

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 278**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04 (2006.01)

D01D 4/02 (2006.01)

A61L 17/10 (2006.01)

A61L 17/04 (2006.01)

F41H 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04808819 .9**

96 Fecha de presentación: **23.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1699954**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.09.2006**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR HILO MULTIFILAMENTO DE POLIETILENO DE ALTO RENDIMIENTO.**

30 Prioridad:
01.01.2004 WO PCT/NL2004/000029

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.02.2012

73 Titular/es:
**DSM IP ASSETS B.V.
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL**

72 Inventor/es:
**SIMMELINK, Joseph, Arnold, Paul, Maria;
MENCKE, Jacobus, Johannes;
MARISSSEN, Roelof y
JACOBS, Martinus, Johannes, Nicolaas**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 375 278 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

Procedimiento para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento

5 La invención se refiere a un procedimiento continuo para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento (HPPE – siglas en inglés), que comprende las etapas de

10 a) preparar una disolución al 3-25% en masa de polietileno de masa molar ultra-elevada con una viscosidad intrínseca, medida en disoluciones en decalina a 135°C, entre aproximadamente 8 y 40 dl/g, en un disolvente;

b) hilar la disolución a través de una placa de hilatura que contiene al menos 5 agujeros de hilatura en un espacio de aire para formar filamentos fluidos, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento DR_{fluido} ;

c) enfriar los filamentos fluidos para formar filamentos de gel con contenido en disolvente;

d) separar, al menos parcialmente, el disolvente de los filamentos; y

15 e) estirar los filamentos en al menos una etapa antes, durante y/o después de dicha separación del disolvente, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$ de al menos 4.

20 La invención se refiere, además, a un hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento y a productos semi-acabados o de uso final que contienen dicho hilo, especialmente a diversos tipos de sogas y materiales compuestos resistentes a las balas.

Un procedimiento de este tipo se conoce a partir del documento WO 01/73173 A1. En esta publicación de patente se describe un hilo multifilamento de polietileno con una resistencia a la tracción de 4,0 GPa para un hilo que contiene 60 filamentos, el cual se preparó mediante un proceso continuo, que comprende las etapas de

25 a) preparar una disolución de 8% en masa de homopolímero de polietileno de masa molar ultra-elevada con una viscosidad intrínseca de 27 dl/g en aceite mineral;

30 b) hilar la disolución a través de una placa de hilatura que contiene 60 agujeros de hilatura, teniendo cada uno una zona de afluencia ahusada de dimensión no especificada y una zona situada aguas abajo de aproximadamente 1 mm de diámetro y una relación longitud/diámetro (L/D) de 40, en un espacio de aire de aproximadamente 3,2 mm para formar filamentos fluidos al tiempo que se aplica una relación de estiramiento DR_{fluido} de 15;

c) enfriar los filamentos fluidos en un baño de enfriamiento rápido con agua para formar filamentos de gel con contenido en disolvente;

d) separar el disolvente de los filamentos mediante extracción con triclorotrifluoroetano; y

35 e) estirar los filamentos en cinco etapas antes, durante y después de separar el disolvente aplicando una relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$ de 36,5.

40 Un hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento se entiende en esta memoria que significa un hilo que contiene al menos 5 filamentos hechos de polietileno de masa molar ultra-elevada o de peso molecular ultra-elevado con una viscosidad intrínseca (IV según se mide en disoluciones en decalina a 135°C) de al menos aproximadamente 4 dl/g (UHPE), teniendo el hilo una resistencia a la tracción de al menos 3,0 GPa y un módulo de tracción de al menos 100 GPa (a los que también se alude simplemente en esta memoria como resistencia o módulo). Hilos de HPPE de este tipo tienen un perfil de propiedades que les hace un material interesante para uso en diversos productos semi-acabados y de uso final tal como sogas y cuerdas, amarras, equipos deportivos, aplicaciones médicas y materiales compuestos resistentes a las balas.

45 Dentro del contexto de la presente invención, se entiende que un hilo es un cuerpo alargado que comprende múltiples filamentos individuales con dimensiones en sección transversal mucho menores que su longitud. Se entiende que los filamentos son filamentos continuos; es decir, son de una longitud virtualmente indefinida. Los filamentos pueden tener secciones transversales de diversas configuraciones geométricas o irregulares. Los filamentos dentro de un hilo pueden ser paralelos o pueden estar entrelazados uno con otro; el hilo puede ser lineal, retorcido o se aparta de otro modo de una configuración lineal.

55 Es bien conocido en el sector de la tecnología de fibras e hilos que un hilo multifilamento muestra una menor tenacidad o resistencia a la tracción que la resistencia según se mide en sus filamentos individuales constituyentes. En general, cuantos más filamentos contenga un hilo, tanto menor será su resistencia a la tracción (resistencia a la rotura por unidad de área en sección transversal, p. ej. N/m^2 o Pa).

La Figura 1 confirma dicha disminución en la resistencia a la tracción con un número creciente de filamentos en un hilo para algunos hilos de HPPE comercialmente disponibles; al mostrar datos de resistencia a la tracción (TS – siglas en inglés) para las calidades Spectra® y Dyneema® indicadas, tal como se recogen de folletos y páginas web de los productores respectivos y se representan frente al logaritmo del número de filamentos (n) en el hilo. De esta manera, se concluye que la resistencia de un hilo multifilamento es siempre menor que la de sus filamentos individuales.

Es además bien conocido que la hilatura de un hilo multifilamento de alta resistencia adquiere una dificultad creciente cuanto mayor sea el número de filamentos en el hilo tal como es hilado, siendo una de las posibles razones las diferencias en las condiciones de hilatura y de estiramiento y, subsiguientemente, en propiedades que se producen entre filamentos. Para que un proceso de hilatura de un hilo multifilamento de polietileno sea comercialmente viable a escala industrial, es importante que dicho proceso pueda realizarse de forma continua sin interrupciones y con una elevada tasa de productividad, con un elevado número de filamentos en el hilo tal como es hilado.

En muchas de las aplicaciones arriba mencionadas, propiedades críticas del hilo HPPE que determinan el rendimiento en uso incluyen las propiedades de tracción y el comportamiento al replegamiento. Existe así una necesidad constante en la industria de un hilo multifilamento de HPPE que muestre un rendimiento mejorado tal como propiedades de tracción mejoradas. A pesar de que diversos estudios sugieren que la resistencia teórica de un filamento de UHPE se encuentra en el intervalo de 10-20 GPa, los hilos más resistentes disponibles muestran una resistencia mucho menor; por ejemplo, un hilo Dyneema® SK75 de 780 filamentos tiene una resistencia de aproximadamente 3,5 GPa. Por lo tanto, más específicamente, existe la necesidad de un procedimiento que permita la producción a escala industrial de hilos de elevada resistencia a la tracción de este tipo.

De acuerdo con la presente invención, esto se proporciona mediante un procedimiento en el que en la etapa b) cada uno de los agujeros de hilatura comprende una zona de contracción con una disminución gradual del diámetro de D_0 a D_n con un ángulo del cono en el intervalo de 8-75°, y en donde el agujero de hilatura comprende una zona situada aguas abajo de la zona de contracción de un diámetro constante D_n con una relación longitud/diámetro L_n/D_n de 0 hasta a lo sumo 25, para dar como resultado una relación de estiramiento fluido $DR_{fluido} = DR_{sp} * DR_{ag}$ de al menos 150, en donde DR_{sp} es la relación de estiramiento en los agujeros de hilatura y DR_{ag} es la relación de estiramiento en el espacio de aire, siendo DR_{sp} mayor que 1 y siendo DR_{ag} al menos 1.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención se puede obtener un hilo multifilamento de HPPE que tenga una resistencia a la tracción mayor que cualquier hilo de HPPE conocido que contenga al menos 5 filamentos, especialmente un hilo tal como es hilado; más específicamente, un hilo multifilamento de HPPE que contenga n filamentos tiene una resistencia a la tracción TS que obedece a la fórmula $TS \geq f*(n^{-0,065})$ GPa, en donde el factor f es al menos 5,8 y n es al menos 5.

Es sorprendente que el procedimiento de acuerdo con la invención resulte en un hilo con propiedades a la tracción mejoradas, ya que procedimientos para producir un hilo multifilamento de HPPE que comprenden una etapa con una determinada relación de estiramiento, a la que también se alude como relación de alargamiento, aplicada a filamentos en estado de disolución o fluido (DR_{fluido}) ya han sido descritos en numerosas publicaciones. Por ejemplo, en el documento EP 0472114 B1 se describe un procedimiento en el que una relación de estiramiento mínima DR_{fluido} de al menos 3 se aplica en un espacio de aire de varios centímetros. Para producir un hilo de 16 ó 19 filamentos a partir de polietileno de masa molar intermedia (preferiblemente 300-700 kg/mol) se indica una DR_{fluido} de 10-50 como un intervalo preferido para alcanzar propiedades óptimas. El documento EP 0200547 B1 sugiere que la DR_{fluido} se encuentre en el intervalo de 6 a 200, dependiendo de la concentración de la disolución y de las condiciones operativas. Sin embargo, esta publicación solamente describe la hilatura de un monofilamento en sus ejemplos. En el documento EP 0064167 A1 se concluye, en base a un número muy grande de experimentos, que el estiramiento en el espacio de aire debería minimizarse, ya que un alargamiento sustancial sería muy perjudicial. Además, el documento EP 0064167 A1 enseña también, de forma no ambigua, que se prefiere un largo capilar recto frente a un agujero de hilatura cónico para aumentar la resistencia del filamento de polietileno. En el documento WO 01/73173 A1 se indica que la relación de estiramiento DR_{fluido} es preferiblemente al menos 12; sin embargo, un hilo de 16 filamentos hecho con una DR_{fluido} de aproximadamente 34 tenía propiedades de tracción menores que un hilo hecho con una DR_{fluido} de aproximadamente 23. Ninguna de estas publicaciones describe ni sugiere aplicar una relación de estiramiento mínima DR_{fluido} de 150, dando como resultado el estiramiento tanto en el agujero de hilatura (al aplicar una geometría específica del agujero de hilatura) como en el espacio de aire para producir un hilo multifilamento con una resistencia mayor.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que la relación de estiramiento DR_{sp} se puede establecer eligiendo la geometría de los agujeros de hilatura, la cual puede ser mucho mejor controlada que el estiramiento en un espacio de aire. Una ventaja adicional es que la temperatura durante el estiramiento en los agujeros de hilatura se puede controlar mejor que en el espacio de aire, lo cual reduce, además, las diferencias en

las condiciones de procesamiento entre filamentos y con el tiempo. Es sabido que incluso pequeñas diferencias en la temperatura de una disolución de polietileno afectarán fuertemente a sus propiedades reológicas y, así, al comportamiento de estiramiento. Aún una ventaja adicional es que se puede aplicar un espacio de aire mayor, que es menos crítico a pequeñas fluctuaciones, por ejemplo el que resulta del movimiento de la superficie del baño de enfriamiento rápido. Una clara ventaja del procedimiento de la invención es, así, una estabilidad mejorada del procesamiento y una mayor consistencia en las propiedades entre y a lo largo de los filamentos. Estas ventajas resultarán más evidentes con el número creciente de filamentos que están siendo hilados. Preferiblemente, el número de filamentos en el hilo es de al menos 10, 50, 100, 150, 200, 300, 375 o incluso al menos 450. Por motivos prácticos, la manipulación durante la hilatura y el estiramiento se vuelven crecientemente difíciles y el número de filamentos es preferiblemente de a lo sumo aproximadamente 5000.

