

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 436**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04 (2006.01)

D01F 6/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09730147 .7**

96 Fecha de presentación: **09.04.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2262936**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2010**

54 Título: **Hilos multifilamento de polietileno de peso molecular ultra-elevado y procedimiento para producir los mismos**

30 Prioridad:
11.04.2008 EP 08007176

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2012

73 Titular/es:
**DSM IP Assets B.V.
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:
**MARISSEN, Roelof;
WERFF van der, Harm;
SIMMELINK, Joseph, Arnold, Paul, Maria y
DANSCHUTTER DE, Evert, Florentinus,
Florimondus**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 380 436 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

Hilos multifilamento de polietileno de peso molecular ultra-elevado y procedimiento para producir los mismos

5 La invención se refiere a hilos multifilamento de polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE – siglas en inglés) hilados en gel, y a un método para producir los mismos. Los hilos multifilamento de UHMWPE hilados en gel se utilizan en diversas facetas de la industria y han obtenido una amplia aceptación, por ejemplo para uso en artículos tales como sogas, redes, materiales compuestos, vestimenta resistente al corte, p. ej. guantes, pero también en productos antibalas, p. ej. chalecos antibalas y cascos. Por lo tanto, la invención se refiere también a artículos de este tipo que comprenden dichos hilos.

10 A partir del documento EP 1.699.954 se conocen hilos multifilamento de UHMWPE hilados en gel y un procedimiento para producir los mismos. La descripción de dicho documento se refiere a hilos de UHMWPE con resistencias a la tracción de hasta 5,6 GPa y un módulo de hasta 203 GPa y que contienen al menos 5 filamentos.

15 A pesar de que hilos multifilamento de este tipo han alcanzado una amplia aceptación en diversos campos de la industria, sigue existiendo la necesidad de hilos mejorados adicionalmente y también un procedimiento mejorado para producir los mismos.

20 Por lo tanto, es un primer objeto de la invención proporcionar nuevos hilos multifilamento de UHMWPE hilados en gel con propiedades físicas y mecánicas mejoradas.

25 Es un segundo objeto de la invención proporcionar un procedimiento para producir los nuevos hilos, en el que se reduce la aparición de perturbaciones y/o irregularidades. Las perturbaciones son incidencias indeseadas que conducen a la paralización del proceso tal como, por ejemplo, la rotura del filamento. Irregularidades son incidencias indeseadas que requieren modificar los parámetros del proceso, p. ej. las velocidades de hilatura y de estirado, la tasa de hilatura y similares, para prevenir alteraciones en las propiedades del hilo final.

30 Sorprendentemente, se encontró que el primer objetivo se consiguió con un nuevo y mejorado hilo multifilamento de UHMWPE, hilado en gel, caracterizado porque dicho hilo comprende monofilamentos individuales con un coeficiente de variación de su densidad lineal, en lo que sigue CV_{intra} , menor que 30%, en donde el CV_{intra} de un monofilamento se determinó a partir de valores de la densidad lineal correspondientes a un número de 20 tramos representativos extraídos al azar, cortando dicho monofilamento y utilizando la fórmula 1

$$CV_{INTRA} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{fórmula 1}$$

35 en donde x_i es la densidad lineal de uno cualquiera de los tramos representativos extraídos del monofilamento sometido a investigación y \bar{x} es la densidad lineal media a lo largo de las $n = 20$ densidades lineales medidas de dichos $n = 20$ tramos representativos.

40 La ventaja del hilo de la invención es que es más homogéneo, es decir, los monofilamentos de dicho hilo muestran una menor diferenciación uno de otro en sus propiedades mecánicas y físicas. El hilo de la invención tiene también propiedades mecánicas y físicas mejoradas. Además de ello, sorprendentemente, se encontró que el hilo de la invención muestra una manipulación mejorada, especialmente a velocidades elevadas tales como, por ejemplo, en procesos de revestimiento o en procesos que incluyen el arrollamiento del hilo y/o el transporte del hilo a alta velocidad. Ejemplos de procesos de este tipo en los que el hilo de la invención se utiliza con éxito incluyen el tejido, el trenzado y procesos para la producción de sogas, cables y redes, en particular redes sin nudos. Por lo tanto, la invención se refiere también al uso del hilo de la invención en procesos que incluyen el arrollamiento del hilo y/o el transporte del hilo a alta velocidad.

50 Todavía una ventaja adicional del hilo de la invención es que productos que comprenden dicho hilo muestran propiedades mecánicas mejoradas. Por ejemplo, una soga que comprende dicho hilo muestra una fatiga y/o duración mejorada cuando se somete, por ejemplo, a cargas cíclicas. Otro ejemplo es el de un cable médico y, más en particular, el de una sutura que comprende el hilo de la invención, mostrando dicho cable médico o sutura, por ejemplo, una resistencia mejorada a los nudos.

5 Por propiedades mecánicas del hilo se entiende en esta memoria las propiedades que están asociadas a una reacción elástica o inelástica de dicho hilo cuando se aplica al mismo una fuerza. Ejemplos de propiedades mecánicas interpretadas a la vista de la presente invención son la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad, la fuerza a la rotura, el alargamiento a la rotura, y similares. Por propiedades físicas se entiende en esta memoria aquellas propiedades características de un hilo que pueden observarse o medirse sin modificar la composición o identidad del hilo. Ejemplos de propiedades físicas interpretadas a la vista de la presente invención son la densidad lineal o el diámetro de monofilamentos individuales, el título del hilo y similares.

10 Para los fines de la presente invención, un monofilamento individual es un cuerpo alargado, cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que su diámetro transversal. Preferiblemente, los monofilamentos tienen una sección transversal esencialmente circular o elíptica. Por hilo multifilamento se entiende en esta memoria un cuerpo alargado que comprende una pluralidad de monofilamentos individuales. El hilo de la invención puede contener monofilamentos sustancialmente paralelos, o puede estar retorcido o trenzado.

15 Preferiblemente, el CV_{intra} del hilo de la invención es menor que 25%, más preferiblemente menor que 20%, incluso más preferiblemente menor que 15%, todavía incluso más preferiblemente menor que 10%, lo más preferiblemente menor que 5%. Hilos de UHMWPE multifilamento con valores de CV_{intra} reducidos de este tipo se obtienen, por ejemplo, con el procedimiento de la invención tal como se explica más abajo.

20 Sorprendentemente, las ventajas antes mencionadas de la invención también se conseguían de acuerdo con una segunda realización de la invención con un nuevo hilo multifilamento de UHMWPE hilado en gel con un coeficiente de variación en la densidad lineal entre los monofilamentos que comprenden dicho hilo, en lo que sigue $CV_{inter.}$, menor que 50%, en donde CV_{inter} se determina utilizando valores de densidad lineal de un número de 50 tramos representativos, correspondiendo cada uno de dichos tramos a un monofilamento diferente elegido al azar y se extraen cortando los mismos y utilizando la fórmula 2

$$CV_{INTER} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{fórmula 2}$$

30 en donde x_i es la densidad lineal de uno cualquiera de dichos tramos representativos y \bar{x} es la densidad lineal media a lo largo de las $n = 50$ densidades lineales medidas de los $n = 50$ tramos representativos correspondientes a los monofilamentos elegidos al azar.

35 Una ventaja sorprendente de un hilo de este tipo es que para una resistencia a la tracción determinada, dicho hilo tiene un grosor reducido en comparación con hilos conocidos de la misma resistencia. Sin estar ligados a ninguna explicación, los autores de la invención atribuían la reducción en el espesor a un mejor empaquetamiento de los monofilamentos individuales dentro del hilo.

40 Preferiblemente, CV_{inter} es menor que 40%, más preferiblemente menor que 30%, incluso más preferiblemente menor que 20%, todavía incluso más preferiblemente menor que 10%, lo más preferiblemente menor que 5%. Hilos de UHMWPE multifilamento con valores de CV_{inter} reducidos de este tipo se obtienen, por ejemplo, con el procedimiento de la invención tal como se explica más abajo.

