

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 139**

51 Int. Cl.:  
**B29C 43/22** (2006.01)  
**B29C 55/18** (2006.01)  
**B29C 55/06** (2006.01)  
**B30B 5/06** (2006.01)  
**B30B 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09765897 .5**  
96 Fecha de presentación: **18.06.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2307180**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

54 Título: **PROCESO PARA FABRICAR PELÍCULAS DE POLIOLEFINA.**

30 Prioridad:  
**19.06.2008 EP 08158581**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.03.2012**

73 Titular/es:  
**Teijin Aramid B.V.**  
**Velperweg 76**  
**6824 BM Arnhem , NL**

72 Inventor/es:  
**PETERS, Martinus Wilhelmus Maria Gemma**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 376 139 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).

## DESCRIPCION

Proceso para fabricar películas de poliolefina.

La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de películas de poliolefinas de peso molecular ultraalto.

5 El documento US 5.091.133 describe un método para la fabricación de láminas de una poliolefina de peso molecular ultraalto mediante las etapas de alimentación de una poliolefina en polvo entre una combinación de cintas sin fin dispuestas en una posición vertical enfrentada, moldeando por compresión la poliolefina en polvo a una temperatura menor que el punto de fusión de la poliolefina en polvo mediante un dispositivo de compresión, manteniendo la poliolefina en polvo entre las cintas sin fin, y laminando y estirando entonces la poliolefina moldeada por compresión resultante.

10 El documento EP 0.467.323 describe un proceso para la fabricación de películas coloreadas de polietileno de peso molecular ultraalto en el que se añade un tinte al polietileno de peso molecular ultraalto, que se somete entonces a un moldeo por compactación y estiramiento.

15 El documento US 4.879.076 describe un método para la fabricación de materiales de polietileno mediante un proceso que comprende compactación y estiramiento, en el que la compactación se lleva a cabo en un extrusor o en una prensa no definida.

20 Aunque el proceso descrito en el documento US 5.091.133 anterior proporciona un producto con propiedades aceptables, se ha encontrado que sigue habiendo espacio para la mejora. En particular, para la fabricación de películas con una relación de estiramiento muy alta, el proceso descrito en el documento US 5.091.133 puede dar como resultado productos de calidad heterogénea. Una calidad heterogénea limitará, entre otras, la resistencia a la tracción de la película.

Por consiguiente, existe la necesidad de un proceso para la fabricación de películas de poliolefinas de peso molecular ultraalto que dé como resultado un producto de mayor homogeneidad, mayor resistencia a la tracción y otras propiedades físicas deseables. El proceso según la invención permite también la fabricación de tiras más anchas.

25 La presente invención proporciona dicho proceso. La presente invención se dirige por tanto a un proceso para la fabricación de una película de polietileno de peso molecular ultraalto que comprende las etapas de:

- someter una poliolefina de partida de peso molecular ultraalto con un peso molecular medio ponderado de al menos 500.000 g/mol en forma de polvo a una etapa de compactación usando una prensa isobárica;
- someter la poliolefina compactada a una etapa de laminado y al menos una etapa de estiramiento en condiciones tales que en ningún punto durante el procesamiento del polímero su temperatura se eleve por encima de un valor superior a su punto de fusión.

35 El proceso según la invención permite la fabricación de películas poliméricas de alta calidad con alta homogeneidad. El producto resultante tiene una calidad constante, alta resistencia, una alta homogeneidad en toda su anchura y una distribución homogénea de la densidad. Otras ventajas del presente proceso resultarán evidentes a partir de la memoria descriptiva posterior.

Se observa que el documento US 4.353.855 describe un proceso para la fabricación de artículos de plástico exentos de tensiones mediante la compactación de un polímero en polvo en un molde usando una presión de tipo fluido. Sin embargo, la etapa de compresión se lleva a cabo a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero, y no se lleva a cabo una etapa posterior de estiramiento.

40 La presente invención se describirá con más detalle a continuación.

Se describen una serie de realizaciones de la invención con detalle, y solo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos.

La Figura 1 proporciona una primera realización de una configuración de prensa isobárica adecuada para uso en la presente invención.

45 La Figura 2 proporciona una segunda realización de una configuración de prensa isobárica adecuada para uso en la presente invención.

50 En la primera etapa del proceso según la invención, se compacta una poliolefina en polvo en una prensa isobárica. Una prensa isobárica es una prensa en que la presión aplicada al material a compactar es constante, independientemente del grosor del material a compactar. Esto está en contraposición con las prensas isocóricas, en que el grosor del producto final es constante, y la presión aplicada varía con el grosor del material a compactar. Las prensas isobáricas son conocidas en la materia, y están comercialmente disponibles, por ejemplo, en Hymmen GmbH en Alemania. Sin

embargo, no se ha descrito anteriormente el uso de una prensa isobárica en un proceso para la fabricación de una película de poliolefina de peso molecular ultraalto.

5 En una realización de la presente invención, la prensa isobárica usada tiene una distribución de presión tal que la relación de presión a densidad del material compactado es constante en cada punto del material que se está compactando. Debe observarse que una prensa puede comprender más de una zona de compresión, que pueden funcionar a diferentes presiones.

10 Se describirá ahora una prensa isobárica adecuada para uso en la presente invención con referencia a la Figura 1. Se observa que, como resultará evidente para el especialista, las diversas realizaciones ventajosas discutidas a continuación no están limitadas a los aparatos específicos. En la Figura 1, el aparato comprende dos pares de rodillos 1, 2 y 3, 4, y un par de cintas sin fin 12, 13, dispuestas tirantes en posición vertical enfrentada con los rodillos 1-4. Los pares de cojinetes de compresión opuestos 5, 6, 7 y 8 están montados dentro de las cintas 12, 13, con lo que la poliolefina se empareda entre las cintas 12, 13 y las cintas 12, 13 transfieren la presión a la poliolefina. Los cojinetes de compresión 5, 6, 7 y 8 comprenden preferiblemente (dentro) un medio gaseoso y/o líquido para ejercer presión sobre la poliolefina. Por ejemplo, puede usarse aceite y/o aire como medio. Es posible usar un solo par de cojinetes de compresión, o una pluralidad de pares de cojinetes de compresión. Debido al hecho de que el medio puede calentarse, la temperatura de la poliolefina puede controlarse muy exactamente durante la compresión. De hecho, para obtener las ventajas asociadas a la presente invención, es esencial un buen control de la temperatura, como se discutirá a continuación. Como alternativa a un medio calentable dentro de los cojinetes de compresión 5, 6, 7 y 8, los cojinetes de compresión 5, 6, 7 y 8 pueden calentarse mediante un dispositivo de calentamiento externo (por ejemplo, microondas o infrarrojo). También es posible enfriar el material compactado mediante enfriamiento activo o inactivo con cojinetes de compresión adicionales (16, 17, Figura 2) para evitar que se pegue sobre las cintas sin fin 12, 13. El uso de una prensa isobárica equipada con los cojinetes de compresión 5-8 para aplicar presión a la poliolefina garantiza una presión uniforme a lo largo y ancho de la zona de compresión, y por lo tanto es una realización preferida de la presente invención como se aclarará con más detalle a continuación.

