

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 372**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04 (2006.01)

D01D 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04700029 .4**

96 Fecha de presentación: **01.01.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1699953**

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

54 Título: **Procedimiento para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2012

73 Titular/es:
**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL**

72 Inventor/es:
**SIMMELINK, JOSEPH, ARNOLD, PAUL, MARIA;
MENCKE, JACOBUS, JOHANNES y
MARISSSEN, ROELOF**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, Isabel

ES 2 389 372 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento, que comprende las etapas de
- a) producir una disolución de polietileno de una masa molar ultra-elevada en un disolvente;
 - b) hilar la disolución a través de una placa de hilatura que contiene una pluralidad de orificios de hilatura en un espacio de aire para formar filamentos fluidos al tiempo que se aplica una relación de estiramiento DR_{fluido} ;
 - 10 c) enfriar los filamentos fluidos para formar filamentos de gel con contenido en disolvente;
 - d) separar al menos en parte el disolvente de los filamentos; y
 - e) estirar los filamentos en al menos una etapa antes, durante y/o después de dicha separación del disolvente, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$. La invención se refiere, además, a una placa de hilatura con orificios de hilatura de geometría específica utilizada en dicho procedimiento.

15 Un procedimiento de este tipo se conoce, por ejemplo, de la publicación de patente WO 01/73173 A1. En la parte experimental de esta publicación se describe un procedimiento para producir hilo filamento de polietileno de alto rendimiento (HPPE – siglas en inglés), que comprende las etapas de

- 20 a) preparar una disolución de 12% en masa de un homopolímero de polietileno de masa molar ultra-elevada con una viscosidad intrínseca de 18 dl/g en aceite mineral;
- b) hilar la disolución a través de una placa de hilatura que contiene 16 orificios de hilatura en un espacio de aire para formar filamentos fluidos, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento DR_{fluido} de hasta aproximadamente 34;
- 25 c) enfriar los filamentos fluidos en un baño de enfriamiento brusco con agua para formar filamentos de gel con contenido en disolvente;
- d) separar el disolvente de los filamentos mediante extracción con triclorotrifluoroetano; y
- e) estirar los filamentos en al menos dos etapas después de separar el disolvente aplicando una relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$ de 16 a 66.

30 Un hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento se entiende en esta memoria que significa un hilo que contiene al menos 10 filamentos hechos de polietileno de masa molar ultra-elevada o de peso molecular ultra-elevado (UHPE – siglas en inglés) con una viscosidad intrínseca (IV, según se mide en disolución en decalina a 135°C) de al menos aproximadamente 4 dl/g, teniendo el hilo una resistencia a la tracción de al menos 3,0 GPa y un módulo de tracción de al menos 100 GPa (al que en lo que sigue en esta memoria se le alude simplemente también como resistencia o módulo). Hilos de HPPE de este tipo tienen un perfil de propiedades que les hace ser

35 un material interesante para usos en diversos productos semiacabados y de uso final, tales como sogas y cuerdas, amarras, redes de pesca, equipo deportivo, aplicaciones médicas y materiales compuestos resistentes a las balas.

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

45 Para una operación comercialmente viable, es importante que un procedimiento para producir un hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento se pueda llevar a cabo de forma continua sin interrupciones y con una elevada tasa de rendimiento, con un elevado número de filamentos en el hilo tal como es hilado. Para la producción continua de hilo de HPPE con una calidad constante, el procedimiento tiene preferiblemente una ventana de procesamiento relativamente amplia; es decir, la calidad del hilo debería preferiblemente perdonar más bien los cambios en las condiciones.

50

55 En el documento WO 01/73173 A1 se indica que en el procedimiento para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento, la relación de estiramiento y la dimensión del espacio de aire son parámetros críticos que determinan las propiedades de los filamentos y del hilo. Se enfatiza que para obtener un hilo uniforme,

el espacio de aire debería ser preferiblemente de aproximadamente 3 mm, y que es esencial que el espacio de aire se mantenga constante; no debería haber perturbación alguna de la superficie del baño de enfriamiento brusco. Un inconveniente de este procedimiento conocido es que pequeñas variaciones en la relación de estiramiento del espacio de aire y de las dimensiones darán como resultado inestabilidades del proceso. Más específicamente, variaciones de este tipo darán como resultado filamentos con una resistencia variable, lo cual puede resultar en un sobre-esfuerzo de filamentos más débiles durante las subsiguientes etapas de tratamiento y, así, en la rotura del filamento. Esto es así más, dado que los niveles de resistencia indicados se alcanzan si la relación de estiramiento máxima permisible se aplica a los filamentos en el estado sólido. La rotura de algunos filamentos durante la producción reduce la calidad y uniformidad del hilo, por ejemplo la aparición de pelusas en el hilo y la disminución de las propiedades de tracción del hilo. Si se rompen demasiados filamentos, el procedimiento puede requerir ser interrumpido y reiniciado, o incluso detenido en el caso de la rotura del hilo.

Así, existe la necesidad de un procedimiento para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento que muestre una elevada estabilidad en el procesamiento y que resulte en un hilo multifilamento con propiedades a la tracción uniformes y altas.