45 En una realización preferida de la invención, los hilos de la invención tienen tanto una CV_{intra} como CV_{inter} dentro de los intervalos arriba definidos. Hilos de este tipo tienen, además, propiedades mecánicas y/o físicas mejoradas.

Preferiblemente, el módulo de los hilos de la invención es de al menos 50 GPa, más preferiblemente al menos 100 GPa, incluso más preferiblemente al menos 150 GPa, lo más preferiblemente al menos 180 GPa.

50 Preferiblemente, la resistencia de los hilos de la invención es de al menos 1,2 GPa, más preferiblemente al menos 2 GPa, incluso más preferiblemente al menos 3 GPa, todavía incluso más preferiblemente al menos 4 GPa, todavía incluso más preferiblemente al menos 5 GPa, lo más preferiblemente al menos 5,5 GPa. Los autores de la invención se quedaron sorprendidos al observar que los hilos de la invención tenían tales resistencias a la tracción elevadas, dado que se conoce en la técnica que un aumento en las propiedades de la tracción se consigue a expensas de otras propiedades físicas, p. ej. variaciones en su densidad lineal. Por lo tanto, sorprendentemente, se encontró que los hilos de la invención poseen una combinación de elevada resistencia a la tracción y baja CV_{inter} y/o CV_{intra} nunca conseguida hasta la fecha.

Preferiblemente, el alargamiento a la rotura de los hilos de la invención es a lo sumo de 5%, más preferiblemente a lo sumo 3,5%, lo más preferiblemente a lo sumo 2,5% y, preferiblemente, al menos 0,5%, más preferiblemente al menos 0,75%.

5 Preferiblemente, el título de los monofilamentos individuales de los hilos de la invención es de al menos 0,8 dpf, más preferiblemente de al menos 1, lo más preferiblemente de al menos 1,5 dpf. Preferiblemente, dicho título es a lo sumo de 30 dpf, más preferiblemente a lo sumo 20 dpf, lo más preferiblemente a lo sumo 10 dpf. Es conocido en la técnica que los problemas de no homogeneidad aumentan al disminuir el título de los monofilamentos. Sin embargo,
10 se encontró, sorprendentemente, que la homogeneidad de los monofilamentos individuales, expresada en términos de CV_{intra} y la homogeneidad del hilo, expresada en términos de CV_{inter} se conserva sustancialmente al disminuir el título de los mismos.

15 Por hilos de la invención se entiende aquí en lo que antecede y en lo que sigue los hilos de UHMWPE hilados en gel de la invención. Por tramos representativos se entienden tramos de monofilamentos extraídos al azar cortando del mismo monofilamento sometido a investigación cuando se ha de determinar el CV_{Nitra} , siendo extraído cada uno de un monofilamento diferente del hilo cuando se ha de determinar el CV_{inter} .

20 La invención se refiere también a artículos que comprenden los nuevos hilos multifilamento de UHMWPE hilados en gel de la invención. Se encontró que sogas y redes que comprenden los hilos de la invención muestran propiedades mejoradas y son más fáciles de fabricar a partir de los hilos de la invención. Por lo tanto, la invención se refiere, en particular, a una soga y a una red que comprenden los hilos de la invención. Las sogas pueden ser sogas de acción
25 energética, incluidas sogas para la aplicación en operaciones marinas y de altamar, tales como la manipulación del ancla, operaciones sísmicas, amarre de plataformas de perforación y plataformas de producción, y remolque. La alta tenacidad y la elevada resistencia del hilo a desgastarse proporcionan a la soga un excelente comportamiento en el soporte de la carga. La soga es fácil de manejar debido a que es ligera. La red puede ser una red de pesca. La elevada resistencia a las picadas y el peso ligero del hilo la hacen especialmente útil como una red de pesca.

30 La invención se refiere también a dispositivos médicos que comprenden los hilos de la invención. En una realización preferida, el dispositivo médico es un cable o una sutura. Otros ejemplos incluyen mallas, productos en bucles sinfín, productos a modo de bolsa, a modo de globo y otros productos tejidos y/o tricotados. Buenos ejemplos de cables incluyen un cable de fijación al trauma, un cable de cierre del esternón y un cable profiláctico o para prótesis, un cable de fijación de fracturas de huesos largos, un cable de fijación de fracturas de huesos pequeños. También son
35 posibles productos a modo de tubo, p. ej. para el reemplazo de ligamentos.

Artículos compuestos que comprenden los hilos de la invención muestran también propiedades mejoradas. Por lo tanto, la invención se refiere, en particular, a un artículo compuesto que comprende los hilos de acuerdo con las realizaciones de la invención. Preferiblemente, los artículos compuestos comprenden redes de los hilos de la invención. Por red se quiere dar a entender que los monofilamentos de dichos hilos están dispuestos en
40 configuraciones de diversos tipos, p. ej. un tejido tricotado o una tela tejida, una tela no tejida con una orientación al azar u ordenada de los hilos, una disposición ordenada paralela, conocida también como disposición UD unidireccional, dispuesta en capas o transformada en un tejido por cualquiera de una diversidad de técnicas convencionales. Preferiblemente, dichos artículos comprenden al menos una red de dichos hilos. Más preferiblemente, dichos artículos comprenden una pluralidad de redes de los hilos de la invención, preferiblemente
45 redes UD y, preferiblemente, encontrándose la dirección de los hilos en una capa formando un ángulo con la dirección de los hilos en capas adyacentes. Redes de este tipo de los hilos de la invención pueden estar comprendidas en vestimentas resistentes al corte, p. ej. guantes, y también en productos antibalas, p. ej. chalecos antibalas y cascos. Por lo tanto, la invención se refiere también a los artículos enumerados antes en esta memoria que comprenden los hilos de la invención.

50 La invención se refiere también a una eslinga que comprende el hilo de la invención. Dado que las eslingas necesitan ser capaces de resistir fuerzas en condiciones severas, a menudo durante mucho tiempo, es ventajosa la elevada resistencia del hilo.

55 La invención se refiere también a equipos deportivos que comprenden el hilo de la invención, que incluyen un sedal, una cuerda de cometa y una cuerda para veleros. El bajo alargamiento y el elevado módulo del hilo son ventajosos para un sedal, ya que permite a un pescador percibir incluso una picada inicial de un pez en el cebo. Estas propiedades permiten también un control preciso en volar cometas y navegar a vela.

60 La invención se refiere también a una red para cargo aéreo y a un contenedor para el transporte de carga aérea que comprende el hilo de la invención. La elevada resistencia, la resistencia a la abrasión y el ligero peso del hilo le

hacen especialmente adecuado en una aplicación de aeronáutica.

La invención se refiere, además a un procedimiento de hilatura en gel para producir los hilos multifilamento de UHMWPE nuevos y de la invención. El procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas de:

- 5 a) alimentar a una extrusora una suspensión que contiene un UHMWPE en un disolvente de hilatura;
- b) convertir la suspensión en la extrusora en una disolución de UHMWPE en el disolvente de hilatura;
- c) hilar un hilo multifilamento haciendo pasar la disolución de la etapa b) a través de una placa de hilatura que contiene una pluralidad de orificios de hilatura para formar los monofilamentos que comprenden dicho hilo;
- d) enfriar los monofilamentos obtenidos para formar monofilamentos de gel;
- 10 e) separar al menos parcialmente el disolvente de hilatura de los monofilamentos de gel; y
- f) estirar los monofilamentos en al menos una etapa de estirado antes, durante o después de la separación del disolvente de hilatura;

15 caracterizado porque delante de la placa de hilatura está presente una cámara de modo que no tiene lugar ningún reparto adicional de la disolución de UHMWPE obtenida en la etapa b) antes de que dicha disolución sea finalmente repartida en monofilamentos individuales en la etapa c), y en cuya cámara la disolución tiene un tiempo de permanencia τ a un rendimiento constante de la disolución de UHMWPE de al menos 50 s.

20 Por repartir la disolución de UHMWPE se quiere dar a entender en esta memoria dividir el volumen de dicha disolución en una pluralidad de volúmenes más pequeños, por ejemplo por parte de los dientes de componentes en movimiento en una extrusora, bomba de engranajes, bomba de desplazamiento positivo y similares, o haciendo pasar la disolución a través de un tamiz de filtración, a través de múltiples conductos al mismo tiempo, y similares.