25 En la Figura 1, puede alimentarse una poliolefina en polvo de partida desde un sistema de tolva a la cinta sin fin 12, generalmente antes de una rasqueta 11. Antes de la etapa de compresión, se precalienta la poliolefina de partida 20 sobre la cinta para mejorar la ductilidad tras la compresión (en caliente) usando una placa calefactora 9. El precalentamiento de la poliolefina en polvo causa un aumento de la carga estática de las partículas de polvo, lo que tendrá una influencia negativa sobre la homogeneidad de la capa de poliolefina en polvo. Para superar esta carga estática, se dosifica el polvo sobre la cinta sin fin 12 fría. Se calienta la misma cinta sin fin 12 en la zona de compresión, lo que significa que es necesario un enfriamiento de la cinta 12 antes de dosificar la poliolefina en polvo. El calentamiento y enfriamiento continuos de la cinta 12 ejercerán altas tensiones internas en la cinta y causarán frecuentes fallos de la cinta 12. En una realización preferida de la presente invención, para evitar el ciclo de calentamiento y enfriamiento de la cinta 12, la poliolefina en polvo no se dosifica directamente sobre la cinta 12, sino sobre una cinta de soporte 10 que va entre las cintas 12, 13. La cinta de soporte 10 se calienta por la placa calefactora 9 y aumenta la temperatura de las cintas 12, 13 para aumentar la temperatura de la poliolefina por encima del punto de reblandecimiento antes de entrar en las zonas de presión. Se alimentará la poliolefina calentada sobre la cinta de soporte 10 a la abertura entre cilindros de la prensa de doble cinta. Cuando se ha comprimido la poliolefina, se proporciona la lámina de poliolefina compactada así formada al rodillo 14. La cinta de soporte 10 se enrolla en el rodillo 15.

40 La Figura 2 muestra una realización adicional de una prensa isobárica adecuada para uso en la presente invención. En esta realización, además de los cojinetes de calentamiento 5, 6, 7 y 8, la prensa contiene los cojinetes adicionales 16, 17 que pueden usarse para enfriar la poliolefina compactada mediante enfriamiento activo o inactivo para evitar que se pegue a las cintas sin fin. En la realización de la Figura 2, está ausente una placa de calentamiento 9. En lugar de ello, la temperatura de las cintas 12, 13 determina la temperatura de la poliolefina. En esta realización, se fija la rasqueta 11 más arriba que en la Figura 1, de modo que se obtiene una capa más gruesa de polvo en el primer caso. Se aplican dos rodillos de guía adicionales 18 y 19 para guiar la poliolefina 20 a la abertura entre rodillos de la zona de compresión.

45 En una realización preferida de la presente invención, para facilitar que el aire atrapado salga de la capa de poliolefina en polvo por abertura entre rodillos, se mantiene el ángulo de entrada a menos de 4,5°, preferiblemente a menos de 3°, más preferiblemente a entre 2,5° y 0,5°, en particular aproximadamente a 1,5°.

50 Se comprime la capa de poliolefina en polvo sujeta entre las cintas sin fin en la(s) zona(s) de compresión. Dependiendo de la densidad aparente de la poliolefina en polvo, la etapa de compresión puede tener lugar en una sola zona de compresión de la prensa isobárica, o pueden usarse más de una zona de compresión cuando la presión en cada zona de compresión adicional es mayor que en la zona de compresión previa. En una realización específica de la presente invención, la prensa isobárica contiene dos zonas de compresión en las que la primera zona de compresión funciona a una presión de como máximo 1000 kPa, por ejemplo entre 200 y 1000 kPa, más en particular entre 300 y 800 kPa, mientras que la segunda zona de compresión funciona a una presión de más de 1000 kPa, por ejemplo, de hasta 8000 kPa. Debe observarse que es el uso de una prensa isobárica lo que posibilita el uso de dichas altas presiones, en combinación con un buen control de la temperatura. Esta realización es de particular interés cuando la poliolefina en polvo tiene una baja densidad aparente, como se aclarará con más detalle a continuación.

En una realización del proceso según la invención, se usa una prensa con una anchura eficaz de al menos 250 mm, en particular una anchura de al menos 400 mm, más en particular de al menos 1100 mm. El uso de una prensa ancha permite la fabricación de películas relativamente anchas empleando aún una alta relación de estiramiento.

5 La presión aplicada se determina mediante la densidad del material compactado que se va a conseguir. Para permitir un procesamiento adicional apropiado del material, se requiere generalmente compactar el material a una densidad de al menos un 95% de la densidad teórica del polímero, en particular al menos un 97%, más en particular al menos un 98%.

10 Se ha encontrado que si el material se compacta a una densidad menor de un 95% de la densidad polimérica teórica, el material puede ser demasiado quebradizo para permitir el estiramiento del material. Además, la cohesión y resistencia antes de coadura del material pueden ser demasiado bajas para permitir un procesamiento adicional apropiado.

15 Como ejemplo, cuando la poliolefina es polietileno, la densidad polimérica teórica es de 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Por consiguiente, la presión aplicada se selecciona generalmente de tal modo que la densidad del material compactado sea de al menos 0,92 g/cm<sup>3</sup>. Más en particular, la presión aplicada se selecciona de tal modo que la densidad del material compactado sea de al menos 0,93 g/cm<sup>3</sup>. Aún más en particular, la presión aplicada se selecciona de tal modo que la densidad del material compactado sea de al menos 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

20 En general, la presión aplicada en la etapa de compactación es de al menos 500 kPa, en particular de al menos 1000 kPa, más en particular de al menos 2000 kPa. Dependiendo de las propiedades del polímero, la presión requerida para obtener la densidad anterior puede ser relativamente alta. En algunas realizaciones, la presión aplicada en la etapa de compactación es de al menos 2500 kPa, en particular de al menos 3000 kPa, más en particular de al menos 3500 kPa, aún más en particular de al menos 4000 kPa, todavía más en particular de al menos 4500 kPa o de al menos 5000 kPa. No son generalmente necesarios valores de más de 8000 kPa.

25 Para permitir obtener la densidad necesaria, la compactación tiene lugar a temperatura elevada, específicamente, a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento Vicat del polímero y por debajo del punto de fusión no forzada del polímero. Por razones de eficacia de procesamiento, se prefiere generalmente llevar a cabo la etapa de compactación relativamente cercana al punto de fusión no forzada del polímero. Esto mejorará la facilidad de compactación y dará como resultado un material con una mayor cohesión. Un material con una mayor cohesión poseerá a su vez mejores propiedades de estiramiento, lo que dará como resultado una película con propiedades mejoradas como la resistencia a la tracción. Sin embargo, es un rasgo importante de la presente invención que la temperatura durante la compactación se mantenga por debajo de la temperatura de fusión no forzada del polímero, para obtener un material polimérico de alta resistencia y alto módulo. Dicho material no se obtendrá cuando el producto se funde durante la compactación.

