

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 931**

51 Int. Cl.:

**D01D 5/088** (2006.01)

**D01D 5/098** (2006.01)

**D01F 6/06** (2006.01)

**D01F 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2005 E 05816265 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 1812628**

54 Título: **Procesos de formación de hilo multifilamento de polipropileno mediante hilado en estado fundido e hilos formados a partir de ellos**

30 Prioridad:

**05.11.2004 US 983153**

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

**13.12.2013**

73 Titular/es:

**INTEGRITY, LLC (100.0%)  
2131 WOODRUFF ROAD, NO. 162, SUITE 2100  
GREENVILLE, SC 29607, US**

72 Inventor/es:

**MORIN, BRIAN G.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 433 931 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procesos de formación de hilo multifilamento de polipropileno mediante hilado en estado fundido e hilos formados a partir de ellos

5

**Antecedentes de la invención**

Los hilos y fibras formados a partir de poliolefinas pueden ofrecer muchas características deseables. Por ejemplo, pueden poseer buenas cualidades táctiles tales como una buena sensación al tacto, pueden ser resistentes a la degradación y a la erosión y los materiales brutos pueden obtenerse fácilmente y son bastante económicos. Así, se han formado fibras monofilamento, así como hilos multifilamento, a partir de diversas poliolefinas tales como polipropileno. Aunque se ha logrado el desarrollo de fibras de poliolefina monofilamento que tienen un módulo alto y una tenacidad alta, la capacidad para producir hilos multifilamento con un módulo alto y una tenacidad alta de materiales similares no ha tenido éxito. Así, existe aún espacio para mejoras y variaciones dentro de la técnica.

10

15

**Sumario de la invención**

En una realización, la presente invención se refiere a un método de formación de un hilo multifilamento de poliolefina según la reivindicación 1.

20

Según la invención, la poliolefina comprende un polipropileno. Opcionalmente, el hilo puede estar formado por una mezcla de dos o más poliolefinas. En una realización, la poliolefina puede tener un índice de fluidez de entre aproximadamente 0,2 a aproximadamente 50.

25

Según la invención, el polipropileno contiene un agente de nucleación. Por ejemplo, el agente de nucleación puede ser un agente de nucleación de dibencilidensorbitol tal como se conoce, en general, en la técnica. En general, el agente de nucleación puede estar presente en el material fundido en una cantidad inferior al 1 % en peso de la composición extrudida, aunque esto no es un requerimiento de la invención.

30

La extrusora puede ser generalmente cualquier extrusora estándar con varios orificios. Por ejemplo, la extrusora puede definir múltiples orificios y cada orificio puede tener una dimensión de sección transversal máxima de entre aproximadamente 0,0254 y aproximadamente 1,27 mm (aproximadamente 0,001 y aproximadamente 0,050 pulgadas).

35

El material fundido puede extrudirse bastante lentamente, por ejemplo entre aproximadamente 1 m/min y aproximadamente 25 m/min, al baño de enfriamiento líquido. El baño se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 130 °C. Además, la superficie del baño de enfriamiento debería estar bastante cerca de los orificios de la extrusora, dentro de la distancia del hinchamiento a la salida de los filamentos. En una realización, la zona inmediatamente posterior al orificio puede protegerse mediante un envoltorio gaseoso calentado o no calentado.

40

La etapa de estirado con calentamiento puede llevarse a cabo en un horno, usando rodillos de estirado calentados, o según cualquier otro método de calentamiento adecuado. La etapa de estirado con calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 150 °C. Por ejemplo, el horno o los rodillos de estirado pueden calentarse a la temperatura deseada.

45

También pueden llevarse a cabo otros procesos en la formación del hilo multifilamento divulgado tales como uno o más de los siguientes: aplicación de un lubricante, un segundo estirado o termofijado del hilo.

50

En otra realización, la invención se refiere a un hilo que puede formarse según el proceso divulgado. Por ejemplo, el hilo puede incluir múltiples filamentos que pueden describir cada uno un denier inferior a aproximadamente 300; en una realización cada filamento puede tener un denier de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 100. El hilo puede tener un módulo alto, por ejemplo, el hilo puede tener un módulo superior a 88,3 cN/dtex (100 g/d), o superior a 132,5 cN/dtex (150 g/d) en algunas realizaciones. El hilo también puede tener una tenacidad alta, por ejemplo superior a aproximadamente 4,4 cN/dtex (5 g/d) en algunas realizaciones y superior a aproximadamente 6,2 cN/dtex (7 g/d) en otras realizaciones. Los hilos divulgados pueden ser también bastante resistentes al estiramiento, por ejemplo, el hilo puede mostrar un alargamiento inferior a aproximadamente el 10 %.

55

Se cree que el hilo divulgado también posee una estructura cristalina que es única para hilos de poliolefina multifilamento. Por ejemplo, al menos uno de los filamentos del hilo puede poseer una cristalinidad superior al 80 %, según técnicas de medición conocidas de dispersión de rayos x de ángulo ancho (WAXS). En una realización, al menos uno de los filamentos del hilo tiene una relación de intensidad ecuatorial con respecto a la intensidad meridional superior a aproximadamente 1,0, que puede obtenerse por técnicas de medición conocidas de dispersión de rayos x de ángulo pequeño (SAXS). En otra realización, la relación de intensidad ecuatorial con respecto a la intensidad meridional puede ser superior a aproximadamente 3,0.

65

En una realización, la invención se refiere a productos secundarios que pueden formarse y que pueden incluir los hilos divulgados. Por ejemplo, el hilo divulgado puede usarse de forma provechosa en la formación de cuerdas, materiales tejidos y materiales no tejidos.

- 5 En una realización, el hilo divulgado puede usarse en materiales de refuerzo, por ejemplo materiales de refuerzo para usar en el refuerzo de una composición cementosa hidratable. Por ejemplo, un hilo formado según los procesos divulgados pueden cortarse en trozos pequeños, en general inferiores a aproximadamente 12,7 mm (5 pulgadas), para formar un material de refuerzo. En una realización, el hilo puede cortarse en trozos inferiores a aproximadamente 76,2 mm (3 pulgadas) de longitud. En otra realización, puede cortarse en trozos inferiores a aproximadamente 25,4 mm (1 pulgada) de longitud. Opcionalmente, los materiales de refuerzo pueden degradarse y/o deformarse, además de cortarse en trozos pequeños.

### Breve descripción de las figuras

- 15 Una divulgación total y habilitante de la presente invención, incluido el mejor modo de la misma, para un experto en la técnica, se establece más particularmente en el resto de la descripción, incluida la referencia a las figuras adjuntas en las que:

20 la figura 1 ilustra una realización de un proceso según la presente invención;

la figura 2 ilustra el hinchamiento a la salida de un único filamento formado según una realización de la presente invención;

25 la figura 3 es el patrón de dispersión WAXS de un filamento de polipropileno extraído de un hilo multifilamento formado según una realización de los procesos divulgados en el presente documento; y

la figura 4 es el patrón de dispersión SAXS del filamento de polipropileno de la figura 3.

30 Se pretende que el uso repetido de caracteres de referencia en la presente descripción y en los dibujos represente las mismas o análogas características o elementos de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

35 Ahora se hará referencia en detalle a diversas realizaciones de la invención, estableciendo a continuación uno o más ejemplos de las mismas. Cada realización se proporciona a modo de explicación de la invención, no de limitación de la invención. De hecho, será patente para los expertos en la técnica que se pueden realizar diversas modificaciones y variaciones en la presente invención sin apartarse del alcance de la misma. Por ejemplo, pueden usarse características ilustradas o descritas como parte de una realización en otra realización para proporcionar otra realización más. Por lo tanto, se pretende que la presente invención abarque dichas modificaciones y variaciones de modo que entren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

40 En general, la presente invención se refiere a hilos de poliolefina multifilamento y a métodos adecuados para formar los hilos de poliolefina multifilamento. De forma provechosa, los métodos divulgados pueden usarse para formar hilos de poliolefina multifilamento que puedan mostrar al menos uno de entre un módulo más alto y una tenacidad más alta en comparación con hilos de poliolefina multifilamento conocidos previamente.

45 Los métodos de la invención divulgada se refieren generalmente a un proceso de formación de un hilo mediante hilado en estado fundido. Más particularmente, el proceso usado en la formación de los hilos divulgados puede incluir formar una composición fundida que incluya una poliolefina, extrudir múltiples (al menos tres) filamentos individuales de la composición a una velocidad de hilado relativamente baja, enfriar los filamentos en un líquido, formar una estructura de hilo de los múltiples filamentos individuales y estirar mecánicamente la estructura de hilo mientras la estructura se calienta.

50 La poliolefina usada en la formación de los hilos divulgados comprende un polipropileno.

55 Además, y para los fines de la presente divulgación, se pretende que el término polipropileno incluya cualquier composición polimérica que comprenda monómeros de propileno, bien solos (es decir, homopolímeros) o bien en mezcla o copolímero con otras poliolefinas, dienos u otros monómeros (tales como etileno, butileno y similares). El término también pretende abarcar cualquier configuración y disposición diferentes de los monómeros constituyentes (tales como sindiotáctica, isotáctica y similares). Por lo tanto, el término se aplica a fibras que se pretende que abarquen tiras, cintas, hilos realmente largos y similares de polímero estirado.