25 Por tiempo de permanencia τ se entiende en esta memoria el tiempo medio (en segundos), consumido por una unidad de volumen de la disolución de UHMWPE dentro de la cámara antes de salir de la misma. El tiempo de permanencia se define como la relación entre el volumen V de la cámara y el caudal volumétrico v de acuerdo con la fórmula 3:

$$\tau = \frac{V}{v}$$

fórmula 3

30 El caudal volumétrico v es el volumen de disolución de UHMWPE que sale de la boquilla de la extrusora, es decir, la salida de la extrusora, que fluye perpendicularmente a través de la sección transversal de la cámara por unidad de tiempo.

35 Sorprendentemente, se ha encontrado que el procedimiento de la invención produce nuevos y mejorados hilos multifilamento de UHMWPE y se ve menos adversamente afectado por perturbaciones y/o irregularidades en comparación con procedimientos conocidos. Se encontró que las perturbaciones y/o irregularidades estaban presentes en el proceso de producción en una menor medida, haciendo al proceso más económico. También se encontró que igualmente se reducía el número de sucesos en los que se producía la rotura total de los hilos. Sorprendentemente, los hilos de la invención se produjeron con un rendimiento mejorado con respecto a los hilos multifilamento de UHMWPE hilados en gel, conocidos.

40

También se observó, sorprendentemente, un rendimiento mejorado a la misma velocidad de producción. El procedimiento de la invención produce, así, un hilo caracterizado por una baja $CV_{inter.}$ y/o $CV_{intra.}$, incluso cuando se utiliza un gran número de orificios de hilatura y, además, opera de manera mucho más económica que otros procedimientos equiparables.

45

Un procedimiento que comprende las etapas a) – f) se conoce del documento EP 1.699.954. Sin embargo, su descripción no hace mención a una cámara en donde la disolución de UHMWPE reside durante un tiempo τ .

50 El documento WO 2007/118008 A2 describe el uso de una cámara para introducir un tiempo de permanencia en un proceso de hilatura en gel para UHMWPE. Sin embargo, el procedimiento descrito en esta memoria utiliza el tiempo de permanencia para permitir un mayor tiempo de disolución de las partículas del polvo de UHMWPE en el disolvente de hilatura. Dicho procedimiento no utiliza el tiempo de permanencia para permitir un tiempo de relajación mayor de la disolución de UHMWPE obtenida después de la disolución de dichas partículas en dicho disolvente y/o

55 después de la etapa de extrusión, como lo permite el procedimiento de la invención, al utilizar una cámara según se especifica en los párrafos anteriores. Además de ello, en el procedimiento de la referencia citada, después de producir la disolución de UHMWPE, dicha disolución se hace pasar a través de una bomba de desplazamiento

positivo en donde tiene lugar el reparto de la disolución. Por lo tanto, los efectos ventajosos del procedimiento de la invención no se pueden conseguir mediante el procedimiento descrito en la citada referencia. En lo que sigue se explican las figuras.

5 La Figura 1 muestra una conexión gradual entre la cámara y los medios conductores.

Las Figuras 2 y 3 representan diferentes construcciones de la cámara.

10 La Figura 4 muestra esquemáticamente el dispositivo utilizado para medir la densidad lineal de los hilos de la invención.

La cámara utilizada en el procedimiento de la invención puede tener cualquier forma, con la condición de que su volumen interno sea lo suficiente como para proporcionar el tiempo de permanencia requerido τ . Sin embargo, se prefiere que la distribución del tiempo de permanencia sea lo más estrecha posible. La disminución de τ se puede obtener, por ejemplo, disminuyendo el volumen de la cámara.

Ejemplos de realizaciones de la cámara son recipientes o tuberías, p. ej. tuberías rectas o curvadas. Se prefieren recipientes y, en particular, recipientes con una sección transversal redonda, p. ej. recipientes cilíndricos. También se prefiere que la conexión de la cámara a los medios conductores utilizados para el transporte de la disolución de UHMWPE a la cámara sea una conexión gradual (Figura 1). Por conexión gradual se quiere dar a entender en esta memoria una disminución gradual a lo largo de un tramo l (200) en el diámetro Φ_1 (402) de la cámara (100) hasta que dicho diámetro se iguale con el diámetro Φ_2 (401) de los medios conductores (101). Preferiblemente, l oscila entre 5 y 150 mm, más preferiblemente entre 10 y 50 mm.

25 En una realización preferida, la placa de hilatura está conectada directamente a la cámara sin el uso de ningún medio conductor entremedias, tal como se muestra en la Figura 2, de modo que después de que la disolución residiera en la cámara durante el τ deseado, es inmediatamente hilada para formar monofilamentos fluidos individuales. Con referencia a la Figura 2a), la cámara (100) está directamente conectada a la placa de hilatura (102) sin medios conductores entremedias. El área (103) en la placa de hilatura que contiene los orificios de hilatura es menor que el área de toda la placa de hilatura (104). Preferiblemente, la sección transversal de la cámara (100) tiene la misma o aproximadamente la misma forma y tamaño que la placa de hilatura (102), más preferiblemente dicha sección transversal tiene la misma o aproximadamente la misma forma y tamaño que la sección transversal del área (103) en la placa de hilatura en donde están situados los orificios de hilatura. Tal como se muestra en la Figura 2b), el área (103) es igual o aproximadamente igual al área de la placa de hilatura (104). En una realización preferida, todas las secciones transversales son redondas. Se encontró que con esta realización del procedimiento de la invención $CV_{inter.}$ y $CV_{intra.}$ se mejoran adicionalmente.

40 En una realización más preferida según se representa en la Figura 3 y, más particularmente, en la Figura 3a), la sección transversal inicial de la cámara (100) es mayor que la de la placa de hilatura (102), y la cámara presenta un estrangulamiento (300) a lo largo de una longitud l , es decir, la sección transversal inicial de la cámara (100) se reduce gradualmente a lo largo de la longitud axial de la cámara a la sección transversal de la placa de hilatura (102). La Figura 3b) muestra una realización más preferida de la cámara utilizada en el procedimiento de la invención. En ella, la sección transversal inicial de la cámara (100) se reduce gradualmente y se incrementa de nuevo a lo largo de un tramo (300) a partir de una sección transversal que es menor que la de la placa de hilatura (102) e, incluso más preferiblemente, menor que la del área (103) en la placa de hilatura que contiene los orificios de hilatura, a una sección transversal que es aproximadamente la misma que la sección transversal (102) de la placa de hilatura o del área (103) en la placa de hilatura que contiene los orificios de hilatura. Se encontró que con esta realización del procedimiento de la invención se mejoran grandemente $CV_{inter.}$ y $CV_{intra.}$

50 Normalmente, entre la placa de hilatura y la punta del tornillo de la extrusora está presente un paquete de tamices para filtrar la disolución de UHMWPE. En el caso de que se utilice un paquete de tamices, la cámara está presente entre la placa de hilatura y el paquete de tamices. La disolución se alimenta preferiblemente con bombas dosificadoras, preferiblemente a un caudal volumétrico constante, a diversos componentes del hardware, p. ej., cámara, extrusora, y similares.

55 De acuerdo con el procedimiento de la invención, está presente una cámara delante de la placa de hilatura en la que la disolución de UHMWPE tiene un tiempo de permanencia τ a un rendimiento constante de la disolución de UHMWPE de preferiblemente al menos 60 s. Más preferiblemente, τ es al menos 120 s, incluso más preferiblemente al menos 180 s, todavía incluso más preferiblemente al menos 200 s, todavía incluso más preferiblemente al menos 240 s, todavía incluso más preferiblemente al menos 300 s, todavía incluso más preferiblemente al menos 360 s, lo más preferiblemente al menos 720 s. El tiempo de permanencia τ en la cámara

a un rendimiento constante de la disolución se puede incrementar aumentando el diámetro de la sección transversal y/o la longitud de la cámara. Se observó que al aumentar τ , disminuyen CV_{Inter} y CV_{Intra} .

