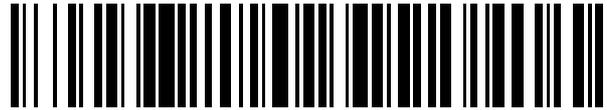


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 570**

51 Int. Cl.:

D02G 3/40 (2006.01)

D02G 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2015 PCT/FR2015/051075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162371**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2015 E 15725769 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3134567**

54 Título: **Nuevo procedimiento de fabricación de hilos ignifugados**

30 Prioridad:

22.04.2014 FR 1453617

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

10.10.2018

73 Titular/es:

**MERMET (100.0%)
58 Chemin du Mont Maurin
38630 Veyrins Thuellin, FR**

72 Inventor/es:

DAMOUR, FRANÇOIS-XAVIER

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 685 570 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

Nuevo procedimiento de fabricación de hilos ignifugados.

5 La presente invención se refiere al campo técnico de los hilos adaptados a la realización de superficies textiles destinadas a la protección solar. Más precisamente, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de fabricación de hilos ignifugados, careciendo dichos hilos preferentemente de halógeno.

10 En el campo de la fabricación de textiles para la protección solar, se busca disponer de hilos ignifugados. Es necesario tratar el hilo con un agente ignifugante. Para ello, en general se recubren hilos de alma con una composición polimérica ignifugada. En particular, se propone envainar un hilo de alma con la ayuda de un plastisol de PVC que puede estar sometido a restricciones de utilización debido a la presencia de cloro. Una técnica de este tipo se describe en particular en los documentos EP 2 562 208 y EP 0 900 294, en los que se propone un hilo compuesto obtenido mediante envainado de un hilo de alma de vidrio mediante un plastisol de PVC ignifugado mediante una mezcla ternaria que comprende un compuesto oxigenado de antimonio, un óxido metálico hidratado cuyo metal se elige de entre el grupo constituido por aluminio, magnesio, estaño, cinc y plomo, y un borato de cinc.

15 También se pueden obtener propiedades ignifugantes para hilos sin halógeno mediante la utilización de compuestos ignifugantes sin halógeno, tal como se describe en los documentos JP 2011-202397 y US nº 6.150.448 por ejemplo.

20 Otras soluciones proponen la obtención de propiedades ignifugantes satisfactorias para hilos sin halógeno, buscadas por motivos medioambientales, mediante la utilización de cantidades importantes de cargas ignifugantes, incompatibles con la obtención de hilos finos (correspondientes a un título medio del orden de 80 a 25 120 tex). Además, con la utilización de tasas de cargas ignifugantes importantes, estas se encuentran, en parte, en proximidad a filamentos, y se comportan como componentes abrasivos que fragilizan el hilo final obtenido. Debido a ello, se prefieren los polímeros halogenados que necesitan menos agentes ignifugantes. Otra solución consiste en utilizar agentes ignifugantes halogenados, tales como, a modo de ejemplo, el decabromodifenil éter o el decabromodifeniletano o parafinas cloradas, que son particularmente eficaces y por tanto se pueden utilizar a 30 concentraciones menores, solas o de manera sinérgica con sales de antimonio, tales como el trióxido de antimonio. Esto se verifica, por ejemplo, en tejidos de hilos envainados, estando el hilo y la vaina formados por una olefina termoplástica, comercializados por la sociedad MECHOSHADE. El tejido con la referencia 1350, producido por MECHOSHADE se realiza con hilos con un diámetro del orden de 500 µm. Este resultado se obtiene mediante la deposición de una vaina de aproximadamente 100 µm de grosor sobre un hilo de alma con 35 un diámetro medio del orden de 300 µm. Los tejidos así obtenidos presentan excelentes propiedades ignífugas y, con determinadas texturas, pueden obtener clasificaciones de tipo M1 según la norma francesa NFP92.507. La tasa de bromo presente en estos tejidos es de aproximadamente el 4,5%. Además, se debe destacar que se sospecha que la mayor parte de los compuestos ignifugantes bromados presentan toxicidad y que el decabromodifenil éter, que en la actualidad sigue siendo uno de los compuestos ignifugantes bromados con mejor rendimiento, forma parte de la lista de las sustancias SVHC de la normativa europea REACH.

40 Por tanto, en la actualidad no existe ninguna solución técnica conocida que permita realizar hilos compuestos de pequeño diámetro (diámetro medio del orden de 200 a 400 µm) que se obtengan mediante extrusión de una vaina sobre un hilo de alma y que permitan realizar superficies textiles muy ignifugadas. El calificativo "muy ignifugado" corresponde a superficies textiles clasificadas como M1 según la norma francesa NFP 92.507 o B1 45 según la norma alemana DIN 4102.

50 En este contexto, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento de fabricación de hilos ignifugados de pequeño diámetro que se van a poder utilizar para realizar superficies textiles muy ignifugadas compatibles con las aplicaciones en el campo de la protección solar. En particular, según un modo de realización preferido, el procedimiento según la invención permite evitar recurrir a componentes halogenados, reconocidos como nocivos.

55 Más precisamente, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un hilo constituido por un alma de múltiples filamentos recubierta por una vaina polimérica, comprendiendo dicha vaina dos zonas poliméricas sucesivas coaxiales, denominadas zona interna y zona externa, incorporando la zona externa por lo menos un agente ignifugante, siendo la concentración de agente ignifugante en la zona externa superior a la concentración de agente ignifugante en la zona interna, caracterizado por que la vaina se realiza mediante deposición, sobre el 60 alma de múltiples filamentos, de una mezcla miscible de polímeros en fusión que comprende:

- dicho por lo menos un agente ignifugante, y
- por lo menos dos polímeros que no establecen, en estado fundido, enlaces químicos permanentes entre sí, presentando uno de los dos polímeros, denominado polímero coignifugante, por un lado una temperatura de transición vítrea por lo menos 10°C inferior a la del otro polímero, denominado polímero

de base, y por otro lado una temperatura de fusión también por lo menos 10°C inferior a la del polímero de base,

5 estando dicha deposición seguida por una etapa de enfriamiento durante la cual en primer lugar se fija el polímero de base y el polímero coignifugante migra hacia el exterior, arrastrando consigo por lo menos una parte del agente ignifugante.