60 Para fines de la presente divulgación, se pretende que los términos fibra e hilo abarquen estructuras que muestren una longitud que exceda ampliamente su dimensión de sección transversal más amplia (tal como, por ejemplo, el diámetro de fibras redondas). Por lo tanto, el término fibra, tal como se usa en el presente documento, difiere de estructuras tales como placas, recipientes, láminas y similares moldeados por soplado o moldeados por inyección.

Además, se pretende que la expresión hilo multifilamento abarque una estructura que incluya al menos tres filamentos que se han formado individualmente, por ejemplo, por extrusión a través de una hilera, antes de llevarlo a la proximidad de otro para formar una única estructura de hilo.

- 5 Una realización del presente proceso divulgado en el presente documento 10 se ilustra, en general, esquemáticamente, en la figura 1. Según la realización ilustrada, puede proporcionarse una composición polimérica a un aparato de extrusión 12.

10 En general, puede usarse en el proceso divulgado cualquier polipropileno adecuado para formar hilos estirados. Por ejemplo, el polipropileno adecuado para la presente invención puede tener, en general, cualquier fluidez estándar. Por ejemplo, en una realización, puede usarse una resina de polipropileno de grado de extrusión estándar que posea intervalos de índices de fluidez (IF) de entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 50 en la formación de los hilos multifilamento divulgados. En una realización, puede usarse un polipropileno que posea un IF de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 25. En una realización, el polipropileno usado en la formación del hilo multifilamento puede tener un IF de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 15.

15 La composición polimérica proporcionada al aparato de extrusión 12 incluye polipropileno y un agente de nucleación. Según la invención, el agente de nucleación puede ser, en general, cualquier material que pueda proporcionar sitios de nucleación para los cristales de polipropileno que pueden formarse durante la transición del polipropileno del estado fundido a la estructura sólida. En una realización, el agente de nucleación puede mostrar una solubilidad alta en el propileno, aunque esto no es un requerimiento de la invención. Una lista no limitante de ejemplos de agentes de nucleación puede incluir, por ejemplo, agentes de nucleación de dibencilidensorbitol, tal como se conocen, en general, en la técnica, tales como dibencilidensorbitol (DBS), monometildibencilidensorbitoles tales como 1,3:2,4-bis(p-metilbenciliden)sorbitol (p-MDBS), dimetildibencilidensorbitoles tales como 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol (3,4-DMDBS) y similares. Otros agentes de nucleación adecuados pueden incluir benzoato de sodio, sales de ésteres de fosfatos, tales como NA-11 y NA-21, desarrolladas por Asahi Denka de Japón, o los agentes de hipernucleación desarrollados por Milliken Chemical de Carolina del Sur (Estados Unidos) tales como, por ejemplo, Hyperform® HPN-68L.

20 Según el proceso divulgado, la composición polimérica, que incluye polipropileno combinado con un agente de nucleación, puede proporcionarse a un aparato de extrusión 12. En esta realización particular, el componente polipropileno y el agente de nucleación pueden proporcionarse a un aparato de extrusión 12 bien por separado o bien conjuntamente, por ejemplo en la entrada 13. Por ejemplo, puede proporcionarse polipropileno y un agente de nucleación a la extrusora 12 bien por separado o bien conjuntamente en forma líquida, de polvo o de gránulos. Por ejemplo, en una realización, tanto el polipropileno como el agente de nucleación pueden proporcionarse a la extrusora 12 en forma de gránulos en la entrada 13. En otra realización, el agente de nucleación puede proporcionarse al aparato de extrusión 12 en forma líquida. Por ejemplo, pueden usarse en el proceso agentes de nucleación en forma líquida tales como los divulgados en la patente de Estados Unidos N° 6.102.999 por Cobb, III, y col.

30 El agente de nucleación, en general, puede estar presente en la mezcla que se va a extrudir en una cantidad inferior a aproximadamente el 1 % en peso de la composición. Por ejemplo, el agente de nucleación puede estar presente en la mezcla en una cantidad inferior a aproximadamente el 0,5 % en peso. En una realización, el agente de nucleación puede estar presente en la mezcla en una cantidad de entre aproximadamente el 0,01 % en peso y aproximadamente el 0,3 % en peso. En otra realización, el agente de nucleación puede estar presente en la mezcla en una cantidad de entre aproximadamente el 0,05 % en peso y aproximadamente el 0,25 % en peso.

35 La mezcla que incluye el polipropileno y, opcionalmente, el agente de nucleación puede incluir también otros diversos aditivos que son conocidos, en general, en la técnica. Por ejemplo, en una realización, el hilo multifilamento divulgado puede ser un hilo coloreado, y la mezcla puede incluir agentes colorantes adecuados, tales como tintes u otros pigmentos. Según esta realización, puede ser preferente usar un agente de nucleación que no afecte al color final del hilo de varios componentes, pero esto no es un requerimiento de la invención, y en otras realizaciones, pueden usarse agentes de nucleación que potencien o afecten de otro modo al color del hilo formado. Otros aditivos que pueden combinarse con la mezcla pueden incluir, por ejemplo, uno o más de entre agentes antiestáticos, antioxidantes, antimicrobianos, agentes de adhesión, estabilizantes, plastificantes, compuestos abrillantadores, agentes clarificantes, estabilizantes frente a la luz ultravioleta, tensioactivos, potenciadores del olor o conservantes, dispersantes de la luz, captadores de halógenos y similares. Además, pueden incluirse aditivos en el material fundido, o en algunas realizaciones pueden aplicarse como un tratamiento de superficie a bien el haz de fibras no estirado o bien, opcionalmente, al hilo estirado, tal como se conoce, en general, en la técnica.

40 En una realización, el aparato de extrusión 12 puede ser un aparato de hilado en estado fundido tal como se conoce, en general, en la técnica. Por ejemplo, el aparato de extrusión 12 puede incluir un colector de mezclado 11 en el que una composición que incluye una o más poliolefinas y cualesquiera otros aditivos deseados puede mezclarse y calentarse para formar una composición fundida. La formación de la mezcla fundida puede llevarse a cabo, generalmente, a una temperatura que asegure la fusión de esencialmente todo el polipropileno. Por ejemplo, en una realización, la mezcla puede mezclarse y fundirse en un colector 11 calentado a una temperatura de entre

aproximadamente 175 °C y aproximadamente 325 °C.

Opcionalmente, para ayudar a asegurar el estado fluido de la mezcla fundida, en una realización, la mezcla fundida puede filtrarse antes de la extrusión. Por ejemplo, la mezcla fundida puede filtrarse para eliminar cualquier partícula fina de la mezcla con un filtro de entre aproximadamente 180 y aproximadamente 360 de calibre.

Después de la formación de la mezcla fundida, la mezcla puede transportarse a presión a la hilera 14 del aparato de extrusión 12, en la que puede extrudirse a través de múltiples orificios de hilera para formar múltiples filamentos 9. Por ejemplo, la hilera puede definir al menos tres orificios de hilera. En una realización, la hilera puede definir entre 4 y aproximadamente 100.000 orificios de hilera individuales. Para fines de la presente divulgación, la expresión troquel de extrusión y el término hilera se usan en el presente documento de forma intercambiable y pretenden significar la misma cosa; esto mismo se aplica para las expresiones orificio de hilera, abertura de hilera, orificio de extrusora y abertura de extrusora. La hilera 14 puede calentarse generalmente a una temperatura que pueda permitir la extrusión del polímero fundido mientras previene la rotura de los filamentos 9 durante la formación. Por ejemplo, en una realización, la hilera 14 puede calentarse a una temperatura de entre aproximadamente 175 °C y aproximadamente 325 °C. En una realización, la hilera 14 puede calentarse a la misma temperatura que el colector de mezclado 11. Esto no es un requerimiento del proceso, sin embargo, y en otras realizaciones la hilera 14 puede encontrarse a una temperatura diferente a la del colector de mezclado 11.

Los orificios de hilera a través de los que puede extrudirse el polímero pueden tener una longitud de sección transversal (por ejemplo, el diámetro en el caso de un orificio circular) máxima generalmente inferior a aproximadamente 2,5 mm (0,1 pulgadas). Por ejemplo, en una realización, los orificios de hilera pueden tener una longitud de sección transversal máxima de entre aproximadamente 0,051 mm (0,002 pulgadas) y aproximadamente 1,27 mm (0,050 pulgadas).

Según la presente invención, el polímero puede extrudirse a través de la hilera con un rendimiento relativamente alto. Por ejemplo, el polímero puede extrudirse a través de la hilera con un rendimiento no inferior a aproximadamente el 50 % del requerido para dar una fractura de fusión. En otras palabras, el rendimiento puede ser al menos el 50 % del rendimiento al que el exudado fundido puede volverse excesivamente deformado. El rendimiento de fractura de fusión específico puede variar, en general, dependiendo de uno o más de los materiales exudados, el número total de aberturas de la hilera, el tamaño de abertura de la hilera, así como de la temperatura del exudado. Por ejemplo, si se considera la extrusión de polipropileno fundido a través de una hilera de 8 aberturas circulares de 0,305 mm (0,012 pulgadas) de diámetro cada una, la fractura de fusión puede tener lugar a una velocidad de bombeo de aproximadamente 22 y aproximadamente 24 revoluciones/minuto de una bomba de fusión de 0,160 cm<sup>3</sup>/rev, o un rendimiento de aproximadamente 5,5 - 6,0 g/min, si se extruye un homopolímero de polipropileno de fluidez 4 a una temperatura de hilera de aproximadamente 230 °C. Los valores específicos de rendimiento de fractura de fusión para cualquier sistema y cualesquiera materiales así como los métodos de obtención de los mismos son conocidos, en general, por los expertos en la técnica y, por lo tanto, no se incluye en el presente documento una discusión detallada de este fenómeno.