Una placa de hilatura se denomina también hilera en la técnica y contiene múltiples agujeros de hilatura, también denominados orificios, troqueles, aberturas, capilares o canales. El número de agujeros de hilatura determina el número máximo de filamentos en el hilo tal como es hilado. El agujero de hilatura tiene una determinada geometría en las direcciones longitudinal y transversal, y es, preferiblemente, de sección transversal circular para dar como resultado la resistencia más elevada, pero también son posibles otras configuraciones si se desean otras formas de filamentos. Dentro del contexto de la presente invención, el diámetro pretende dar a entender el diámetro eficaz; es decir, para agujeros de hilatura de configuración no circular o irregular, la distancia mayor entre una línea imaginaria que conecta los límites externos.

Dentro del contexto de la presente invención, se aplica una relación de estiramiento mayor que 1 en un agujero de hilatura si las cadenas de polietileno en la disolución están orientadas como resultado de un campo de flujo elongacional en el agujero de hilatura y la orientación, así obtenida, no se pierde subsiguientemente de forma sustancial como resultado de procedimientos de relajación (que se producen en el agujero de hilatura). Una orientación molecular de este tipo y, así, una relación de estiramiento mayor que 1 resulta si la disolución fluye a través de un agujero de hilatura que tenga una geometría que comprende una zona de contracción, más específicamente en el procedimiento de acuerdo con la invención, una zona con una disminución gradual en el diámetro desde el diámetro D_0 a D_n con un ángulo de cono en el intervalo de 8-75° y que comprende, opcionalmente, una zona de diámetro constante D_n aguas abajo de una zona de contracción, con una relación longitud/diámetro L_n/D_n de a lo sumo 25. Aguas abajo se entiende que significa después de la zona de contracción en la dirección de la disolución circulante, que se encuentra más hacia el lado de salida de la placa de hilatura. Si la longitud de una zona con un diámetro constante es superior a 25 D_n , la orientación molecular introducida en la zona de contracción se perdería sustancialmente de nuevo; es decir, no existiría orientación ni estiramiento eficaz alguno. La relación de estiramiento en ese caso se define como $DR_{sp} = 1$.

Con "ángulo de cono" se quiere dar a entender el ángulo máximo entre las tangentes de superficies de pared opuestas en la zona de contracción. Por ejemplo, para una contracción cónica o ahusada, el ángulo entre las tangentes es una constante, es decir, el ángulo del cono; para un denominado tipo trompeta de la zona de contracción, el ángulo entre las tangentes disminuirá con el diámetro decreciente; mientras que para un tipo de zona de contracción en forma de vaso de vino, el ángulo entre las tangentes pasará por un valor máximo.

Un ángulo de cono mayor induce un mayor flujo elongacional, pero si el ángulo de cono es mayor que 75°, inestabilidades del flujo tales como turbulencias pueden perturbar la orientación elongacional deseada de las moléculas. Preferiblemente, el ángulo de cono es, por lo tanto, a lo sumo 70°, a lo sumo 65°, a lo sumo 60°, a lo sumo 50°, más preferiblemente a lo sumo 45°. Con el ángulo de cono decreciente, la orientación de las moléculas del polímero se vuelve menos eficaz, y ángulos muy pequeños resultan en agujeros de hilatura muy largos. Preferiblemente, el ángulo de cono es, así, de al menos 10, más preferiblemente, de al menos 12° o incluso de al menos 15°.

La relación de estiramiento en el agujero de hilatura se representa por la relación de las velocidades del flujo de disolución en el diámetro o sección transversal inicial y el diámetro final del agujero de hilatura; que es equivalente a la relación de las áreas en sección transversal respectivas o la relación entre el cuadrado de los diámetros inicial y final en el caso de agujeros cilíndricos, es decir $DR_{sp} = (D_0/D_n)^2$.

Preferiblemente, la relación de estiramiento en los agujeros de hilatura es de al menos 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 o incluso al menos 50, ya que el grado y las condiciones de estiramiento se pueden controlar bien en los agujeros de hilatura. Además, se ha encontrado que una elevada relación de estiramiento en el agujero de hilatura, con una relación de estiramiento constante en el espacio de aire, da como resultado una mayor resistencia a la tracción del hilo obtenido. En una realización especial, la DR_{sp} es mayor que la DR_{ag} por el mismo motivo.

El agujero de hilatura comprende, además, una zona de diámetro constante D_n aguas abajo de una zona de contracción, teniendo esta zona una relación longitud/diámetro L_n/D_n de a lo sumo 25. La longitud de esta zona

también puede ser 0; una zona de este tipo no necesita estar presente en el agujero de hilatura. La ventaja de la presencia de esta zona de diámetro constante es una estabilidad mejorada adicional del proceso de hilatura. Por otra parte, su longitud debería estar limitada con el fin de que no se pierda sustancialmente la orientación molecular introducida en la zona de contracción. Por lo tanto, la relación L_n/D_n es preferiblemente de a lo sumo 20, a lo sumo 15, 10 o incluso a lo sumo 5.

El diámetro final del agujero de hilatura puede variar considerablemente, dependiendo de la relación de estiramiento total aplicada en el procedimiento y del espesor del filamento final deseado. Un intervalo adecuado es 0,2 a 5 mm, preferiblemente el diámetro final es de 0,3 a 2 mm.

Los agujeros de hilatura también pueden contener más de una zona de contracción, cada una de ellas opcionalmente seguidas por una zona de diámetro constante. En este caso, características similares se refieren a cada una de las zonas tal como se ha comentado arriba.

En una realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, los agujeros de hilatura en la placa de hilatura comprenden, además, una zona de afluencia de diámetro constante de al menos D_0 y de una longitud L_0 , con una relación L_0/D_0 de al menos 5. La ventaja de una zona de este tipo es que las moléculas de polímero en la disolución pueden relajarse, al menos en parte, antes de penetrar en la zona de contracción, de modo que desaparecerá o, al menos, disminuirá significativamente la pre-orientación que procede de los campos de flujo situados aguas arriba en el procedimiento. Esto es especialmente ventajoso en el caso de un elevado número de agujeros de hilatura que requieren complejos canales de alimentación hacia la placa de hilatura, que pueden resultar en historias de flujos y grados de pre-orientación por cada agujero de hilatura bastante diferentes; y, así, en diferencias en el comportamiento de estiramiento de los filamentos y en diferencias en las propiedades entre filamentos en el hilo. Cuanto más larga sea esta zona de afluencia, tanto más relajación puede producirse y tanto mejor será la homogeneidad entre filamentos o la uniformidad del hilo. Por lo tanto, la zona de afluencia tiene preferiblemente una L_0/D_0 de al menos 10, 15, 20 o incluso al menos 25. Debe señalarse que la velocidad de flujo en esta zona es significativamente menor que después de atravesar la zona de contracción y, para que se produzca una relajación, es suficiente con una L_0/D_0 relativamente pequeña. Por encima de una determinada longitud, un incremento adicional tiene apenas efecto alguno, pero una zona de afluencia larga de este tipo resultaría en placas de hilatura muy gruesas que son más difíciles de producir y manipular. La zona de afluencia tiene, así, preferiblemente una L_0/D_0 de a lo sumo 100 o de a lo sumo 75 ó 50. La longitud óptima depende de factores tales como la masa molar de polietileno, la concentración de la disolución y las velocidades de flujo.

En una realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se emplea una placa de hilatura que comprende al menos 10 agujeros de hilatura cilíndricos con una zona de afluencia de diámetro constante de D_0 , con L_0/D_0 al menos 10, al menos una zona de contracción con un ángulo de cono en el intervalo de 10-60°, una zona aguas abajo de diámetro constante D_n con L_n/D_n a lo sumo 15 y $(D_0/D_n)^2$ de al menos 5, pero también es posible cualquier otra combinación de realizaciones preferidas indicadas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los filamentos fluidos pueden estirarse adicionalmente tras abandonar el agujero de hilatura, aplicando una tasa de recogida mayor después de enfriar los filamentos que la tasa de flujo tras abandonar el agujero de hilatura. El alargamiento aplicado antes de la solidificación tras el enfriamiento se denomina la relación de estiramiento en el espacio de aire DR_{ag} , y en la técnica anterior también se le alude como descenso del nivel. La DR_{ag} puede ser de 1,0 si las tasas de recogida igualan al caudal, pero la relación de estiramiento es preferiblemente mayor que 1 para mantener los filamentos bajo una suficiente tensión y evitar la relajación. Preferiblemente, la DR_{ag} se optimiza en combinación con la DR_{sp} aplicada para alcanzar una DR_{fluido} . Preferiblemente, la relación de estiramiento en el espacio de aire es de al menos 2, 5 ó 10. La dimensión del espacio de aire, es decir, la distancia desde la salida de la placa de hilatura a la superficie del baño de enfriamiento rápido, parece no ser muy crítica, a pesar de que es preferible mantenerla constante e igual para la totalidad de los filamentos, y puede ser desde algunos mm a varios cm. Si el espacio de aire es demasiado largo, los procesos de relajación molecular pueden anular parte de la orientación obtenida. Preferiblemente, el espacio de aire es de aproximadamente 5-50 mm de longitud.

La relación de estiramiento DR_{fluido} , que es $DR_{sp} * DR_{ag}$, que se aplica a los filamentos fluidos es de al menos 150, de preferencia al menos 200, 250 o incluso de al menos 300. Se encuentra que una relación de estiramiento elevada de este tipo, aplicada a filamentos fluidos, da como resultado una capacidad de estiramiento mejorada del gel y de los filamentos secados ($DR_{sólido}$) y/o propiedades mejoradas tales como la resistencia a la tracción del hilo resultante. Esto también es sinónimo a una estabilidad al procesamiento mejorada del procedimiento, ya que reduce la posibilidad de que un filamento se vea sobre-estresado durante el estado (semi)-sólido a una determinada relación de estiramiento próxima al máximo y, así, reduce la frecuencia de la rotura de los filamentos. Este es un resultado sorprendente, ya que experimentos en publicaciones de la técnica anterior tales como los documentos EP 0064167 A1 o WO 01/73173 A1 indican que el aumento de la DR_{fluido} da como resultado una relación de estiramiento menor

que la que subsiguientemente se puede aplicar a los filamentos sólidos y en propiedades de tracción menores del hilo.

