha primera parte final de cada brazo curvada hacia fuera con respecto a su respectiva parte media, estando dichas partes medias de los brazos colocadas próximas entre sí para definir un pivote, siendo dichas segundas partes finales móviles entre una primera posición en la que las primeras partes finales de los brazos están separadas entre sí y una segunda posición en la que las primeras partes finales se acercan entre sí; teniendo el filamento un extremo asegurado a la primera parte final de un brazo y un extremo opuesto asegurado a la primera parte final del otro brazo, teniendo el filamento una primera tensión cuando las primeras partes finales están en su posición de separación y una segunda tensión cuando las primeras partes finales se acercan entre sí, siendo dicha primera tensión superior a dicha segunda tensión.

35 40 11. Un proceso para producir una seda dental que comprende proporcionar una dispersión acuosa de PTFE, añadir pirólisis a dicha dispersión para formar una mezcla, co-coagular dicha mezcla para formar un co-coagulado, secar dicho co-coagulado, extruir dicho co-coagulado en una cinta, cortar dicha cinta en filamentos y expandir dichos filamentos para aumentar su resistencia a la tracción.

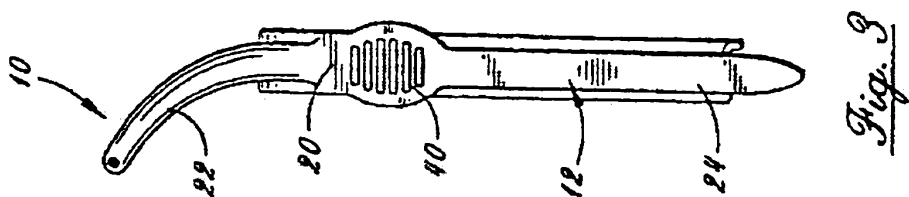
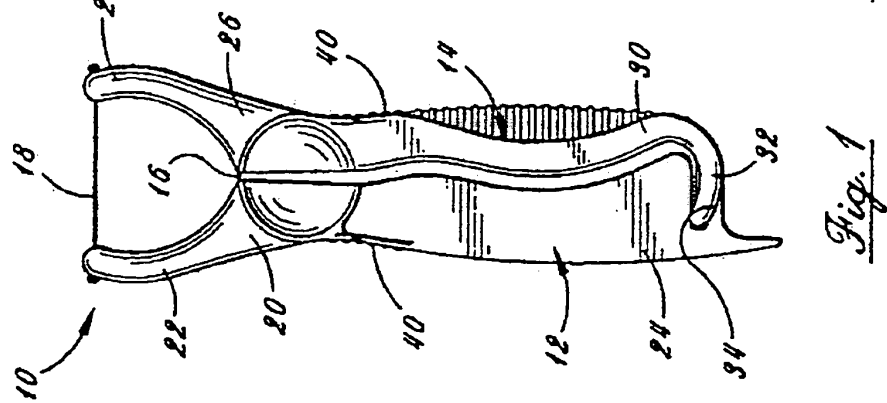
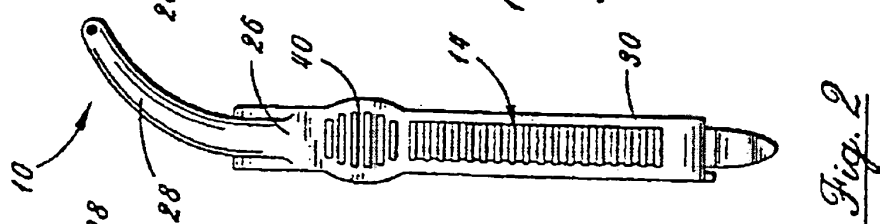
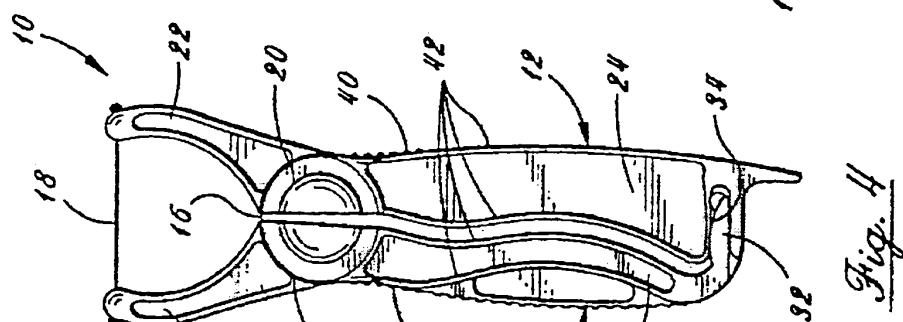
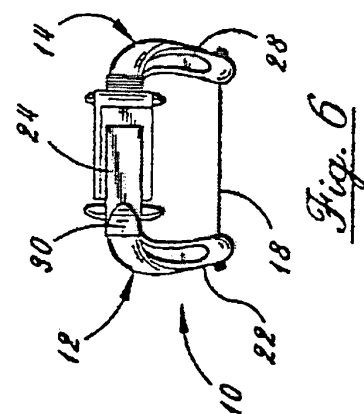
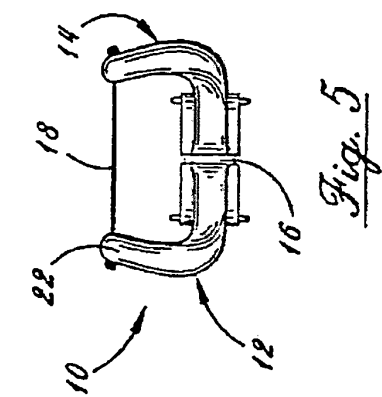
45 12. El proceso de la reivindicación 11, en el que la pirólisis se añade en una cantidad de al menos 5%, más preferiblemente de al menos 10%, en peso de pirólisis con respecto al politetrafluoroetileno.