35 En el proceso según la invención, la etapa de compactación se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero. Dependiendo de la naturaleza del polímero, puede ser posible llevar a cabo la etapa de compactación a una temperatura de al menos 3°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero, aún más en particular al menos 5°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero. Cuando sea posible llevar a cabo la compactación a una temperatura de más de 1°C por debajo de la temperatura de fusión no forzada del polímero, se prefiere esto por razones de eficacia de proceso. Generalmente, la etapa de compactación se lleva a cabo a una temperatura de cómo máximo 40°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero, en particular como máximo 30°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero, más en particular al menos 10°C.

En una realización preferida del proceso según la invención, la temperatura en la etapa de compactación se mantiene constante en una ventana de temperatura de 2°C, en particular en una ventana de temperatura de 1°C. Esto da como resultado un producto con propiedades finales mejoradas. Como se indica anteriormente, es uno de los rasgos asociados al uso de una prensa isobárica que pueda obtenerse dicha ventana estrecha de temperatura.

45 El polímero se proporciona en forma de un polvo. Los polvos adecuados comprenden partículas que pueden tener un tamaño de partícula de hasta 1000 µm, preferiblemente hasta 500 µm, más en particular hasta 250 µm. Las partículas tienen preferiblemente un tamaño de partícula de al menos 1 µm, más en particular al menos 10 µm. La distribución del tamaño de partícula puede determinarse mediante difracción láser (PSD, Sympatec Quixel) como sigue. Se dispersa la muestra en agua que contiene tensioactivo y se trata con ultrasonidos durante 30 segundos para retirar los aglomerados/entrecruzamientos. Se bombea la muestra a través de un rayo láser y se detecta la luz dispersada. La cantidad de difracción de luz es una medida del tamaño de partícula.

55 Dependiendo de la naturaleza del polímero, el polímero de partida en polvo tiene generalmente una densidad aparente de entre 0,08 y 0,6 g/cm<sup>3</sup>. La densidad aparente puede determinarse según la norma ASTM-D1895. Puede obtenerse una buena aproximación de este valor como sigue. Se vierte una muestra de UHMWPE en polvo en un vaso de medida exactamente de 100 ml. Después de raspar el exceso de material, se determina el peso del contenido del vaso y se calcula la densidad aparente.

La densidad aparente es por tanto una medida del porcentaje de aire presente en el polímero en polvo. El porcentaje de aire presente en el polímero en polvo puede calcularse a partir de la densidad aparente y la densidad polimérica usando la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje de aire} = 100\% (1 - \text{densidad aparente} / \text{densidad polimérica})$$

5 En general, el porcentaje de aire del polímero en polvo usado en el proceso según la invención está entre 30 y 90%. En una realización de la presente invención, el polvo de partida tiene un porcentaje de aire de entre 60 y 40%.

En otra realización del proceso según la invención, el polvo de partida tiene un porcentaje de aire de más de un 60%, en particular más de un 65%, aún más en particular de más de un 70%. Convencionalmente, los polvos con dichos altos porcentajes de aire se han encontrado difíciles de procesar en películas poliméricas, y se ha encontrado que la presente invención permite el procesamiento de dichos materiales de baja densidad.

10 Como ejemplo, cuando el polímero es un polietileno de alto peso molecular, la densidad aparente estará generalmente entre 0,08 y 0,6 g/cm<sup>3</sup>. En una realización, se usa una poliolefina, en particular un polietileno de alto peso molecular, que tiene una densidad aparente relativamente baja en comparación con la densidad aparente de poliolefinas convencionales, en particular polietilenos de alto peso molecular. Más en particular, la poliolefina usada en el proceso según la invención puede tener una densidad aparente por debajo de 0,50 g/cm<sup>3</sup>, en particular por debajo de 0,25 g/cm<sup>3</sup>, más en particular por debajo de 0,18 g/cm<sup>3</sup>, aún más en particular por debajo de 0,13 g/cm<sup>3</sup>. Esto vale, por ejemplo, para el peso molecular ultraalto no entrecruzado que se discutirá con más detalle a continuación.

20 En el proceso de la presente invención, se lleva a cabo la etapa de compactación para integrar las partículas poliméricas en un solo objeto, por ejemplo, en forma de una lámina madre. La lámina madre se somete a una etapa de laminado y entonces a una etapa de estiramiento. La etapa de estiramiento se lleva a cabo para proporcionar orientación al polímero y fabricar el producto final. La etapa de compactación y la etapa de estiramiento se llevan a cabo en direcciones perpendiculares entre sí. En la etapa de laminado, la compactación se combina con cierto estiramiento en la dirección perpendicular a la dirección de compactación.

25 La etapa de estiramiento en el proceso según la invención se lleva a cabo para fabricar la película polimérica. La etapa de estiramiento puede llevarse a cabo en una o más etapas de manera convencional en la materia. Una manera adecuada incluye conducir la película en una o más etapas por un conjunto de rodillos en que ambos giran en la dirección del proceso, en el que el segundo rodillo gira más rápido que el primer rodillo. El estiramiento puede tener lugar sobre una placa caliente o en una estufa de circulación de aire.

30 En general, en el proceso según la invención, la etapa de estiramiento se llevará a cabo en condiciones tales que se obtenga una relación de estiramiento total de al menos 30, en particular de al menos 50. Dependiendo de la naturaleza del polímero, puede ser posible y/o deseable emplear mayores relaciones de estiramiento, más en particular al menos 80, aún más en particular al menos 100, todavía más en particular al menos 120, todavía más en particular al menos 140, todavía más en particular al menos 160. Se ha encontrado que, en particular a estas altas relaciones de estiramiento, las ventajas de la presente invención serán más pronunciadas.

35 La relación de estiramiento total se define como el área de la sección transversal de la lámina compactada dividida entre la sección transversal de la película estirada producida a partir de esta lámina compactada.

40 En el proceso según la invención, se lleva a cabo la etapa de estiramiento generalmente a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso. Como será consciente el especialista, el punto de fusión de los polímeros puede depender de las limitaciones que se le impongan. Esto significa que la temperatura de fusión en las condiciones de proceso puede variar de caso a caso. Puede determinarse fácilmente como la temperatura en que cae bruscamente la tensión de esfuerzo en el proceso. Dependiendo de la naturaleza del polímero, puede ser posible llevar a cabo la etapa de estiramiento a una temperatura al menos 3°C por debajo del punto de fusión de polímero en las condiciones de proceso, aún más en particular al menos 5°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso. Generalmente, la etapa de estiramiento se lleva a cabo a una temperatura de como máximo 30°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso, en particular como máximo 20°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso, más en particular como máximo 15°C.