5 El polietileno de masa molar ultra-elevada, empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención, tiene una viscosidad intrínseca (IV, medida en disolución en decalina a 135°C) de entre aproximadamente 8 y 40 dl/g, preferiblemente entre 10 y 30 o entre 12 y 28, más preferiblemente entre 15 y 25 dl/g, para proporcionar un equilibrio entre la capacidad de procesamiento de la disolución a hilar y las propiedades mecánicas de los filamentos obtenidos. La viscosidad intrínseca es una medida de la masa molar (denominada también peso molecular) que puede determinarse más fácilmente que los parámetros de masa molar reales tales como M_n y M_w . Existen varias relaciones empíricas entre IV y M_w , pero una relación de este tipo depende de la distribución de la masa molar. En base a la ecuación $M_w = 5,37 * 10^4 [IV]^{1,37}$ (véase el documento EP 0504954 A1), una IV de 4 u 8 dl/g sería equivalente a un M_w de aproximadamente 360 ó 930 kg/mol, respectivamente. Es bien conocido que durante el procesamiento de un polímero a temperatura elevada se produce generalmente un cierto corte de la cadena que conduce a una masa molar menor del producto obtenido frente a la del polímero de partida. Se encuentra que tras la hilatura del gel de UHPE puede producirse una caída de la IV de aproximadamente 1-3 g/dl, dependiendo de la masa molar de partida y de las condiciones de procesamiento.

20 Preferiblemente, el UHPE es un polietileno lineal con menos de una ramificación por cada 100 átomos de carbono y, preferiblemente, tiene menos de una ramificación por cada 300 átomos de carbono; conteniendo una ramificación o cadena lateral o ramificación de cadena habitualmente al menos 10 átomos de carbono. El polietileno lineal puede contener, además, hasta 5% en moles de uno o más co-monómeros tales como alquenos tales como propileno, butileno, penteno, 4-metilpenteno u octeno.

25 En una realización preferida, el UHPE contiene una pequeña cantidad, preferiblemente al menos 0,2, o al menos 0,3 por 1000 átomos de carbono, de grupos relativamente pequeños tales como grupos laterales colgantes, preferiblemente un grupo alquilo C1-C4. Se ha encontrado que al emplear un polímero que contenga una cierta cantidad de grupos de este tipo, se obtienen como resultado hilos con una combinación ventajosa de elevada resistencia y de un comportamiento al replegamiento mejorado. El que un grupo lateral sea demasiado grande o una cantidad de grupos laterales sea demasiado elevada afecta, negativamente, sin embargo, al procesamiento y, especialmente, al comportamiento frente al estiramiento de los filamentos. Por este motivo, el UHPE contiene preferiblemente grupos laterales metilo o etilo, más preferiblemente grupos laterales metilo. La cantidad de grupos laterales es preferiblemente de a lo sumo 20, más preferiblemente de a lo sumo 10, 5 o a lo sumo 3 por cada 1000 átomos de carbono.

35 El UHPE que se emplea en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener, además, pequeñas cantidades, generalmente menos de 5% en masa, preferiblemente menos de 3% en masa de aditivos habituales tales como antioxidantes, estabilizadores térmicos, colorantes, fomentadores del flujo, etc. El UHPE puede ser una calidad de polímero único pero también puede ser una mezcla de dos o más calidades de polietileno diferentes, p. ej. que difieren en la IV o en la distribución de la masa molar y/o del tipo y número de co-monómeros o grupos laterales.

40 En el procedimiento de acuerdo con la invención, cualesquiera de los disolventes conocidos, adecuados para la hilatura en gel de UHPE, se puede utilizar como disolvente para preparar la disolución de polietileno, por ejemplo cera de parafina, aceite de parafina o aceite mineral, querosenos, decalina, tetralina o una mezcla de los mismos. Se ha encontrado que el presente procedimiento es especialmente ventajoso para disolventes relativamente volátiles, preferiblemente disolventes con un punto de ebullición en condiciones atmosféricas menor que 275°C, más preferiblemente menor que 250 ó 225°C. Ejemplos adecuados incluyen decalina, tetralina y varias calidades de queroseno. La disolución de UHPE en disolventes se puede preparar utilizando métodos conocidos. Preferiblemente, se emplea una extrusora de doble tornillo para preparar una disolución homogénea a partir de una suspensión de UHPE/disolvente. La disolución se alimenta preferiblemente a la placa de hilatura a un caudal constante con bombas dosificadoras. La concentración de la disolución de UHPE oscila entre 3 y 25% en masa, prefiriéndose una concentración menor cuanto más alta sea la masa molar del polietileno. Preferiblemente, la concentración oscila entre 3 y 15% en masa para UHPE con una IV en el intervalo de 15-25 dl/g.

55 Preferiblemente, la disolución de UHPE es una composición esencialmente constante a lo largo del tiempo, dado que esto mejora adicionalmente la estabilidad del procesamiento y da como resultado un hilo de calidad más constante a lo largo del tiempo. Por composición sustancialmente constante se quiere dar a entender que parámetros tales como la composición química del UHPE y la masa molar y la concentración de UHPE en la disolución varían sólo dentro de un determinado intervalo en torno a un valor elegido.

60 El enfriamiento de los filamentos fluidos en filamentos de gel con contenido en disolvente se puede realizar con un flujo de gas o enfriando bruscamente el filamento en un baño de refrigeración líquido después de atravesar un espacio de aire, conteniendo preferiblemente el baño un no disolvente para la disolución de UHPE. Si se aplica un

enfriamiento con gas, el espacio de aire es el tramo de aire antes de que solidifiquen los filamentos. Preferiblemente, se aplica un baño de enfriamiento rápido líquido en combinación con un espacio de aire, siendo la ventaja el que las condiciones de estiramiento están mejor definidas y controladas que mediante un enfriamiento con gas. A pesar de que se denomina espacio de aire, la atmósfera puede ser diferente a la del aire, p. ej. como resultado de un flujo de gas inerte tal como nitrógeno, o como resultado de la evaporación de disolvente a partir de los filamentos. Preferiblemente no existe flujo de gas forzado o solamente existe un bajo caudal. En una realización preferida, los filamentos se enfrían bruscamente en un baño que contiene un líquido refrigerante, líquido que no es miscible con el disolvente, cuya temperatura se controla y que fluya a lo largo de los filamentos, al menos en el lugar en el que los filamentos fluidos penetran en el baño de enfriamiento rápido.

La separación del disolvente se puede realizar por métodos conocidos, por ejemplo evaporando un disolvente relativamente volátil, utilizando un líquido de extracción o una combinación de ambos métodos.

El procedimiento para producir un hilo de polietileno de acuerdo con la invención comprende, adicionalmente, además del estiramiento de los filamentos en disolución, el estiramiento de los filamentos en al menos una etapa de estiramiento realizada en los filamentos semisólidos o de gel y/o en filamentos sólidos después del enfriamiento y de al menos una separación parcial de disolvente, con una relación de estiramiento de al menos 4. Preferiblemente, el estiramiento se realiza en más de dos etapas y, preferiblemente, a temperaturas diferentes con un perfil creciente entre aproximadamente 120 y 155°C. Una relación de estiramiento de 3 etapas aplicada a filamentos (semi)-sólidos se representa como $DR_{sólido} = DR_{sólido\ 1} * DR_{sólido\ 2} * DR_{sólido\ 3}$; es decir, se compone de las relaciones de estiramiento aplicadas en cada etapa de estiramiento.

Se encuentra que se puede emplear una relación de estiramiento $DR_{sólido}$ de hasta aproximadamente 35 para alcanzar las propiedades de tracción más elevadas del hilo obtenibles para una DR_{fluido} dada. Como resultado de una capacidad de estiramiento y resistencia mejoradas de filamentos parcialmente estirados en el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden emplear relaciones de estiramiento relativamente elevadas, preferiblemente en el intervalo de 5-30, sin que se produzca una rotura frecuente del filamento, dependiendo también de la relación de estiramiento aplicada a filamentos fluidos. El procedimiento de acuerdo con la invención resulta, así, en un hilo de HPPE multifilamento que no sólo muestra una mayor resistencia a la tracción que los hilos multifilamento conocidos, sino también un menor apelmamiento (que resulta de la presencia de filamentos rotos); especialmente, si se han optimizado las relaciones de estiramiento.

En una realización especial de acuerdo con la invención, una disolución al 3-15% en masa de UHPE lineal de una IV de 15-25 dl/g se hila a través de una placa de hilatura que contiene al menos 10 agujeros de hilatura en un espacio de aire, comprendiendo los agujeros de hilatura al menos una zona de contracción con un ángulo de cono en el intervalo de 10-60° y comprendiendo una zona de diámetro constante D_n con una relación longitud/diámetro L_n/D_n menor que 10 aguas abajo de la zona de contracción, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento del fluido $DR_{fluido} = DR_{sp} * DR_{ag}$ de al menos 200 y una relación de estiramiento $DR_{sólido}$ entre 5 y 30; pero también otras combinaciones de dichas estipulaciones de parámetros proporcionan buenos resultados.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender, además, etapas adicionales conocidas en la técnica tales como, por ejemplo, aplicar un acabado de hilatura o un agente de apresto al hilo.

La invención puede utilizar una placa de hilatura que comprende al menos 5 agujeros de hilatura de geometría y características preferidas según se definen y describen arriba. La ventaja de dicha placa de hilatura es que, cuando se aplica en un procedimiento para producir un hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento, permite un alto grado de estiramiento en los filamentos fluidos y un proceso de hilatura estable, dando como resultado un hilo de resistencia incrementada y con una elevada consistencia en las propiedades entre los filamentos individuales.

La invención se refiere, además, a un hilo multifilamento de HPPE que se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, mostrando el hilo una mayor resistencia a la tracción que cualquier hilo de HPPE conocido que contenga al menos 5 filamentos. Más específicamente, la invención se refiere a un hilo multifilamento de HPPE producido a partir de UHPE lineal de IV 8-40 dl/g, que contiene n filamentos y que tiene una resistencia a la tracción de al menos $f*(n^{0.065})$ GPa, en donde el factor f es al menos 5,8 y n es al menos 5. Realizaciones preferidas del hilo de acuerdo con la invención se basan en calidades de UHPE según se describen arriba. Preferiblemente, el hilo tiene una resistencia a la tracción que obedece a dicha fórmula, en donde f es al menos 6,0, 6,2 o incluso al menos 6,4. Considerando que la resistencia teórica máxima de un filamento viene indicada por algunos autores como de aproximadamente 10 GPa, el factor f sería de 10 a lo sumo o incluso de 9 u 8 a lo sumo.

El hilo multifilamento de HPPE de acuerdo con la invención se caracteriza, además, por una entalpía total de transiciones no reversibles según se mide por calorimetría de barrido diferencial modulada por temperatura (TMDSC – siglas en inglés) de al menos 200 J/g. Además o, alternativamente, el hilo multifilamento de HPPE de acuerdo con

la invención se caracteriza adicionalmente por un pico en la curva de TMDSC no reversible, al que se denomina en lo que sigue pico no reversible, con un máximo a aproximadamente 152°C según se mide mediante TMDSC con una entalpía de al menos 35 J/g, preferiblemente de al menos 38 ó 40 J/g. A pesar de que estos resultados de la TMDSC no se han comprendido todavía por completo y los autores de la invención no desean estar ligados por teoría alguna, actualmente se piensa que, en especial el pico no reversible a 152°C se correlaciona con la cristalización orientada de las moléculas de polietileno fomentada por el proceso de hilatura de la invención y que resulta en propiedades mecánicas mejoradas.