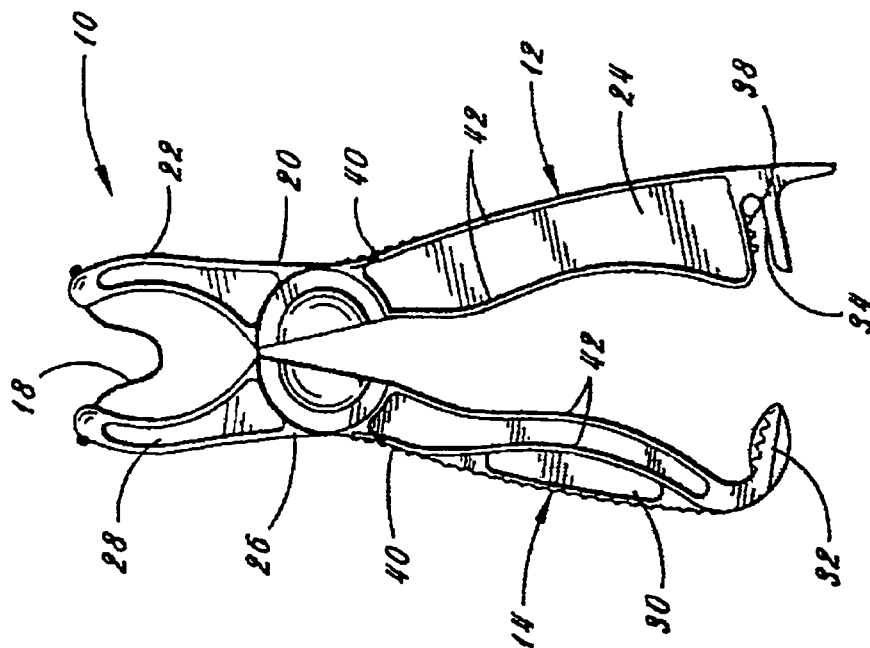
50

55

60

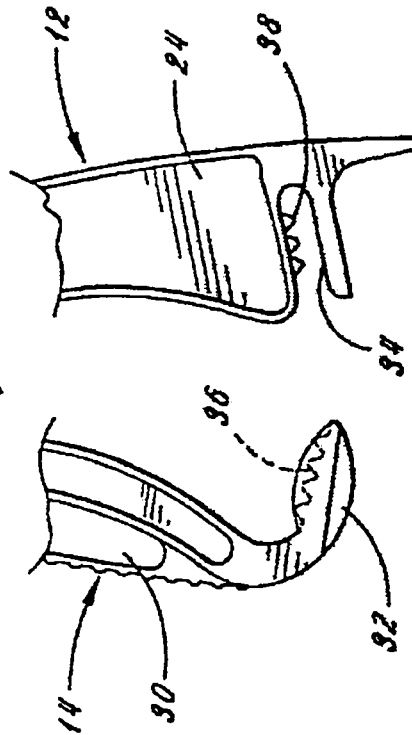