De acuerdo con la presente invención, esto se proporciona mediante un procedimiento en el que en la etapa b) se aplica una relación de estiramiento de fluido $DR_{\text{fluido}} = DR_{\text{sp}} \times DR_{\text{ag}}$ de al menos 50, en donde DR_{sp} es la relación de estiramiento en los orificios de hilatura y DR_{ag} es la relación de estiramiento en el espacio de aire, siendo DR_{sp} al menos 1 y DR_{ag} mayor que 1, y en donde el orificio de hilatura tiene una geometría que comprende una zona de contracción con una disminución gradual en el diámetro desde un diámetro D_0 a D_n con un ángulo de cono en el intervalo de 8-75° y en donde el orificio de hilatura comprende una zona de diámetro constante D_n , con una relación longitud/diámetro L_n/D_n de 0 hasta a lo sumo 25, aguas abajo de una zona de contracción.

El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona una estabilidad de procesamiento mejorada frente al procedimiento de la técnica anterior y una menor rotura de los filamentos y, así, resulta en un hilo multifilamento de HPPE de calidad más uniforme y mejorada. Un hilo de HPPE de muy elevada resistencia se puede producir de acuerdo con este procedimiento sin aplicar la relación de estiramiento máxima en el estado sólido, lo cual aumenta significativamente la ventana operativa.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que la relación de estiramiento DR_{sp} se puede establecer eligiendo la geometría de los orificios de hilatura, que puede controlarse mucho mejor que el estiramiento en un espacio de aire. Una ventaja adicional es que la temperatura durante el estiramiento en los orificios de hilatura se puede controlar mejor que en el espacio de aire. Es conocido que incluso pequeñas diferencias en la temperatura de una disolución de polietileno afectará intensamente a sus propiedades reológicas y, así, a su comportamiento de estiramiento. Todavía una ventaja adicional es que se puede emplear un espacio de aire mayor, lo cual es menos crítico a pequeñas fluctuaciones que resultan, por ejemplo, del movimiento de la superficie del baño de enfriamiento brusco. Estas ventajas resultarán más evidentes con un número creciente de filamentos que estén siendo hilados. Preferiblemente, el número de orificios de hilatura en la placa de hilatura y, así, el número de filamentos en el hilo tal como es hilado es, por lo tanto, de al menos 50, 100, 150, 200 o incluso 300.

Una placa de hilatura se denomina también placa de hileras en la técnica y contiene una pluralidad de orificios de hilatura también denominados orificios, matrices, aberturas, capilares o canales. El orificio de hilatura tiene una determinada geometría en las direcciones longitudinal y transversal y es, preferiblemente, de sección transversal circular, pero también son posibles otras formas, dependiendo de la forma deseada de los filamentos a obtener. En la presente solicitud, el diámetro pretende dar a entender el diámetro eficaz; es decir, para orificios de hilatura de forma no circular o irregular, la distancia mayor entre una línea imaginaria que conecta los límites exteriores.

Dentro del contexto de la presente invención, se aplica una relación de estiramiento mayor que 1 en un orificio de hilatura si las cadenas de polietileno en la disolución están orientadas como resultado de un campo de flujo elongacional en el orificio de hilatura y la orientación, así obtenida, no se pierde subsiguientemente de forma sustancial como resultado de procesos de relajación molecular. Una orientación molecular de este tipo y, así, una relación de estiramiento mayor que 1 resulta si la disolución fluye a través de un orificio de hilatura con una geometría que comprende una zona de contracción, es decir, una zona con una disminución gradual en el diámetro

desde un diámetro D_0 a D_n con un ángulo de cono en el intervalo de 8-75°, y en donde el orificio de hilatura comprende una zona de diámetro constante con una relación longitud/diámetro L_n/D_n de 0 hasta a lo sumo 25, aguas abajo de una zona de contracción. L_n es la longitud de una zona con diámetro constante D_n .

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

10 A un ángulo de cono mayor de 75° es probable que se produzcan inestabilidades tales como una turbulencia del flujo, lo cual no daría como resultado la orientación elongacional deseada de las moléculas. Preferiblemente, el ángulo de cono es a lo sumo de 60°, a lo sumo de 50°, más preferiblemente a lo sumo de 45°. Un ángulo de cono demasiado pequeño es menos eficaz para orientar las moléculas de polímero y resultaría en orificios de hilatura demasiados largos. Preferiblemente, el ángulo de cono es de al menos 10, más preferiblemente de al menos 12° o incluso de al menos 15°.

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

20 Preferiblemente, la relación de estiramiento en los orificios de hilatura es de al menos 2, 5, 10, 15, 25 ó 40, o incluso al menos 50, debido a que la extensión y las condiciones de estiramiento se pueden controlar bien en los orificios de hilatura. Además, se ha encontrado que una relación de estiramiento mayor en el orificio de hilatura con una relación de estiramiento constante en el espacio de aire resulta en una resistencia a la tracción mayor del hilo obtenido. En una realización especial, la DR_{sp} es mayor que DR_{ag} por el mismo motivo.