Además de un rendimiento relativamente alto, los filamentos también pueden formarse a una tensión de línea de hilado relativamente baja. La combinación de rendimiento alto con una tensión de línea de hilado baja puede permitir que los filamentos se formen a una relación relativamente baja de tamaño de orificio con respecto al tamaño del filamento estirado en comparación con otros procesos de formación de multifilamentos conocidos previamente. Por ejemplo, la relación de la anchura máxima de la sección transversal de un orificio con respecto a la longitud máxima de la sección transversal de un filamento individual totalmente estirado a través del orificio puede ser, en una realización, de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10. En una realización, esta relación puede ser de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8. En consecuencia, el material que forma cada filamento puede estar en un estado desorganizado bastante relajado cuando comienza a enfriarse y a cristalizar.

Con referencia, de nuevo, a la figura 1, después de la extrusión del polímero, los filamentos 9 no estirados se enfrían en un baño líquido 16 y se recogen mediante un rodillo receptor 18 para formar una estructura de fibra o un haz de fibras 28 multifilamento. Sin desear estar sujetos a ninguna teoría particular, se cree que extruyendo los filamentos a una tensión de línea de hilado relativamente baja y un alto rendimiento combinados con el enfriamiento de los filamentos poliméricos en un baño líquido, el proceso divulgado en el presente documento fomenta la formación de cristales de cadena plegada en un estado muy desordenado en el polímero, que a su vez permite que se use una relación de estirado alta en el proceso y permite, por lo tanto, la formación de un hilo multifilamento que tiene una tenacidad y un módulo altos.

Tal como se sabe, en general, en la técnica, los polímeros que se cristalizan a partir de un material fundido en condiciones de temperatura y estrés dinámicas cristalizan con una velocidad de cristalización que depende del número de sitios de nucleación y de la velocidad de crecimiento del polímero. Además, ambos factores están relacionados, a su vez, con las condiciones a las que el polímero está sometido para su enfriamiento. Además, los polímeros que cristalizan cuando están en un estado muy orientado tienden a tener una tenacidad y un módulo limitados, tal como se evidencia mediante las relaciones de estirado posibles limitadas para dichos polímeros muy orientados. Por lo tanto, para obtener un hilo multifilamento con una tenacidad y un módulo altos, es decir, formado

con una relación de estirado alta, se sugiere la cristalización del polímero mientras se encuentre en un estado altamente desordenado. En consecuencia, la presente invención divulga un proceso de formación de un hilo multifilamento en el que se promueve la cristalización del polímero en un estado altamente desordenado fomentando que el filamento maximice su relajación al estado desorientado deseado durante la cristalización mediante formación del polímero con un rendimiento relativamente alto y una tensión de línea de hilado baja. Opcionalmente, también puede fomentarse una velocidad más alta de cristalización en determinadas realizaciones mediante la adición de un agente de nucleación al material fundido. Además, el enfriamiento de los filamentos de polímero formados en un baño líquido puede promover la formación de cristales de cadena plegada, que también están asociados con las relaciones de estirado altas de materiales de tenacidad alta y módulo alto.

Tal como se ha descrito, los filamentos 9 individuales pueden extrudirse según el proceso divulgado a una tensión de línea de hilado relativamente baja. Como tal, el rodillo receptor 18 puede operar a una velocidad relativamente baja. El rodillo receptor 18 puede ajustarse generalmente a una velocidad inferior a aproximadamente 25 metros por minuto (m/min). En una realización, el rodillo receptor 18 puede ajustarse a una velocidad de entre aproximadamente 1 m/min y aproximadamente 20 m/min.

El baño líquido 16 en el que los filamentos 9 pueden enfriarse puede ser un líquido en el que sea insoluble el polímero. Por ejemplo, el líquido puede ser agua, etilenglicol o cualquier otro líquido adecuado tal como se conoce generalmente en la técnica. En una realización, para fomentar adicionalmente la formación de cristales de cadena plegada en los filamentos 9, el baño 16 puede calentarse. El baño se calienta a una temperatura cercana a la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) máxima del polímero de entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 130 °C.

En general, para fomentar la formación de filamentos con dimensiones de secciones transversales sustancialmente constantes a lo largo de la longitud del filamento, puede evitarse durante el proceso una agitación excesiva del baño 16.

En una realización, en enfriamiento del polímero puede comenzar tan pronto como sea posible después de la salida de la hilera, para fomentar la cristalización del polímero mientras está en el estado relajado altamente desorientado después de la extrusión. Por ejemplo, en una realización, la superficie del baño 16 puede localizarse a una distancia mínima de la hilera 14. La superficie del baño 16 debería estar a una distancia de la hilera 14 tal que pueda entrar un filamento 9 extrudido en el baño 16 dentro de la distancia del hinchamiento a la salida 31 del filamento 9. Opcionalmente, los filamentos 9 individuales pueden pasar a través de un envoltorio calentado o no calentado antes de entrar en el baño 16. En una realización, la distancia entre la hilera y el baño puede ser inferior a 50,8 mm (2 pulgadas). En otra realización, la distancia puede ser inferior a 25,4 mm (1 pulgada).

El rodillo receptor 18 y el rodillo 20 pueden estar dentro del baño 16 y transportar filamentos individuales 9 y haces de fibras 28 a través del baño 16. El tiempo de residencia del material en el baño 16 puede variar dependiendo de materiales particulares incluidos en el material polimérico, velocidad de línea particular, etc. En general, pueden transportarse filamentos 9 y haces de fibras 28 formadas subsiguientemente a través del baño 16 con un tiempo de residencia lo suficientemente largo para asegurar que se complete el enfriamiento, es decir, la cristalización del material polimérico. Por ejemplo, en una realización, el tiempo de residencia del material en el baño 16 puede ser de entre aproximadamente 6 segundos y aproximadamente 1 minuto.

En la localización en la que los haces de fibra 28 abandonan el baño 16, o cerca de la misma, puede eliminarse el exceso de líquido del haz de fibras 28. Esta etapa puede realizarse, en general, según cualquier proceso conocido en la técnica. Por ejemplo, en la realización ilustrada en la figura 1, el haz de fibra 28 puede pasar a través de una serie de rodillos compresores 23, 24, 25, 26 para eliminar el exceso de líquido del haz de fibras. No obstante, también pueden usarse alternativamente otros métodos. Por ejemplo, en otras realizaciones, puede eliminarse el exceso de líquido del haz de fibras 28 mediante el uso de un vacío, un proceso de prensado que usa un escurridor, una o más cuchillas de aire y similares.

En una realización, puede aplicarse un lubricante al haz de fibras 28. Por ejemplo, puede aplicarse un acabado del hilado con un recipiente de aplicación de acabado del hilado 22, tal como se conoce, en general, en la técnica. En general, puede aplicarse un lubricante al haz de fibras 28 con un contenido de agua bajo. Por ejemplo, puede aplicarse un lubricante al haz de fibras 28 cuando el haz de fibras presenta un contenido de agua inferior a aproximadamente el 75 % en peso. Puede aplicarse cualquier lubricante adecuado al haz de fibras 28. Por ejemplo, puede aplicarse un acabado a base de aceite adecuado al haz de fibras 28, tal como Lurol PP-912, disponible de Goulston Technologies, Inc. La adición de una capa de acabado o de lubricante en el hilo, en algunas reivindicaciones de la invención, mejora el manejo del haz de fibras durante el procesamiento subsiguiente y también puede reducir la fricción y la formación de electricidad estática en el hilo. Además, una capa de acabado en el hilo puede mejorar el deslizamiento entre filamentos individuales del hilo durante un proceso de estirado subsiguiente y puede aumentar la relación de estirado accesible y, de este modo, aumentar el módulo y la tenacidad del hilo multifilamento estirado formado según el proceso divulgado.

Después de enfriar el haz de fibras 28 y de cualesquiera etapas de proceso opcionales, tales como la adición de un lubricante, por ejemplo, el haz de fibras puede estirarse mientras se aplica calor. Por ejemplo, en la realización

ilustrada en la figura 1, el haz de fibras 28 puede estirarse en un horno 43 calentado a una temperatura de entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 150 °C. Adicionalmente, en esta realización, los rodillos de estirado 32, 34 pueden ser interiores o exteriores al horno 43, como se sabe, en general, en la técnica. En otra realización, antes de usar un horno como la fuente de calor, los rodillos de estirado 32, 34 pueden calentarse para estirar el hilo mientras se calienta. Por ejemplo, los rodillos de estirado pueden calentarse a una temperatura de entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 150 °C. En otra realización, el hilo puede estirarse sobre una placa caliente calentada a una temperatura similar.

Según el proceso divulgado, el haz de fibras multifilamento puede estirarse en un primer (o único) estirado a una relación de estirado alta, superior a las accesibles en procesos de formación de hilo multifilamento de hilado en estado fundido de poliolefina previamente conocidos. Por ejemplo, el haz de fibras 28 puede estirarse con una relación de estirado (definida como la relación de la velocidad del segundo rodillo de estirado (o final) 34 con respecto al primer rodillo de estirado 32) superior a aproximadamente 6. Por ejemplo, en una realización, la relación de estirado del primer (o único) estirado puede estar entre aproximadamente 6 y aproximadamente 25. En otra realización, la relación de estirado puede ser superior a aproximadamente 10, por ejemplo, superior a aproximadamente 15. Adicionalmente, el hilo puede enrollarse en los rodillos 32, 34 tal como se sabe, en general, en la técnica. Por ejemplo, en una realización, pueden enrollarse entre aproximadamente 5 y aproximadamente 15 vueltas del hilo en los rodillos de estirado.