10 El procedimiento según la invención permite, en particular, la producción de hilos carentes de halógeno. Para ello, los materiales constitutivos del alma de múltiples filamentos, de la vaina polimérica y el o los agentes ignifugantes presentes se elegirán para carecer de halógeno. Los hilos producidos gracias al procedimiento según la invención están constituidos por un alma de múltiples filamentos, estando dicha alma de múltiples filamentos recubierta por una vaina polimérica. Según una característica esencial de la invención, dicha vaina comprende dos zonas poliméricas sucesivas coaxiales, denominadas zona interna y zona externa, incorporando la zona externa por lo menos un agente ignifugante, siendo la concentración de agente ignifugante en la zona externa superior a la concentración de agente ignifugante en la zona interna. De manera preferida, el alma de múltiples filamentos es de naturaleza orgánica.

20 El procedimiento según la invención permite, gracias a una única etapa de deposición realizada a partir de una mezcla particular de polímeros miscibles cuando están en estado fundido, obtener, al final, un alma de múltiples filamentos que está protegida por la zona interna de la vaina obtenida, careciendo dicha zona interna de, o estando débilmente cargada con, agente ignifugante. La concentración de agente ignifugante en la zona externa de la vaina permite concentrar su acción sobre la zona periférica del hilo, conduciendo así a la obtención de excelentes propiedades de resistencia al fuego.

25 Lo más frecuentemente, las cantidades de polímeros introducidas se elegirán con el fin de obtener un hilo cuya vaina representa del 40 al 80% en masa, y preferentemente del 50 al 70% en masa, de la masa total del hilo.

30 Con el fin de obtener propiedades ignifugantes óptimas, las cantidades de agente(s) ignifugante(s) introducidas se elegirán con el fin de obtener un hilo cuya zona externa comprende una cantidad de agente ignifugante correspondiente a un % en masa del 15 al 50%, preferentemente del 20 al 30%, de la masa total de la vaina. Este porcentaje en masa corresponde a la masa de agente ignifugante dividido entre la masa total de la vaina multiplicado por 100.

35 De manera ventajosa, los hilos obtenidos con el procedimiento según la invención presentan un diámetro medio que se encuentra en el intervalo que va de 150 a 500 µm, preferentemente en el intervalo que va de 200 a 400 µm. El diámetro medio es la media aritmética de todas las medidas de diámetro realizadas, por ejemplo en una cantidad de 10, en particular con un instrumento del tipo MSD 25 comercializado por la sociedad ZUMBACH.

40 El procedimiento según la invención presenta la ventaja de ser más sencillo y menos costoso de poner en aplicación que procedimientos de fabricación con dos operaciones de deposición que comprenden:

- una primera etapa de deposición, sobre el alma de múltiples filamentos, de una primera composición que conduce a la formación de una primera capa polimérica destinada a formar la zona interna de la vaina;
- 45 - una segunda etapa de deposición, sobre la primera capa polimérica obtenida, de una segunda composición que integra por lo menos un agente ignifugante, y que conduce a la formación de la zona externa de la vaina.

50 Un procedimiento en dos etapas de este tipo se describe en particular en los documentos JP 2011-202397, WO 03/056082 y WO 99/65661.

55 El procedimiento según la invención que comprende una única etapa de deposición también permite presentar una continuidad de la capa polimérica con un mismo material presente en la totalidad del volumen. Por tanto, hay una reducción del número de superficies de contacto en el material y por tanto un aumento de su cohesión.

La descripción detallada a continuación, haciendo referencia a las figuras adjuntas, permite comprender mejor la invención.

60 La figura 1 es una representación esquemática de una sección transversal de un hilo obtenido gracias a un procedimiento según la invención.

La figura 2 es una representación esquemática de un ejemplo de instalación de puesta en práctica de un procedimiento según la invención con una única operación de deposición.

65 En el contexto de la invención, la vaina permite, de manera clásica, proteger el alma de múltiples filamentos y proporcionar una cohesión a los filamentos y, por tanto, hacer que el hilo se pueda utilizar con máquinas de

transformaciones industriales.

En el contexto de la invención, la vaina realizada alrededor del alma de múltiples filamentos también presenta una doble función: i) obtener un hilo envainado de sección circular y de diámetro constante y ii) proporcionar su carácter ignífugo al hilo. Además, el hilo realizado gracias al procedimiento según la invención presenta una sección circular que presenta un diámetro constante sobre toda la longitud del hilo a más o menos el 10%. Es decir, que cada valor de diámetro medido pertenece al intervalo: valor medio más o menos el 10%. El valor medio es la media aritmética de todas las medidas de diámetro realizadas, en particular con un instrumento de tipo MSD25 comercializado por la sociedad ZUMBACH. De manera preferida, el alma de múltiples filamentos rodeada por la zona interna presentará un diámetro medio de 100 a 400 μm con una precisión de más o menos el 10%, y preferentemente de 125 a 300 μm con una precisión de más o menos el 10%, con el fin de obtener con la zona externa un hilo con un diámetro total medio de 150 a 500 μm con una precisión de más o menos el 10%, y preferentemente de 200 a 400 μm con una precisión de más o menos el 10%.

La gran concentración del agente ignífugo en la periferia del hilo es compatible con hilos de pequeño diámetro y propiedades de ignifugación importantes. Además, la zona interna de la vaina protege al alma de múltiples filamentos frente a las agresiones que podría provocar la presencia del agente ignífugo, teniendo en cuenta que, en el contexto de la invención, este último está ubicado principalmente en la zona externa de la vaina.