50 En una realización, el polímero es un polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE) con un peso molecular medio ponderado (Mw) de al menos 500.000 g/mol, en particular entre  $1 \times 10^6$  g/mol y  $1 \times 10^8$  g/mol. La distribución de peso molecular y las medias de peso molecular (Mw, Mn, Mz) del polímero pueden determinarse según la norma ASTM D 6474-99 a una temperatura de 160°C usando 1,2,4-triclorobenceno (TCB) como disolvente. Puede usarse un equipamiento cromatográfico apropiado (PL-GPC220 de Polymer Laboratories), incluyendo un dispositivo de preparación de muestra a alta temperatura (PL-SP260). Se calibra el sistema usando 16 patrones de poliestireno (Mw/Mn <1,1) en el intervalo de peso molecular de  $5 \times 10^3$  a  $8 \times 10^6$  g/mol.

55 La distribución de peso molecular puede determinarse también usando la reometría en estado fundido. Antes de la medida, se sinterizaría primero a 50°C y 20000 kPa una muestra de polietileno, a la que se ha añadido un 0,5% en peso de un antioxidante tal como IRGANOX 1010 para evitar la degradación termooxidativa. Se calientan rápidamente

(~30°C/min) discos de 8 mm de diámetro y 1 mm de grosor obtenidos a partir de los polietilenos sinterizados muy por encima de la temperatura de fusión en equilibrio en el reómetro en atmósfera de nitrógeno. Como ejemplo, se mantuvo el disco a 180°C durante 2 horas o más. Puede comprobarse el deslizamiento entre la muestra y los discos del reómetro con la ayuda de un osciloscopio. Durante los experimentos dinámicos, se monitorizan continuamente con un osciloscopio dos señales de salida del reómetro, concretamente, una señal correspondiente a una tensión sinusoidal, y la otra señal de respuesta a la tensión resultante. Una respuesta sinusoidal perfecta a la tensión, que puede conseguirse a bajos valores de tracción, era indicativa de falta de deslizamiento entre la muestra y los discos.

La reometría puede llevarse a cabo usando un reómetro de placa-placa tal como Rheometrics RMS 800 de TA Instruments. Puede usarse el software Orchestrator proporcionado por TA Instruments, que hace uso del algoritmo de Mead, para determinar la masa molecular y la distribución de masa molecular a partir de los datos de módulo frente a frecuencia determinados para el polímero fundido. Se obtienen los datos en condiciones isotérmicas a entre 160-220°C. Para conseguir un buen ajuste, se debería elegir la región de frecuencia angular entre 0,001 y 100 rad/s y una tracción constante en la región viscoelástica lineal entre 0,5 y 2%. La superposición de tiempo-temperatura se aplica a una temperatura de referencia de 190°C. Para determinar el módulo a frecuencias por debajo de 0,001 (rad/s), pueden efectuarse experimentos de relajación de la tensión. En los experimentos de relajación de la tensión, se aplica y mantiene una sola deformación transitoria (etapa de tracción) al polímero fundido a temperatura fija en la muestra y se registra la reducción de la tensión dependiente del tiempo.

La temperatura de fusión no forzada del polímero de partida está entre 138 y 142°C, y puede determinarse fácilmente por el especialista en la materia. Con los valores indicados anteriormente, esto permite el cálculo de la temperatura operativa apropiada.

La determinación del punto de fusión no forzada puede llevarse a cabo mediante DSC (calorimetría de barrido diferencial) en nitrógeno, en un intervalo de temperatura de +30 a +180°C, y con una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/minuto. Se evalúa aquí como punto de fusión el máximo del pico endotérmico mayor de 80 a 170°C.

El UHMWPE que se usa en una realización preferida del proceso según la invención puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con un comonomero que es otra  $\alpha$ -olefina o una olefina cíclica, ambos con generalmente entre 3 y 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, ciclohexeno, etc. También es posible el uso de dienos de hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo, butadieno o 1,4-hexadieno. La cantidad de  $\alpha$ -olefina (no etilénica) en el homopolímero o copolímero de etileno usado en el proceso según la invención es preferiblemente como máximo de 10% en moles, preferiblemente como máximo de 5% en moles, más preferiblemente como máximo de 1% en moles. Si se usa una  $\alpha$ -olefina (no etilénica), está generalmente presente en una cantidad de al menos un 0,001% en moles, en particular al menos un 0,01% en moles, aún más en particular al menos un 0,1% en moles. Obviamente, los intervalos dados anteriormente para el material de partida se aplican también para la película polimérica final.

El proceso según la invención se lleva a cabo en estado sólido. La película polimérica final tiene un contenido de disolvente polimérico de menos de un 0,05% en peso, en particular de menos de 0,025% en peso, más particularmente de menos de 0,01% en peso.

La película según la invención es un objeto tridimensional que se caracteriza porque dos de sus dimensiones son sustancialmente mayores que la tercera. Más en particular, la relación entre la segunda dimensión menor, la anchura de película, y la dimensión menor, el grosor de la película, es de al menos 50.

En una de sus realizaciones, el proceso según la invención es adecuado para la fabricación de películas de UHMWPE con una resistencia de la tracción de al menos 1,0 GPa, una energía de tracción hasta rotura de al menos 15 J/g y un Mw de al menos 500.000 g/mol.

La resistencia a la tracción se determina según la norma ASTM D882-00. Dependiendo de la relación de estiramiento y de la temperatura de estiramiento, pueden obtenerse resistencias a la tracción de al menos 1,3 GPa, al menos 1,5 GPa o al menos 1,7 GPa. En algunas realizaciones, pueden obtenerse materiales con una resistencia a la tracción de al menos 2,0 GPa. A veces, puede obtenerse una resistencia a la tracción de al menos 2,5 GPa, en particular de al menos 3,0 GPa, más en particular de al menos 3,5 GPa. Pueden obtenerse también resistencias a la tracción de al menos 4 GPa.

La energía de tracción hasta rotura se determina según la norma ASTM D882-00 usando una velocidad de tracción de 50%/min. Se calcula integrando la energía por unidad de masa bajo la curva de tensión-tracción. Dependiendo de la relación de estiramiento, pueden obtenerse películas según la invención que tienen una energía de tracción hasta rotura de al menos 15 J/g, o una energía de tracción hasta rotura de al menos 25 J/g. En algunas realizaciones, puede obtenerse un material con una energía de tracción hasta rotura de al menos 30 J/g, en particular de al menos 40 J/g, más en particular de al menos 50 J/g.

El módulo de la película de UHMWPE fabricada mediante el proceso según la invención es generalmente de al menos 75 GPa. El módulo se determina según la norma ASTM D822-00. Dependiendo de la relación de estiramiento, pueden

obtenerse módulos de al menos 85 GPa. En algunas realizaciones, pueden obtenerse módulos de al menos 100 GPa, más en particular de al menos 120 GPa. Es posible obtener módulos de al menos 140 GPa o al menos 150 GPa.