Mientras que la realización ilustrada usa una serie de rodillos de estirado para fines de estirado del hilo, debería entenderse que puede usarse opcionalmente cualquier proceso adecuado que pueda ejercer una fuerza en el hilo para alargar el hilo después de la etapa de enfriamiento. Por ejemplo, puede usarse opcionalmente cualquier aparato mecánico que incluye rodillos compresores, rodillos estiradores, botes de vapor, aire, vapor u otros chorros gaseosos para estirar el hilo.

Según la realización ilustrada en la figura 1, después de la etapa de estirado del hilo, el hilo multifilamento 30 puede enfriarse y enrollarse en un rodillo receptor 40. En otras realizaciones, sin embargo, puede llevarse a cabo un procesamiento adicional del hilo 30. Por ejemplo, en una realización, el hilo multifilamento puede someterse a una segundo estirado. En general, puede llevarse a cabo una segunda etapa de estirado a una temperatura superior a la del primer estirado. Por ejemplo, el elemento de calentamiento de la segunda etapa de estirado puede calentarse a una temperatura de entre 10 °C y aproximadamente 50 °C superior a la del elemento de calentamiento de la primera etapa de estirado. Además, puede realizarse un segundo estirado, en general, con una relación de estirado inferior a la del primer estirado. Por ejemplo, puede llevarse a cabo un segundo estirado con una relación de estirado inferior a 5. En una realización, puede llevarse a cabo un segundo estirado con una relación de estirado inferior a 3. En el caso de múltiples estirados, la relación de estirado total será el producto de cada uno de los estirados individuales, por lo que un hilo que se estira en primer lugar a una relación de estirado de 3 y después, subsiguientemente, se estira con una relación de estirado de 2 se habrá sometido a una relación de estirado total de 6.

Opcionalmente, el hilo multifilamento estirado puede termofijarse. Por ejemplo, el hilo multifilamento puede relajarse o someterse a una relación de estirado muy baja (por ejemplo, una relación de estirado de entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,3) y someterse a una temperatura de entre aproximadamente 130 °C y aproximadamente 150 °C durante un periodo de tiempo corto, generalmente inferior a 3. En alguna realización, una etapa de termofijación puede ser inferior a un minuto, por ejemplo, aproximadamente 0,5 segundos. Esta temperatura puede ser, en general, superior a la temperatura o a las temperaturas de estirado. Esta etapa opcional de termofijación puede servir para "encerrar" la estructura cristalina del hilo después del estirado. Además, puede reducirse la contracción térmica, lo que puede ser deseable en algunas realizaciones.

En otra realización, el hilo acabado puede tratarse superficialmente para mejorar determinadas características del hilo, tales como la humectabilidad o la adhesión, por ejemplo. Por ejemplo, el hilo puede fibrilarse, someterse a tratamientos de plasma o corona, o puede incluir un encolado superficial añadido del hilo, todo lo cual se conoce, en general, en la técnica para mejorar características físicas de los hilos. De forma provechosa, los hilos multifilamento de la invención pueden tener un área superficial alta disponible para tratamientos de superficie y, de este modo, mostrar características muy mejoradas, tales como adhesión, en comparación con, por ejemplo, fibras monofilamento formadas a partir de materiales similares.

En general, el hilo multifilamento acabado 30 puede enrollarse en una bobina o bobina receptora 40, tal como se muestra, y transportarse a una segunda localización para la formación de un producto secundario. No obstante, en una realización alternativa, el hilo multifilamento puede alimentarse a una segunda línea de procesamiento, en la que el hilo puede procesarse adicionalmente para formar un producto secundario, tal como una tela tejida, por ejemplo.

El hilo multifilamento de poliolefina de la presente invención puede tener, en general, un tamaño de estirado de entre aproximadamente 0,5 denier por filamento y aproximadamente 100 denier por filamento. De forma provechosa, el hilo multifilamentos divulgado puede tener una tenacidad y un módulo altos, medidos según la norma ASTM D2256-02, que se incorpora el presente documento por referencia, y comparado con otros hilos de poliolefina multifilamento previamente conocidos. Por ejemplo, el hilo multifilamento divulgado puede tener una tenacidad superior a

aproximadamente 4,4 cN/dtex (5 gramos/denier). En una realización, el hilo multifilamento puede tener una tenacidad superior a aproximadamente 6,2 cN/dtex (7 gramos/denier). Además, el hilo multifilamento de la presente invención puede tener un módulo alto, por ejemplo superior a aproximadamente 88,3 cN/dtex (100 gramos/denier). En una realización, el hilo divulgado puede tener un módulo superior a aproximadamente 110,4 cN/dtex (125 gramos/denier), por ejemplo superior a aproximadamente 132,5 cN/dtex (150 gramos/denier), o superior a aproximadamente 176,6 cN/dte (200 gramos/denier),

Además, el hilo divulgado puede mostrar características de alargamiento relativamente bajas. Por ejemplo, el hilo multifilamento de la presente invención puede mostrar un porcentaje de alargamiento inferior a aproximadamente el 15 %, medido según la norma ASTM D2256-02. En otra realización, el hilo puede mostrar un alargamiento inferior a aproximadamente el 10 %, por ejemplo un alargamiento inferior a aproximadamente el 8 %.

También se cree que los hilos multifilamento de la invención poseen una estructura cristalina única en comparación con otros hilos multifilamento de poliolefina previamente conocidos. Hay diversos medios ampliamente aceptados con los que medir la orientación molecular en sistemas de polímeros orientados, entre los que se encuentran la dispersión de luz o rayos X, mediciones de la absorbancia, análisis de propiedades mecánicas y similares. Los métodos cuantitativos incluyen dispersión de rayos X de ángulo ancho (WAXS) y dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS).

Con el uso de técnicas de WAXS y SAXS, puede mostrarse que los hilos multifilamento divulgados son muy cristalinos, muy orientados, con poca o ninguna estructura laminar. En particular, los filamentos de los hilos pueden poseer una cristalinidad superior a aproximadamente el 80 % según técnicas de medición WAXS que se describen más adelante. Por ejemplo, la figura 3 ilustra los patrones de dispersión de WAXS de un filamento individual extraído de un hilo multifilamento formado según el proceso divulgado en el presente documento. En particular, el hilo (enumerado como muestra Q en la sección de ejemplo, más adelante) se extruyó a través de una hilera con ocho orificios de 0,305 mm (0,012 pulgadas) de diámetro cada uno, se enfrió en un baño de agua a 73 °C, y se estiró con una relación de estirado de 16,2. El hilo estirado tenía un denier final de 406 gramos/9000 m. Como puede verse con referencia a la figura, en la que  $0\phi$  es paralelo al hilo, la región amorfa de los hilos divulgados pueden ser  $2\Phi$  de 10 a 30 y una  $\phi$  de 60 a 90 (la región oscura cercana a la parte inferior de la figura 3), y la región cristalina puede ser  $2\Phi$  de 10 a 30 y una  $\phi$  de -15 a 15 (incluidos los puntos brillantes de los lados de la figura 3). Por lo tanto, integrando la intensidad de dispersión de rayos x en las regiones cristalinas y amorfas, la cristalinidad del filamento puede obtenerse como:

$$\frac{(I_x - I_A)}{I_x}$$

en la que:

$I_x$  es la intensidad en la región cristalina,

$I_A$  es la intensidad en la región amorfa.

Además, los hilos de poliolefina de la invención pueden estar muy orientados, tal como se muestra mediante la anchura estrecha de los picos de WAXS en la figura 3.

La figura 4 es los patrones SAXS del filamento mostrado en la figura 3. De forma sorprendente, ninguna de las estructuras esperadas con respecto a la forma cristalina, orientación y regiones amorfas aparecen en la figura, y el hilo parece que no tiene regiones verdaderamente amorfas en total, sino que parece estar compuesto en su totalidad por regiones cristalinas y regiones amorfas muy orientadas.

Los patrones SAXS de hilos multifilamento formados según métodos previamente conocidos incluyen, en general, regiones cristalinas y amorfas alternas como las ilustradas por puntos brillantes de intensidad de dispersión en el eje del hilo. Véase, por ejemplo, Polypropylene Fibers - Science and Technology, M. Ahmed, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982, páginas 192-203.) Las posiciones de estos puntos pueden usarse para obtener el espaciamiento de periodo largo entre regiones cristalinas repetidas. La ausencia de estos puntos en la figura 4 indica que cualesquiera regiones amorfas en el hilo de la invención de la figura 4 tienen una densidad electrónica casi idéntica a las regiones cristalinas y están compuestas, por lo tanto, por cadenas amorfas densas muy orientadas, o están ausentes completamente. En combinación con los patrones WAXS de la figura 3, lo que indica que la intensidad amorfa es al menos el 15 %, puede asumirse que las regiones amorfas del filamento ilustrado, del modo más probable consisten en las cadenas muy orientadas.