Tal como se desprende de la figura 1, el hilo I realizado gracias al procedimiento según la invención comprende un alma de múltiples filamentos 1 rodeada por una vaina que comprende dos zonas coaxiales: una zona o capa polimérica interna 2 y una zona o capa polimérica externa 3 en la que se distribuye un agente ignífugo 4.

Cada una de las dos zonas de la vaina (zona interna y externa) será, preferentemente, homogénea en cuanto a dimensiones y composición. En particular, el agente ignífugo se distribuirá de manera uniforme en la matriz polimérica que forma la zona externa.

En general, la zona polimérica interna es minoritaria en la composición de la vaina. Representa, preferentemente, del 6 al 26% de la masa total del hilo compuesto (es decir, alma + vaina) y las cantidades de polímero de base y de polímero coignífugo y agente ignífugo introducido en la mezcla depositada se ajustarán para obtener tal porcentaje.

La concentración de agente ignífugo en la zona externa de la vaina polimérica que rodea al hilo de alma constituido por un conjunto de filamentos es superior a la concentración de agente ignífugo en la zona interna, debido a la migración que interviene en el procedimiento según la invención. La zona interna de la vaina puede integrar un agente ignífugo o no, en función en particular de la cantidad de agente ignífugo presente en la mezcla depositada.

Según una característica preferida, el hilo realizado gracias al procedimiento según la invención (a la vez el alma y la vaina polimérica) carece de halógeno, es decir que ninguno de sus constituyentes (material constitutivo del alma de múltiples filamentos, polímero(s) constituyente(s) de la vaina, agente(s) de ignifugación) puestos en práctica en el procedimiento comprende ningún átomo de halógeno.

El núcleo del hilo realizado según la invención, denominado alma de múltiples filamentos, se presenta en forma de un conjunto de filamentos que se extienden según una dirección privilegiada. Tales almas de múltiples filamentos corresponden a hilos de múltiples filamentos habitualmente disponibles en el mercado. En el contexto de la invención, se utilizará preferentemente un alma de múltiples filamentos que presenta un título de 20 a 150 tex, preferentemente de 30 a 60 tex, en función del material constitutivo del alma. Evidentemente, se preferirán las almas de múltiples filamentos de un material poco combustible. De manera ventajosa, el alma de múltiples filamentos será de un material que no contiene halógeno. De manera preferida por motivos de capacidad de reciclaje, el alma de múltiples filamentos es de un material orgánico, en particular de un polímero termoplástico, preferentemente, elegido de entre las poliamidas, los poliésteres (tales como el poli(tereftalato de etileno), PET), los poliuretanos, las poliolefinas (tales como los polipropilenos) y los polímeros vinílicos (tales como el acetato de vinilo) así como otros polímeros artificiales tales como el acetato de celulosa, y sus mezclas. No obstante, no se excluye que el alma sea de un material inorgánico, y esté constituida, por ejemplo, por un conjunto de filamentos de vidrio. No obstante, la invención es particularmente apropiada para la ignifugación de alma de un material combustible, en particular del tipo poliéster o poliolefina.

En el contexto de la invención, para obtener la vaina polimérica bicapa según la invención, en la que uno o varios agentes ignífugos están concentrados en la capa externa, tal como se ilustra en la figura 1, el alma de múltiples filamentos se recubre con una composición que comprende una mezcla de polímeros en fusión y por lo menos un agente ignífugo que va a permitir el envainado del hilo y que se formula para obtener, durante el enfriamiento, una migración del agente ignífugo a la periferia del hilo.

De manera preferida, el o los polímeros constituyentes de la vaina carecerán de halógeno, lo cual excluye por tanto en particular la familia de los PVC utilizados en las técnicas anteriores a base de plastisol. El o los

polímeros constituyentes de las zonas interna y externa se eligen, por ejemplo, de entre los ésteres de los ácidos acrílicos o metacrílicos, los polímeros vinílicos no halogenados, los copolímeros de etileno/acetato de vinilo, las poliolefinas, los copolímeros estirénicos, los poliuretanos, las poliamidas, los poliésteres, las copoliamidas, los copoliésteres, las oleamidas, las erucamidas, las siliconas y los acetales.

5 La naturaleza del o de los polímeros constituyentes de cada una de las dos zonas de la vaina dependerá, en particular, del procedimiento utilizado para la constitución de estas zonas diferentes.

10 En el contexto de la invención, es una mezcla miscible de polímeros en fusión la que se deposita, comprendiendo dicha mezcla por lo menos un agente ignífugante, y por lo menos dos polímeros pertenecientes a familias químicas diferentes, presentando uno de los dos polímeros (denominado polímero coignífugante) por un lado una temperatura de transición vítrea significativamente inferior a la del otro polímero (denominado polímero de base) y por otro lado una temperatura de fusión también significativamente inferior a la del polímero de base. Por "significativamente inferior" se entiende por lo menos 10°C inferior, y preferentemente del orden de -20 a -30°C. Preferentemente, la diferencia entre la temperatura de fusión del polímero coignífugante y la del polímero de base se encontrará en el intervalo que va de 15 a 50°C, preferentemente de 30 a 50°C. Cuando la temperatura de fusión o la temperatura de transición vítrea medida varían en un intervalo de valores, la diferencia se determinará tomando las medias aritméticas de las medidas, por ejemplo basándose en 5 medidas, para cada temperatura que se va a comparar. Evidentemente, teniendo en cuenta que se deposita una mezcla de estos dos polímeros en fusión, el polímero coignífugante que presenta la temperatura de fusión más baja se elegirá para que no se degrade a la temperatura de fusión del polímero de base.

20 La mezcla de polímeros depositada se denomina mezcla miscible de polímeros en estado fundido, es decir que la mezcla es homogénea, y no presenta segregación o separación de los diferentes polímeros. Por el contrario, esto no significa necesariamente que el polímero de base y el polímero coignífugante sean miscibles en una mezcla de estos dos polímeros solos en fusión. Puede ser necesario añadir otro polímero que permita la obtención de una mezcla miscible.