65





*Fig. 1A*

*Fig. 1B*



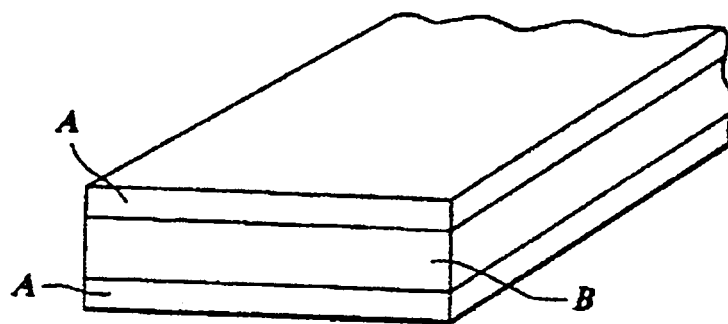
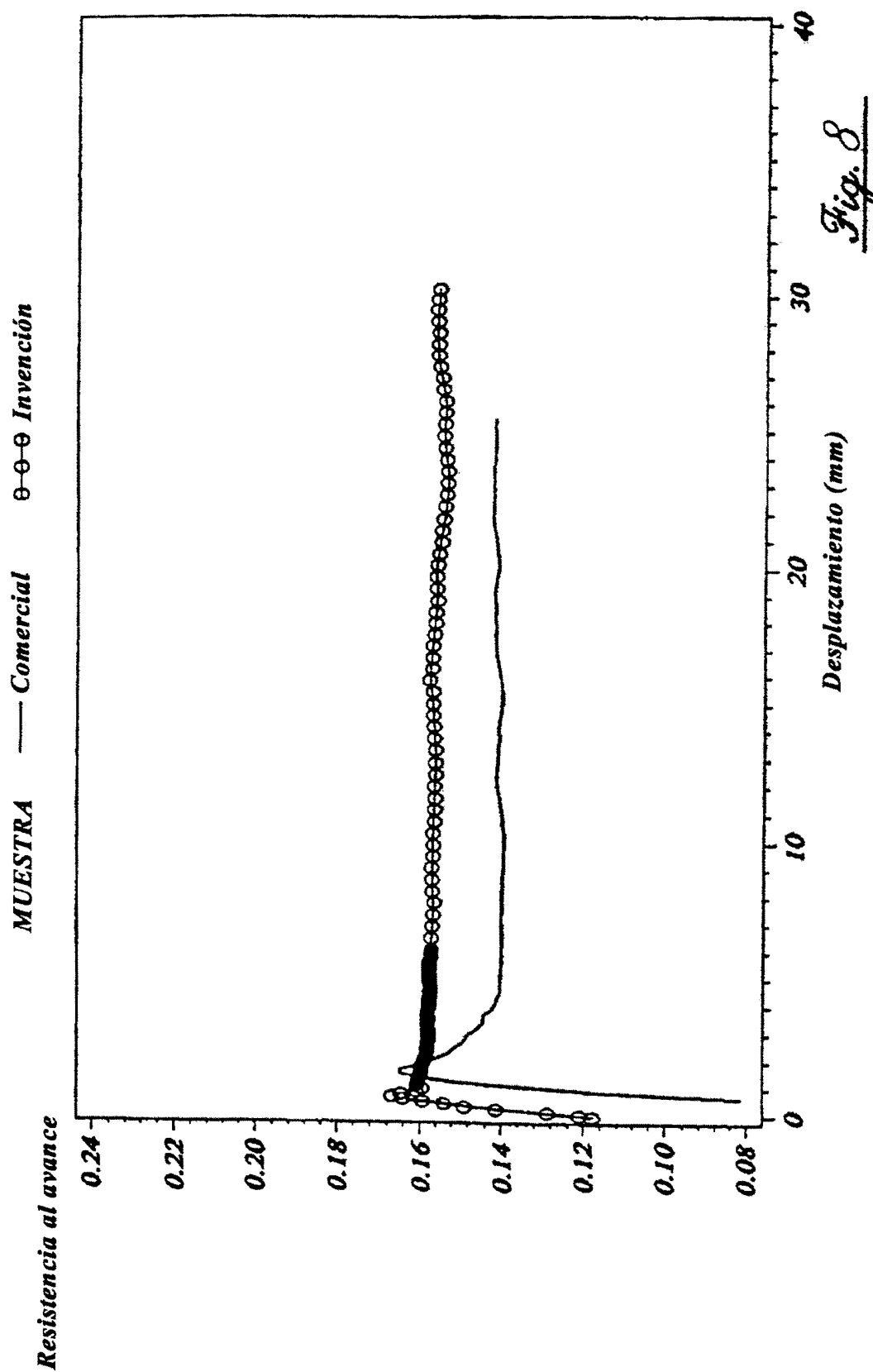