Además, la dispersión ecuatorial en patrones SAXS en general aumenta de la normal del centro al eje de la fibra y se proyecta en una trayectoria estrecha larga desde el centro en cada dirección. En los hilos de la invención y en referencia adicional a la figura 4, estas trayectorias de dispersión ecuatoriales se han amplificado mucho, hasta el punto en que se describen de forma más apta como "alas". Esta dispersión ecuatorial surge de la fibrilación de los

segmentos cristalinos en ensamblajes similares a agujas definidos más claramente. Una trayectoria ecuatorial larga surge de una concentración alta de estructuras cilíndricas de tipo pincho moruno en el hilo con las láminas organizadas entre, o alrededor de, los trozos de carne. Estas trayectorias aparecen generalmente en situaciones superiores de estirado tales como las de la presente invención.

Como puede observarse también en la figura 4, los filamentos que forman los hilos de la presente invención en condiciones de estirado altas pueden describir una reflexión meridional casi ausente y una dispersión ecuatorial que es intensa para que la relación de intensidad de dispersión ecuatorial con respecto a la meridional sea alta, pero permanece un contraste de densidades intenso tal como indica la intensidad general.

En general, los filamentos que forman los hilos multifilamento de la presente invención pueden tener características de SAXS que incluyen una relación de intensidad ecuatorial con respecto a la intensidad meridional superior a aproximadamente 1,0. En una realización, esta relación puede ser superior a aproximadamente 3. Los filamentos que forman los hilos divulgados pueden mostrar generalmente una intensidad ecuatorial integrada de  $2\Phi$  de entre aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,0 y una  $\phi$  de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 y de aproximadamente 240 a aproximadamente 300 (siendo cero  $\phi$  paralelo al hilo o vertical con referencia a la figura 4). Además, los hilos pueden mostrar una intensidad meridional integrada de  $2\Phi$  de entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 1,0 y una  $\phi$  de aproximadamente -60 a aproximadamente 60 y de aproximadamente 120 a aproximadamente 240.

Los hilos de poliolefina multifilamento divulgados pueden usarse de forma provechosa en muchas aplicaciones. Por ejemplo, la resistencia alta y la tenacidad alta de los hilos divulgados pueden proporcionarlos cualidades excelentes para su uso en muchas aplicaciones adecuadas para hilos de poliolefina multifilamento previamente conocidos. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, los hilos divulgados pueden usarse de forma provechosa como material de refuerzo en una matriz. Por ejemplo, en una realización, después de la formación del hilo estirado multifilamento según los procesos divulgados, el hilo puede procesarse adicionalmente para que sea adecuado para usar como material de refuerzo en una matriz. Por ejemplo, los hilos multifilamento de la presente invención pueden cortarse, fibrilarse, aplanarse o deformarse de otro modo, como se sabe, en general, en la técnica. Ya que los hilos multifilamento se procesan con el fin de formar los materiales de refuerzo divulgados, los hilos multifilamento no solo pueden acortarse, deformarse o someterse a abrasión y similares, sino que además, los hilos multifilamento pueden triturarse. Es decir, durante el procesamiento de filamentos individuales de los hilos pueden separarse uno de otro en la formación de los materiales de refuerzo divulgados.

En consecuencia, en una realización, la presente invención se refiere a materiales de refuerzo formados por los hilos divulgados. En particular, los materiales de refuerzo de la presente invención pueden incluir hilos cortados, triturados y/o degradados tal como se describe en el presente documento. En general, los materiales de refuerzo pueden incluir longitudes relativamente cortas de los hilos multifilamento y/o filamentos individuales que se han triturado a partir de los hilos multifilamento formados. Por ejemplo, los materiales de refuerzo de la presente invención pueden ser, en general, inferiores a aproximadamente 127 mm (5 pulgadas) de longitud. En una realización, los materiales de refuerzo pueden tener una longitud inferior a aproximadamente 76,2 mm (3 pulgadas), por ejemplo aproximadamente inferior a 25,4 mm (1 pulgada),

Durante su uso, los materiales de refuerzo de la invención divulgada pueden combinarse con un material de matriz tal como adhesivos, asfalto, plásticos, goma o composiciones cementosas hidratables que incluyen hormigón listo para su uso o premoldeado, hormigón de mampostería, hormigón proyectado, hormigón bituminoso, composiciones de yeso, composiciones ignífugas a base de cemento y similares.

En una realización de la presente invención, los hilos divulgados pueden procesarse adicionalmente si es necesario y usarse en la formación de productos secundarios que incluyen esos productos que en el pasado se han formado con hilos de poliolefina multifilamento previamente conocidos. Por ejemplo, los hilos divulgados pueden usarse en la formación de cuerdas y telas tejidas o no tejidas tal como pueden encontrarse en cinturones o carcasas de maquinaria, telas de techo, geotextiles y similares. En particular, los hilos multifilamento divulgados pueden ser adecuados para usar en la formación de un producto secundario según cualquier técnica conocida que se ha usado en el pasado con hilos multifilamento de poliolefina previamente conocidos. Debido a las propiedades físicas mejoradas de los hilos divulgados, sin embargo, y particularmente el módulo y la tenacidad superiores de los hilos divulgados, los productos secundarios formados usando los hilos de la invención pueden proporcionar características mejoradas, tales como resistencia y tenacidad, en comparación con productos similares de hilos de poliolefina multifilamento previamente conocidos.

La invención puede entenderse mejor con referencia al ejemplo siguiente.

### **Ejemplo**

Se formaron muestras de hilos con un sistema similar al ilustrado en la figura 1. En particular, el sistema incluye una extrusora de tornillo único 24:1 de 19 mm ( $\frac{3}{4}$  pulgadas) con tres zonas de temperatura, una cabeza con una bomba para material fundido y una hilera, un tanque de enfriamiento líquido (1 m (40 pulgadas) de longitud), con dos rodillos

## ES 2 433 931 T3

en el tanque, un sistema de eliminación de agua al vacío, un aplicador de acabado de hilado, tres rodillos estiradores calentados, un horno de aire forzado (3 m (120 pulgadas) de longitud) y un rebobinador Leesona®.

5 Los materiales usados en la formación de hilos, incluidos Atofina® 3462, un homopolímero de polipropileno con un índice de fluidez de 3,7 y Atofina® 3281, un homopolímero de polipropileno con un índice de fluidez de 1,3 (ambos disponibles de ATOFINA Petrochemicals, Inc. de Houston, TX, Estados Unidos), un concentrado al 10 % de una composición de agente de nucleación, específicamente Millad® 3988 (3,4-dimetildibencilidienorbitol) en un homopolímero de polipropileno 12 MFI (disponible de Standridge Color Corporation, Social Circle, GA, Estados Unidos), y un homopolímero de polietileno con un índice de fluidez de 12 (disponible de TDL Plastics, of Houston, TX, Estados Unidos).

15 La tabla 1, a continuación, tabula las condiciones de formación de 37 muestras diferentes que incluyen la composición del material (incluido el polímero usado y el porcentaje en peso total del agente de nucleación en el material fundido), el tamaño de agujero de la hilera en mm, el número total de filamentos extrudidos, la temperatura del baño de agua de enfriamiento, las velocidades de rodillo de los rodillos de estirado, la relación de estirado total (rodillo 3/rodillo 1) y la temperatura del horno de estirado. Además, como agente de nucleación se proporciona una composición concentrada al 10 % de agente • de nucleación en un homopolímero de polipropileno 12 MFI, la composición del material de esas muestras que incluye la cantidad del agente de nucleación también incluirá una cantidad del homopolímero de polipropileno 12 MFI del concentrado. Por ejemplo, una muestra que está enumerada como que contiene FINA 3462/0,2 % de Millad contendrá el 0,2 % en peso del agente de nucleación, el 1,8 % en peso del homopolímero de polipropileno 12 MFI usado en la formación de la composición del agente de nucleación al 10 % y el 98 % en peso del homopolímero de polipropileno FINA 3462 3.7 MFI. Las muestras A - N, X, Y y Z son para fines de comparación y no entran dentro del alcance de la invención.

25 Tabla 1

Muestra	Material	Tamaño de agujero de hilera	Nº de fils.	Tª de agua	Rodillo 1	Rodillo 2	Rodillo 3	RE	Tª de horno
		mm	Nº	°C	m/min	m/min	m/min		°C
A	Fina 3462	1,016	1	25	11,3	100	110	9,7	120
B	Fina 3462/0,2 % de Millad	1,016	1	25	8	123	123	15,4	140
C	Fina 3462/0,2 % de Millad	0,686	17	25	5	30	30	6,0	120
D	Fina 3462/0,2 % de Millad	0,686	17	25	5	37,5	37,5	7,5	150
E	Fina 3462/0,25 % de Millad	0,457	1	25	10,5	135	135	12,9	130
F	Fina 3462/0,25 % de Millad	0,457	8	25	9	85	85	9,4	130
G	Fina 3462/0,25 % de Millad	0,457	8	25	6	85	85	14,2	130
H	Fina 3462/0,25 % de Millad	0,305	8	25	8,75	85	85	9,7	130
	Fina 3462/0,25 % de Millad	0,305	8	25	9,5	85	85	8,9	130
J	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	8	25	8	85	85	10,6	130
K	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	8	25	6,25	85	85	13,6	130
L	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	8	25	5,5	85	85	15,5	130
M	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	8	25	5,5	85	85	15,5	130
N	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	5	25	5	85	85	17,0	130
O	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	5	55	6	85	85	14,2	130
P	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	5	55	6	85	85	14,2	130
Q	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	8	73	5,25	84	85	16,2	130
R	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	8	85	5,5	84	85	15,5	130
S	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	8	85	5,25	84	85	16,2	130
T	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	8	82	4,75	84	85	17,9	145
U	Fina 3462/0,20 % de Millad	0,305	8	82	4,6	84	85	18,5	150
V	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,305	8	75	4,5	84	85	18,9	140