30 La naturaleza química de estos dos polímeros también se elige para permitir, durante el enfriamiento, la colocación del agente ignífugante en la zona externa, es decir en la superficie del hilo final obtenido. En particular, se eligen de manera que no se establecen enlaces químicos permanentes entre los dos polímeros en estado fundido. Por "enlaces químicos permanentes" se denominan los enlaces que persisten cuando se someten los polímeros a un movimiento browniano y que bloquearían la movilidad de uno de los polímeros con respecto al otro. Tales enlaces son en particular enlaces covalentes o enlaces de Van der Waals. Esto no excluye que se puedan establecer enlaces iónicos temporales entre los polímeros en estado fundido. Durante el enfriamiento de la mezcla de polímeros que va a constituir la vaina, el polímero, que presenta la temperatura de fusión más alta, denominado polímero de base, se fijará en primer lugar. El otro polímero, denominado polímero coignífugante, aunque es miscible en la mezcla en fusión con el polímero de base, migrará entonces hacia el exterior, debido a la ausencia de enlaces químicos permanentes entre los dos polímeros en estado fundido, arrastrando consigo una parte del agente ignífugante. El polímero coignífugante, se comporta, preferentemente, como promotor de la adhesión, que se fija, en estado fundido, a la superficie del agente ignífugante. Para ello, el agente ignífugante, cuando este último está en forma sólida, presentará, de manera ventajosa, una superficie específica importante, de manera ideal superior a 50 m²/g. También de manera preferida cuando el agente ignífugante está en forma sólida, el ángulo de humectación formado por el polímero en estado fundido sobre el agente ignífugante será inferior a 90°.

En general, el polímero de base, en la vaina final, se encontrará en forma cristalizada o parcialmente cristalizada.

50 De manera ideal, el polímero de base presentará un peso molecular promedio en número Mn comprendido entre 10000 y 30000 g/mol, mientras que el polímero coignífugante presentará un peso molecular promedio en número Mn comprendido entre 300 y 1000 g/mol.

55 Por consiguiente, en el modo de fabricación del hilo según la invención que comprende una única operación de deposición, el polímero de base formará la zona interna y el polímero coignífugante en mezcla con el polímero de base formará la matriz polimérica de la zona externa de la vaina. Evidentemente, es posible que cada una de las zonas esté formada por una mezcla de polímeros, de los que por lo menos uno en cada una de las zonas, incluso todos, cumplen las condiciones mencionadas en el contexto de la invención. De manera preferida, el o los polímeros de base constituyentes de la zona interna de la vaina se elegirán de entre: los ésteres de los ácidos acrílicos o metacrílicos, los polímeros vinílicos no halogenados, los poliuretanos, las poliamidas, las poliolefinas termoplásticas, los termoplásticos elastómeros olefinicos (TPO), los copolímeros estirénicos de tipo estireno-butadieno (SBR) o estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), los poliésteres y las siliconas y la matriz polimérica de la zona externa de la vaina estará formada por lo menos por un polímero de base idéntico al presente en la zona interna y por lo menos por un polímero coignífugante elegido de entre las copoliamidas, copoliésteres, poliuretanos, poliolefinas, oleamidas, erucamidas y copolímeros a base de estireno.

65 Por otro lado, al final la zona interna de la vaina podrá contener una pequeña concentración de agente

ignifugante pero que siempre será inferior a la concentración de agente ignifugante en la zona externa.

Se puede considerar que, incluso en los casos en los que la zona interna comprende una cantidad de agente ignifugante, en general por lo menos el 60% de la masa total de agente ignifugante presente en la vaina, preferentemente por lo menos el 75%, estará en la zona externa.

También se adaptará la naturaleza del o de los polímeros utilizados para la constitución de la vaina, en función de la aplicación final prevista para el hilo. Por ejemplo, polímeros que presentan una gran absorción de humedad, tales como las poliamidas, se utilizarán más bien cuando el hilo esté destinado a aplicaciones en interior, mientras que se preferirán polímeros no hidrolizables, tales como el etileno-acetato de vinilo (EVA) o los estirenos y sus copolímeros, para aplicaciones en exterior.

El o los agentes ignifugantes presentes utilizados en el procedimiento según la invención carecen, preferentemente, de halógeno. En particular, se podrán utilizar uno o varios agentes ignifugantes elegidos de entre los agentes ignifugantes de fósforo o nitrógeno, tales como los polifosfatos de amonio, el isocianurato de melamina, los derivados de pentaeritritol y de melamina y los molibdatos de amonio, en función de la naturaleza del o de los polímeros presentes en la zona externa de la vaina. El o los agentes ignifugantes presentes pueden ser por tanto de naturaleza mineral u orgánica. De manera conocida, se elegirán en función de la naturaleza del polímero o de los polímeros que van a constituir la zona externa de la vaina. En el caso en el que la zona externa esté formada por una poliamida, se preferirán los agentes ignifugantes nitrogenados, tales como isocianuratos de melamina. Numerosas composiciones de polímeros ya ignifugadas están disponibles en el mercado y se podrán utilizar como componente de la mezcla depositada. Tales composiciones a base de poliamida están en particular disponibles de ADDIPLAST, ALBIS o ULTRAPOLYMERS o ARKEMA, por su parte, tales composiciones a base de EVA están disponibles de ARKEMA, ALPHAGARY o EUROFIND. También es posible preparar las composiciones de deposición utilizando polímero(s) y agente(s) de ignifugación comercializado(s) por separado que se mezclarán o combinarán.