Además, se encuentra que el hilo multifilamento de HPPE de acuerdo con la invención muestra una resistencia al replegamiento favorable, por ejemplo expresada en una tasa de replegamiento según se determina en el hilo a 70°C con una carga de 600 MPa de a lo sumo $5 * 10^{-6} s^{-1}$, preferiblemente a lo sumo $4 * 10^{-6} s^{-1}$. Un hilo multifilamento de HPPE de acuerdo con la invención, producido a partir de un UHPE lineal con 0,2-10 grupos alquilo C1-C4 por cada 1000 átomos de C, muestra incluso una resistencia mejor al replegamiento en combinación con una elevada resistencia; es decir, tiene una tasa de replegamiento, según se determina en el hilo a 70°C con una carga de 600 MPa de a lo sumo $3 * 10^{-6} s^{-1}$, preferiblemente a lo sumo $2 * 10^{-6} s^{-1}$ o incluso $1 * 10^{-6} s^{-1}$.

Preferiblemente, el número de filamentos en el hilo de acuerdo con la invención es de al menos 10, 50, 100, 150, 200, 300, 375 o incluso al menos 450.

Preferiblemente, dicho hilo es un hilo tal como es hilado o tal como es producido; lo que significa que el hilo es el producto directo de un proceso de hilatura y estiramiento, y no se produce ensamblando hilos producidos por separado que contengan menos filamentos. Naturalmente, el hilo según es producido de acuerdo con la invención puede ser ensamblado ulteriormente formando hilos o sogas, etc. de mayor título o densidad lineal.

Un hilo de alta resistencia de este tipo es muy útil para diversas aplicaciones tales como para la fabricación de sogas y cables de acción enérgica, o para fabricar materiales compuestos resistentes a las balas que ofrecen un nivel de protección mejorado o un peso reducido. Hilo de un título relativamente bajo, que contenga, por ejemplo, de 5 a 300 filamentos, pero de una resistencia extremadamente elevada, es muy adecuado, entre otros, para fabricar suturas y cables quirúrgicos de alta resistencia, u otros implantes médicos. Para aplicaciones médicas, la cantidad de los otros componentes o materiales extraños en el hilo es muy importante, además de sus propiedades mecánicas. Por lo tanto, la invención se refiere específicamente a un hilo multifilamento de HPPE de acuerdo con la invención que contiene menos de 150 ppm de disolvente residual, específicamente de un disolvente que tenga un punto de ebullición en condiciones atmosféricas menor que 275°C, preferiblemente que contenga menos de 100, 75 o incluso menos de 50 ppm de disolvente, y a implantes médicos que contienen este tipo de hilo.

La invención se refiere, específicamente, a un hilo multifilamento de HPPE que contiene al menos 20 filamentos, estando hecho el hilo a partir de UHPE de IV de 8-40 dl/g y con una resistencia a la tracción de al menos $f * (n^{-0,065})$ GPa, siendo n al menos 20 y f al menos 5,8. Especialmente para fabricar sogas, el hilo multifilamento de una resistencia elevada de este tipo, que también muestra un alargamiento a la rotura de más de aproximadamente 2,5% es ventajoso, debido a la mayor eficacia de resistencia de sogas de este tipo. Por lo tanto, la invención se refiere específicamente a un hilo multifilamento de HPPE que contiene al menos n filamentos hechos de UHPE de IV de 8-40 dl/g, hilo que tiene una resistencia a la tracción de al menos $f * (n^{-0,065})$ GPa, siendo n al menos 200, preferiblemente al menos 300 ó 375, y siendo f al menos 5,8, una tasa de replegamiento según se determina a 70°C, con una carga de 600 MPa de a lo sumo $5 * 10^{-6} s^{-1}$ y un alargamiento a la rotura de al menos 2,8%.

La invención se refiere, además, a diversos artículos semi-acabados y de uso final que contienen el hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento de acuerdo con la invención o un hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Ejemplos de artículos de este tipo incluyen diversas sogas y cuerdas, redes de pesca, equipamientos deportivos, implantes médicos tales como suturas y cables y materiales compuestos resistentes a las balas. En la mayoría de estas aplicaciones, la resistencia a la tracción del hilo es un parámetro esencial que determina el comportamiento del artículo.

Sogas incluyen, especialmente, sogas de acción enérgica para aplicación en operaciones marinas y costa afuera tales como la manipulación del ancla, operaciones sísmicas, amarre de torres de perforación y plataformas de producción y remolque. Preferiblemente, cuerdas de este tipo contienen al menos 50% en masa del hilo de acuerdo con la invención, más preferiblemente al menos 75 o incluso 90% en masa. Lo más preferiblemente, la soga consiste esencialmente en hilo de HPPE de acuerdo con la invención. Productos de este tipo muestran también un comportamiento mejorado tal como un replegamiento reducido y un mayor tiempo a la rotura bajo condiciones de carga continua, además de una resistencia mayor. Productos que contienen grandes cantidades de hilo de HPPE tienen una densidad relativamente baja; posiblemente menor que el agua, que es una ventaja en aplicaciones marinas y de costa afuera.

La invención se refiere, además, a un conjunto resistente a las balas multicapa que contiene una pluralidad de mono-capas que comprenden hilo de HPPE de acuerdo con la invención, y artículos resistentes a las balas que comprenden un conjunto de este tipo. El hilo de HPPE puede estar presente en diversas formas en una mono-capa, incluidas telas tejidas y no tejidas. Preferiblemente, las mono-capas contienen filamentos de HPPE unidireccionalmente orientados; estando la dirección de la fibra en cada una de las mono-capas girada con respecto a la dirección de la fibra en una mono-capa adyacente. Las mono-capas pueden comprender, además, un material aglutinante, básicamente para mantener juntos los filamentos. El material aglutinante puede haber sido aplicado mediante diversas técnicas, por ejemplo en forma de una película, como una tira o fibras de unión transversales (transversales con respecto a los filamentos unidireccionales) o impregnando y/o embebiendo los filamentos con una matriz, p. ej. con una disolución o dispersión de un material de matriz en un líquido. La cantidad de material aglutinante es preferiblemente menor que 30% en masa, basado en la masa de la capa, más preferiblemente menor que 20 o 15% en masa. Las mono-capas pueden comprender, además, pequeñas cantidades de componentes auxiliares y pueden comprender otros filamentos. Preferiblemente, las mono-capas sólo comprenden filamentos de HPPE en calidad de fibras de refuerzo. Por lo tanto, a mono-capas de este tipo se les alude también como mono-capas que consisten esencialmente en filamentos de HPPE.

El conjunto resistente a las balas multicapa puede también ser un conjunto de al menos dos capas laminares pre-conformadas, comprendiendo una capa laminar al menos dos mono-capas que comprenden fibras de alto rendimiento y un material aglutinante y, opcionalmente, otras capas tales como una película o tejido que han sido consolidadas o fijadas una a otra. Conjuntos o paneles resistentes a las balas multicapas de este tipo y su fabricación se conocen en la técnica, por ejemplo a partir de los documentos US 4916000, US 4623574, EP 0705162 A1 o EP 0833742 A1.

Para las denominadas aplicaciones balísticas duras tales como el blindaje de vehículos, se emplean generalmente paneles rígidos que han sido moldeados (por compresión) a partir de una pluralidad de mono-capas que contienen hilo de HPPE. Para aplicaciones balísticas suaves, tales como chalecos antibalas, se prefieren paneles flexibles ensamblados a partir de una pluralidad de mono-capas que contienen hilo de HPPE, p. ej. apilando mono-capas o láminas pre-conformadas y asegurando la pila, por ejemplo mediante cosido en las esquinas o en torno a los bordes o colocándolas dentro de una envoltura.

Un conjunto resistente a las balas multicapa que contiene mono-capas que consisten esencialmente en hilo de HPPE de acuerdo con la invención muestra propiedades antibalísticas sorprendentemente buenas, superando el comportamiento de conjuntos o paneles conocidos. Por ejemplo, se encuentra que un conjunto flexible que cumple los requisitos NIJ II (que detiene una bala Parabellum FMJ de 9 mm (chaleco de metal completo) de 8,0 g con una velocidad del impacto de 367 m/s, y una bala Magnum JSP 0.357 (punto blando del chaleco) de 10,2 g a una velocidad de 436 m/s) tiene una densidad de área aproximadamente 25% o menor que la de un panel del estado conocido de la técnica. Un peso reducido es una ventaja distintiva tanto en la protección personal como en el blindaje de vehículos y similares.

La invención se refiere, más específicamente, a un conjunto resistente a las balas que comprende una pluralidad de mono-capas que consisten esencialmente en hilo multifilamento de HPPE, teniendo el conjunto una densidad de área (AD – siglas en inglés) de al menos 1,5 kg/m² y una absorción de la energía específica (SEA – siglas en inglés) de al menos 300 J.m²/kg, según se mide frente a una bala FMJ Parabellum de 9*19 mm de acuerdo con un proceso de ensayo basado en Stanag 2920. Preferiblemente, el conjunto tiene una SEA de al menos 325 o de al menos 350 J.m²/kg. La densidad de área se expresa en masa por superficie específica, y también se le alude como masa de área o peso de área.

La invención se refiere, además, a un panel moldeado, resistente a las balas, que comprende una pluralidad de mono-capas que consiste esencialmente en hilo multifilamento de HPPE, teniendo el panel una absorción de la energía específica (SEA) de al menos 165 J.m²/kg según se mide frente a una bala AK-47 de acuerdo con el proceso de ensayo basado en Stanag 2920. Preferiblemente, el panel tiene una SEA de al menos 170 o de al menos 175 J.m²/kg.

La invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y experimentos comparativos.

Métodos

- IV: la velocidad intrínseca se determina de acuerdo con el método PTC-179 (Hercules Inc. Rev. 29 de abril, 1982) a 135°C en decalina, siendo el tiempo de disolución de 16 horas, con DBPC en calidad de antioxidante en una cantidad de 2 g/l de disolución, extrapolando la viscosidad según se mide a diferentes concentraciones hasta la concentración cero;