25 El orificio de hilatura puede comprender, además, una zona de diámetro constante D_n aguas abajo de una zona de contracción, teniendo esta zona una relación longitud/diámetro L_n/D_n de a lo sumo 25, preferiblemente a lo sumo 20, a lo sumo 15, 10 o incluso a lo sumo 5. La longitud de esta zona también puede ser 0; una zona de este tipo necesita estar presente en el orificio de hilatura. La ventaja de esta zona de diámetro constante es una estabilidad mejorada adicional del proceso de hilatura, pero su longitud debería limitarse con el fin de que la orientación molecular introducida en la zona de contracción no se pierda sustancialmente.

30 Se señala que en el documento WO 01/73173 A1 se describe un procedimiento que emplea una placa de hilatura con orificios de hilatura con una zona de afluencia ahusada con un ángulo de cono de aproximadamente 90°, según se deduce de la figura 2, y con una zona aguas abajo de un diámetro constante con una relación longitud/diámetro L/D mayor que 10, preferiblemente mayor que 25 ó 40 (40 y 100 en los ejemplos). De acuerdo con la definición anterior, la relación de estiramiento en este orificio conocido es, así, 1,0.

35 El diámetro final del orificio de hilatura puede variar dependiendo de la relación de estiramiento total y del grosor del filamento deseado. Un intervalo adecuado es 0,2 a 5 mm, preferiblemente el diámetro final es de 0,3 a 2 mm.

40 Los orificios de hilatura pueden contener también más de una zona de contracción, cada una de ellas opcionalmente seguida por una zona de diámetro constante. En tal caso, características similares se refieren a cada una de las zonas tal como se ha comentado antes.

45 En una realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, los orificios de hilatura en la placa de hilatura comprenden, además, una zona de afluencia de diámetro constante de al menos D_0 y de longitud L_0 , con una relación L_0 / D_0 de al menos 5. La ventaja de una zona de este tipo es que las moléculas de polímero en la solución pueden al menos parcialmente relajarse, de modo que la pre-orientación que procede de los campos de flujo aguas arriba puede disminuir o desaparecer. Esto es especialmente ventajoso en el caso de un elevado número de orificios de hilatura, que requieren canales de alimentación complejos que pueden resultar en historiales de flujo y grados de pre-orientación por orificio bastante diferentes. Cuanto más larga sea la zona de afluencia,

- tanto más puede producirse una relajación, por lo tanto, la zona de afluencia tiene preferiblemente una L_0 / D_0 de al menos 10, 15, 20, o incluso 25. Debe señalarse que la velocidad de flujo en esta zona es significativamente menor que después de atravesar la zona de contracción, y para que se produzca la relajación, es suficiente con una L_0 / D_0 relativamente pequeña. Por encima de una determinada longitud, un incremento adicional tiene apenas efecto alguno, pero una zona de afluencia larga de este tipo daría como resultado placas de hilatura muy gruesas que son más difíciles de producir y manipular. Así, la zona de afluencia tiene preferiblemente una L_0 / D_0 de a lo sumo 100, o a lo sumo 75, o 50. La longitud óptima depende de factores tales como la masa molar de polietileno, la concentración y las velocidades de flujo.
- En una realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se emplea una placa de hilatura que comprende al menos 10 orificios de hilatura, teniendo cada uno de los orificios de hilatura cilíndricos una zona de afluencia de diámetro constante D_0 , con L_0/D_0 al menos 10, una zona de contracción con un ángulo de cono en el intervalo de 10-60°, y una zona situada aguas abajo de diámetro constante D_n con L_n/D_n de a lo sumo 15, pero también es posible cualquier otra combinación de realizaciones preferidas indicadas.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención, los filamentos de fluido se pueden estirar adicionalmente tras abandonar el orificio de hilatura, aplicando una tasa de recogida superior después de enfriar los filamentos que el caudal tras abandonar el orificio de hilatura. Este estiramiento aplicado antes de la solidificación tras el enfriamiento se denomina la relación de estiramiento en el espacio de aire DR_{ag} y en la técnica anterior se alude también como estiramiento hacia abajo. La DR_{ag} puede ser de 1,0 si las velocidades de recogida igualan al caudal, pero la relación de estiramiento se optimiza generalmente en combinación con la DR_{sp} aplicada para alcanzar una determinada DR_{fluido} mínima. Preferiblemente, la relación de estiramiento en el espacio de aire es de al menos 2, 5 o al menos 10. La dimensión del espacio de aire no parece ser muy crítica, a pesar de que se mantiene preferiblemente constante e igual para todos los filamentos, y puede ser desde algunos mm a varios cm. Si el espacio de aire es demasiado largo, procesos de relajación molecular pueden anular parte de la orientación obtenida. Preferiblemente, el espacio de aire es de aproximadamente 5-50 mm de longitud.
- La relación de estiramiento de fluido DR_{fluido} , siendo $DR_{sp} \times DR_{ag}$, que se aplica a filamentos fluidos es de al menos 50, preferiblemente al menos 100, 200 o incluso al menos 250. Se encuentra que una relación de estiramiento elevada de este tipo, aplicada a filamentos fluidos, da como resultado una aptitud de estiramiento mejorada de los filamentos de gel y secados ($DR_{sólido}$) y/o una resistencia a la tracción mejorada del hilo resultante. Se encuentra que un nivel deseado, o incluso un óptimo en la resistencia a la tracción se obtienen ya por debajo del máximo en la relación de estiramiento que se puede aplicar a filamentos en el estado sólido. Una flexibilidad de este tipo en la relación de estiramiento que se puede aplicar es sinónimo de una estabilidad de procesamiento mejorada del procedimiento, ya que reduce la posibilidad de que un filamento (más débil) se encuentre sometido a un sobreesfuerzo a la relación de estiramiento aplicada y, así, reduce la frecuencia de la rotura del filamento. Es probable que este efecto esté relacionado con una mayor homogeneidad entre filamentos, que dé como resultado el estiramiento mejorado sobre filamentos fluidos en el presente procedimiento.
- El polietileno de masa molar ultra-elevada, empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención, tiene una viscosidad intrínseca (IV, según se mide en solución de decalina a 135°C) entre al menos 4 dl/g, preferiblemente entre 5 y 40, entre 8 y 35 ó 10 y 30, lo más preferiblemente entre 15 y 25 dl/g. La viscosidad intrínseca es una medida de la masa molar (también denominado peso molecular) que puede determinarse más fácilmente que los parámetros de masa molar reales tales como M_n y M_w . Existen varias relaciones empíricas entre la IV y M_w , pero dicha relación es muy dependiente de la distribución de la masa molar. Basada en la ecuación $M_w = 5,37 \times 10^4 [IV]^{1,37}$ (véase el documento EP 0504954 A1), una IV de 4 u 8 dl/g sería equivalente a un M_w de aproximadamente 360 ó 930 kg/mol, respectivamente. Preferiblemente, el UHPE es un polietileno lineal con menos de una cadena lateral por cada 100 átomos de carbono, y preferiblemente menos de una cadena lateral por cada 300 átomos de carbono, conteniendo una cadena o ramificación lateral habitualmente al menos 10 átomos de carbono. El polietileno lineal puede contener, además, hasta 5% en moles de uno o más comonomeros tales como alquenos, tales como propileno, buteno, penteno, 4-metilpenteno u octeno.
- En una realización preferida, el UHPE contiene una pequeña cantidad de grupos relativamente pequeños en calidad de cadenas laterales, preferiblemente un grupo alquilo C1-C4. Se ha encontrado que una determinada cantidad de grupos de este tipo resulta en hilos con un comportamiento a la deformación a tensión constante