ES 2 433 931 T3

W	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,305	8	75	4,5	84	85	18,9	140
X	Fina 3281	0,305	8	75	6	84	85	14,2	130
Y	Fina 3281	0,305	8	75	4,5	84	85	18,9	140
Z	Fina 3281	0,305	8	75	4,25	84	85	20,0	140
AA	Fina 3281w/5 % de 12 MFI PE	0,305	8	75	5	84	85	17,0	130
BB	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,305	8	75	4,75	84	85	17,9	150
CC	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,305	8	75	4,25	84	85	20,0	140
DD	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,305	8	75	4	84	85	21,3	140
EE	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,305	8	75	4	84	85	21,3	140
FF	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,305	8	75	4	84	85	21,3	140
GG	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,305	8	75	5	84	85	17,0	140
HH	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,305	8	75	4,75	84	85	17,9	140
II	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,203	20	75	4,25	84	85	20,0	140
JJ	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,203	20	75	5,5	84	85	15,5	150
KK	Fina 3281/0,2 % de Millad	0,203	20	75	4,25	84	85	20,0	140

Después de la formación, las muestras se analizaron para determinar una serie de propiedades físicas que incluyen denier, denier por filamento, alargamiento, tenacidad, módulo y rigidez, todas según la norma ASTM D2256-02, incorporada previamente por referencia. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 2:

5

Tabla 2

Muestra	Material	Denier	Den/fil	Alarg	Ten	Mód	Rig
		g/9000 m	g/9000m	%	g/d	g/d	g/d
A	Fina 3462	302	302	24	5,2	60	
B	Fina 3462/0,2 % de Millad	292	292	8	5,9	107	
C	Fina 3462/0,2 % de Millad	1300	76	21	5,5	50	
D	Fina 3462/0,2 % de Millad	1414	83	16	4,2	43	
E	Fina 3462/0,25 % de Millad	63	63	10	7,9	125	
F	Fina 3462/0,25 % de Millad	293	37	22	8,5		
G	Fina 3462/0,25 % de Millad	532	67	11,7	10,4	173	
H	Fina 3462/0,25 % de Millad	210	26	16,9	8,1	100	
I	Fina 3462/0,25 % de Millad	161	20	14,8	7,2	100	
J	Fina 3462/0,20 % de Millad	222	28	15,0	9,0	108	
K	Fina 3462/0,20 % de Millad	316	40	9,1	8,4	154	
L	Fina 3462/0,20 % de Millad	362	45	8,9	8,8	159	
M	Fina 3462/0,20 % de Millad	420	53	11,2	9,6	146	
N	Fina 3462/0,20 % de Millad	297	59	10,4	10,5	171	
O	Fina 3462/0,20 % de Millad	287	57	11,3	9,4	144	
P	Fina 3462/0,20 % de Millad	276	55	9,2	7,7	132	
Q	Fina 3462/0,20 % de Millad	406	51	9,3	11,6	207	
R	Fina 3462/0,20 % de Millad	369	46	14,0	8,2		
S	Fina 3462/0,20 % de Millad	390	49	14,0	8,4		
T	Fina 3462/0,20 % de Millad	345	43	9,3	10,4	189	

U	Fina 3462/0,20 % de Millad	324	41	8,8	10,9	201	
V	Fina 3281/0,2 % de Millad	353	44	7,3	9,3	185	
W	Fina 3281/0,2 % de Millad	358	45	6,9	9,7	203	
X	Fina 3281	329	41	12,5	9,3	131	0,75
Y	Fina 3281	301	38	10,7	10,3	160	0,73
Z	Fina 3281	316	40	9,7	9,8	165	0,66
AA	Fina 3281 w/5 % de 12MFI PE	328	41	14,0	8,9		
BB	Fina 3281/0,2 % de Millad	270	34	9,1	8,5	159	0,62
CC	Fina 3281/0,2 % de Millad	287	36	8,6	8,9	181	0,58
DD	Fina 3281/0,2 % de Millad	265	33	8,9	10,4	203	0,68
EE	Fina 3281/0,2 % de Millad	364	46	8,1	9,1	178	0,61
FF	Fina 3281/0,2 % de Millad	403	50	6,5	8,5	181	0,41
GG	Fina 3281/0,2 % de Millad	356	45	8,4	10,3	200	0,60
HH	Fina 3281/0,2 % de Millad	375	47	5,3	8,8	203	0,39
II	Fina 3281/0,2 % de Millad	396	20	6,4	8,3	178	0,46
JJ	Fina 3281/0,2 % de Millad	589	29	9,6	9,2	166	0,65
KK	Fina 3281/0,2 % de Millad	423	21	6,1	7,8	178	0,47

Análisis de dispersión de rayos X

5 Las muestras se estudiaron mediante dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS). Los datos de SAXS se registraron en un detector Bruker AXS (Madison, Wis.) Hi-Star de múltiples hilos dispuesto a una distancia de 105,45 cm de la muestra en un vacío de Anton-Paar. Los rayos X ( $\lambda = 0,154178$  nm) se generaron con un ánodo giratorio MacScience (40 kV, 40 mA) y se enfocaron a través de tres agujeros de alfiler con un tamaño de 0,2 mm. El sistema total (generador, detector, trayectoria de los rayos, muestreador y programa informático) está disponible comercialmente como una unidad única de Bruker AXS. El detector se calibró por recomendación del fabricante usando una muestra de behenato de plata.

10 Una recogida de datos SAXS típica se realiza como sigue: se enrolló un haz de filamentos de polipropileno alrededor de un soporte que está dispuesto en el haz de rayos x dentro de una cámara de muestra al vacío de Anton-Paar en el equipo de rayos X. La cámara de muestra y la trayectoria del haz se evacuó a una presión inferior a 100 mTorr (13,33 Pa) y la muestra se expuso al haz de rayos x durante entre aproximadamente 45 minutos y una hora. Se recogieron dos marcos de datos bidimensionales por el detector y se analizaron automáticamente con el programa informático del sistema.

20 Se calculó un análisis de la distribución de intensidad de dispersión ( $2\theta = 0,2^\circ - 2,5^\circ$ ) en las direcciones ecuatorial y meridional a partir de los marcos de datos brutos dividiendo la dispersión en dos regiones: una región de dispersión ecuatorial integrada por  $2\Phi$  de entre aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,0 y una  $\phi$  de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 y de aproximadamente 240 a aproximadamente 300 (siendo cero  $\phi$  paralelo al hilo o vertical en la figura 4), y la región de dispersión meridional integrada por  $2\Phi$  de entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 1,0 y una  $\phi$  de aproximadamente -60 a aproximadamente 60 y de aproximadamente 120 a aproximadamente 240. Los recuentos totales de sumaron para cada una de las dos regiones y la relación se calculó y se tabuló para cada muestra en la tabla 3, a continuación.

Tabla 3

Muestra	Material	Dispersión meridional	Dispersión ecuatorial	Ecuatorial/meridional
		recuentos	recuentos	
A	Fina 3462	150499	18174	0,12
B	Fina 3462/0,2 % de Millad	83716	293818	3,51
C	Fina 3462/0,2 % de Millad	125348	20722	0,17
D	Fina 3462/0,2 % de Millad	169657	37642	0,22

E	Fina 3462/0,25 % de Millad	57067	265606	4,65
F	Fina 3462/0,25 % de Millad	28192	23494	0,83
G	Fina 3462/0,25 % de Millad	34164	182207	5,33
H	Fina 3462/0,25 % de Millad	14203	11505	0,81
I	Fina 3462/0,25 % de Millad	21722	17758	0,82
J •	Fina 3462/0,20 % de Millad	36264	74971	2,07
K	Fina 3462/0,20 % de Millad	82734	662846	8,01
L	Fina 3462/0,20 % de Millad	47815	175599	3,67
M	Fina 3462/0,20 % de Millad	53247	323136	6,07
N	Fina 3462/0,20 % de Millad	89254	561719	6,29
O	Fina 3462/0,20 % de Millad	52212	313477	6,00
P	Fina 3462/0,20 % de Millad	57344	365467	6,37
Q	Fina 3462/0,20 % de Millad	107220	401479	3,74
R	Fina 3462/0,20 % de Millad	40419	59163	1,46
S	Fina 3462/0,20 % de Millad	48712	106876	2,19
T	Fina 3462/0,20 % de Millad	49098	153474	3,13
U	Fina 3462/0,20 % de Millad	65459	210907	3,22
V	Fina 3281/0,2 % de Millad	54222	220056	4,06
W	Fina 3281/0,2 % de Millad	43058	257097	5,97
X	Fina 3281	53060	159811	3,01
Y	Fina 3281	57218	210415	3,68
Z	Fina 3281	45224	186045	4,11
AA	Fina 3281 w/5 % de 12MFI PE	35826	87938	2,45
BB	Fina 3281/0,2 % de Millad	37907	98972	2,61
CC	Fina 3281/0,2 % de Millad	54109	164494	3,04
DD	Fina 3281/0,2 % de Millad	47656	202256	4,24
EE	Fina 3281/0,2 % de Millad	51026	171581	3,36
FF	Fina 3281/0,2 % de Millad	48872	181346	3,71
GG	Fina 3281/0,2 % de Millad	49382	282585	5,72
HH	Fina 3281/0,2 % de Millad	54467	348671	6,40
II	Fina 3281/0,2 % de Millad	57703	260487	4,51
JJ	Fina 3281/0,2 % de Millad	52353	178923	3,42
KK	Fina 3281/0,2 % de Millad	46881	203281	4,34

5 Como puede observarse con referencia a la tabla 3, aunque los materiales divulgados pueden dar lugar en algunos casos a perfiles de dispersión SAXS con dispersión meridional y dispersión ecuatorial, la dispersión ecuatorial es baja en comparación con la dispersión ecuatorial única muy fuerte que tiene lugar con una relación alta de dispersión ecuatorial con respecto a la dispersión meridional. Al final, entonces, la presencia de alas de dispersión intensas en la dirección ecuatorial proporciona las estructuras cristalinas deseadas que imparten las propiedades de tenacidad alta y módulo alto encontradas en los hilos multifilamento.