El o los agentes ignifugantes se podrán presentar en forma de uno o varios compuestos líquidos y/o de uno o varios compuestos sólidos que presentan, preferentemente, una baja granulometría. Por "baja granulometría" se entienden partículas cuya dimensión mayor es inferior a 50 µm. El agente ignifugante se elegirá con el fin de ser distribuido de manera uniforme en la formulación de deposición que lo contiene. En particular, si se trata de uno o varios compuestos líquidos, estos últimos serán solubles o miscibles en la mezcla de polímeros en fusión. Si se trata de uno o varios compuestos sólidos, su baja granulometría permitirá la obtención de una dispersión uniforme en la mezcla de polímeros en fusión.

El procedimiento de constitución de los hilos según la invención consiste en realizar la vaina con una única operación de deposición, pero en elegir una formulación de deposición que permite hacer que migren las moléculas o partículas de agente ignifugante a la parte periférica de la vaina. Tal deposición se realiza, preferentemente, con la puesta en práctica de una etapa de calibración mediante extrusión de una vaina sobre el hilo de alma y calibrado de la vaina mediante paso por una hilera. No obstante, es posible realizar el recubrimiento y la calibración del alma textil con cualquier procedimiento adaptado bien conocido por el experto en la materia que permita depositar una mezcla de polímero en fusión.

Este procedimiento consiste en colocar, durante la realización del recubrimiento que también constituye el envainado del hilo, los agentes ignifugantes en la periferia del hilo compuesto. Para ello, la formulación utilizada que se presenta en forma de una mezcla miscible de polímeros en fusión comprende los siguientes elementos:

- uno o varios polímeros de base destinados a conferir las propiedades mecánicas y a garantizar la durabilidad de la vaina;
- uno o varios agentes ignifugantes formados por uno o varios compuestos líquidos y/o por uno o varios compuestos sólidos que presentan, preferentemente, una granulometría baja;
- uno o varios polímeros coignifugantes que presentan una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión significativamente inferiores respectivamente a la temperatura de transición vítrea y a la temperatura de fusión del polímero de base que van a arrastrar por lo menos una parte del agente ignifugante a la periferia de la vaina, durante el enfriamiento.

El agente ignifugante se distribuirá de manera uniforme en la mezcla de polímeros en fusión. Esta distribución homogénea se podrá obtener mediante una operación de mezclado, por ejemplo con agitación mecánica. La formulación que comprende la mezcla de polímeros en estado fundido y el o los agentes ignifugantes seleccionados se aplica sobre el hilo de alma de múltiples filamentos mediante cualquier técnica apropiada que va a permitir a la vez el recubrimiento y el envainado del alma de múltiples filamentos. En particular, se utilizará una técnica que conduce a la obtención de una vaina de sección circular y de diámetro constante, tal como la técnica de extrusión-envainado. Es posible realizar un calentamiento previo del alma antes de la operación de deposición.

La operación de enfriamiento del recubrimiento así obtenido permitirá la colocación de las cargas o moléculas ignifugantes en la periferia de esta última, es decir, en la zona externa del hilo final obtenido. El polímero coignifugante se comporta como promotor de la adhesión, y se fijará, en estado fundido, a la superficie de las cargas o moléculas que constituyen el sistema ignifugante. Durante el enfriamiento de la vaina, el polímero de base, que presenta la temperatura de fusión más elevada, se fijará en primer lugar. El polímero coignifugante, que no presenta enlaces químicos permanentes con el polímero de base en estado fundido, no quedará por tanto retenido por enlaces químicos y migrará hacia el exterior, arrastrando consigo las cargas ignifugantes que envuelve. Cuando la temperatura del hilo compuesto sea inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de base o a la temperatura de fusión del polímero coignifugante, la migración del polímero coignifugante ya no podrá continuar y la estructura se fijará. El hilo obtenido será entonces según figura 1. Por tanto, es importante disponer de un control perfecto de la cinética de enfriamiento del hilo. De manera ventajosa, el enfriamiento del hilo se realizará con un nivel de temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de base pero superior a la del polímero coignifugante. Preferentemente, este nivel intervendrá rápidamente desde el comienzo del enfriamiento, en particular menos de 20 s, preferentemente menos de 10 s y más preferentemente menos de 5 s tras el comienzo del enfriamiento y/o durará de 1 a 10 s. Para ello, se pueden aplicar los dos modos de funcionamiento siguientes, por ejemplo:

- La utilización de dispositivos de enfriamiento sucesivos, tales como cubetas que contienen agua u otro fluido caloportador o cámaras de atmósfera controlada: la primera cubeta permite realizar un temple del hilo extruido y llevar, en algunos segundos (de manera ideal < 5 s), su temperatura a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de base pero superior a la del polímero coignifugante. La segunda cubeta permite mantener esta temperatura durante algunos segundos (de manera ideal > 10 s). Entonces hay migración del polímero coignifugante sobre la zona periférica del hilo compuesto. Esta solución se debe aplicar cuando el polímero de base y el polímero coignifugante presentan temperaturas de fusión y de transición vítrea relativamente próximas (diferencia inferior a 20°C).
- La utilización de un único dispositivo de enfriamiento tal como se definió anteriormente, que permite realizar un temple del hilo compuesto y llevar su temperatura en algunos segundos a un valor inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de base pero ampliamente superior a la temperatura de transición vítrea del polímero coignifugante. Por ampliamente superior se entiende por lo menos 20°C superior a la temperatura de transición vítrea del polímero coignifugante. Esta solución se prefiere cuando el polímero de base y el polímero coignifugante presentan temperaturas de transición vítrea diferentes en por lo menos 20°C.

Por tanto, al final, la zona externa estará compuesta por lo menos por 3 componentes: un polímero de base, un polímero coignifugante y un agente ignifugante.

A modo de ejemplos de polímero que se puede utilizar como polímero de base se pueden mencionar: los ésteres de los ácidos acrílicos o metacrílicos, los polímeros vinílicos no halogenados, los poliuretanos, las poliamidas, las poliolefinas termoplásticas, los termoplásticos elastómeros olefínicos (TPO), los copolímeros estirénicos de tipo estireno-butadieno (SBR) o estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), los poliésteres y las siliconas.