5 Preferiblemente, τ es a lo sumo 1800 s, más preferiblemente a lo sumo 1200 s, lo más preferiblemente a lo sumo 800 s. El incrementar adicionalmente τ conduciría a hilos de UHMWPE adicionalmente mejorados en términos de coeficientes de variación menores según se define antes en esta memoria. Sin embargo, la productividad del procedimiento de la invención disminuiría hasta un nivel no rentable y podría producirse una degradación térmica del polímero.

10 Preferiblemente, la velocidad de cizalla media a la que se somete la disolución de UHMWPE dentro de la cámara es de al menos 10^{-9} s^{-1} , más preferiblemente al menos 10^{-6} s^{-1} , incluso más preferiblemente al menos 10^{-4} s^{-1} , lo más preferiblemente al menos 10^{-2} s^{-1} . Preferiblemente, dicha velocidad de cizalla media es a lo sumo 10 s^{-1} , más preferiblemente a lo sumo 5 s^{-1} , incluso más preferiblemente, al menos 2 s^{-1} , lo más preferiblemente al menos 1 s^{-1} . Esto proporciona CVs adicionalmente reducidos. A un rendimiento constante de la disolución, la velocidad de cizalla en la cámara se puede variar modificando el diámetro de la sección transversal de la cámara. Por velocidad de cizalla [en s^{-1}] se entiende en esta memoria la relación entre la velocidad [en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$] de la disolución de UHMWPE dentro de la cámara y el espacio libre, p. ej. el diámetro de la cámara [en cm].

20 Preferiblemente, la cámara se calienta hasta una temperatura entre 120 y 220°C, más preferiblemente entre 160 y 190°C. Preferiblemente, la temperatura de la cámara es aproximadamente la temperatura de la disolución de UHMWPE. El calentamiento se puede proporcionar por un forro exterior y la circulación de fluido de transferencia de calor, o la cámara se puede calentar eléctricamente mediante contacto con elementos resistivos, o la cámara se puede calentar mediante acoplamiento por inducción a una fuente de energía. Se prefiere que el calentamiento se realice mediante circulación externa de un fluido de transferencia de calor.

25 El UHMWPE utilizado en el procedimiento de la invención tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca (IV), medida en disolución en decalina a 135°C, de al menos 5 dl/g, preferiblemente al menos 10 dl/g, más preferiblemente al menos 15 dl/g, lo más preferiblemente al menos 21 dl/g. Preferiblemente, la IV es a lo sumo de 40 dl/g, más preferiblemente a lo sumo 30 dl/g, incluso más preferiblemente a lo sumo 25 dl/g. Una selección cuidadosa de la IV proporciona un equilibrio entre la capacidad de procesamiento de la disolución de UHMWPE que se ha de hilar y las propiedades mecánicas de los monofilamentos obtenidos.

30 Preferiblemente, la UHMWPE es un polietileno lineal con menos de una ramificación por cada 100 átomos de carbono, y preferiblemente menos de una ramificación por cada 300 átomos de carbono; una ramificación o cadena lateral o ramificación de la cadena contiene habitualmente al menos 10 átomos de carbono. El polietileno lineal puede contener, además, hasta 5% en moles de uno o más co-monomeros tales como alquenos tales como propileno, buteno, penteno, 4-metilpenteno u octano, pero también pequeñas cantidades, generalmente menores que 5% en masa, preferiblemente menores que 3% en masa de aditivos habituales, p. ej. anti-oxidantes, estabilizadores térmicos, colorantes, fomentadores del flujo, etc.

40 Para preparar la suspensión de UHMWPE de la etapa a) del procedimiento de la invención, el UHMWPE, preferiblemente en forma de gránulos y, más preferiblemente, en forma de un polvo, se puede mezclar con cualquiera de los disolventes de hilatura conocidos, es decir, disolventes adecuados para la hilatura en gel de UHMWPE. La formación de la suspensión de UHMWPE puede realizarse en un tanque de mezclado agitado, y la suspensión, así formada, se puede descargar a la extrusora o se puede producir directamente en la extrusora.

45 Preferiblemente, la suspensión de UHMWPE contiene al menos 3% en masa, más preferiblemente al menos 5% en masa, incluso más preferiblemente al menos 8% en masa, lo más preferiblemente al menos 10% en masa de UHMWPE. La suspensión de UHMWPE contiene preferiblemente a lo sumo 30% en masa, más preferiblemente a lo sumo 25% en masa, incluso más preferiblemente a lo sumo 20% en masa, lo más preferiblemente, a lo sumo 15% en masa de UHMWPE. Para mejorar la capacidad de procesamiento, se prefiere una concentración menor cuanto mayor sea la masa molar del polietileno. Preferiblemente, la suspensión contiene entre 3 y 25% en masa de UHMWPE para un UHMWPE con una IV en el intervalo de 15-25 dl/g. Sin embargo, para obtener los hilos homogéneos de la invención, se utiliza preferiblemente una suspensión con una concentración mayor. Por lo tanto, más preferiblemente, la suspensión contiene entre 5 y 20% en masa de UHMWPE para un UHMWPE con una IV en el intervalo de 15-25 dl/g.

60 Ejemplos adecuados de disolventes de hilatura incluyen hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, p. ej. octano, nonano, decano y parafinas, incluidos sus isómeros; fracciones del petróleo; aceite mineral; queroseno; hidrocarburos aromáticos, p. ej., tolueno, xileno y naftaleno, incluidos derivados hidrogenados de los mismos, p. ej. decalina y tetralina; hidrocarburos halogenados, p. ej. monoclorobenceno; y cicloalcanos o cicloalquenos, p. ej. careno, flúor,

camfeno, mentano, dipenteno, naftaleno, acenaftaleno, metilciclopentadieno, triciclodecano, 1,2,4,5-tetrametil-1,4-ciclohexadieno, fluorenona, naftindano, tetrametil-p-benzodiquinona, etilfluoreno, fluoranteno y naftenona. También se pueden utilizar combinaciones de los disolventes de hilatura arriba mencionados para la hilatura en gel de UHMWPE, aludiéndose también a la combinación de disolventes, por simplicidad, como disolvente de hilatura. En una realización preferida, el disolvente de hilatura de elección es no volátil a la temperatura ambiente, p. ej. aceite de parafina. También se encontró que el procedimiento de la invención es especialmente ventajoso para disolventes de hilatura relativamente volátiles a la temperatura ambiente tales como, por ejemplo, decalina, tetralina y calidades de queroseno. En la realización más preferida, el disolvente de hilatura de elección es decalina.

De acuerdo con la invención, la disolución de UHMWPE se transforma en monofilamentos individuales al hilar dicha disolución a través de una placa de hilatura que contiene una pluralidad de orificios de hilatura.

En una realización preferida de la invención, se encontró, sorprendentemente, que se pueden obtener $CV_{Inter.}$ y CV_{Intra} adicionalmente mejorados para los hilos de la invención si se utiliza una placa de hilatura que tenga a lo sumo 20 orificios de hilatura por cm^2 , preferiblemente a lo sumo 15, lo más preferiblemente a lo sumo 10 orificios de hilatura por cm^2 . Por lo tanto, la invención se refiere también a una placa de hilatura de este tipo y a su uso en un proceso de hilatura de fibras poliméricas. Preferiblemente, dicha placa de hilatura tiene al menos 0,5 orificios de hilatura por cm^2 , más preferiblemente al menos 1, lo más preferiblemente al menos 3 orificios de hilatura por cm^2 . Preferiblemente, los orificios de hilatura de la placa de hilatura están distribuidos por toda la superficie de la placa de hilatura, más preferiblemente están distribuidos de manera uniforme. Se encontró que el uso de dicha placa de hilatura no sólo produce más hilos multifilamento de UHMWPE uniformes, sino que también reduce la aparición de roturas de los monofilamentos individuales, mejorando la productividad del procedimiento.