mejorado. Sin embargo, una cadena lateral demasiado grande o una cantidad demasiado elevada de cadenas laterales, afecta negativamente al procesamiento y, en especial, al comportamiento de estiramiento de los filamentos. Por este motivo, el UHPE contiene preferiblemente cadenas laterales de metilo o etilo, más preferiblemente cadenas laterales de metilo. La cantidad de cadenas laterales de este tipo es preferiblemente de a lo sumo 20, más preferiblemente a lo sumo 10 por cada 1000 átomos de carbono.

El UHPE que se emplea en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener, además, pequeñas cantidades, generalmente menos de 5% en masa de aditivos habituales tales como anti-oxidantes, estabilizadores térmicos, colorantes, fomentadores del flujo, etc. El UHPE puede ser una calidad de polímero sencillo, pero también una mezcla de dos o más calidades diferentes, p. ej. que difieren en la IV o en la distribución de la masa molar, y/o un cierto número de cadenas laterales.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se puede utilizar cualquiera de los disolventes conocidos, adecuados para la hilatura en gel de UHPE, por ejemplo cera de parafina, aceite de parafina o aceite mineral, queroseno o decalina. Se ha encontrado que el presente procedimiento es especialmente ventajoso para disolventes relativamente volátiles tales como decalina y varias calidades de queroseno.

La disolución del UHPE en disolventes se puede realizar utilizando métodos conocidos. Preferiblemente, se emplea una extrusora de doble tornillo para producir una disolución homogénea a partir de una suspensión de UHPE/disolvente. La disolución se alimenta preferiblemente a la placa de hilatura a un caudal constante con bombas dosificadoras. La concentración de la disolución de UHPE puede variar entre amplios límites, siendo un límite adecuado entre 3 y 25 % en masa, siendo preferida una concentración menor, cuánto más alta sea la masa molar del polietileno. Preferiblemente, la concentración oscila entre 3 y 15% en masa para UHPE con una IV en el intervalo de 15-25 dl/g.

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

El enfriamiento de los filamentos fluidos para formar filamentos de gel con contenido en disolvente se puede realizar con un flujo de gas, o enfriando bruscamente el filamento en un baño de enfriamiento líquido después de pasar por un espacio de aire, conteniendo preferiblemente el baño un no disolvente para la disolución de UHPE. Si se emplea enfriamiento con gas, el espacio de aire es el tramo de aire antes de que solidifiquen los filamentos. Preferiblemente, se emplea un baño de enfriamiento brusco líquido en combinación con un espacio de aire, siendo la ventaja que las condiciones de estiramiento están mejor definidas y controladas que mediante un enfriamiento con gas. A pesar de que se denomina espacio de aire, la atmósfera puede ser diferente al aire; p. ej., como resultado de un flujo de un gas inerte tal como nitrógeno, o como resultado de un disolvente que se evapora de los filamentos. Preferiblemente, no existe un flujo de gas forzado o solamente de un bajo caudal.