10 Se apreciará que los ejemplos anteriores, dados con fines de ilustración, no pueden construirse como limitantes del alcance de la presente invención. Aunque solo se han descrito en detalle anteriormente unas pocas realizaciones ejemplares de la presente invención, los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que son posibles muchas modificaciones en las realizaciones ejemplares sin salir materialmente de las enseñanzas novedosas y ventajas de

la presente invención. En consecuencia, todas dichas modificaciones se pretende que se incluyan dentro del alcance de la presente invención que se define en las reivindicaciones siguientes.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método que comprende:

- 5 - formar una composición polimérica fundida que comprende al menos un polipropileno y un agente de nucleación:
- extrudir la composición polimérica fundida a través de múltiples orificios para formar múltiples filamentos (9) de la composición polimérica, describiendo cada uno de los filamentos extrudidos (9) un hinchamiento a la salida (31) adyacente al orificio;
- 10 - enfriar los filamentos (9) en un baño líquido (16), calentándose el baño líquido a una temperatura que se encuentra entre 50 °C y 130 °C y cerca de la temperatura de cristalización (Tc) máxima de la composición polimérica y estando la superficie del baño líquido (16) dentro de la distancia del hinchamiento a la salida (31);
- 15 - recoger los filamentos (9) para formar un haz de fibras multifilamento (28); y
- estirar el haz de fibras multifilamento (28) con una relación de estirado superior a aproximadamente 6 para formar un hilo multifilamento estirado (30), en el que el haz de fibras multifilamento (28) se estira mientras se calienta, estando la fuente de calor a una temperatura de entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 150 °C y siendo el tiempo de residencia de los filamentos (9) en el baño líquido (16) lo suficientemente largo como para asegurar la cristalización de los filamentos (9).
- 20
2. El método de la reivindicación 1, en el que el polipropileno es un copolímero.
- 25
3. El método de la reivindicación 1, en el que la composición polimérica comprende al menos dos polipropilenos.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el polipropileno tiene un índice de fluidez de entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 50.
- 30
5. El método de la reivindicación 1, en el que el agente de nucleación es un agente de nucleación de dibencilidensorbitol.
6. El método de la reivindicación 1, en el que el agente de nucleación está presente en la composición polimérica en una cantidad inferior a aproximadamente el 1 % en peso de la composición.
- 35
7. El método de la reivindicación 1, en el que cada orificio define una sección transversal máxima de entre aproximadamente 0,051 mm (0,002 pulgadas) y aproximadamente 1,27 mm (0,050 pulgadas).
8. El método de la reivindicación 1, en el que los filamentos (9) se extruden a una velocidad de entre aproximadamente 1 metro por minuto y aproximadamente 25 metros por minuto.
- 40
9. El método de la reivindicación 1, que además comprende hacer pasar los filamentos (9) a través de una envoltura de gas antes de enfriar los filamentos (9) en el baño líquido (16).
- 45
10. El método de la reivindicación 1, que además comprende aplicar un lubricante al haz de fibras (28).
11. El método de la reivindicación 1, en el que el haz de fibras (28) se estira en un horno (43) calentado a una temperatura de entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 150 °C.
- 50
12. El método de la reivindicación 1, en el que el haz de fibras (28) se estira usando rodillos de estirado (32, 34) calentados, calentados a una temperatura de entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 150 °C.
13. El método de la reivindicación 1, en el que la relación de estirado se encuentra entre aproximadamente 6 y aproximadamente 25.
- 55
14. El método de la reivindicación 1, en el que la relación de estirado es superior a aproximadamente 10.
15. El método de la reivindicación 1, que además comprende estirar el hilo multifilamento estirado (30) una segunda vez, siendo la segunda relación de estirado inferior a la primera relación de estirado.
- 60
16. El método de la reivindicación 1, que además comprende el termofijado del hilo multifilamento estirado (30).
17. El método de la reivindicación 1, en el que la relación de la dimensión de la sección transversal máxima de un orificio individual con respecto a la dimensión de la sección transversal máxima del filamento estirado (9) individual extrudido por ese orificio se encuentra entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10.
- 65

18. El método de la reivindicación 1, en el que la relación de la dimensión de la sección transversal máxima de un orificio individual con respecto a la dimensión de la sección transversal máxima del filamento estirado (9) individual extrudido por ese orificio se encuentra entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8.
- 5 19. El método de la reivindicación 1, que además comprende cortar el hilo multifilamento estirado (30) en longitudes inferiores a aproximadamente 127 mm (5 pulgadas) para formar un material de refuerzo para un material de matriz.
20. El método de la reivindicación 19, que además comprende deformar, someter a abrasión o triturar el hilo multifilamento estirado (30).
- 10 21. El método de la reivindicación 19, en el que el material de matriz se selecciona del grupo que consiste en adhesivos, asfalto, plásticos, goma y composiciones cementosas hidratables.
22. El método de la reivindicación 1, que además comprende formar un producto secundario que comprende el hilo multifilamento estirado (30), seleccionándose el producto secundario del grupo que consiste en una cuerda, una tela tejida y una tela no tejida.
- 15 23. El método de la reivindicación 1, en el que el polipropileno tiene un índice de fluidez de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 50.
- 20 24. Un hilo multifilamento estirado que puede obtenerse mediante el método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 23 que comprende al menos tres filamentos (9), comprendiendo cada filamento (9) un polipropileno y teniendo cada filamento un denier inferior a 300 gramos/9000 metros, habiéndose estirado el hilo multifilamento estirado (30) con una relación de estirado superior a aproximadamente 6 y teniendo el hilo multifilamento estirado un módulo superior a aproximadamente 88,3 cN/dtex (100 gramos/denier), caracterizado porque al menos uno de los filamentos (9) posee una cristalinidad superior a aproximadamente el 80 % según las técnicas de medición WAXS o al menos uno de los filamentos (9) tiene una relación de intensidad ecuatorial con respecto a la intensidad meridional superior a aproximadamente 1,0 según las técnicas de medición SAXS y en el que el hilo (30) presenta un alargamiento inferior a aproximadamente el 10 % .
- 25 25. El hilo multifilamento de la reivindicación 24, en el que el hilo (30) tiene una tenacidad superior a aproximadamente 4,4 cN/dtex (5 gramos/denier).
- 30 26. El hilo multifilamento de la reivindicación 24, en el que cada filamento (9) tiene un denier de entre aproximadamente 0,5 gramos/9000 metros y aproximadamente 100 gramos/9000 metros.
- 35 27. El hilo multifilamento de la reivindicación 24, en el que el hilo (30) tiene un módulo superior a aproximadamente 132,5 cN/dtex (150 gramos/denier).
- 40 28. El hilo multifilamento de la reivindicación 24, en el que el hilo (30) tiene una tenacidad superior a aproximadamente 6,2 cN/dtex (7 gramos/denier).
- 45 29. El hilo multifilamento de la reivindicación 24, en el que al menos uno de los filamentos (9) tiene una relación de intensidad ecuatorial con respecto a la intensidad meridional superior a aproximadamente 3,0 según técnicas de medición SAXS.
30. El hilo multifilamento de la reivindicación 24, comprendiendo además el hilo (30) un agente de nucleación.
- 50 31. El hilo multifilamento de la reivindicación 30, en el que el agente de nucleación es un agente de nucleación de dibencilidensorbitol.
32. El hilo multifilamento de la reivindicación 24, en el que el hilo (30) está contenido dentro de un producto secundario seleccionado del grupo que consiste en una cuerda, una tela tejida y una tela no tejida.
- 55 33. El hilo multifilamento de la reivindicación 24, teniendo el hilo (30) una longitud inferior a aproximadamente 127 mm (5 pulgadas) y siendo el hilo (30) para refuerzo de un material de matriz.
- 60 34. El hilo multifilamento de la reivindicación 33, teniendo el hilo (30) una longitud inferior a aproximadamente 76,2 mm (3 pulgadas).
35. El hilo multifilamento de la reivindicación 33, teniendo el hilo (30) una longitud inferior a aproximadamente 25,4 mm (1 pulgada).
- 65 36. El hilo multifilamento de la reivindicación 33, en el que el material de refuerzo es para reforzar una composición cementosa hidratable.

37. El hilo multifilamento de la reivindicación 33, teniendo el hilo (30) una tenacidad superior a aproximadamente 4,4 cN/dtex (5 gramos/denier).