Preferiblemente, la placa de hilatura contiene al menos 10 orificios de hilatura, más preferiblemente al menos 50, incluso más preferiblemente al menos 100, todavía incluso más preferiblemente al menos 300, lo más preferiblemente al menos 500. Preferiblemente, la placa de hilatura contiene a lo sumo 5000, más preferiblemente a lo sumo 3000, lo más preferiblemente a lo sumo 1000 orificios de hilatura.

Los monofilamentos, tal como salen de la placa de hilatura son monofilamentos fluidos. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "monofilamento fluido" se refiere a un monofilamento a modo de fluido que contiene una disolución de UHMWPE en el disolvente de hilatura utilizado para preparar dicha disolución de UHMWPE, obteniéndose dicho monofilamento fluido al extrudir la disolución de UHMWPE a través de la placa de hilatura, siendo la concentración del UHMWPE en los monofilamentos fluidos extrudidos la misma o aproximadamente la misma que la concentración de la disolución de UHMWPE antes de dicha extrusión.

Preferiblemente, la temperatura de hilatura oscila entre 150°C y 250°C, más preferiblemente se elige por debajo del punto de ebullición del disolvente de hilatura. Por ejemplo, si se utiliza decalina como disolvente de hilatura, la temperatura de hilatura es preferiblemente a lo sumo 190°C, mas preferiblemente a lo sumo 180°C, lo más preferiblemente a lo sumo 170°C y, preferiblemente, al menos 115°C, más preferiblemente al menos 120°C, lo más preferiblemente al menos 125°C. En el caso de la parafina, la temperatura de hilatura es preferiblemente inferior a 220°C, más preferiblemente entre 130°C y 195°C.

En una realización preferida, cada uno de los orificios de hilatura de la hilera tiene una geometría que comprende al menos una zona de contracción. Por zona de contracción se entiende en esta memoria una zona con una disminución gradual en el diámetro con un ángulo cónico entre 10° y 20°, más preferiblemente entre 13° y 17°, de un diámetro D_0 a D_n tal que se consigue una relación de estirado DR_{sp} en el orificio de hilatura. Preferiblemente, el orificio de hilatura comprende, además, aguas debajo de la zona de contracción, una zona de diámetro constante con una relación longitud/diámetro L_n/D_n entre 1 y 50. Se observó que para L_n/D_n mayores los CVs de los hilos de la invención se reducían adicionalmente. Por lo tanto, la L_n/D_n oscila más preferiblemente entre 3 y 25, lo más preferiblemente entre 5 y 15.

La relación de estirado en los orificios de hilatura DR_{sp} se representa por la relación de la velocidad de flujo de la disolución a la sección transversal inicial y a la sección transversal final de la zona de contracción, que es equivalente a la relación de las respectivas áreas en sección transversal. En el caso de la zona de contracción con la forma de un tronco de cono circular, DR_{sp} es igual a la relación entre el cuadrado de los diámetros inicial y final (es decir $= (D_0/D_n)^2$). Preferiblemente, D_0 y D_n se eligen para proporcionar una DR_{sp} de al menos 5, más preferiblemente al menos 10, incluso más preferiblemente al menos 15, lo más preferiblemente al menos 20.

Los monofilamentos fluidos son expulsados preferiblemente a un espacio de aire con una longitud de preferiblemente entre 1 y 200 mm, más preferiblemente entre 10 y 100 mm, lo más preferiblemente entre 20 y 75 mm, y luego a una zona de refrigeración de la que son recogidos en un primer rodillo accionado. Preferiblemente, los monofilamentos

fluidos son extendidos en el espacio de aire con una relación de estirado DR_{ag} de al menos 5, más preferiblemente al menos 20, lo más preferiblemente al menos 40. La extensión en el espacio de aire se consigue eligiendo una velocidad angular del primer rodillo accionado, de modo que la velocidad en superficie de dicho rodillo exceda de la velocidad con la que salen los monofilamentos fluidos, es decir, el caudal de la disolución de UHMWPE que sale de la hilera.

Preferiblemente, la DR_{sp} y DR_{ag} se eligen en el procedimiento de la invención para proporcionar una relación de estirado total de los monofilamentos fluidos, $DR_{fluido} = DR_{sp} \times DR_{ag}$ de al menos 100, lo más preferiblemente de al menos 200, lo más preferiblemente de al menos 300.

El enfriamiento, también conocido como enfriamiento brusco, de los monofilamentos fluidos después de salir del espacio de aire para formar monofilamentos de gel con contenido en disolvente, se puede realizar en un flujo de gas y/o en un baño de refrigeración líquido. Preferiblemente, el baño de refrigeración contiene un líquido refrigerante que es un no disolvente para UHMWPE y, más preferiblemente, un líquido refrigerante que no es miscible con el disolvente utilizado para preparar la disolución de UHMWPE. Preferiblemente, el líquido refrigerante fluye de manera esencialmente perpendicular a los filamentos, al menos en el lugar en el que los filamentos fluidos penetran en el baño de refrigeración, siendo la ventaja de los mismos que las condiciones de estirado pueden definirse y controlarse mejor. Esto es ventajoso cuando se pretende obtener hilos con reducidos coeficientes de variación tal como se presentan antes en esta memoria.

Por espacio de aire se quiere dar a entender el tramo recorrido por los monofilamentos fluidos antes de que se conviertan en monofilamentos de gel con contenido en disolvente si se aplica un enfriamiento con gas o la distancia entre la cara de la hilera y la superficie del líquido refrigerante en el baño refrigerante líquido. A pesar de denominarse espacio de aire, la atmósfera puede ser diferente del aire; p. ej., como resultado de un flujo de un gas inerte tal como nitrógeno o argón, o como resultado de la evaporación del disolvente a partir de monofilamentos o una combinación de los mismos.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "monofilamento de gel" se refiere a un monofilamento que, después del enfriamiento, desarrolla una red continua de UHMWPE expandida con el disolvente de hilatura. Una indicación de la conversión del monofilamento fluido en el monofilamento de gel y la formación de la red continua de UHMWPE puede ser el cambio en la transparencia del monofilamento tras el enfriamiento desde un monofilamento translúcido a un monofilamento esencialmente opaco, es decir, el monofilamento de gel.

Preferiblemente, la temperatura a la que los monofilamentos fluidos se enfrían es a lo sumo 100°C, más preferiblemente a lo sumo 80°C, lo más preferiblemente a lo sumo 60°C. Preferiblemente, la temperatura a la que los monofilamentos fluidos se enfrían es de al menos 1°C, más preferiblemente al menos 5°C, incluso más preferiblemente al menos 10°C, lo más preferiblemente al menos 15°C.

En una realización preferida, los monofilamentos de gel con contenido en disolvente se estiran en al menos una etapa de estirado con una relación de estiramiento DR_{gel} de al menos 1,05, más preferiblemente al menos 1,5, incluso más preferiblemente al menos 3, todavía incluso más preferiblemente al menos 6, lo más preferiblemente al menos 10. La temperatura de estirado de los monofilamentos de gel oscila preferiblemente entre 10°C y 140°C, más preferiblemente entre 30°C y 130°C, incluso más preferiblemente entre 50°C y 130°C, todavía incluso más preferiblemente entre 80°C y 130°C, lo más preferiblemente entre 100°C y 120°C.

Subsiguientemente a la formación de los monofilamentos de gel, dichos monofilamentos de gel se someten a una etapa de separación del disolvente, en donde el disolvente de hilatura se separa, al menos en parte, de los monofilamentos de gel para formar monofilamentos sólidos. La cantidad de disolvente de hilatura residual, en lo que sigue denominado disolvente residual, que queda en los monofilamentos sólidos después de la etapa de extracción puede variar dentro de amplios límites, encontrándose preferiblemente el disolvente residual en un porcentaje en masa de a lo sumo 15% de la cantidad inicial de disolvente en la disolución de UHMWPE, más preferiblemente en un porcentaje en masa de a lo sumo 10%, lo más preferiblemente en un porcentaje en masa de a lo sumo 5%.