- Cadenas laterales: el número de cadenas laterales en una muestra de UHPE se determina mediante FTIR en una película moldeada por compresión de 2 mm de espesor, cuantificando la absorción a 1375 cm^{-1} utilizando una curva de calibración basada en mediciones de RMN (tal como, p. ej., en el documento EP 0269151);
- 5 • Propiedades de tracción: la resistencia a la tracción (o resistencia), el módulo de tracción (o módulo) y el alargamiento a la rotura (o eab – siglas en inglés) se definen y determinan en hilos multifilamento con un proceso de acuerdo con ASTM D885M, utilizando una longitud de referencia nominal de la fibra de 500 mm, una velocidad de la cruceta de 50%/min y abrazaderas Instron 2714 del tipo Fibre Grip D5618C. Sobre la base de la curva de esfuerzo-tensión medida, se determina el módulo como el gradiente entre 0,3 y 1% de tensión. Para el cálculo del módulo y de la resistencia, las fuerzas de tracción medidas se dividen por el título, según se determina al pesar 10 metros de fibra; los valores en GPa se calculan asumiendo una densidad de $0,97\text{ g/cm}^3$;
- 10
- 15 • Los experimentos de calorimetría de barrido diferencial modulada por temperatura (TMDSC) se llevaron a cabo en un instrumento TA Heatflux DSC 2920 equipado con un sistema de enfriamiento refrigerado (RCS – siglas en inglés). Como gas de purga se utilizó helio (35 ml/min). En calidad de soportes de muestra se utilizaron crisoles de aluminio (Perkin Elmer, bandejas robóticas). Las fibras se cortaron a una longitud entre 1 y 2 mm antes del análisis. Los procesos de calibración incluían calibración de temperatura con agua e indio; calibración de la entalpía con indio; y calibración de la capacidad térmica con polietileno lineal de Standard Reference Material 1484 Cp a $150^\circ\text{C} = 2,57\text{ J}^\circ\text{C}$ (National Bureau of Standards Washington D.C.).
- 20
- 25 Las condiciones de medición aplicadas se basan en una publicación de G. Hohne para el polvo de UHPE (Thermochimica Acta 396, 2003, 97-108). El método de medición incluía el equilibramiento a 80°C ; modulación $\pm 0,20^\circ\text{C}$ cada 80 segundos; y barrido a una velocidad de $1,00^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 180°C . Las curvas de TMDSC para transiciones reversibles y no reversibles se calcularon a partir del flujo de calor total medido y de la capacidad térmica del complejo. Los valores reseñados para las temperaturas pico y las entalpías de diversos picos se calcularon con un software estándar, asumiendo una línea base continua; para picos con un máximo (ancho) por debajo de 140°C , un máximo en el intervalo de $140\text{-}144$ (142) $^\circ\text{C}$ y en el intervalo $150\text{-}153$ (152) $^\circ\text{C}$.
- 30 • Las propiedades de replegamiento de hilos se determinaron con un conjunto experimental que comprendía una cámara controlada en temperatura, fijaciones de la muestra con una varilla de acero cilíndrica con una superficie lisa y un sistema automatizado para cargar la muestra y para vigilar el desplazamiento del peso aplicado frente al tiempo. Los extremos de una muestra de hilo de longitud adecuada, de $200\text{-}1000\text{ mm}$, dependiendo del alargamiento anticipado, se enrollan varias veces alrededor de la varilla de acero y se fijan con nudos. Después, la muestra se coloca en la cámara de replegamiento y después de la carga previa
- 35 durante $10\text{-}30\text{ s}$ y de la subsiguiente relajación, se inicia la medición. El alargamiento observado frente al tiempo muestra típicamente tres regímenes: después de un alargamiento inicial relativamente rápido, se alcanza una meseta en la tasa de replegamiento (régimen 2, también denominado replegamiento de estado estable). En el tercer régimen, efectos de corte de la cadena molecular comienzan a jugar un papel además del replegamiento plástico, dando como resultado finalmente la rotura del hilo. Los valores de replegamiento reseñados se refieren al régimen 2, según se calcula de experimentos realizados a 70°C y con una carga de 600 MPa sobre el hilo. Los valores del tiempo de vida del replegamiento se determinaron como la transferencia del régimen 2 al régimen.
- 40
- 45 • Comportamiento balístico: las V50 y SEA de paneles compuestos se determinaron a 21°C con procesos de ensayo de acuerdo con Stanag 2920, utilizando balas FMJ Parabellum de $9\text{ mm} * 19\text{ mm}$ (de Dynamit Nobel); proyectiles simuladores de fragmentos (FSP – siglas en inglés) de $1,1\text{ gramos}$ y $5,38\text{ mm}$; o balas de núcleo de acero suave AK-47 de $7,62 * 39\text{ mm}$ de $8,0\text{ g}$ (de Conjoy, Reino Unido). Después del acondicionamiento a 21°C y una humedad relativa del 65% durante al menos 16 horas, un conjunto de capas se fijó utilizando correas flexibles sobre un soporte cargado con material de respaldo Roma Plastilin, el cual se acondicionó previamente a 35°C . En el caso de munición AK-47, los paneles se
- 50 afianzaron sobre un bastidor de acero y se dispararon sin respaldo.

Ejemplos 1-2

55 Se preparó una disolución al 6% en masa de un homopolímero de UHPE que tenía menos de 0,3 grupos laterales por cada 1000 átomos de carbono y una IV de $27,0\text{ dl/g}$ en decalina, que contenía una relación de isómeros cis/trans entre $38/62$ y $42/58$, y se extruyó con una extrusora de doble tornillo de 25 mm equipada con una bomba de engranajes a un ajuste de temperatura de 180°C a través de una placa de hilatura con 24 agujeros de hilatura en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de $1,0\text{ g/min}$ por agujero. Los agujeros de hilatura tenían un canal cilíndrico inicial de $3,0\text{ mm}$ de diámetro y una L/D de 18, seguido de una contracción cónica con un ángulo de cono

de 45° en un canal cilíndrico de 1,0 mm de diámetro y una L/D de 10. Los filamentos de la disolución se enfriaron en un baño de agua mantenido a aproximadamente 35°C y con un caudal de agua de aproximadamente 5 cm/s perpendicular a los filamentos que penetraban en el baño, y se recogieron a una velocidad tal que se aplicó una relación de estiramiento de 15 a los filamentos según estaban hilados en el espacio de aire de 15 mm. Subsiguientemente, los filamentos se introdujeron en una estufa a 130°C. Los filamentos se alargaron adicionalmente aplicando una relación de estiramiento de aproximadamente 4, proceso durante el cual la decalina se evaporó de los filamentos. La relación de estiramiento total $DR_{global} (= DR_{fluido} * DR_{sólido})$ ascendía a 1440. El hilo, así obtenido, tenía una resistencia a la tracción de 5,2 GPa y un módulo de 202 GPa. Los datos relevantes se muestran en la Tabla 1.

En el Ejemplo 2 se repitió el experimento, empleándose una relación de estiramiento en el estado semisólido de 5. Como resultado de la mayor relación de estiramiento, se encontraron también propiedades de tracción más elevadas.

Experimento Comparativo A

En este experimento, se disminuyó la relación de estiramiento en el espacio de aire, dando como resultado una DR_{fluido} de 135. La resistencia a la tracción medida era significativamente menor que para la relación de estiramiento más alta.

Ejemplo 3

Este experimento se realiza de forma análoga a los que anteceden, con las siguientes modificaciones: la placa de hilatura tiene un canal de afluencia de un diámetro de 4,5 mm y una L/D = 10, una zona de contracción con un ángulo de cono de 20° y un canal subsiguiente de un diámetro de 0,3 mm y una L/D de 5, dando como resultado una DR_{sp} de 225; la relación de estiramiento en el espacio de aire es de aproximadamente 1,01 emparejando la desaceleración de estrangulamiento con la velocidad de flujo. Con la relación de estiramiento aplicada a los filamentos solidificados establecida en 5, el hilo resultante muestra una resistencia a la tracción y un módulo de tracción extremadamente elevados.

Ejemplos Comparativos B-C

En estos experimentos, una disolución de un polímero de UHPE que tiene menos de 0,3 grupos laterales por cada 1000 átomos de carbono y una IV de 19,8 dl/g en decalina se extruyó con una extrusora de doble tornillo de 40 mm equipada con una bomba de engranajes a un ajuste de la temperatura de 180°C a través de una placa de hilatura con 195 agujeros de hilatura en un espacio de aire con una tasa de 2,2 g/min por agujero. Los agujeros de hilatura tenían la misma geometría que en los Ejemplos 1-2, pero con un ángulo de cono de 60°. En el experimento B se utilizó una disolución al 8% en masa, en el experimento C, al 9% en masa. El agua en el baño de enfriamiento brusco se mantuvo a 30-40°C y tenía un caudal de aproximadamente 3 cm/s próximo a los filamentos. Se realizó un estiramiento en estado sólido en dos etapas, primero con un gradiente de temperaturas de aproximadamente 110-140°C y luego a aproximadamente 151°C. La relación de estiramiento en el espacio de aire no podía ser incrementado demasiado sin que se produjeran inestabilidades en el procesamiento (rotura del filamento), a diferencia, p. ej., del Ejemplo 1, lo cual se puede relacionar con la menor masa molar de UHPE utilizada. El hilo resultante tenía una resistencia equiparable a los hilos conocidos, véase la Tabla 1 y la Fig. 2.

Ejemplos 4-5

Se utilizaron el mismo equipo y condiciones de hilatura y estiramiento que en los Experimentos Comparativos B-C, pero con una placa de hilatura con un canal de afluencia de un diámetro de 3,5 mm y una L/D = 18, una zona de contracción con un ángulo de cono de 60° y un subsiguiente canal de diámetro 1,0 mm y una L/D de 10, dando como resultando una DR_{sp} de 12,25. La velocidad de hilatura era 1,7 g/min por agujero. La relación de estiramiento en el espacio de aire se podía incrementar, dando como resultado una producción estable de hilo de resistencia muy elevada, véase la Tabla 1 y la Figura 2.

Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 4, con una placa de hilatura con 195 agujeros de geometría similar, pero con un ángulo de cono de 30°.

Experimentos Comparativos D-F

Análogamente a los Experimentos Comparativos B-C, se produjo un hilo, pero con una placa de hilatura que contenía 390 agujeros de hilatura de la misma geometría. La disolución de HDPE era al 8,8 y al 9% en masa,

respectivamente. Los resultados experimentales eran también muy equiparables; mostrando el hilo una resistencia a la tracción ligeramente menor que la esperada para el elevado número de filamentos.

Ejemplos 7-10 y Experimento Comparativo G

5 Utilizando el mismo conjunto y condiciones que en el Experimento Comparativo D, se hilaron hilos empleando una placa de hilatura con 390 agujeros de hilatura de una geometría como en los Ejemplos 4-5. En el Ejemplo 10, la tasa de hilatura se redujo a 1,7 g/min por agujero. De nuevo, se podía aplicar una elevada relación de estiramiento a los filamentos fluidos, dando como resultado propiedades de tracción muy buenas; véase la Tabla 1 y la Fig. 2. Si la DR_{fl} se disminuía aplicando una relación de estiramiento relativamente pequeña en el espacio de aire, la resistencia a la tracción caía de forma significativa (Experimento Comparativo G).

Ejemplos 11-12

15 Hilos multifilamento se hilaron a partir de una disolución de decalina que contenía 8% en masa de UHPE de IV 19,8 dl/g, utilizando una extrusora de doble tornillo de 130 mm equipada con una bomba de engranajes, a través de placas de hilatura que contenían 588 agujeros de hilatura con una zona de afluencia de un diámetro de 3,5 mm y una L/D de 18, una zona de contracción cónica, con un ángulo de cono de 60° y subsiguientes capilares con un diámetro de 0,8 mm y una L/D de 10. La relación de estiramiento en los agujeros de hilatura era, así, de 19,1; la relación de estiramiento en el espacio de aire era de 16,2 y 18,1 (a tasas de hilatura de 2,2 y 2,0 g/min por cada agujero de hilatura). El caudal de agua en el baño de enfriamiento era de aproximadamente 6 cm/s. Las propiedades de tracción de los hilos están en concordancia con los hilos producidos bajo condiciones similares, pero que contenían menos filamentos (véase la Tabla 1 y la Figura 2).

Ejemplo 13

25 Se repitió el experimento del Ejemplo 11, pero con placas de hilatura similares que contenían 1176 agujeros de hilatura. Se podían producir hilos multifilamento que contenían 1176 filamentos con una resistencia a la tracción muy elevada y con elevada estabilidad al procesamiento.