Puede preferirse para el polietileno de peso molecular ultraalto usado en la presente invención tener una distribución de peso molecular relativamente estrecha. Esto se expresa por una relación de Mw (peso molecular medio ponderado) a Mn (peso molecular medio numérico) de como máximo 8. Más en particular, la relación de Mw/Mn es de como máximo 6, aún más en particular de como máximo 4, todavía más en particular de como máximo 2.

En una realización, se usa un polietileno de peso molecular ultraalto que tiene un módulo elástico de cizalladura  $G_N^0$  determinado directamente después de la fusión a 160°C de como máximo 1,4 MPa, en particular 1,0 MPa, más en particular de como máximo 0,9 MPa, aún más en particular de como máximo 0,8 MPa, más en particular de como máximo 0,7 MPa. La frase "directamente después de la fusión" significa que el módulo elástico de cizalladura se determina en cuanto se ha fundido el polímero, en particular al cabo de 15 segundos después de que se haya fundido el polímero. Para este polímero fundido, el  $G_N^0$  aumenta típicamente de 0,6 a 2,0 MPa en 1, 2 o más horas, dependiendo de la masa molecular del polímero. El  $G_N^0$  es el módulo elástico de cizalladura en la región de meseta de tipo caucho. Está relacionado con el peso molecular medio entre los entrecruzamientos  $M_e$ , que a su vez es inversamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento. En una fusión termodinámicamente estable que tenga una distribución homogénea de entrecruzamientos,  $M_e$  puede calcularse a partir de  $G_N^0$  mediante la fórmula  $G_N^0 = g_N \rho R T / M_e$ , en que  $g_N$  es un factor numérico fijado en 1,  $\rho$  es la densidad en  $g/cm^3$ ,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta en K. Un módulo elástico de cizalladura bajo directamente después de la fusión representa largos tramos de polímero entre entrecruzamientos, y por tanto un bajo grado de entrecruzamiento. El método adoptado para la investigación de cambios en el  $G_N^0$  con la formación de entrecruzamientos es igual que el descrito en las publicaciones (Rastogi, S., Lippits, D., Peters, G., Graf, R., Yefeng, Y. y Spiess, H., "Heterogeneity in Polymer Melts from Melting of Polymer Crystals", *Nature Materials*, 4(8), 1 de agosto de 2005, 635-641 y en la tesis de PhD de Lippits, D. R., "Controlling the melting kinetics of polymers; a route to a new melt state", Eindhoven University of Technology, de fecha 6 de marzo de 2007, ISBN 978-90-386-0895-2). Se ha encontrado que este polímero tipo es atractivo con fines balísticos.

En una realización particular de la invención, el polietileno es un UHMWPE no entrecruzado. En la presente memoria descriptiva, el UHMWPE no entrecruzado se caracteriza por un peso molecular medio ponderado (Mw) de al menos 500.000 g/mol, una relación de Mw/Mn de como máximo 8 y un módulo elástico  $G_N^0$ , determinado directamente después de la fusión a 160°C, de como máximo 1,4 MPa. Los intervalos preferidos dados anteriormente para estos parámetros se aplican también para la presente realización.

Cuando el polímero es un polímero con un módulo elástico  $G_N^0$ , determinado directamente después de fusión a 160°C, de como máximo 1,4 MPa, puede fabricarse mediante un proceso de polimerización en el que se polimeriza etileno, opcionalmente en presencia de otros monómeros como se discute anteriormente, en presencia de un catalizador de polimerización de sitio único a una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización del polímero, de modo que el polímero cristalice inmediatamente tras su formación. En particular, las condiciones de reacción se seleccionan de tal modo que la velocidad de polimerización sea menor que la velocidad de cristalización. Estas condiciones de síntesis fuerzan a las cadenas moleculares a cristalizar inmediatamente tras su formación, conduciendo a una morfología bastante única que difiere sustancialmente de la obtenida a partir de la disolución o fusión. La morfología cristalina creada en la superficie de un catalizador dependerá en gran medida de la relación entre la velocidad de cristalización y la velocidad de crecimiento del polímero. Además, la temperatura de la síntesis, que en este caso particular es también la temperatura de cristalización, influirá en gran medida en la morfología del UHMWPE en polvo obtenido. En una realización, la temperatura de reacción está entre -50 y +50°C, más en particular entre -15 y +30°C. Está dentro del alcance del especialista determinar mediante ensayo y error rutinarios cuál temperatura de reacción es apropiada en combinación con cuál tipo de catalizador, concentración polimérica y otros parámetros que influyen en la reacción.

Para obtener un UHMWPE no entrecruzado, es importante que los sitios de polimerización estén suficientemente apartados entre sí para evitar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas durante la síntesis. Esto puede hacerse usando un catalizador de sitio único que se disperse homogéneamente por el medio de cristalización a bajas concentraciones. Más en particular, pueden ser apropiadas concentraciones de menos de  $1 \times 10^{-4}$  mol de catalizador por l, en particular de menos de  $1 \times 10^{-5}$  mol de catalizador por l de medio de reacción. Puede usarse también un catalizador de sitio único soportado, a condición de que se tenga la precaución de que los sitios activos estén suficientemente apartados entre sí para evitar un entrecruzamiento sustancial de los polímeros durante la formación.

Los métodos adecuados para la fabricación partiendo del UHMWPE usado en la presente invención son conocidos en la materia. Se hace referencia, por ejemplo, a los documentos WO01/21668 y US 20060142521.

El UHMWPE (no entrecruzado) usado en el proceso según la invención tiene preferiblemente una cristalinidad por DSC de al menos un 74%, más en particular de al menos un 80%. La morfología de las películas puede caracterizarse usando calorimetría de barrido diferencial (DSC), por ejemplo, en un DSC7 de Perkin Elmer. Por tanto, se calienta una muestra de peso conocido (2 mg) de 30 a 180°C a 10°C por minuto, se mantiene a 180°C durante 5 minutos y se enfría entonces a 10°C por minuto. Los resultados del barrido de DSC pueden representarse como una gráfica del flujo de calor (mW o mJ/s; eje y) frente a la temperatura (eje x). La cristalinidad se mide usando los datos de la porción de

calentamiento del barrido. Se calcula la entalpía de fusión  $\Delta H$  (en J/g) para la transición de fusión cristalina determinando el área bajo la gráfica desde la temperatura determinada justo por debajo del inicio de la transición de fusión principal (endotermia) a la temperatura justo por encima del punto en que se observa que se ha completado la fusión. Se compara entonces la  $\Delta H$  calculada con la entalpía de fusión teórica ( $\Delta H_c$ , de 293 J/g) determinada para PE 100% cristalino a una temperatura de fusión de aproximadamente 140°C. Se expresa un índice de cristalinidad por DSC como el porcentaje de  $100(\Delta H/\Delta H_c)$ .