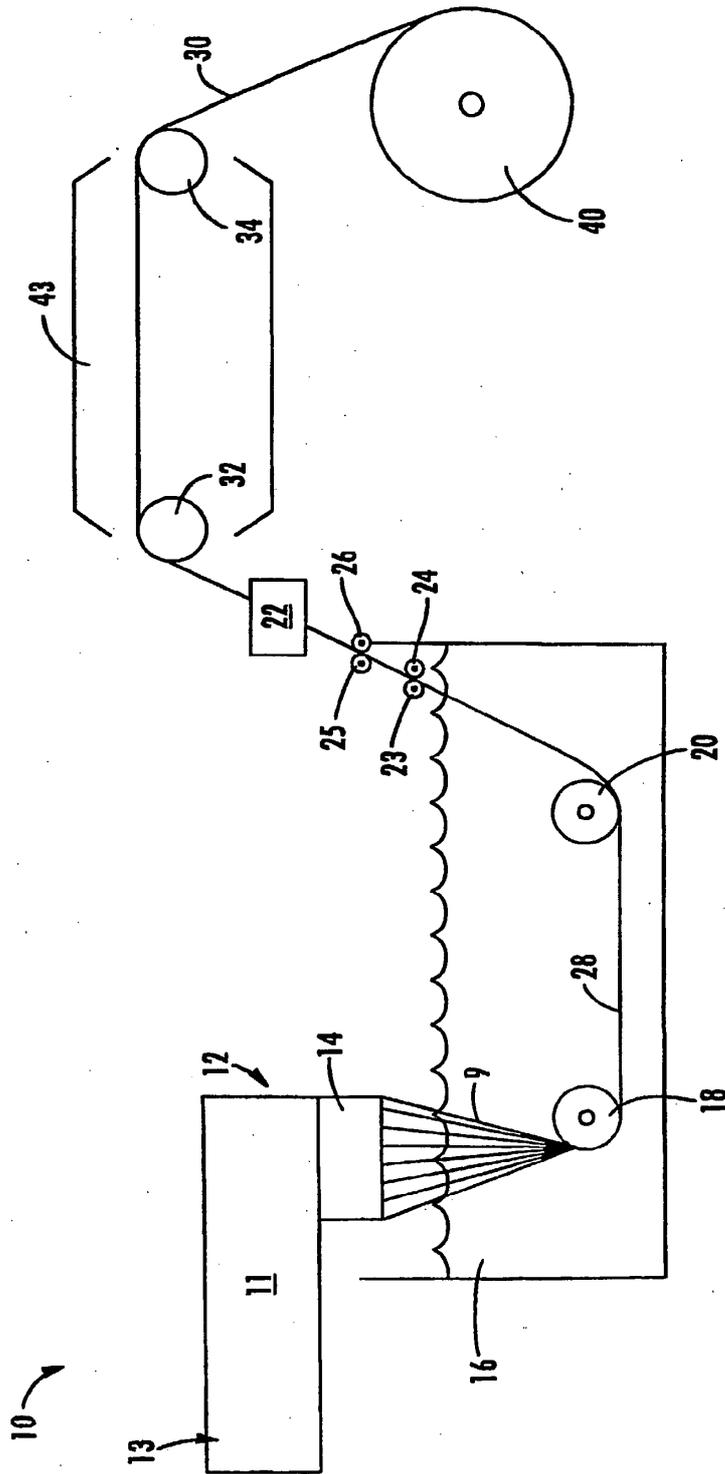
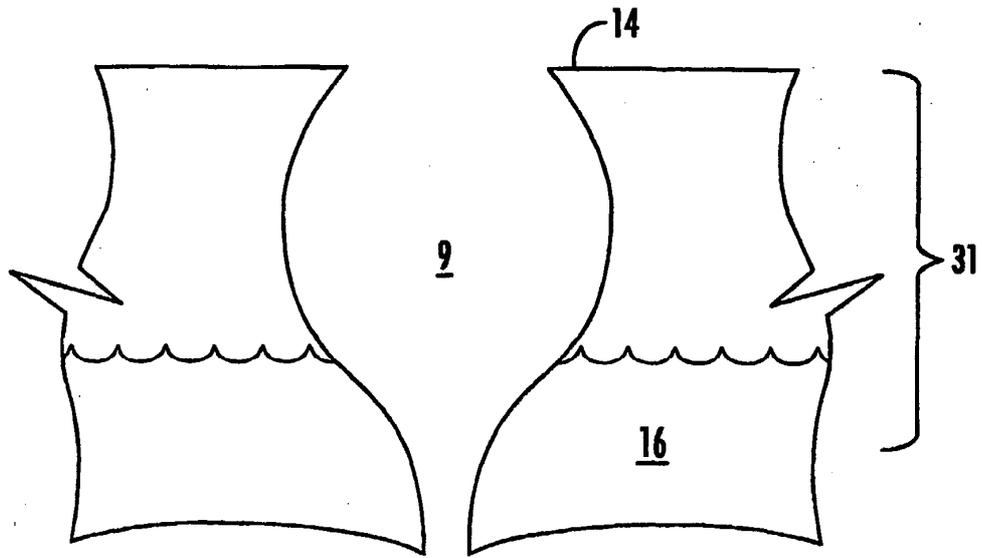
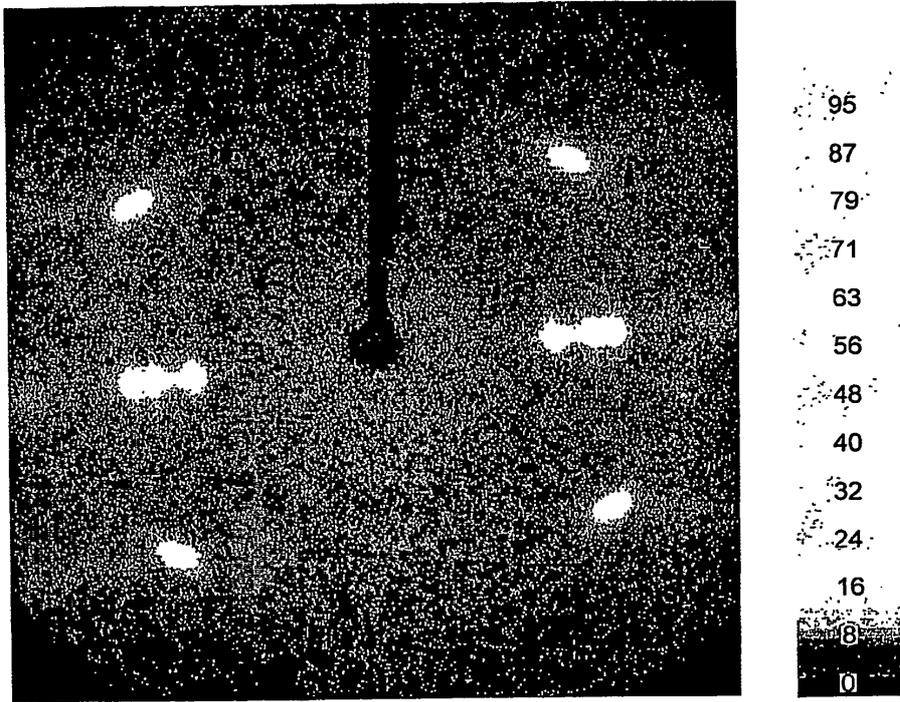


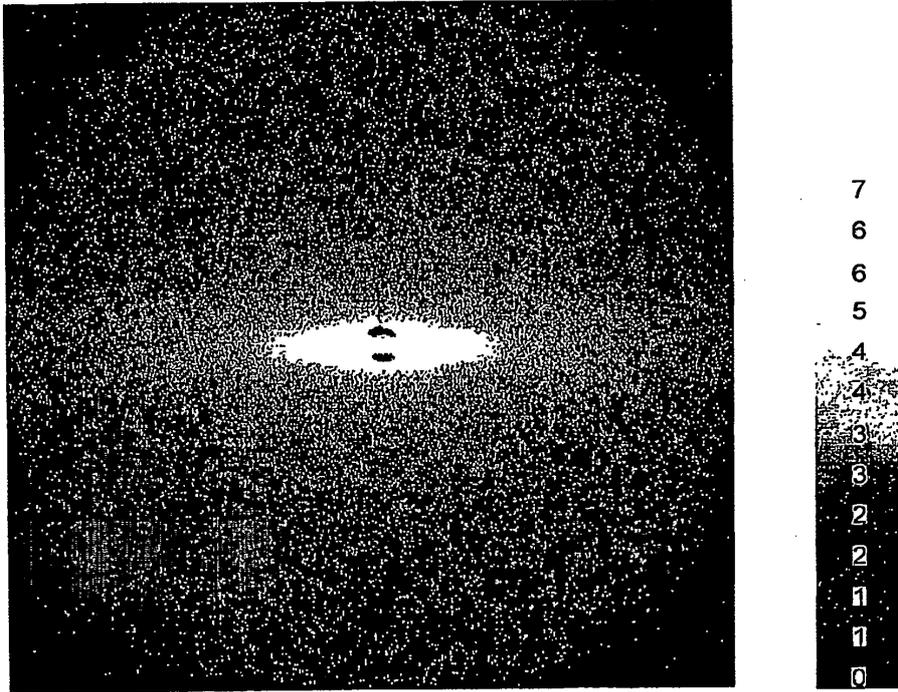
FIG. 1



**FIG. 2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**