Experimento Comparativo H

30 Se repitió el experimento del Experimento Comparativo F, pero conteniendo la placa de hilatura 780 agujeros de hilatura; y se obtuvieron esencialmente los mismos resultados.

Ejemplos 14-16

40 Utilizando el conjunto y las condiciones experimentales del Ejemplo 4, se hilaron hilos a partir de una disolución al 7% en masa de UHPE de IV 21,4 y menos de 0,3 grupos laterales por cada 1000 átomos de carbono, con una tasa de hilatura de 1,7 g/min por cada agujero de hilatura. La resistencia a la tracción de los hilos obtenidos era algo mayor que la de productos equiparables producidos a partir de una masa molar menor de UHPE.

Ejemplos 17-20

45 Una disolución al 8% en masa de UHPE con 0,65 grupos laterales metilo por cada 1000 átomos de C y una IV de 23 dl/g se hiló formando un hilo utilizando una placa de hilatura que contenía 390 agujeros de hilatura de una geometría como en el Ejemplo 4, pero con un ángulo de cono de 30°. Otras condiciones de hilatura y estiramiento eran las mismas, pero se varió la relación de estiramiento en el espacio de aire. La resistencia de los hilos obtenidos es equiparable a los resultados con el polímero que contenía muy poco propileno en calidad de co-monomero, pero las propiedades de replegamiento están significativamente mejoradas; véanse las Tablas 1 y 2.

Experimentos Comparativos I-J

55 Análogamente a los Ejemplos 17-20 se produjeron hilos, pero con una relación de estiramiento en el espacio de aire y una DR_{fluido} menores, dando como resultado una resistencia menor.

60 En la Figura 2 se han representado las resistencias a la tracción según se miden en todos los experimentos frente al logaritmo del número de filamentos en el hilo respectivo. Se incluyen también puntos de datos procedentes de los experimentos reseñados en el documento WO 01/73173, así como los de las Figura 1 en muestras comerciales. Se observa claramente que los Ejemplos 1-20 exhiben una mayor resistencia que los hilos conocidos y los hilos producidos en los Experimentos Comparativos A-H, y que estos valores de resistencia son al menos de $5,8 * (n^{-0,065})$ GPa, siendo n al menos 5, fórmula que se representa en la Figura 2 por la línea en negrilla.

En la Tabla 2 se resumen los resultados de las mediciones de replegamiento realizadas en algunas muestras seleccionadas a 70°C con una carga de 600 MPa. Se puede concluir que los hilos producidos con una relación de estiramiento mayor aplicada a filamentos fluidos, y que muestran propiedades de tracción mayores, muestran también una mejor resistencia al replegamiento: se encuentra una mejora de aproximadamente 3 veces en la tasa de replegamiento para un hilo producido a partir del mismo polímero (Ejemplo 16 frente al Ejemplo Comparativo H) y una mejora de aproximadamente 10 veces para un hilo producido a partir de un polímero de UHPE con una pequeña cantidad de propileno en calidad de co-monómero (Ejemplo 20).

Un cierto número de muestras de hilos se estudió con TMDSC, presentándose los resultados en la Tabla 3. Las diversas muestras no parecen mostrar una tendencia específica en efectos en entalpía para transiciones reversibles, pero se puede concluir que hilos de acuerdo con la invención muestran valores de entalpía total mayores para transiciones no reversibles y, especialmente, un pico mayor con su máximo a aproximadamente 152°C.

15 Ejemplo 29

Se repitió el experimento del Ejemplo 19, pero la etapa de estiramiento final en filamentos sólidos se realizó ahora en dos fases, haciendo pasar el hilo dos veces a través de la estufa a una baja velocidad. En lugar de una etapa de estiramiento final con $DR_{\text{sólido } 2}$ de 6,4, se aplicó ahora $DR_{\text{sólido } 2} * DR_{\text{sólido } 3}$ de $5 * 1,7 = 8,4$. El tiempo de permanencia en la estufa de esta manera aumentó de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 6,3 minutos. El hilo obtenido tenía una resistencia a la tracción de 4,1 GPa, un módulo de 182 GPa y un contenido en decalina de 16 ppm.

El Ejemplo 19 dio como resultado un hilo con un contenido en decalina de 135 ppm. Para fines comparativos, se encontró que el hilo del Comp. G contenía aproximadamente 1150 ppm de decalina, el Comp. D 890 ppm y el Comp. E 400 ppm de decalina; la disminución se correlacionaba aproximadamente con la disminución en el espesor del filamento (el tiempo de permanencia en la estufa era aproximadamente constante).

30 Ejemplo 30

Se repitió el Ejemplo 29, pero la etapa de estiramiento en 2 fases de estado sólido final se realizó ahora bajo una atmósfera de gas inerte en lugar de al aire, con el fin de evitar una posible degradación oxidativa. El hilo obtenido mostraba propiedades de tracción mejoradas (resistencia de 4,6 GPa y módulo de 179 GPa); y un contenido muy bajo en decalina (aproximadamente 18 ppm).

35 Ejemplo 21

Se utilizó el hilo multifilamento del Ejemplo 13, con un título de 930 dtex, para producir una mono-capa unidireccional (UD) alimentando el hilo desde varios paquetes desde una cesta, esparciendo los filamentos e impregnando los filamentos con una dispersión acuosa de un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno Kraton® D 1107 en calidad de material de la matriz. Después del secado, la mono-capa UD tenía una densidad de área de 22,2 g/m² y un contenido de la matriz de aproximadamente 23% en masa. Cuatro (4) de estas mono-capas de un tamaño de 40 * 40 cm se apilaron de forma cruzada (dirección de la fibra) en cada una de las capas en un ángulo de 90° con la dirección en una capa adyacente), una película de polietileno de aproximadamente 7 g/m² se colocó sobre ambas caras de la pila y el paquete se consolidó comprimiéndolo a aproximadamente 110°C y aproximadamente 0,5 MPa. La densidad de área de esta lámina pre-conformada era 103,8 g/m².

Se apiló un cierto número de estas láminas, y el conjunto se estabilizó mediante algunas puntadas en cada una de las esquinas. El comportamiento balístico del conjunto se sometió a ensayo con balas Parabellum de 9 mm (véase arriba). En la Tabla 4 se recogen los resultados para conjuntos con 3 densidades de área diferentes.

Ejemplos 22-23

Se repitió el Ejemplo 21, pero las mono-capas tenían ahora una AD de 20,2 g/m² y un contenido de matriz de 15% en masa (Ejemplo 22). El Ejemplo 23 se preparó con el hilo del Ejemplo 11 de 465 dtex, la mono-capa tenía una AD de 18,4 g/m² y 15% en masa de matriz. En la Tabla 4 se proporcionan más detalles.

Experimento Comparativo K

60 Análogamente al Ejemplo 21, se produjeron conjuntos a partir de un hilo de HPPE multifilamento comercial (Dyneema® SK76 de 1760 dtex), que contenía 780 filamentos y con una TS de 3,5 GPa. La mono-capa tenía una AD de 32,8 g/m² y un contenido en matriz de 18% en masa.

5 A partir de los datos en la Tabla 4, resulta claro que los paneles producidos con un hilo de acuerdo con la invención muestran un comportamiento balístico significativamente mejor en relación con su densidad de área. En la Figura 3 esto se ilustra adicionalmente representando los valores de V50, la velocidad a la cual la probabilidad estimada de que una bala perfora el panel es del 50%, frente a la densidad de área para los Ejemplos 21-23 y el Experimento Comparativo K.

Ejemplo 24

10 Se preparó una mono-capa UD como en el Ejemplo 21 con una AD de 37,6 g/m² y un contenido de matriz de aproximadamente 10% en masa. Se produjo una lámina pre-conformada colocando dos mono-capas de forma cruzada con una película de polietileno de 7 g/m² sobre ambas caras y consolidándola mediante compresión. La AD de la misma era de 89,2 g/m².

15 Se apiló un cierto número de estas láminas, se estabilizaron con puntadas y se sometieron a ensayo en cuanto al comportamiento anti-balístico como antes.

Ejemplos 25-26

20 Partiendo de una mono-capa con una AD de 40,3 g/m² y 15% en masa de matriz, se repitió el Ejemplo 24.

En el Ejemplo 26, se repitió el experimento del Ejemplo 24, pero en lugar de 2 mono-capas se colocaron 4 de forma cruzada y se consolidaron para formar una lámina.

25 Experimento Comparativo L

Mono-capas y láminas se produjeron como en el Experimento Comparativo K. La mono-capa tenía una AD de 58,5 g/m² y un contenido en matriz de 16% en masa.

30 Los resultados mostrados en la Tabla 4 demuestran que también para los paneles ensamblados de estructura que difería de los Ejemplos 21-23, los paneles producidos a partir de hilo de acuerdo con la invención tienen un nivel de protección significativamente mejor a la misma densidad de área que los paneles de acuerdo con el estado conocido de la técnica. En la Figura 4, esto se ilustra adicionalmente representando los valores de V50 frente a la densidad de área.

35 Ejemplo 27

40 Se produjeron las mono-capas del Ejemplo 25 para formar una lámina pre-conformada, colocando dos capas de forma cruzada y consolidándolas de forma análoga al proceso descrito para el Ejemplo 21, pero sin utilizar películas de polietileno. Subsiguientemente, paneles de 40 * 40 cm de pesos variables se moldearon por compresión a partir de pilas de dichas láminas pre-conformadas, colocando una pila entre la placa caldeada de una prensa, comprimiendo la pila durante al menos 30 min a aproximadamente 6,5 MPa y a 125°C y enfriando bajo dicha presión hasta que la temperatura era menor que 60°C; el panel de 16 kg/m² se comprimió durante al menos 35 min, a 16,5 MPa. En la Tabla 5 se presentan las densidades de área de los paneles comprimidos y los resultados del ensayo balístico con diferente munición.

Ejemplo 28

50 Las mono-capas del Ejemplo 22 se transformaron en una lámina pre-conformada, colocando cuatro capas de forma cruzada y consolidándolas sin utilizar películas de polietileno, siguiendo el proceso descrito anteriormente. Los paneles se moldearon según se describe para el Ejemplo 27; los resultados del ensayo balístico se recogen en la Tabla 5.

55 Experimento Comparativo M

60 Análogamente al Experimento Comparativo K, se produjo una mono-capa que contenía fibras SK 76 y aproximadamente 18% en masa de matriz, con una AD de 65,5 g/m². Láminas pre-conformadas que contenían 4 de dichas mono-capas se produjeron como antes sin películas de cubierta; y paneles se moldearon según se describe para el Ejemplo 27. Los resultados se recogen en la Tabla 5.

Los datos de la Tabla 5 demuestran que paneles producidos a partir de los hilos de HPPE mejorados de la invención muestran también un comportamiento balístico mejorado: los valores SEA son de hasta aproximadamente 65%

ES 2 375 278 T3

superiores, indicando que son posibles ahorros significativos en el peso al tiempo que se ofrece el mismo nivel de protección que en los paneles conocidos.