Cuando se usa UHMWPE no entrecruzado en la invención, la etapa de compactación y laminado se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero, en particular al menos 3°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero, aún más en particular al menos 5°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero. Generalmente, la etapa de compactación se lleva a cabo a una temperatura de como máximo 40°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero, en particular como máximo 30°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero, más en particular como máximo 10°C. En el proceso de esta realización, la etapa de estiramiento se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso, en particular al menos 3°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso, aún más en particular al menos 5°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso. Como será consciente el especialista, el punto de fusión de los polímeros puede depender de las limitaciones que se le impongan. Esto significa que la temperatura de fusión en las condiciones de proceso puede variar de caso a caso. Puede determinarse fácilmente como la temperatura a la que cae bruscamente la tensión de esfuerzo en el proceso. Generalmente, la etapa de estiramiento se lleva a cabo a una temperatura de como máximo 30°C por debajo del punto de fusión de polímero en las condiciones de proceso, en particular como máximo 20°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso, más en particular como máximo 15°C.

En una realización de la presente invención, en particular para polietileno no entrecruzado, la etapa de estiramiento engloba al menos dos etapas de estiramiento individuales, en la que la primera etapa de estiramiento se lleva a cabo a una temperatura inferior que la segunda, y opcionalmente adicional, etapa de estiramiento. En una realización, la etapa de estiramiento engloba al menos dos etapas de estiramiento individuales en las que cada etapa de estiramiento adicional se lleva a cabo a una temperatura que es mayor que la temperatura de la etapa de estiramiento precedente. Como resultará evidente para el especialista, este método puede llevarse a cabo de tal manera que puedan identificarse las etapas individuales, por ejemplo, en forma de películas que se alimentan a placas calientes individuales de una temperatura específica. El método puede llevarse a cabo también de manera continua, en el que la película se somete a una menor temperatura al inicio del proceso de estiramiento y a una mayor temperatura al final del proceso de estiramiento, aplicándose un gradiente de temperatura entre medias. Esta realización puede llevarse a cabo, por ejemplo, conduciendo la película sobre una placa caliente que está equipada con zonas de temperatura, en la que la zona al final de la placa caliente más cercana al aparato de compactación tiene una temperatura menor que la zona al final de la placa caliente más lejana del aparato de compactación. En una realización, la diferencia entre la menor temperatura aplicada durante la etapa de estiramiento y la mayor temperatura aplicada durante la etapa de estiramiento es de al menos 3°C, en particular de al menos 7°C, más en particular de al menos 10°C. En general, la diferencia entre la menor temperatura aplicada durante la etapa de estiramiento y la mayor temperatura aplicada durante la etapa de estiramiento es como máximo de 30°C, en particular como máximo de 25°C.

Cuando el polietileno es polietileno no entrecruzado, se ha encontrado también que, en comparación con el procesamiento convencional de UHMWPE, pueden fabricarse materiales con una resistencia de al menos 2 GPa a velocidades de deformación mayores. La velocidad de deformación está directamente relacionada con la capacidad de producción del equipo. Por razones económicas, es importante producir a una velocidad de deformación que sea lo más alta posible sin afectar negativamente a las propiedades mecánicas de la película. En particular, se ha encontrado que es posible fabricar un material con una resistencia de al menos 2 GPa mediante un proceso en el que la etapa de estiramiento que se requiere para aumentar la resistencia del producto de 1,5 GPa a al menos 2 GPa se lleva a cabo a una velocidad de al menos 4% por segundo. En el procesamiento convencional del polietileno, no es posible llevar a cabo esta etapa de estiramiento a esta velocidad. Aunque en el procesamiento de UHMWPE convencional, las etapas iniciales de estiramiento hasta una resistencia del orden de 1 o 1,5 GPa pueden llevarse a cabo a una velocidad de aproximadamente 4% por segundo, las etapas finales necesarias para aumentar la resistencia de la película hasta un valor de 2 GPa o mayor, deben llevarse a cabo a una velocidad bastante por debajo de 4% por segundo, ya que de otro modo la película se rompe. En contraposición, en el proceso según la invención, se ha encontrado que es posible estirar la película intermedia con una resistencia de 1,5 GPa a una velocidad de al menos 4% por segundo, para obtener un material con una resistencia de al menos 2 GPa. Para valores preferidos adicionales de resistencia, se hace referencia a lo que se ha afirmado anteriormente. Se ha encontrado que la velocidad aplicada en esta etapa puede ser de al menos 5% por segundo, al menos 7% por segundo, al menos 10% por segundo o incluso al menos 15% por segundo.

La resistencia de la película está relacionada con la relación de estiramiento aplicada. Por lo tanto, este efecto puede expresarse como sigue. En una realización de la invención, la etapa de estiramiento del proceso según la invención puede llevarse a cabo de tal manera que la etapa de estiramiento se lleve a cabo a la velocidad de estiramiento indicada anteriormente desde una relación de estiramiento de 80 a una relación de estiramiento de al menos 100, en particular de al menos 120, más en particular de al menos 140, aún más en particular de al menos 160.

En aún una realización adicional, la etapa de estiramiento del proceso según la invención puede llevarse a cabo de tal manera que la etapa de estiramiento de un material con un módulo de 60 GPa hasta un material con un módulo de al

menos 80 GPa, en particular al menos 100 GPa, más en particular al menos 120 GPa, al menos 140 GPa o al menos 150 GPa, se lleve a cabo a la velocidad indicada anteriormente.

5 Resultará evidente para el especialista que se usan productos intermedios con una resistencia de 1,5 GPa, una relación de estiramiento de 80 y/o un módulo de 60 GPa, respectivamente como puntos de partida para el cálculo de cuándo empieza la etapa de estiramiento a alta velocidad. Esto no significa que se lleve a cabo una etapa de estiramiento identificable separadamente cuando el material de partida tiene el valor especificado para resistencia, relación de estiramiento o módulo. Puede formarse un producto con estas propiedades como producto intermedio durante una etapa de estiramiento. Se recalculará entonces la relación de estiramiento para un producto con las propiedades de partida especificadas. Se observa que la alta velocidad de estiramiento descrita anteriormente depende del requisito de que todas las etapas de estiramiento, incluyendo la etapa o etapas de estiramiento de alta velocidad, se lleven a cabo a temperatura por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso.

10 Cuando se usa polietileno no entrecruzado en la presente invención, las películas fabricadas pueden tener un parámetro  $\Phi$  de orientación uniplanar 200/110 de al menos 3. El parámetro  $\Phi$  de orientación uniplanar 200/110 se define como la relación entre las áreas de pico de 200 y 110 en el patrón de difracción de rayos X (XRD) de la muestra de tira determinada por geometría de reflexión.

15 La dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS) es una técnica que proporciona información sobre la estructura cristalina de la materia. La técnica designa específicamente el análisis de los picos de Braggs dispersados a ángulos amplios. Los picos de Braggs son el resultado del orden estructural a larga distancia. Una medida de WAXS produce un patrón de difracción, concretamente de intensidad en función del ángulo de difracción  $2\theta$  (este es el ángulo entre el rayo difractado y el rayo primario).