En una realización preferida, los filamentos se enfrían bruscamente en un baño que contiene un líquido refrigerante, líquido que no es miscible con el disolvente y que fluye a lo largo de los filamentos, al menos en el lugar en el que los filamentos fluidos penetran en el baño de enfriamiento brusco. De este modo, se puede eliminar la exudación de disolvente a partir de los filamentos que pudiera provocar que se peguen los filamentos en subsiguientes etapas.

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

El procedimiento para producir un hilo de polietileno de acuerdo con la invención comprende, además, adicionalmente al estiramiento de los filamentos en disolución, el estiramiento de los filamentos en al menos una etapa de estiramiento realizada en los filamentos semi-sólidos o de gel y/o en filamentos sólidos después del enfriamiento y de la separación, al menos parcial, de disolvente. Típicamente, se emplea una relación de

estiramiento de al menos 4. Preferiblemente, el estiramiento se realiza en más de dos etapas y, preferiblemente, a diferentes temperaturas con un perfil creciente entre aproximadamente 120 y 155°C. Una relación de estiramiento de 3 etapas aplicada sobre filamentos (semi-sólidos) se representa como $DR_{\text{sólido}} = DR_{\text{sólido } 1} \times DR_{\text{sólido } 2} \times DR_{\text{sólido } 3}$; es decir, está constituida por relaciones de estiramiento aplicadas en cada una de las etapas de estiramiento.

Se ha encontrado que se puede emplear una relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$ de hasta aproximadamente 35, dependiendo de la DR_{fluido} aplicada, para dar como resultado un hilo con elevadas propiedades de tracción. Como resultado de la aptitud de estiramiento mejorada de los filamentos en el procedimiento de acuerdo con la invención, se emplea una relación de estiramiento por debajo de la relación de estiramiento máxima, preferiblemente en el intervalo de 10-30, para obtener un hilo de HPPE multifilamento que muestre una resistencia a la tracción máxima; con un riesgo muy bajo de que se produzca la rotura de los filamentos. En los procedimientos conocidos, las propiedades de tracción máxima se obtienen generalmente aplicando la relación de estiramiento máxima. La ventana de procesamiento del presente procedimiento es, así, significativamente más amplia que para un procedimiento del estado conocido de la técnica.

En una realización especial de acuerdo con la invención, una disolución al 3-15% en masa de UHPE lineal de una IV de 15-25 dl/g se hila a través de una placa de hilatura que contiene al menos 10 orificios de hilatura en un espacio de aire, comprendiendo los orificios de hilatura al menos una zona de contracción con un ángulo de cono en el intervalo de 10-60° y comprendiendo una zona de diámetro D_n constante, con una relación longitud/diámetro L_n/D_n menor que 10 aguas abajo de la zona de contracción, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento de fluido $DR_{\text{fluido}} = DR_{\text{sp}} \times DR_{\text{ag}}$ de al menos 100 y una relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$ entre 10 y 30; pero también otras combinaciones de dichos ajustes de parámetros proporcionan buenos resultados.

La invención se refiere, además, a una placa de hilatura adecuada para producir un hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento, que comprende al menos 10 orificios de hilatura de geometría y rasgos preferidos según se definen y describen anteriormente. El diámetro más pequeño de los orificios de hilatura en la placa de hilatura de acuerdo con la invención puede variar, dependiendo de las condiciones de procesamiento tales como la relación de estiramiento total deseado y las propiedades del hilo deseadas, tales como el grosor del filamento. Un intervalo adecuado es de 0,2 a 5 mm, preferiblemente el diámetro menor es de 0,3 a 2 mm. La ventaja de dicha placa de hilatura es que, cuando se aplica en un procedimiento para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento permite un alto grado de estiramiento sobre los filamentos de fluido y un proceso de hilatura estable con una ventana de procesamiento más amplia; tanto en la hilatura de filamentos fluidos como durante el estiramiento de filamentos (semi-sólidos), que resultan en un hilo de alta resistencia y con una elevada consistencia a las propiedades entre filamentos individuales.

El hilo de HPPE obtenido con el procedimiento de acuerdo con la invención es muy útil para producir diversos artículos semiacabados y de uso final para diferentes aplicaciones tales como diversas sogas y cuerdas, redes de pesca, equipo deportivo, aplicaciones médicas y materiales compuestos resistentes a las balas. Las sogas incluyen especialmente sogas resistentes para aplicación en operaciones marinas y en alta mar, tales como el manejo del ancla, operaciones sísmicas, el amarre de torres de perforación y plataformas de producción, y el remolcado. Materiales compuestos resistentes a las balas pueden basarse en telas tejidas o no tejidas hechas de hilo de HPPE, siendo un ejemplo de una tela no tejida un material laminar que contiene capas de filamentos unidireccionalmente orientados.

La invención se explica adicionalmente mediante el siguiente ejemplo y experimentos comparativos.