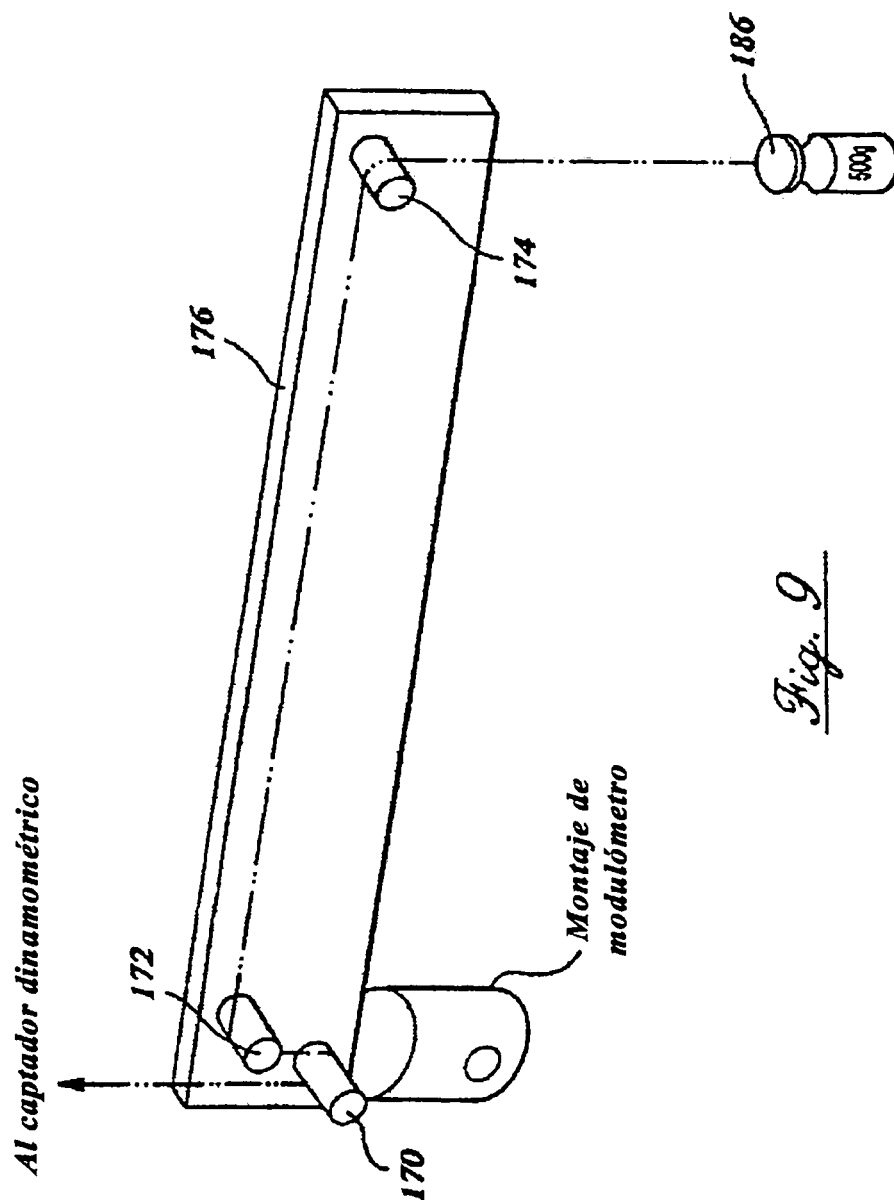


Fig. 7A



Fig. 7B





*Fig. 9*