Tabla 1

	<i>N</i>	<i>DR_{sp}</i>	<i>DR_{ag}</i>	<i>Espacio de aire</i> (mm)	<i>DR_{fluido}</i>	<i>DR_{sólido}</i>	<i>DR_{global}</i>	<i>TS</i> (Gpa)	<i>Módulo</i> (Gpa)	<i>eab</i> (%)
Ej 1	24	9	40,0	15	360	4	1440	5,2	202	
Ej 2	24	9	40,0	15	360	5	1800	5,3	208	
comp A	24	9	15,0	15	135	5	675	3,2	140	
Ej 3	24	225	1,01	5	225	5	1125	5,6	203	
comp B	195	9	4,4	15	40	34	1346	3,6	128	2,86
comp C	195	9	12	20	108	20	2160	3,7	126	3,27
Ej 4	195	12,25	25,2	45	309	24,4	7532	4,3	168	3,01
Ej 5	195	12,25	33,5	50	410	25,2	10341	4,8	182	2,96
Ej 6	195	12,25	25,2	45	309	25,2	7779	4,5	170	3,04
comp D	390	9	4,4	15	40	32	1267	3,4	126	2,82
comp E	390	9	10,2	20	92	33,6	3084	3,4	114	2,97
comp F	390	9	12	20	108	20	2160	3,6	121	3,24
Ej 7	390	12,25	14,6	35	179	24,4	4364	3,9	162	3,07
Ej 8	390	12,25	19,4	40	238	18,9	4492	4,0	136	3,12
Ej 9	390	12,25	20,0	40	245	21,6	5292	4,1	157	3,07
Ej 10	390	12,25	25,2	45	309	24,4	7532	4,2	166	2,98
comp G	390	12,25	2,2	10	27	28	755	2,7	84	2,86
Ej 11	588	19,1	16,2	25	309	25,2	7797	4,2	155	2,98
Ej 12	588	19,1	18,1	25	346	25,2	8712	4,3	153	3,05
comp H	780	9	12	20	108	20	2160	3,4	114	3,23
Ej 13	1176	19,1	16,2	25	309	25,2	7797	4,1	151	3,02
Ej 14	195	12,25	25,2	45	309	25,2	7779	4,6	175	3,03
Ej 15	390	12,25	20,1	40	246	25,2	6205	4,3	154	3,05
Ej 16	390	12,25	25,2	45	309	25,2	7779	4,5	171	3,02
Ej 17	390	12,25	14,6	40	179	16,2	2897	3,9	150	3,23
Ej 18	390	12,25	33,5	50	410	27,6	11326	4,7	178	2,91
Ej 19	390	12,25	23,2	45	284	27,6	7844	4,3	173	2,94
Ej 20	390	12,25	22,6	45	277	26,8	7420	4,1	160	2,88
comp I	390	12,25	8,8	20	108	20	2156	3,5	118	3,07
comp J	390	12,25	2,2	10	27	28,1	757	2,8	96	2,74

Tabla 2

<i>Ensayo del replegamiento a 70° C/600MPa</i>	<i>Tasa de replegamiento</i>	<i>Tiempo de vida del replegamiento</i>
	(s ⁻¹)	(s)
Ej. Comp. H	9,36 * 10 ⁻⁶	37,8 * 10 ⁻³
Ej. 16	2,93 * 10 ⁻⁶	80,0 * 10 ⁻³
Ej. 20	0,91 * 10 ⁻⁶	205,4 * 10 ⁻³

Tabla 3

	<i>Flujo de calor no reversible por TMDSC</i>			<i>Flujo de calor reversible por TMDSC</i>			
	<i>Pico 144°C</i>	<i>Pico 152°C</i>	<i>Entalpía Total</i>	<i>Pico <140°</i>	<i>Pico 144°C</i>	<i>Pico 152°C</i>	<i>Entalpía Total</i>
	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>
Spectra 900	190,8	0	190,8	16,6	52,5	6,4	72,6
Spectra 1000	159,9	31,0	191,0	29,7	31,7	10,0	71,4
Comp. F	164,3	28,7	193,0	16,2	50,1	13,9	80,2
Comp. H	162,6	30,5	193,1	17,2	39,5	9,9	66,6
Ej. 10	167,6	44,2	211,8	9,3	40,3	14,0	63,6
Ej. 13	170,3	45,6	215,9	10,9	35,9	11,6	58,4
Ej. 19	155,2	46,9	202,1	9,8	49,2	16,8	75,8
Ej. 20	152,1	52,3	204,4	10,4	44,7	19,3	74,5

Tabla 4

	<i>Lámina pre-conformada</i>		<i>Láminas ensambladas</i>			
	<i>número de mono-capas</i>	<i>AD</i>	<i>número de láminas</i>	<i>AD</i>	<i>resultados balísticos</i>	
					<i>V50</i>	<i>SEA</i>
		<i>(g/m²)</i>		<i>(kg/m²)</i>	<i>(m/s)</i>	<i>(J.m²/kg)</i>
Ej. 21	4	103	20	2,0	407	322
			27	2,8	456	300
			33	3,4	487	280
Ej. 22	4	94	21	2,0	425	365
			30	2,8	466	307
			36	3,4	489	280
Ej. 23	4	86	23	2,0	441	391
			33	2,8	482	324
			40	3,4	496	288
Comp. K	4	145	18	2,6	415	265
			24	3,4	468	258
			30	4,3	493	226
Ej. 24	2	89	22	2,0	322	211
			31	2,6	435	272
			38	3,4	466	245
Ej. 25	2	95	21	2,0	333	201
			29	2,6	426	263
			36	3,4	458	245
Ej. 26	4	176	11	2,0	375	291
			16	2,6	455	296
			19	3,4	501	310
Comp. L	2	131	23	3,0	392	236
			26	3,5	417	205
			30	4,0	460	213

Tabla 5

	<i>Panel moldeado</i>	<i>Comportamiento balístico</i>		
	<i>Densidad de área</i>	<i>Proyectil</i>	<i>V50</i>	<i>SEA</i>
	<i>(kg/m²)</i>		<i>(m/s)</i>	<i>(J.m²/kg)</i>
Ej. 27	2,0	Parabellum	485	479
	3,0	Parabellum	502	336
	3,0	FSP	583	62
	4,0	FSP	615	53
	16,0	AK-47	843	180
Ej. 28	2,0	Parabellum	469	442
	3,0	Parabellum	509	345
	3,0	FSP	502	44
	4,0	FSP	569	45
	16,0	AK-47	809	165
Comp M.	2,6	Parabellum	395	240
	4,0	FSP	482	32
	19,0	AK-47	810	140

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento, que comprende las etapas de
- 5 a) preparar una disolución al 3-25% en masa de polietileno de masa molar ultra-elevada con una viscosidad intrínseca, medida en disoluciones en decalina a 135°C, entre aproximadamente 8 y 40 dl/g, en un disolvente;
- b) hilar la disolución a través de una placa de hilatura que contiene al menos 5 agujeros de hilatura en un espacio de aire para formar filamentos fluidos, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento fluido DR_{fluido} ;
- c) enfriar los filamentos fluidos para formar filamentos de gel con contenido en disolvente;
- 10 d) separar, al menos parcialmente, el disolvente de los filamentos; y
- e) estirar los filamentos en al menos una etapa antes, durante y/o después de dicha separación del disolvente, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$ de al menos 4, caracterizado porque
- 15 en la etapa b) cada uno de los agujeros de hilatura comprende una zona de contracción con una disminución gradual del diámetro de D_0 a D_n con un ángulo del cono en el intervalo de 8-75°, y en donde el agujero de hilatura comprende una zona situada aguas abajo de la zona de contracción de un diámetro constante D_n con una relación longitud/diámetro L_n/D_n de 0 hasta a lo sumo 25, para dar como resultado una relación de estiramiento fluido $DR_{\text{fluido}} = DR_{\text{sp}} * DR_{\text{ag}}$ de al menos 150, en donde DR_{sp} es la relación de estiramiento en los agujeros de hilatura y DR_{ag} es la relación de estiramiento en el espacio de aire, siendo DR_{sp} mayor que 1 y siendo DR_{ag} al menos 1.
- 20 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ángulo de cono es de 10 a 60°.
- 3.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la relación de estiramiento en los agujeros de hilatura es de al menos 2.
- 25 4.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la relación de estiramiento en los agujeros de hilatura es de al menos 5.
- 5.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la relación de estiramiento en los agujeros de hilatura es de al menos 10.
- 30 6.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la relación L_n/D_n es a lo sumo de 20.
- 7.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la relación L_n/D_n es a lo sumo de 15.
- 8.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el agujero de hilatura comprende, además, una zona de afluencia de diámetro constante de al menos D_0 , con una relación L_0/D_0 de al menos 5.
- 40 9.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la relación L_0/D_0 es al menos 10.
- 10.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se emplea una placa de hilatura que comprende al menos 10 agujeros de hilatura cilíndricos con una zona de afluencia de diámetro constante D_0 , con L_0/D_0 de al menos 10, una zona de contracción con un ángulo de cono en el intervalo de 10-60°, una zona situada aguas abajo de un diámetro constante D_n , con L_n/D_n a lo sumo 15 y $(D_0/D_n)^2$ de al menos 5.
- 50 11.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la relación de estiramiento DR_{fluido} aplicada a filamentos fluidos es de al menos 250.
- 12.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en el que una disolución al 3-15% en masa de UHPE lineal de IV 15-25 dl/g se hila a través de una placa de hilatura que contiene al menos 10 agujeros de hilatura en un espacio de aire, comprendiendo los agujeros de hilatura una zona de contracción con un ángulo de cono en el intervalo de 10-60° y comprendiendo una zona de diámetro constante D_n con una relación longitud/diámetro L_n/D_n menor que 10 aguas abajo de una zona de contracción, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento fluido $DR_{\text{fluido}} = DR_{\text{sp}} * DR_{\text{ag}}$ de al menos 200 y una relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$ de entre 5 y 30.
- 55

ES 2 375 278 T3

- 13.- Hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento, producido a partir de polietileno lineal de masa molar ultra-elevada de IV 8-40 dl/g, que contiene n filamentos y que tiene una resistencia a la tracción de al menos $f * (n^{0.065})$ GPa, en donde el factor f es al menos 5,8 y n es al menos 5.
- 5 14.- Hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en donde f tiene un valor de 6,0 a 10.
- 15.- Hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14, que muestra un pico no reversible, según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial modulada por temperatura, con un máximo a aproximadamente 152°C y que tiene una entalpía de al menos 35 J/g.
- 10 16.- Hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-15, que tiene una tasa de replegamiento, según se determina en un hilo a 70°C con una carga de 600 MPa, de a lo sumo $5 * 10^{-6} s^{-1}$.
- 15 17.- Hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-16, que contiene al menos 200 filamentos.
- 18.- Hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-16, que contiene menos de 150 ppm de disolvente residual con un punto de ebullición en condiciones atmosféricas de menos de 275°C.
- 20 19.- Artículo semi-acabado y de uso final que contiene el hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-18.
- 25 20.- Implante médico que contiene el hilo de acuerdo con la reivindicación 18.
- 21.- Conjunto resistente a las balas que comprende una pluralidad de mono-capas que consisten esencialmente en hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento, teniendo el conjunto una densidad de área de al menos 1,5 kg/m² y una absorción de la energía específica de al menos 300 J.m²/kg según se mide frente a una bala FMJ Parabellum de 9 * 19 mm de acuerdo con el proceso de ensayo basado en Stanag 2920.
- 30 22.- Conjunto resistente a las balas de acuerdo con la reivindicación 21, en el que las mono-capas contienen filamentos orientados unidireccionalmente, y estando girada la dirección de las fibras en cada una de las mono-capas con respecto a la dirección de las fibras en una mono-capa adyacente.
- 35 23.- Conjunto resistente a las balas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21-22, en donde la absorción de la energía específica del panel es de al menos 325 J. m²/kg.
- 40 24.- Panel moldeado resistente a las balas que comprende una pluralidad de mono-capas que consisten esencialmente en un hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento, teniendo el panel una absorción de la energía específica de al menos 165 J.m²/kg según se mide frente a una bala AK-47 de acuerdo con un proceso de ensayo basado en Stanag 2920.
- 45 25.- Panel resistente a las balas de acuerdo con la reivindicación 24, en donde las mono-capas contienen filamentos orientados unidireccionalmente, estando girada la dirección de las fibras en cada una de las mono-capas con respecto a la dirección de las fibras en una mono-capa adyacente.