Métodos

- IV: la viscosidad intrínseca se determina de acuerdo con el método PTC-179 (Hercules Inc. Rev. 29 de abril, 1982) a 135°C en decalina, siendo el tiempo de disolución de 16 horas, con DBPC como anti-oxidante en una cantidad de 2 g/l de disolución, extrapolar la viscosidad según se mide a diferentes concentraciones con la concentración cero;
- Cadenas laterales: el número de cadenas laterales en una muestra de UHMWPE se determina mediante FTIR en una película moldeada por compresión de 2 mm de grosor, cuantificando la absorción a 1375 cm^{-1} , utilizando una curva de calibración basada en mediciones de RMN (tal como p. ej., en el documento

EP 0269151);

- Propiedades de tracción: la resistencia a la tracción (o resistencia), el módulo de tracción (o módulo) y el alargamiento a la rotura se definen y determinan en hilos multifilamentos según se especifica en la norma ASTM D885M, utilizando una longitud inicial de ensayo de la fibra de 500 mm, una velocidad de cruceta de 50%/min y mordazas de Instron 2714. Sobre la base de la curva de esfuerzo-deformación medida, el módulo se determina como el gradiente entre la deformación de 0,3 y 1%. 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.

Ejemplo 1

Una disolución al 9% en masa de un polímero de UHPE con menos de 0,3 grupos laterales por cada 1000 átomos de carbono y una IV de 19,8 dl/g en decalina, que contiene una relación de isómeros cis/trans entre 38/62 y 42/58 se preparó y extruyó con una extrusora de doble tornillo de 40 mm equipada con una bomba de engranajes a un ajuste de temperatura de 180°C a través de una placa de hilatura con 390 orificios de hilatura en un espacio de aire con una tasa de 2,2 g/min por orificio. Los orificios de hilatura tenían un canal cilíndrico inicial de 3,0 mm de diámetro y una L/D de 18, seguido de una contracción cónica con un ángulo de cono de 60° en un canal cilíndrico de 1,0 mm de diámetro y una L/D de 10. Los filamentos en disolución se enfriaron en un baño de agua mantenido a aproximadamente 40°C y con un caudal de agua de aproximadamente 5 cm/s, perpendicular a los filamentos que penetran en el baño, y se recogen a una velocidad tal que se aplicó una relación de estiramiento de 12 a los filamentos según fueron hilados en el espacio de aire de 20 mm. La relación de estiramiento aplicada $DR_{\text{fluido}} = DR_{\text{sp}} \times DR_{\text{ag}} = 9 \times 12 = 108$.

Subsiguientemente, los filamentos se estiraron en el estiramiento en estado (semi-sólido) en dos etapas, primero con un gradiente de temperaturas de aproximadamente 110-140°C y luego a aproximadamente 151°C; proceso durante el cual la decalina se evaporó de los filamentos. La relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$ se aumentó escalonadamente en un cierto número de experimentos consecutivos; hasta que el proceso carecía de la estabilidad para ser realizado sin interrupciones debido a la rotura del hilo durante 2 horas. Datos relevantes sobre la relación de estiramiento y las propiedades de tracción de los hilos obtenidos se muestran en la Tabla 1. Los resultados se representan también en la Figura 1.

Experimento Comparativo A

En esta serie de experimentos, que de otro modo eran similares al Ej. 1, la relación de estiramiento en el espacio de aire de 15 mm se redujo a 4,4, dando como resultado una DR_{fluido} de 40. La resistencia a la tracción medida para la $DR_{\text{sólido}}$ correspondiente como en el Ej. 1 era significativamente menor; y no mostró nivelación alguna del valor o valor de la meseta. Las propiedades de la tracción más elevadas se obtuvieron para las condiciones de procesamiento más críticas, como se puede observar de los datos en la Tabla 1 y la Figura 1.

Ejemplo 2

Estos experimentos se realizaron análogamente a los que anteceden, con las siguientes modificaciones: la placa de hilatura tenían 390 orificios con un canal de afluencia de un diámetro de 3,5 mm y una L/D = 18, una zona de contracción con un ángulo de cono de 60° y un canal subsiguiente de un diámetro de 1,0 mm y una L/D de 10, dando como resultado una DR_{sp} de 12,25; la relación de estiramiento en el espacio de aire de 40 mm era 22,6. La velocidad de hilatura en disolución era 1,7 g/min por orificio. Se podían producir hilos con una resistencia a la tracción de aproximadamente 4 GPa con una relación de estiramiento en estado sólido en el intervalo de aproximadamente 23-27 en un proceso estable.

Ejemplo 3

Análogamente a los experimentos anteriores, hilos multifilamento se hilaron a una velocidad de hilatura de 2,2 g/min por cada orificio de hilatura a partir de una disolución de decalina que contenía 8% en masa de UHPE de una IV de 19,8 dl/g, utilizando una extrusora de doble tornillo de 130 mm equipada con una bomba de engranajes, a través de placas de hilatura que contenían 588 orificios de hilatura con una zona de afluencia de un diámetro de 3,5 mm y una L/D de 18, una zona de contracción cónica con un ángulo de cono de 60° y un subsiguiente capilar

5 con 0,8 mm de diámetro y una L/D de 10. La relación de estiramiento en los orificios de hilatura era, así, 19,1; la relación de estiramiento en el espacio de aire era de 16,2. El caudal de agua en el baño de enfriamiento era de aproximadamente 6 cm/s. Las propiedades de tracción de los hilos como función de la relación de estiramiento aplicada sobre los filamentos sólidos se proporcionan en la Tabla 1 y en la Figura 1. Una producción muy estable de hilos de una resistencia de aproximadamente 4,1 GPa, era posible con una $DR_{\text{sólido}}$ en el intervalo de 20-39.