El proceso de separación del disolvente se puede realizar por métodos conocidos, por ejemplo mediante evaporación cuando se utiliza un disolvente de hilatura relativamente volátil, p. ej. decalina, para preparar la disolución de UHMWPE, o utilizando un líquido de extracción, p. ej. cuando se utiliza parafina, o mediante una combinación de ambos métodos. Líquidos de extracción adecuados son líquidos que no provocan cambios significativos en la estructura de la red de UHMWPE de las fibras de gel de UHMWPE, por ejemplo etanol, éter, acetona, ciclohexanona, 2-metilpentanona, n-hexano, diclorometano, triclorotrifluoroetano, dietil-éter y dioxano, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el líquido de extracción se elige de manera que el disolvente de hilatura pueda separarse del líquido de extracción para el reciclaje.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende, además, estirar los nuevos filamentos antes, durante y/o después de dicha separación del disolvente. Preferiblemente, el estirado de los monofilamentos se realiza en al menos una etapa de estirado con una relación de estirado de $DR_{sólido}$ de preferiblemente al menos 4. Más preferiblemente, $DR_{sólido}$ es al menos 7, incluso más preferiblemente al menos 10, todavía incluso más preferiblemente al menos 15, todavía incluso más preferiblemente al menos 20, todavía incluso más preferiblemente al menos 30, lo más preferiblemente al menos 40. Más preferiblemente, el estirado de monofilamentos se realiza en al menos dos etapas, incluso más preferiblemente en al menos tres etapas. Preferiblemente, al menos cada una de las etapas de estirado se lleva a cabo a una temperatura diferente que se elige preferiblemente para conseguir la relación de estirado deseada sin la aparición de la rotura del monofilamento. Si el estirado de filamentos sólidos se realiza en más de una etapa, $DR_{sólido}$ se calcula multiplicando las relaciones de estirado conseguidas para cada una de las etapas de estirado individuales sólidas.

Preferiblemente, la relación de estirado global $DR_{global} = DR_{fluido} \times DR_{gel} \times DR_{sólido}$ es al menos 5.000, más preferiblemente al menos 10.000, lo más preferiblemente al menos 15.000. Se observó que aumentando la relación de estirado global, se mejoraban las propiedades mecánicas de los hilos de la invención. En particular, aumentaban la resistencia a la tracción y el módulo. Al aumentar la DR_{global} , también disminuye el título de los filamentos de los hilos.

La invención se explicará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y experimento comparativo.

MÉTODOS:

- IV: la viscosidad intrínseca se determina de acuerdo con el método PTC-179 (Hercules Inc. Rev. 29 abr. 1982) a 135°C en decalina, siendo el tiempo de disolución de 16 horas, con DBPC en calidad de anti-oxidante en una cantidad de 2 g/l de disolución, extrapolando la viscosidad según se mide a diferentes concentraciones a la concentración cero;
- Dtex: el título de las fibras (dtex) se midió pesando 100 metros de fibra. El dtex de la fibra se calculó dividiendo el peso en miligramos por 10.
- Propiedades de tracción: la resistencia a la tracción y el módulo de tracción se definen y determinan en hilos multifilamento según se especifica en la norma ASTM D885M, utilizando una longitud de calibre nominal de la fibra de 500 mm, una velocidad de cruceta de 50%/min y abrazaderas Instron 2714, del tipo "Fibre Grip D5618C". Sobre la base de la curva de esfuerzo-tensión medida, el módulo se determina como el gradiente entre 0,3 y 1% de tensión. Para el cálculo del módulo y la resistencia, las fuerzas de tracción medidas se dividen por el título, según se determina pesando 10 metros de fibra; los valores en GPa, se calculan asumiendo una densidad de 0,97 g/cm³.
- Densidad lineal: la determinación de la densidad lineal de monofilamentos se llevó a cabo en un dispositivo de ensayo de la tracción semiautomático y controlado por microordenador (the Favimat, dispositivo de ensayo n° 37074, de Textechno Herbert Stein GmbH & Co KG, Mönchengladbach, Alemania). El dispositivo de ensayo Favimat trabaja de acuerdo con el principio de la velocidad constante de extensión (norma ISO 5079) con cabezal medidor integrado para las mediciones de la densidad lineal. Las mediciones de la densidad lineal se llevaron a cabo de acuerdo con el principio de ensayo vibroscópico de la norma ASTM D1577 utilizando una fuerza de tracción y una longitud del calibre constantes y una frecuencia de excitación variable (norma ISO 1973). El dispositivo de ensayo Favimat estaba equipado con una balanza de 1200 cN, n° 14408989. El número de versión del software Favimat era 3.2.0.
Se elimina el deslizamiento de la abrazadera durante el ensayo de los monofilamentos mediante la adaptación de las abrazaderas del dispositivo de ensayo Favimat de acuerdo con la Figura 4. La abrazadera superior (601) está fijada a la celda de carga (no mostrada). La abrazadera inferior (602) es la abrazadera que se mueve hacia abajo con el fin de aplicar una carga deseada al monofilamento. Un tramo representativo del monofilamento (606) a ensayar se cortó de dicho monofilamento con una cuchilla afilada, se enrolló tres veces sobre pasadores de material cerámico (604) y, finalmente, se fijó en cada una de las dos abrazaderas entre dos caras de las mordazas (603) (4 x 4 x 2 mm) fabricadas de Plexiglas®. El tramo era el suficiente para asegurar un buen montaje del monofilamento y era de aproximadamente 200 mm. La densidad lineal del tramo del monofilamento (605) entre los pasadores de material cerámico se determina por vibroscopio según se describe antes siguiendo las rutinas implementadas en el software del dispositivo de ensayo y descritas en el manual del dispositivo de ensayo. La distancia entre los pasadores durante las mediciones se mantiene en 50 mm, estando tensado el monofilamento a razón de 2,50 cN/tex.

EJEMPLO 1

Se preparó una suspensión al 7,4% en masa de un polvo de homopolímero de UHMWPE con una IV de 23,4 dl/g y

se alimentó a una extrusora de doble tornillo de 25 mm co-rotatoria calentada a una temperatura de 180°C, estando la extrusora equipada también con una bomba de engranajes. En la extrusora, la suspensión se transformó en una disolución, y la disolución se hizo salir a través de una placa de hilatura con 64 orificios de hilatura uniformemente distribuidos en un diseño cuadrado, en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de 1,0 g/min por orificio. El área de la placa de hilatura era de aproximadamente 50 cm², y los orificios de hilatura estaban uniformemente distribuidos sobre ella. La placa de hilatura se conectó directamente a una cámara con un volumen de 350 cm³ tal como en la Figura 2a). La cámara estaba térmicamente aislada para evitar el enfriamiento de la disolución dentro de la cámara. El tiempo de permanencia de la disolución de UHMWPE en la cámara era de 262,5 s.

Los orificios de hilatura tenían un canal cilíndrico inicial de un diámetro de 2,0 mm (D_i) y una relación de longitud (L_i) al diámetro (L/D_i) de 18, seguido de una contracción cónica con un ángulo del cono de 15° en un canal cilíndrico de un diámetro de 0,8 mm (D_f) y una L/D_f de 10. Los monofilamentos fluidos que salían del canal cilíndrico penetraban en un espacio de aire de 25 mm. Los monofilamentos fluidos se recogieron a una velocidad tal que se aplicó una relación de estirado de 150 a los monofilamentos fluidos en el espacio de aire y luego se enfrió en un baño de agua mantenido a aproximadamente 35°C y con un caudal de agua de aproximadamente 5 cm/s perpendicular a los monofilamentos que penetraban en el baño. La DR_{gel} era 1.

Subsiguientemente, los monofilamentos entraron en un horno a 125°C. En el horno, los filamentos se extendieron adicionalmente y la decalina se evaporó de los monofilamentos. La relación de estirado total DR_{global} (= DR_{fluido} x DR_{gel} x DR_{sólido}) ascendía a 12.300.

Las propiedades del hilo se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente en esta memoria, y los resultados se presentan en la Tabla 1.