20 El parámetro de orientación uniplanar 200/110 da información sobre la extensión de la orientación de los planos cristalinos 200 y 110 con respecto a la superficie de la tira. Para una muestra de tira con una alta orientación uniplanar 200/110, los planos cristalinos 200 están altamente orientados paralelos a la superficie de la tira. Se ha encontrado que una alta orientación uniplanar está generalmente acompañada por una alta resistencia a la tracción y una alta energía de tracción hasta rotura. La relación entre las áreas de pico de 200 y 110 para un espécimen con cristalitas orientados aleatoriamente es de aproximadamente 0,4. Sin embargo, en las tiras que se usan preferiblemente en una realización de la presente invención, los cristalitas con índices 200 están preferiblemente orientados paralelamente a la superficie de la película, dando como resultado un mayor valor de la relación de pico de 200/110 y por lo tanto un mayor valor del parámetro de orientación uniplanar.

25 El valor del parámetro de orientación uniplanar 200/110 puede determinarse usando un difractómetro de rayos X. Es adecuado un difractómetro Bruker-AXS D8 equipado con óptica de rayos X de enfoque multicapa (espejo Göbel) que produce radiación Cu-K $\alpha$  (longitud de onda  $\lambda=1,5418$  Å). Condiciones de medida: ranura antidispersión de 2 mm, ranura detectora de 0,2 mm y ajustes de generador a 40 kV, 35 mA. Se monta el espécimen de tira en un soporte de muestra, por ejemplo, con cinta adhesiva doble. Las dimensiones preferidas de la muestra de tira son 15 mm x 15 mm (1 x w).  
30 Debe tenerse cuidado de que la muestra se mantenga perfectamente plana y alineada con el soporte de muestra. Se dispone posteriormente el soporte de muestra con el espécimen de tira en el difractómetro D8 en geometría de reflexión (con la normal de la tira perpendicular al goniómetro y perpendicular al soporte de muestra). El intervalo de barrido para el patrón de difracción es de 5° a 40° ( $2\theta$ ), con un tamaño de etapa de 0,02° ( $2\theta$ ) y un tiempo de recuento de 2 s por etapa. Durante la medida, el soporte de muestra gira a 15 rpm alrededor de la normal de la tira, de modo que no es necesario ningún alineamiento de muestra adicional. Posteriormente, se mide la intensidad en función del ángulo de difracción  $2\theta$ . Se determina el área de pico de las reflexiones 200 y 110 usando un software de ajuste de perfil estándar, por ejemplo, Topas de Bruker-AXS. Como las reflexiones de 200 y 110 son picos únicos, el proceso de ajuste es directo y está dentro del alcance del especialista seleccionar y llevar a cabo el procedimiento de ajuste apropiado. El parámetro de orientación uniplanar 200/110 se define como la relación entre las áreas de pico 200 y 110. Este parámetro es una  
45 medida cuantitativa de la orientación uniplanar 200/110.

Como se indica anteriormente, en una realización las películas tienen un parámetro de orientación uniplanar 200/100 de al menos 3. Puede preferirse que este valor sea de al menos 4, más en particular de al menos 5 o de al menos 7. Pueden preferirse particularmente valores mayores, tales como valores de al menos 10 o incluso de al menos 15. El valor máximo teórico para este parámetro es infinito si el área de pico 110 es igual a cero. Los valores altos del parámetro de orientación uniplanar 200/110 están acompañados a menudo de valores altos de resistencia y energía hasta rotura.

50 En una realización, la anchura de la película es generalmente de al menos 5 mm, en particular de al menos 10 mm, más en particular de al menos 20 mm, aún más en particular de al menos 40 mm. La anchura de la película es generalmente como máximo de 200 mm. El grosor de la película es generalmente de al menos 8  $\mu\text{m}$ , en particular de al menos 10  $\mu\text{m}$ . El grosor de la película es generalmente como máximo de 150  $\mu\text{m}$ , más en particular como máximo de 100  $\mu\text{m}$ . En una realización, se obtienen películas con una resistencia alta, como se describe anteriormente, en combinación con una densidad lineal alta. En la presente solicitud, la densidad lineal se expresa en dtex. Este es el peso en gramos de 10.000 m de película. En una realización, la película según la invención tiene un denier de al menos 3000 dtex, en particular de al menos 5000 dtex, más en particular de al menos 10000 dtex, todavía más en particular de  
60 al menos 15000 dtex o incluso de al menos 200000 dtex, en combinación con resistencias como se especifican

## ES 2 376 139 T3

anteriormente, de al menos 2,0 GPa, en particular de al menos 2,5 GPa, más en particular de al menos 3,0 GPa, aún más en particular de al menos 3,5 GPa, y todavía más en particular de al menos 4.

La presente invención se aclarará con el siguiente ejemplo, sin estar limitada al mismo o por el mismo.

### Ejemplo 1

- 5 Se compactó una poliolefina en polvo con una densidad aparente de 453 g/l en una prensa de doble cinta isobárica a diferentes presiones. Se determinó la densidad después de la compactación cortando una muestra de 0,5 m<sup>2</sup> de la lámina y pesando la muestra. Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Presión (kPa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
3000	0,90
4000	0,92
5000	0,94
6000	0,95
7000	0,95

- 10 La tabla muestra que un aumento de la presión da como resultado un aumento de la densidad. Una mayor densidad de la lámina compactada da una mejor resistencia antes de cochura. Una mayor densidad es también un prerrequisito para una mayor resistencia a la tracción, un mayor módulo y una mayor energía de rotura de la tira de la lámina compactada.