Para fines comparativos, dos puntos de datos procedentes del documento WO 01/73173 se han incluido en la Figura 1; Ej. Comp. K y Ej. 1 se realizaron con $DR_{\text{fluido}} = DR_{\text{ag}} = 6$ y $DR_{\text{sólido}}$ 16 y 27, respectivamente; siendo las otras condiciones constantes.

Tabla 1

| | <i>DR</i> _{sólido 1} | <i>DR</i> _{sólido 2} | <i>DR</i> _{sólido} | <i>Tenacidad</i> (CN/dtex) | <i>RT</i> (GPa) | <i>Módulo</i> (GPa) | <i>Alargamiento a la rotura</i> (%) |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------------|--|
| Ej. 1 (<i>DR</i>_{fluido} = 108) | | | | | | | |
| | 4 | 1,0 | 4,0 | 15,2 | 1,47 | | |
| | 4 | 2,0 | 8,1 | 25,4 | 2,46 | 38 | 4,83 |
| | 4 | 3,1 | 12,3 | 31,2 | 3,03 | 81 | 3,81 |
| | 4 | 3,5 | 14,0 | 32,8 | 3,18 | 90 | 3,64 |
| | 4 | 3,7 | 14,9 | 33,4 | 3,24 | 99 | 3,41 |
| | 4 | 4,0 | 15,9 | 35,3 | 3,42 | 110 | 3,27 |
| | 4 | 4,3 | 17,2 | 35,2 | 3,41 | 117 | 3,24 |
| | 4 | 4,7 | 18,8 | 37,0 | 3,59 | 123 | 3,24 |
| | 4 | 5,0 | 20,0 | 37,4 | 3,63 | 129 | 3,20 |
| | 4 | 5,5 | 22,0 | 37,2 | 3,61 | 138 | 3,03 |
| Ej. 2 (<i>DR</i>_{fluido} = 277) | | | | | | | |
| | 4 | 1,0 | 4,0 | 13,8 | 1,34 | 30 | 8,45 |
| | 4 | 3,5 | 14,0 | 33,4 | 3,24 | 78 | 3,91 |
| | 4 | 5,5 | 22,1 | 39,9 | 3,87 | 122 | 3,21 |
| | 4 | 5,9 | 23,6 | 40,7 | 3,95 | 125 | 3,09 |
| | 4 | 6,2 | 24,9 | 41,3 | 4,01 | 128 | 3,08 |
| | 4 | 6,3 | 25,2 | 41,8 | 4,05 | 130 | 2,94 |
| | 4 | 6,5 | 26,0 | 41,0 | 3,98 | 132 | 3,01 |
| | 4 | 6,7 | 26,8 | 41,2 | 4,00 | 133 | 2,98 |
| Ej. 3 (<i>DR</i>_{fluido} = 309) | | | | | | | |
| | 4 | 1,0 | 4,0 | 14,4 | 1,40 | 25 | 8,05 |
| | 4 | 3,0 | 11,9 | 30,3 | 2,94 | 94 | 3,48 |
| | 4 | 4,2 | 16,6 | 37,9 | 3,68 | 130 | 3,32 |
| | 4 | 4,4 | 17,8 | 39,0 | 3,78 | 136 | 3,27 |
| | 4 | 5,1 | 20,6 | 40,7 | 3,95 | 154 | 3,29 |
| | 4 | 5,2 | 20,8 | 42,3 | 4,10 | 154 | 3,21 |
| | 4 | 5,4 | 21,4 | 42,2 | 4,09 | 154 | 3,18 |
| | 4 | 5,5 | 21,9 | 41,8 | 4,05 | 157 | 3,10 |
| | 4 | 5,9 | 23,4 | 42,0 | 4,07 | 164 | 3,04 |
| | 4 | 6,3 | 25,2 | 42,8 | 4,15 | 165 | 3,05 |
| | 4 | 6,7 | 26,8 | 41,8 | 4,05 | 168 | 3,00 |
| | 4 | 6,9 | 27,6 | 41,7 | 4,04 | 171 | 2,97 |
| | 4 | 7,3 | 29,2 | 40,5 | 3,93 | 173 | 3,01 |
| Exp. Comp. A (<i>DR</i>_{fluido} = 40) | | | | | | | |
| | 5,5 | 1 | 5,5 | 12,3 | 1,19 | 20 | 9,04 |
| | 5,5 | 1,9 | 10,5 | 19,9 | 1,93 | 45 | 4,21 |
| | 5,5 | 3,9 | 21,5 | 30,5 | 2,96 | 94 | 3,64 |
| | 5,5 | 4,7 | 25,9 | 32,7 | 3,17 | 113 | 3,25 |
| | 5,5 | 5,8 | 31,9 | 35,2 | 3,41 | 137 | 2,89 |