A modo de ejemplo de polímero que se puede utilizar como polímero coignifugante se pueden mencionar: las copoliamidas, copoliésteres, poliuretanos, poliolefinas, oleamidas y erucamidas, así como copolímeros a base de estireno.

Evidentemente, el par polímero de base/polímero coignifugante se elegirá de manera que se cumplan las siguientes condiciones:

- deben poder formar, en estado fundido, una mezcla miscible, eventualmente mediante combinación con otro polímero. En efecto, si cuando sólo están el polímero de base y el polímero coignifugante en estado fundido no son miscibles, se podrá obtener una mezcla miscible mediante adición de otro polímero miscible independientemente con cada uno de los dos. Por tanto, es posible hacer que sean miscibles en estado fundido mezclas poliamida / poliéster utilizando masas fundidas de copoliamida como compatibilizante de estos dos polímeros. Asimismo, se puede prever utilizar polímeros silanizados para hacer que sean compatibles mezclas de poliamidas y de poliuretanos;
- no deben presentar enlaces químicos permanentes en estado fundido;
- el polímero coignifugante debe presentar una temperatura de transición vítrea significativamente inferior a la del polímero de base, y también una temperatura de fusión significativamente inferior a la del polímero de base.

A modo de ejemplo de material polimérico que se puede utilizar en el procedimiento según la invención, se

podrán mencionar las siguientes mezclas:

Ejemplo 1:

- 5 ○ Polímero de base: poliamida 6 (60 partes en peso),
- Polímero coignifugante: copoliéster (30 partes en peso),
- Compatibilizante: copoliamida (10 partes en peso).

Ejemplo 2:

- 10 ○ Polímero de base: poliolefina (60 partes en peso),
- Polímero coignifugante: copolímero estireno / butadieno / estireno (20 partes en peso),
- Compatibilizante: terpolímero de etileno / éster acrílico / anhídrido maleico (20 partes en peso).

15 La etapa de enfriamiento se podrá realizar haciendo pasar el hilo en una zona de enfriamiento, en particular mantenida a una temperatura que se encuentra en el intervalo que va de 3 a 25°C. Se podrán utilizar las técnicas clásicas de enfriamiento utilizadas en cualquier procedimiento de recubrimiento, extrusión, deposición en estado fundido y por otro lado también puestas en práctica tras las dos operaciones de deposiciones del procedimiento en dos etapas.

20 De manera preferida, la zona externa no se obtendrá mediante deposición de una dispersión de polímero en forma de plastisol o en forma de dispersión acuosa. La vía de plastisol no se aplicará, ya que necesita la utilización de plastificante(s) que es/son compuesto(s) de bajo peso molecular, que va(n) a migrar y exudar en la superficie de los hilos, conduciendo a un tacto graso. De manera ventajosa, la vía de dispersión acuosa tampoco se aplicará, ya que no permite la obtención de una vaina continua a nivel de la zona externa que es la que garantiza la protección del hilo de alma frente a las agresiones del medio exterior. Por tanto, de manera ventajosa, el procedimiento según la invención no utiliza ni plastisol ni plastificante, de manera que la vaina no contiene ni plastisol ni plastificante.

30 Las diferentes etapas del procedimiento según la invención se podrán realizar de manera continua y conducir a grandes longitudes de hilo. Los hilos obtenidos al final del procedimiento según la invención se podrán enrollar en forma de bobina, en espera de su utilización.

35 En el contexto de la invención, el hilo compuesto propuesto puede carecer de halógeno y se obtiene mediante envainado de un hilo de alma de múltiples filamentos con un recubrimiento que comprende por lo menos dos zonas sucesivas de composición diferente:

- 40 - una zona interna colocada sobre el hilo de alma y que conduce a la obtención de un hilo de sección circular y de diámetro constante,
- 45 - una zona externa constituida por una envoltura ignifugada homogénea en cuanto a la composición y el grosor depositada sobre la zona interna.

50 Al estar los hilos propuestos en el contexto de la invención destinados a la realización de superficies textiles para la protección solar, los diferentes componentes utilizados para realizar los hilos según la invención se elegirán para presentar el conjunto de las características técnicas de los productos destinados a esta utilización, y en particular una resistencia a la radiación UV medida mediante ensayos de envejecimiento artificial con XENOTEST según la norma NF EN ISO 105B02, una resistencia a la suciedad y una aptitud al lavado, las propiedades mecánicas necesarias para la realización de textiles para toldo, y una resistencia a la intemperie, al calor y al frío en particular cuando el hilo está destinado a aplicaciones en exterior.

El procedimiento según la invención podrá conducir a hilos que presentan un nivel de ignifugación elevado del tipo M1 según la norma NFP92507 o B1 según la norma DIN 4102.

55 Los hilos ignifugados envainados obtenidos gracias al procedimiento según la invención se podrán utilizar para la constitución de textiles destinados a la protección solar, elegidos de entre los tejidos, las mallas tejidas y no tejidas y los tejidos de punto constituidos por lo menos en parte, incluso totalmente, por hilos según la invención.

60 El hilo ignifugado obtenido gracias al procedimiento según la invención se podrá utilizar para la constitución de textiles adaptados a la protección solar, en particular para la fabricación de toldos. Para ello, el hilo obtenido gracias al procedimiento según la invención se tejerá, entrecruzarán, tricotará o pegará según la arquitectura seleccionada, mediante cualquier técnica apropiada bien conocida por el experto en la materia. Los tejidos, mallas o tejidos de punto, constituidos por hilos obtenidos gracias al procedimiento la invención y que presentan un bajo factor de apertura, en particular del orden del 0 al 15%, y preferentemente comprendido entre el 3 y el 10%, presentarán las propiedades requeridas, en particular en cuanto a la protección solar y resistencia al fuego. Tales textiles podrán estar destinados a ser colocados en interior o en exterior. Los hilos según la invención

permiten realizar textiles cuyo rendimiento de ignifugación corresponde a una clasificación de tipo M1 según la norma francesa NFP92507 y de tipo B1 según la norma alemana DIN 4102.