- 15 La tabla muestra también que pueden obtenerse presiones muy altas. Se observa que la presión que puede obtenerse usando una prensa isocórica está limitada a 4000 kPa por la construcción mecánica de la prensa con capa de rodadura del rodillo. También la anchura de la prensa isocórica limita la presión: cuanto más ancha es la prensa, menor es la presión máxima. Por lo tanto, es difícil, y puede ser imposible, obtener densidades de la magnitud indicada usando una prensa isocórica.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la fabricación de una película de poliolefina de peso molecular ultraalto que comprende las etapas de:
- 5 - someter una poliolefina de peso molecular ultraalto de partida con un peso molecular medio ponderado de al menos 500.000 g/mol en forma de polvo a una etapa de compactación usando una prensa isobárica,
- someter la poliolefina compactada a una etapa de laminado y al menos una etapa de estiramiento en condiciones tales que en ningún punto durante el procesamiento del polímero se eleve su temperatura a un valor por encima de su punto de fusión.
- 10 2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la prensa isobárica es una prensa de doble cinta continua.
3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la poliolefina en polvo se somete a una etapa de precalentamiento antes de la etapa de compactación.
- 15 4. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la prensa isobárica está equipada con cojinetes de compresión para aplicar presión a la poliolefina.
5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se usa un material portador para soportar la poliolefina en polvo en la etapa de compactación y en cualquier etapa precedente.
6. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la prensa isobárica está equipada con una abertura entre cilindros, teniendo dicha abertura entre cilindros un ángulo de entrada menor de 4,5°C.
- 20 7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la prensa isobárica está equipada con al menos dos zonas de presión, funcionando cada zona de presión a una presión mayor que la zona de presión precedente.
8. Un proceso según la reivindicación 6, en el que la primera zona de presión funciona a una presión de como máximo 1000 kPa y al menos una zona de presión posterior funciona a una presión superior a 1000 kPa.
- 25 9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la presión en la etapa de compactación es de al menos 2500 kPa, en particular de al menos 3000 kPa, más en particular de al menos 3500 kPa, aún más en particular de al menos 4000 kPa, todavía más en particular de al menos 4500 kPa o de al menos 5000 kPa.
- 30 10. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de estiramiento se lleva a cabo en condiciones tales que se obtiene una relación de estiramiento total de al menos 30, en particular de al menos 50, más en particular de al menos 80, aún más en particular de al menos 100, todavía más en particular de al menos 120, todavía más en particular de al menos 140, todavía más en particular de al menos 160.
11. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de partida es un UHMWPE con un peso molecular medio ponderado de al menos 500.000 g/mol.
- 35 12. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de compactación se lleva a cabo a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión no forzada del polímero, en particular al menos 3°C, más en particular al menos 5°C.
13. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de estiramiento se lleva a cabo a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones de proceso, en particular al menos 3°C, más en particular al menos 5°C.
- 40 14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la poliolefina de partida en polvo tiene una densidad aparente inferior a 0,50 g/cm<sup>3</sup>, en particular inferior a 0,25 g/cm<sup>3</sup>, más en particular inferior a 0,18 g/cm<sup>3</sup>, todavía más en particular inferior a 0,13 g/cm<sup>3</sup>.
15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura en la etapa de compactación se mantiene constante en una ventana de temperatura de 2°C.

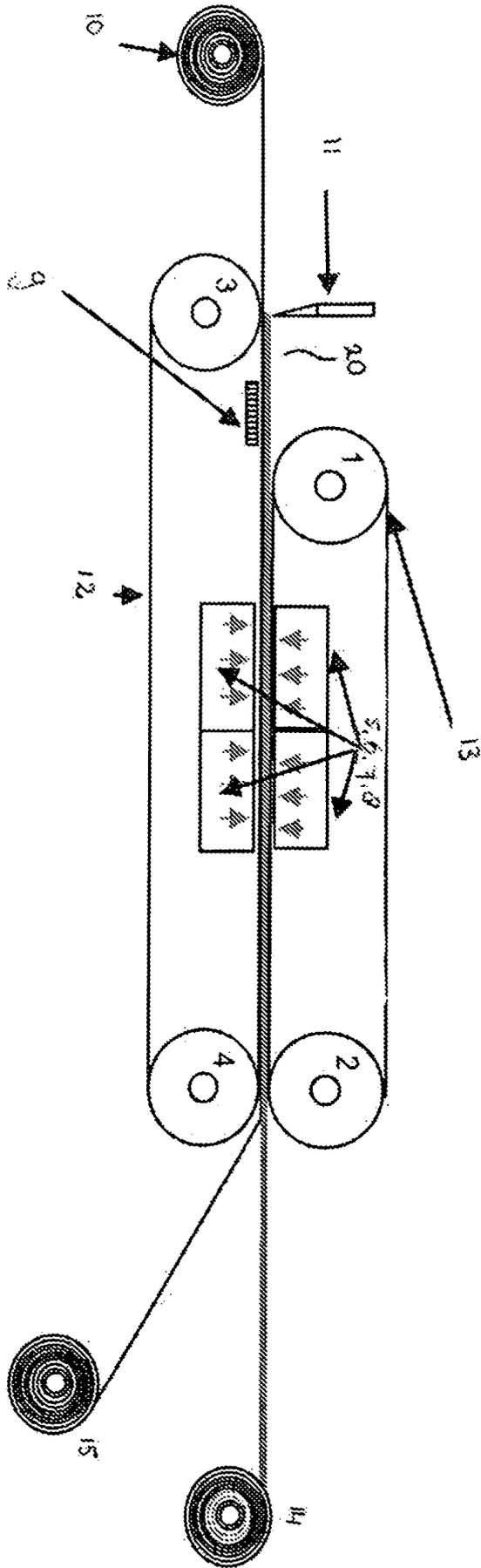


Figura 1

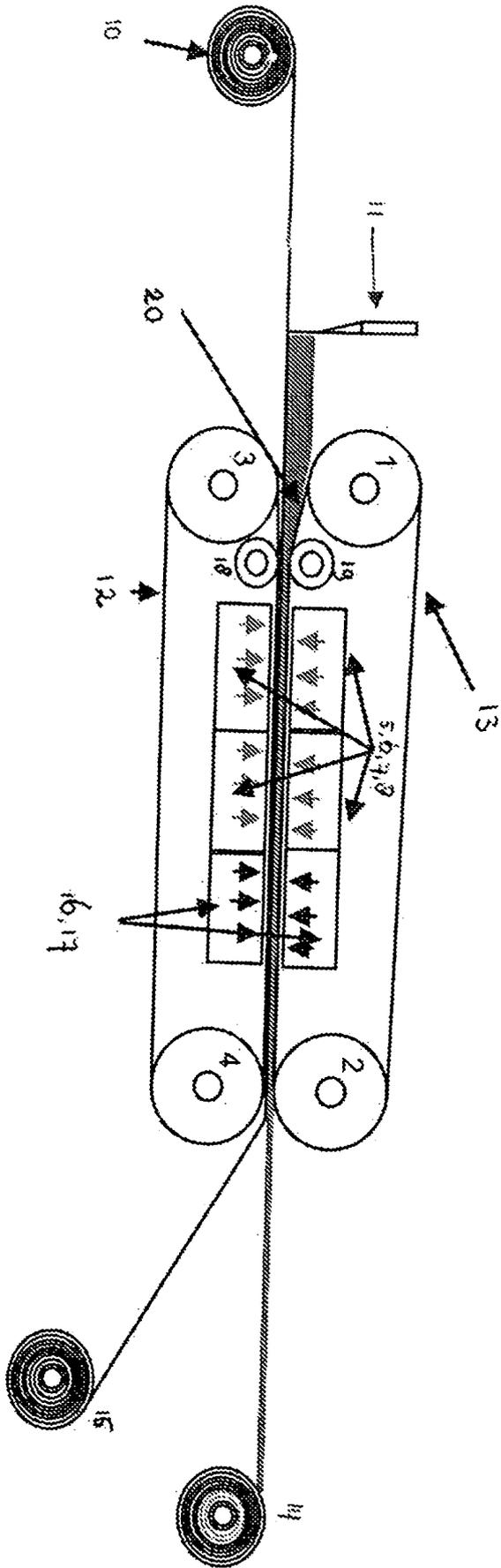


Figura 2