EJEMPLOS 2 Y 3

Se repitió el Experimento 1, pero la cámara delante de la placa de hilatura se amplió a los volúmenes de aproximadamente 500 cm³ y aproximadamente 1000 cm³, de modo que el tiempo de permanencia era de 375 y 750 segundos, respectivamente. Las propiedades del hilo se midieron de acuerdo con los métodos descritos antes en esta memoria, y los resultados se presentan en la Tabla 1.

EJEMPLOS 4 Y 5

Se repitió el Experimento 3; pero se utilizó una placa de hilatura con una densidad de orificios de hilatura de 3,5 y 5,5 orificios por m². Las propiedades del hilo se midieron de acuerdo con los métodos descritos antes en esta memoria, y los resultados se presentan en la Tabla 1.

EXPERIMENTO COMPARATIVO A

Se repitió el Experimento 1, sin la cámara. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

EXPERIMENTO COMPARATIVO B

Se repitió el Experimento 1; pero el volumen de la cámara era de 40 cm³ para proporcionar un tiempo de permanencia de aproximadamente 30 s. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	CV _{intra}	CV _{inter}	TS (GPa)
1	19	30	2,8
2	16	24	2,8
3	8	18	2,86
4	7	9	3,1
5	3	4	3,2
Exp. Comp. A	45	55	2,7
Exp. Comp. B	35	51	2,7

REIVINDICACIONES

1.- Un hilo multifilamento de polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE), hilado en gel, caracterizado porque dicho hilo comprende monofilamentos individuales con un coeficiente de variación de su densidad lineal, en lo que sigue CV_{intra} , menor que 30%, en donde el CV_{intra} de un monofilamento se determinó a partir de valores de la densidad lineal correspondientes a un número de 20 tramos representativos extraídos al azar, cortando dicho monofilamento y utilizando la fórmula 1

$$CV_{INTRA} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100$$

fórmula 1

en donde x_i es la densidad lineal de uno cualquiera de los tramos representativos extraídos del monofilamento sometido a investigación y \bar{x} es la densidad lineal media a lo largo de las $n = 20$ densidades lineales medidas de dichos $n = 20$ tramos representativos.

2.- Un hilo multifilamento de polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE), hilado en gel, caracterizado porque el hilo tiene un coeficiente de variación en la densidad lineal entre los monofilamentos que comprenden dicho hilo, en lo que sigue CV_{inter} , menor que 50%, en donde CV_{inter} se determina utilizando valores de densidad lineal de un número de 50 tramos representativos, correspondiendo cada uno de dichos tramos a un monofilamento diferente elegido al azar y se extraen cortando los mismos y utilizando la fórmula 2

$$CV_{INTER} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100$$

fórmula 2

en donde x_i es la densidad lineal de uno cualquiera de dichos tramos representativos y \bar{x} es la densidad lineal media a lo largo de las $n = 50$ densidades lineales medidas de los $n = 50$ tramos representativos correspondientes a los monofilamentos elegidos al azar.

3.- El hilo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que tiene una resistencia a la tracción de al menos 1,2 GPa.

4.- Un procedimiento para producir hilos multifilamento de UHMWPE, hilados en gel, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende las etapas de:

- a) alimentar a una extrusora una suspensión que contiene un UHMWPE en un disolvente de hilatura;
- b) convertir la suspensión en la extrusora en una disolución de UHMWPE en el disolvente de hilatura;
- c) hilar un hilo multifilamento haciendo pasar la disolución de la etapa b) a través de una placa de hilatura que contiene una pluralidad de orificios de hilatura para formar los monofilamentos que comprenden dicho hilo;
- d) enfriar los monofilamentos obtenidos para formar monofilamentos de gel;
- e) separar al menos parcialmente el disolvente de hilatura de los monofilamentos de gel; y
- f) estirar los monofilamentos en al menos una etapa de estirado antes, durante o después de separar el disolvente de hilatura;

caracterizado porque directamente delante de la placa de hilatura está presente una cámara de modo que no tiene lugar ningún reparto adicional de la disolución de UHMWPE obtenida en la etapa b) antes de que dicha disolución sea finalmente repartida en monofilamentos individuales en la etapa c), y en cuya cámara la disolución tiene un tiempo de permanencia τ a un rendimiento constante de la disolución de UHMWPE de al menos 50 s.

5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el tiempo de permanencia τ es de al menos 60 s, más preferiblemente al menos 120 s, incluso más preferiblemente al menos 180 s, todavía incluso más preferiblemente al menos 200 s, todavía incluso más preferiblemente al menos 240 s, todavía incluso más preferiblemente al menos 300 s, todavía incluso más preferiblemente al menos 360 s, lo más preferiblemente al menos 720 s.

6.- El procedimiento de la reivindicación 4 ó 5, en el que la velocidad de cizalla media a la que se somete la disolución de UHMWPE dentro de la cámara es de a lo sumo 10 s^{-1} .

7.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en el que se utiliza una placa de hilatura con a lo sumo 20 orificios de hilatura por cm².

5 8.- Una soga, red, cable médico o un material compuesto que comprende un hilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

9.- Un producto que comprende el hilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, eligiéndose el producto del grupo que consiste en

- 10 - una eslinga;
- una red de pesca;
- un textil protector tal como un textil resistente al corte, un textil resistente a los arañazos y un textil resistente a la abrasión, en particular un guante protector;
- un equipo deportivo, en particular un sedal, una cuerda de cometa y una cuerda para veleros;
- 15 - un producto antibalas, en particular un chaleco antibalas, un casco antibalas, un vehículo acorazado;
- una red para cargo aéreo y un contenedor para el transporte de carga aérea.