Los siguientes ejemplos permiten ilustrar la invención, pero no presentan ningún carácter limitativo.

5

EJEMPLO 1 - PROCEDIMIENTO CON UNA ÚNICA ETAPA DE DEPOSICIÓN

A continuación se describe un ejemplo de hilo compuesto según la invención:

- 10 - alma de múltiples filamentos: hilo PET 2x167 dtex S120 (diámetro medio: 210 µm) tratado resistente al fuego (referencia comercial: TREVIRA 691 G de TREVIRA);
- 15 - polímero de base y cargas ignifugantes: poliamida 6 ignifugada tipo V0 (referencia comercial: VAMPAMID PA6 0024 V0 de VAMP TECH), representa el 60% en peso de la vaina (temperatura de fusión: 245 - 265°C, Tg: 50 - 60°C);
- polímero coignifugante: copoliéster (referencia comercial: GRILTEX 2132 E de EMS división GRILTEX), representa el 20% en peso de la vaina (temperatura de fusión: 110 - 120°C, Tg: 18 - 20°C);
- 20 - polímero utilizado para obtener una mezcla miscible: oligómero de copoliamida (referencia comercial: GRILTEX D 1549 A de EMS división GRILTEX), representa el 20% en peso de la vaina (temperatura de fusión: 115 - 145°C, Tg: 18 - 30°C).

25 El procedimiento de fabricación utilizado se esquematiza en la figura 2: se desenrolla el hilo 1 que constituye el alma de múltiples filamentos a partir de una bobina 10, para pasar a una zona de precalentamiento 20, antes de alcanzar un dispositivo de extrusión-envainado 30 que se termina en una hilera, de donde sale para dirigirse hacia una zona de enfriamiento 40, para obtener un hilo I según la invención que se podrá almacenar tras ser enrollado en forma de una bobina 50.

30 Condiciones de funcionamiento:

- Precalentamiento del hilo: 90°C
- Temperaturas de extrusión:

Zona de alimentación	Cuerpo del dispositivo de extrusión	Hilera
180°C	De 200 a 220°C	245°C

35

- Presión de material: 5 bares
- Temperatura de enfriamiento: 30°C
- Tensión de bobinado: 150 g/hilo
- Velocidad de envainado 400 m/mn
- 40 - Diámetro medio del hilo obtenido al final: 350 µm

Superficies textiles realizadas con este hilo mediante tricotado o tejido (estera 18/18) han conducido a productos clasificados M1 según la norma NFP 92507 y B1 según la norma DIN 4102/1.

45 **EJEMPLO 2 - PROCEDIMIENTO CON UNA ÚNICA ETAPA DE DEPOSICIÓN**

A continuación se describe otro ejemplo de hilo compuesto según la invención:

- 50 - alma de múltiples filamentos: hilo de polipropileno (PP) 300 dtex S120 (diámetro medio: 210 µm) tratado resistente al fuego (referencia comercial: PP Yarn 300 Tangle de PONSAN),
- polímero de base y cargas ignifugantes: copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) ignifugado tipo V0 (referencia comercial: MEGOLON HF1876 de ALPHAGARY), representa el 60% en peso de la vaina (temperatura de fusión: 165°C - 175°C, Tg: 80 - 90°C),
- 55 - polímero coignifugante SEBS (referencia comercial: Lifoflex 50 de HEXPOL), representa el 20% en peso de la vaina (temperatura de fusión: 125 - 160°C - Tg de los bloques: -40 - 0°C),
- 60 - polímero utilizado para obtener una mezcla miscible: terpolímero de etileno-anhídrido maleico-éster de ácido acrílico (referencia comercial: LOTADER 8200 de ARKEMA), representa el 20% en peso de la vaina (temperatura de fusión: 100 - 115°C, Tg: 40 - 60°C).

El procedimiento de fabricación utilizado se esquematiza en la figura 2, tal como para el ejemplo 1.

ES 2 685 570 T3

Condiciones de funcionamiento:

- Pre calentamiento del hilo: 80°C
- Temperaturas de extrusión:

5

Zona de alimentación	Cuerpo del dispositivo de extrusión	Hilera
145°C	De 145 a 175°C	195°C

- Presión de material: 5 bares
- Temperatura de enfriamiento: 12°C
- Tensión de bobinado: 150 g/hilo
- Velocidad de envainado 400 m/mn
- Diámetro medio del hilo obtenido al final: 350 µm