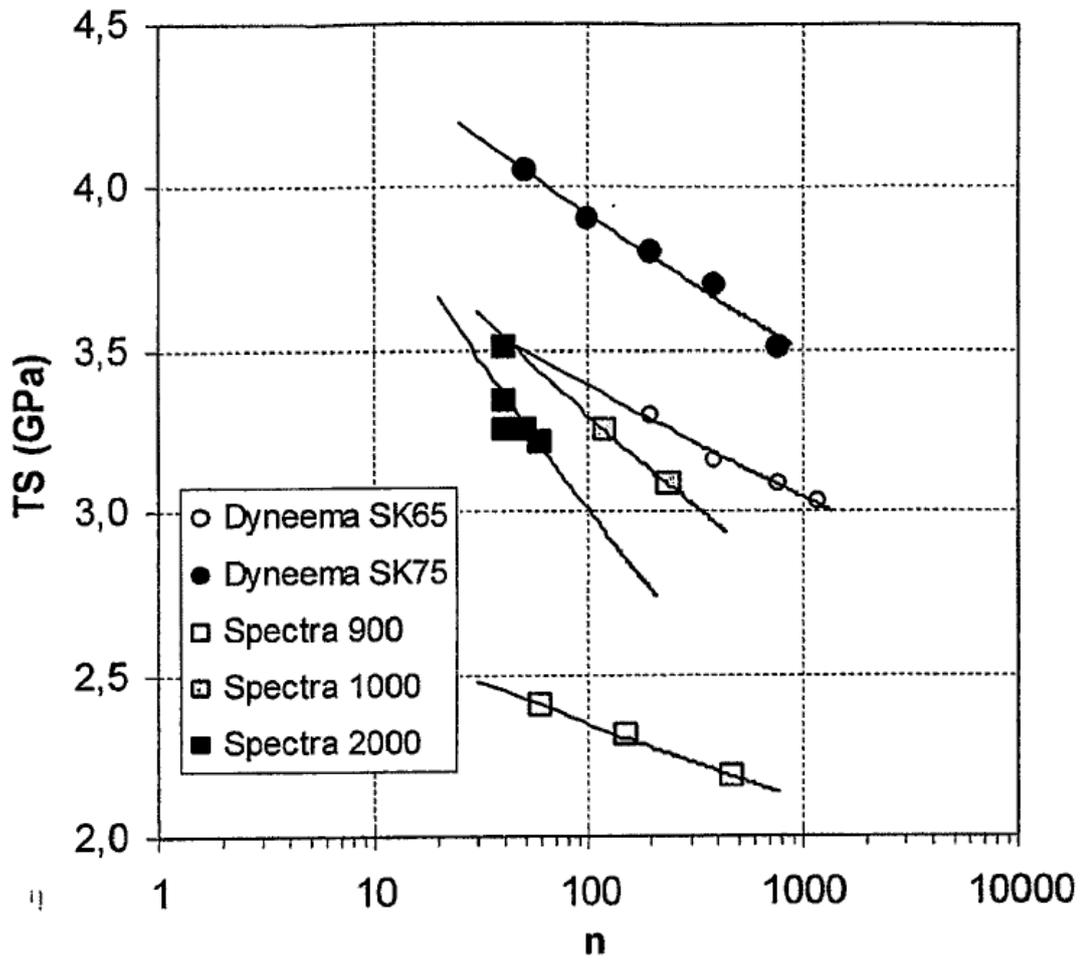


Fig. 1

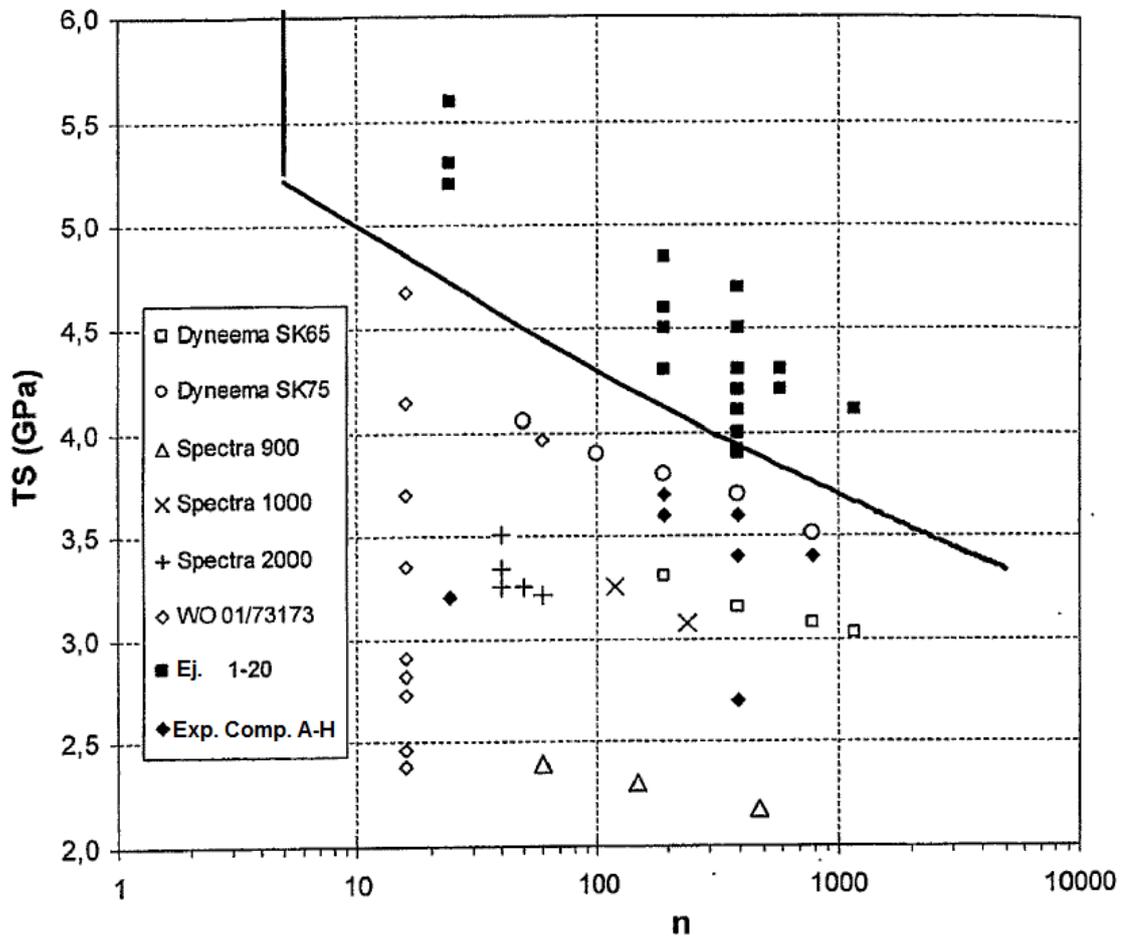


Fig. 2

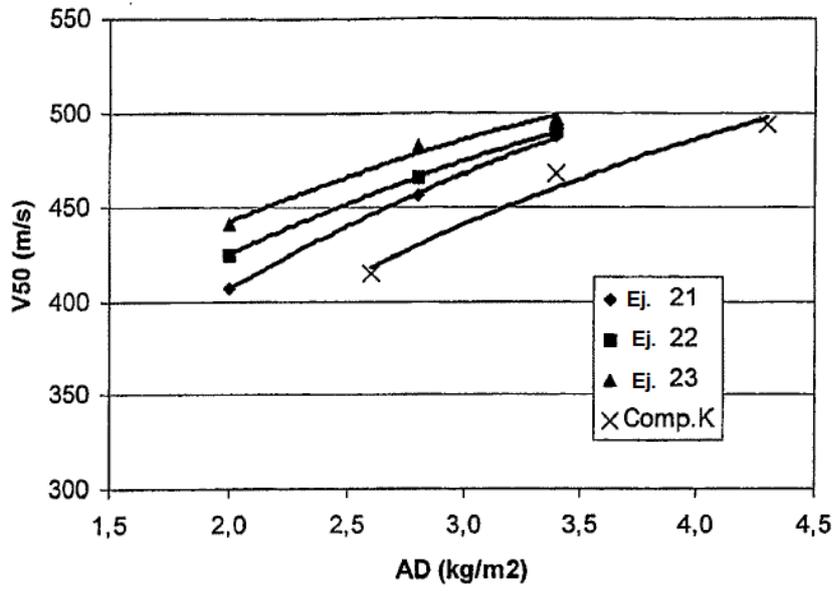


Fig. 3

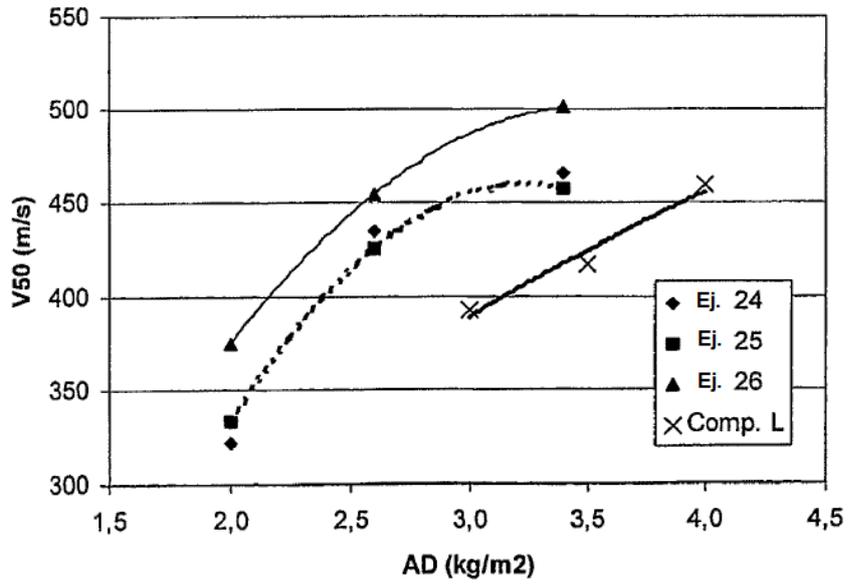


Fig. 4