Figura 1

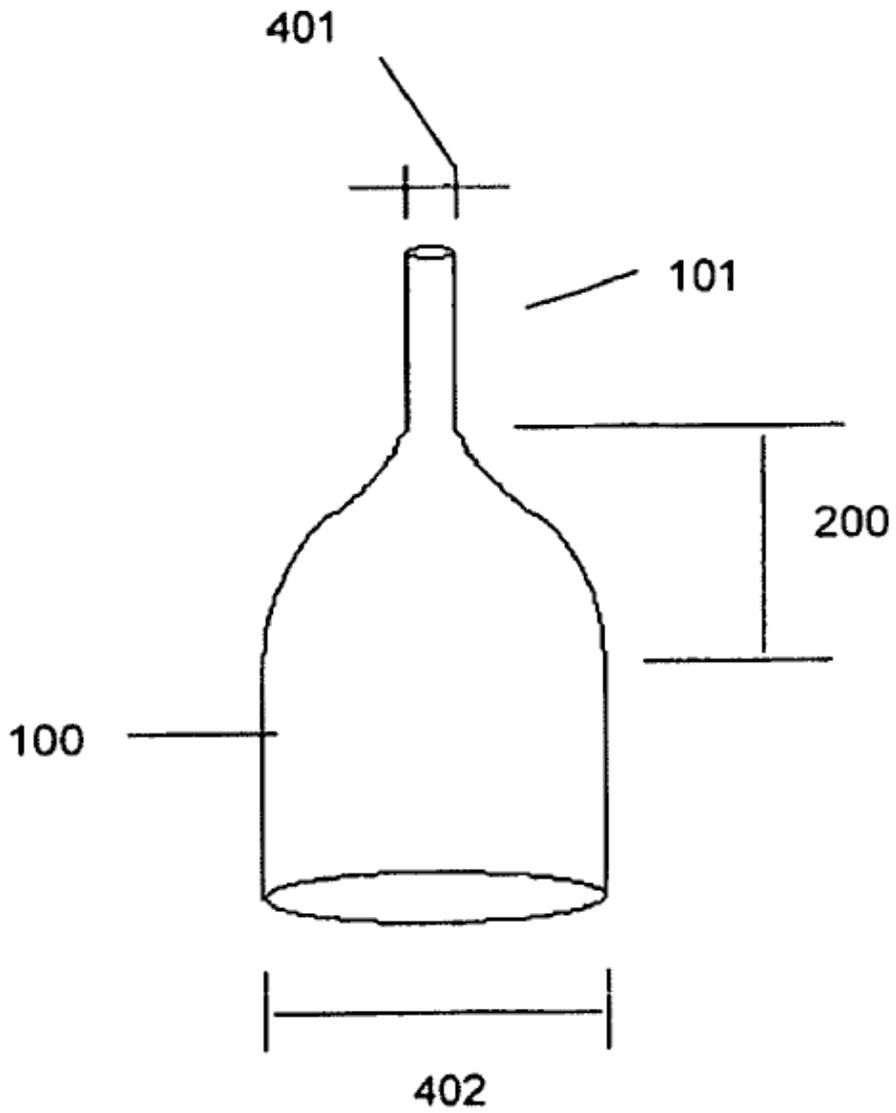


Figura 2

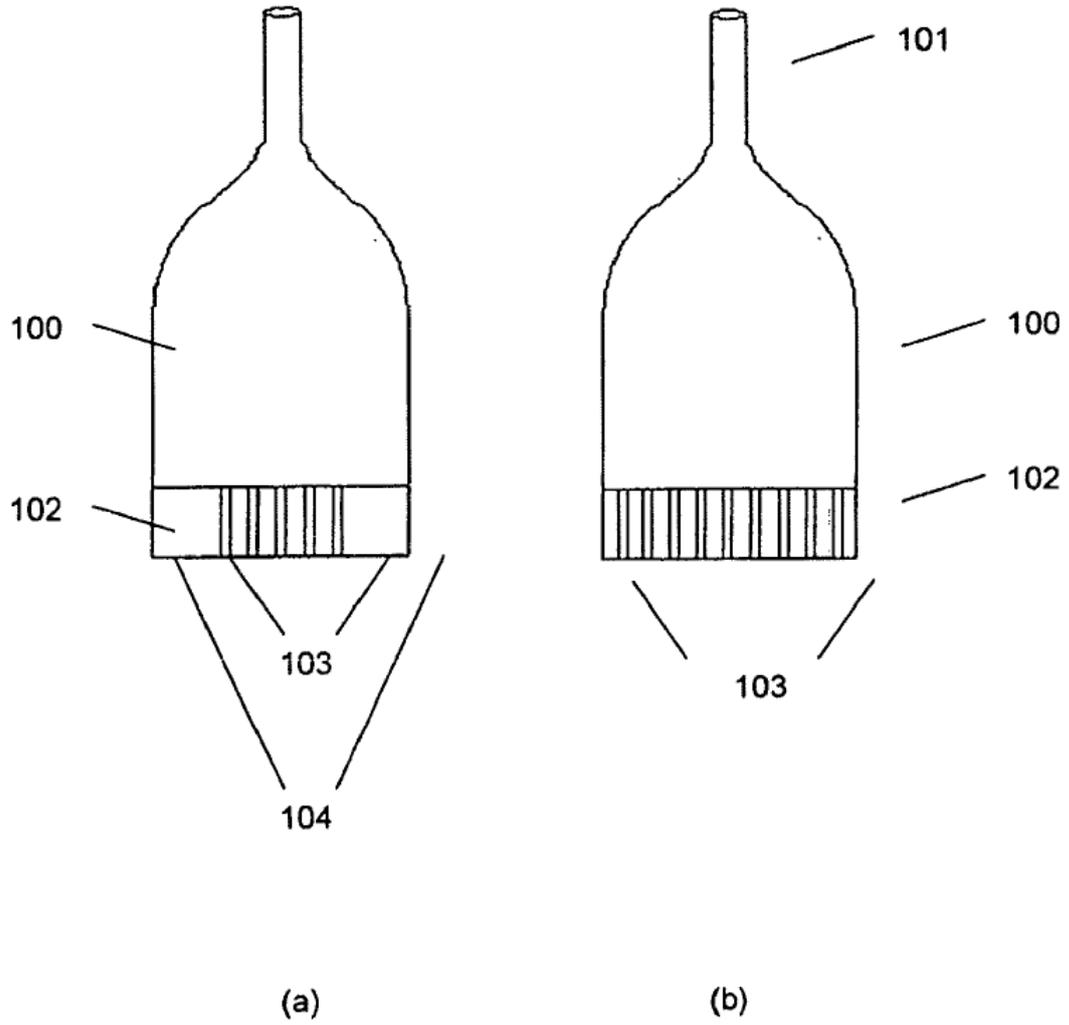


Figura 3

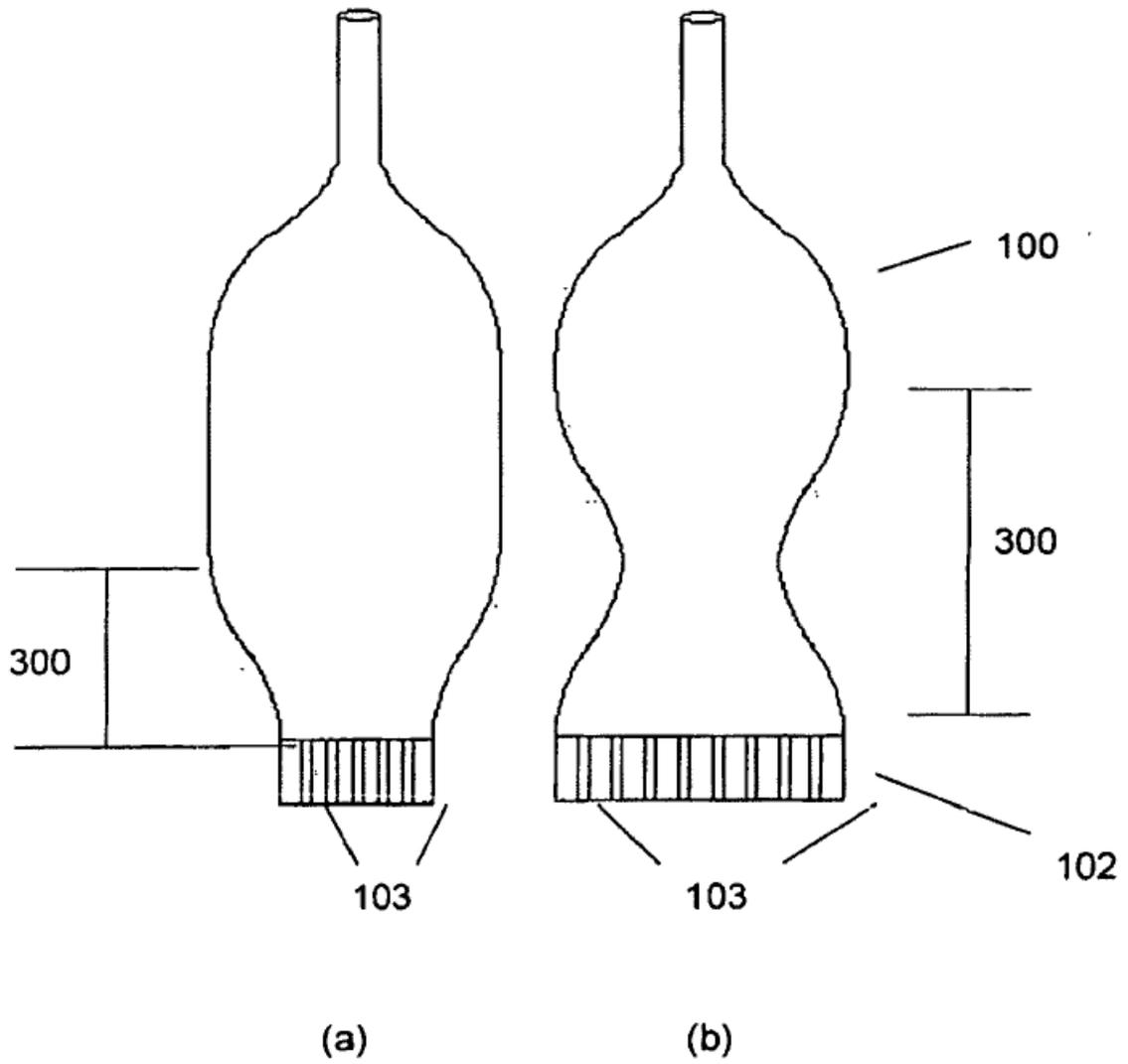


Figura 4