10

Unas superficies textiles realizadas con este hilo mediante tricotado o tejido (estera 18/18) han conducido a unos productos clasificados M1 según la norma NFP 92507 y B1 según la norma DIN 4102/1.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un hilo (I) constituido por un alma (1) de múltiples filamentos recubierta por una vaina polimérica, comprendiendo dicha vaina dos zonas poliméricas sucesivas coaxiales (2, 3), denominadas zona interna (2) y zona externa (3), incorporando la zona externa (3) por lo menos un agente ignifugante (4), siendo la concentración de agente ignifugante (4) en la zona externa (3) superior a la concentración de agente ignifugante (4) en la zona interna (2), caracterizado por que la vaina está realizada por deposición, sobre el alma (1) de múltiples filamentos, de una mezcla miscible de polímeros en fusión que comprende:
- dicho por lo menos un agente ignifugante (4), y
 - por lo menos dos polímeros que no establecen, en estado fundido, enlaces químicos permanentes entre sí, con uno de los dos polímeros, denominado polímero coignifugante, que presenta por un lado una temperatura de transición vítrea inferior en por lo menos 10°C a la del otro polímero, denominado polímero de base, y por otro lado una temperatura de fusión también inferior en por lo menos 10°C a la del polímero de base,
- estando dicha deposición seguida por una etapa de enfriamiento en la cual el polímero de base se fija el primero y el polímero coignifugante migra hacia el exterior, arrastrando consigo por lo menos una parte del agente ignifugante (4).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el hilo (I) fabricado está exento de halógeno.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el enfriamiento del hilo (I) se realiza con un nivel de temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de base, pero superior a la del polímero coignifugante.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que la deposición se realiza con la puesta en práctica de una etapa de calibración mediante extrusión de una vaina sobre el hilo de alma (1) y calibrado de la vaina mediante paso por una hilera.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el o los polímeros de base se eligen de entre los ésteres de los ácidos acrílicos o metacrílicos, los polímeros vinílicos no halogenados, los poliuretanos, las poliamidas, las poliolefinas termoplásticas, los termoplásticos elastómeros olefínicos (TPO), los copolímeros estirénicos, de tipo estireno-butadieno o estireno-etileno/butileno-estireno, los poliésteres y las siliconas y el o los polímeros coignifugantes se eligen de entre las copoliamidas, copoliésteres, poliuretanos, poliolefinas, oleamidas, erucamidas y copolímeros a base de estireno.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la diferencia entre la temperatura de fusión del polímero coignifugante y la del polímero de base se encuentra en el intervalo que va de 15 a 50°C, preferentemente en el intervalo que va de 30 a 50°C.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que, en el hilo (I) fabricado, la vaina representa del 40 al 80% en masa, y preferentemente del 50 al 70% en masa, de la masa total del hilo (I).
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que, en el hilo (I) fabricado, la zona externa (3) comprende una cantidad de agente ignifugante (4) correspondiente a un % en masa del 15 al 50%, preferentemente del 20 al 30%, de la masa total de la vaina.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el hilo (I) fabricado presenta un diámetro medio que se encuentra en el intervalo que va de 150±10% a 500±10% µm, preferentemente en el intervalo que va de 200±10% a 400±10% µm.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el hilo (I) fabricado es de sección circular y presenta un diámetro constante en toda la longitud del hilo (I) con una precisión de más o menos el 10%.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que, en el hilo (I) fabricado, por lo menos el 60%, preferentemente por lo menos el 75%, de la masa total de agente ignifugante (4) presente en la vaina, se encuentra en la zona externa (3).
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que, en el hilo (I) fabricado, el agente ignifugante (4) está distribuido de manera uniforme en la matriz polimérica que forma la zona externa (3).

- 5 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que, en el hilo (1) fabricado, la zona interna (2) de la vaina está formada por uno o varios polímeros de base elegidos de entre: los ésteres de los ácidos acrílicos o metacrílicos, los polímeros vinílicos no halogenados, los poliuretanos, las poliamidas, las poliolefinas termoplásticas, los termoplásticos elastómeros olefínicos (TPO), los copolímeros estirénicos, de tipo estireno-butadieno o estireno-etileno/butileno-estireno, los poliésteres y las siliconas y la matriz polimérica de la zona externa (3) de la vaina está formada por lo menos por un polímero de base idéntico al presente en la zona interna y por lo menos por un polímero coignifugante elegido de entre las copoliamidas, copoliésteres, poliuretanos, poliolefinas, oleamidas, erucamidas y copolímeros a base de estireno.
- 10 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el alma (1) de múltiples filamentos es de un polímero termoplástico, preferentemente elegido de entre las poliamidas, los poliésteres, los poliuretanos, las poliolefinas, los polímeros vinílicos y el acetato de celulosa, o de una mezcla de dichos polímeros.
- 15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que el agente ignifugante (4) se elige de entre los agentes ignifugantes (4) fosforados o nitrogenados, y, en particular, de entre los polifosfatos de amonio, el isocianurato de melamina, los derivados de pentaeritritol y de melamina y los molibdatos de amonio.
- 20

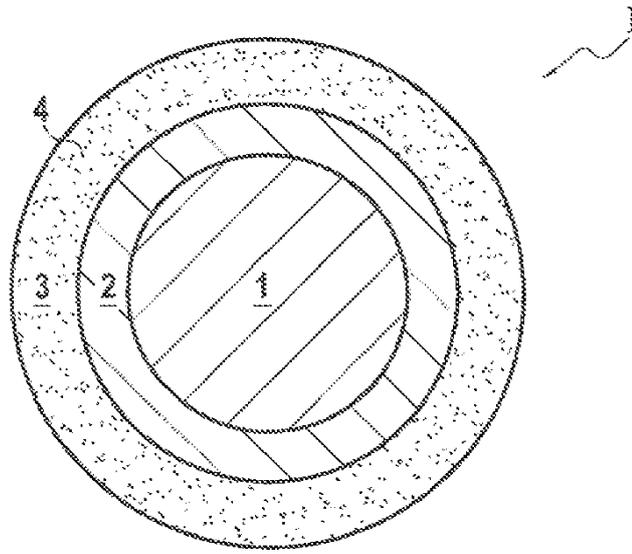


FIG. 1

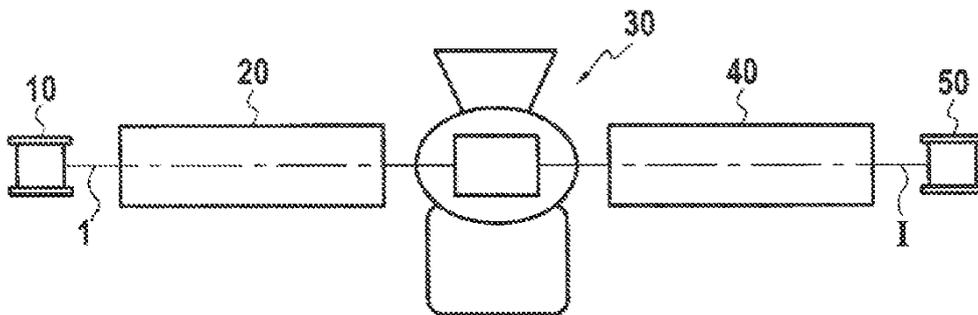


FIG. 2