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para producir hilo multifilamento de polietileno de alto rendimiento, que comprende las etapas de
- 5 a) producir una disolución de polietileno de una masa molar ultra-elevada en un disolvente;
- b) hilar la disolución a través de una placa de hilatura que contiene una pluralidad de orificios de hilatura en un espacio de aire para formar filamentos fluidos al tiempo que se aplica una relación de estiramiento DR_{fluido} ;
- c) enfriar los filamentos fluidos para formar filamentos de gel con contenido en disolvente;
- 10 d) separar al menos en parte el disolvente de los filamentos; y
- e) estirar los filamentos en al menos una etapa antes, durante y/o después de dicha separación del disolvente, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento $DR_{\text{sólido}}$, caracterizado porque en la etapa b) se aplica una relación de estiramiento de fluido $DR_{\text{fluido}} = DR_{\text{sp}} \times DR_{\text{ag}}$ de al menos 50, en donde DR_{sp} es la relación de estiramiento en los orificios de hilatura y DR_{ag} es la relación de estiramiento en el espacio de aire, siendo DR_{sp} mayor que 1 y DR_{ag} al menos 1, y en donde el orificio de hilatura
- 15 tiene una geometría que comprende una zona de contracción con una disminución gradual en el diámetro desde un diámetro D_0 a D_n con un ángulo de cono en el intervalo de 8-75° y en donde el orificio de hilatura comprende una zona de diámetro constante D_n , con una relación longitud/diámetro L_n/D_n de 0 hasta a lo sumo 25, aguas abajo de una zona de contracción.
- 20 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la placa de hilatura contiene al menos 100 orificios de hilatura.
- 3.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el ángulo de cono es de 10 a 60°.
- 25 4.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la relación de estiramiento en los orificios de hilatura es de al menos 5.
- 5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la relación de estiramiento en los orificios de hilatura es de al menos 10.
- 30 6.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el orificio de hilatura comprende, además, una zona de diámetro constante D_n aguas abajo de una zona de contracción, teniendo esta zona una relación longitud/diámetro L_n / D_n de a lo sumo 20.
- 35 7.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la relación L_n / D_n es a lo sumo 15.
- 8.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el orificio de hilatura comprende, además, una zona de afluencia de diámetro constante de al menos D_0 y una longitud de L_0 , con una relación L_0 / D_0 de al menos 5.
- 40 9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la relación L_0 / D_0 es de al menos 10.
- 10.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que se emplea una placa de hilatura que comprende al menos 10 orificios de hilatura, teniendo cada uno de los orificios de hilatura cilíndricos una zona de afluencia de diámetro constante D_0 , con L_0 / D_0 al menos 10, una zona de contracción con un ángulo de cono en el intervalo de 10-60°, y una zona situada aguas abajo de diámetro constante D_n con L_n / D_n de a lo sumo 15.
- 45 11.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la relación de estiramiento de fluido DR_{fluido} aplicada a los filamentos fluidos es de al menos 100.
- 12.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que una disolución al 3-15% en masa de UHPE lineal de una IV de 15-25 dl/g se hila a través de una placa de hilatura que contiene al menos 10 orificios de hilatura en un espacio de aire, comprendiendo los orificios de hilatura al menos una zona de
- 55

contracción con un ángulo de cono en el intervalo de 10-60° y comprendiendo una zona de diámetro D_n constante, con una relación longitud/diámetro L_n/D_n menor que 10 aguas abajo de la zona de contracción, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento de fluido $DR_{fluido} = DR_{sp} \times DR_{ag}$ de al menos 100 y una relación de estiramiento $DR_{sólido}$ entre 10 y 30.

5
13.- Placa de hilatura que comprende al menos 10 orificios de hilatura de una geometría que comprende una zona de contracción con una disminución gradual en el diámetro, desde un diámetro D_0 a D_n , con un ángulo de cono en el intervalo de 8-75°, una zona de diámetro constante D_n con una relación longitud/diámetro L_n / D_n de 0 hasta a lo sumo 25 aguas abajo de la zona de contracción y una zona de afluencia de diámetro constante de al menos D_0 y una longitud L_0 , con una relación L_0 / D_0 de al menos 5.

10
14.- Placa de hilatura de acuerdo con la reivindicación 13, que contiene al menos 100 orificios de hilatura.

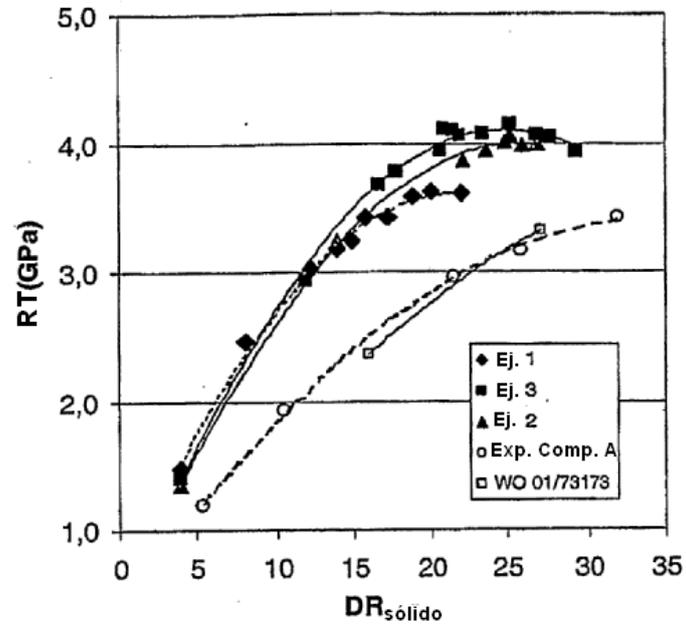


Fig. 1