

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 153**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04 (2006.01)

D01D 1/02 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D01D 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2008 E 08770219 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 2155938**

54 Título: **Procedimiento para producir hilo de polietileno de alta tenacidad**

30 Prioridad:

08.06.2007 US 811570

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

24.05.2013

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
LAW DEPARTMENT AB/2B 101 COLUMBIA ROAD
MORRISTOWN, NJ 07962, US**

72 Inventor/es:

**TAM, THOMAS Y-T.;
ZHOU, QIANG;
YOUNG, JOHN A.;
ARNETT, CHARLES R. y
TWOMLEY, CONOR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 404 153 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 de polietileno de alta tenacidad

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar hilos de múltiples filamentos de polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) que tienen propiedades de tracción mejoradas, y a los hilos y artículos producidos de ese modo.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Se han producido hilos de múltiples filamentos de UHMWPE que poseen propiedades de tracción elevadas tales como tenacidad, módulo de tracción y energía en la ruptura. Los hilos son útiles en aplicaciones que requieren absorción de impacto y resistencia balística tales como blindajes corporales, cascos, petos, asientos de helicópteros, protecciones contra astillas; equipo deportivo de material compuesto, tal como kayaks, canoas, bicicletas y botes; y en sedales de pesca, velas, cuerdas, suturas y tejidos.

15 Los hilos de polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) "hilados en gel" de múltiples filamentos son producidos por Honeywell International Inc., DSM N.V., Toyobo Co., Ltd. y Tongyizhong Specialty Fibre Technology and Development Co., Ltd. El procedimiento de hilado en gel desalienta la formación de estructuras moleculares de cadena plegada, y favorece la formación de estructuras de cadena extendida, que transmiten más eficientemente las cargas de tracción.

20 La primera descripción de la preparación y estirado de filamentos individuales de UHMWPE en el estado de gel fue hecha por P. Smith, P. J. Lemstra, B. Kalb y A. J. Pennings, Poly. Bull., 1, 731 (1979). Se hilaron filamentos individuales de UHMWPE a partir de una disolución y se estiraban mientras se evaporaba el disolvente. Procedimientos más recientes (véanse, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos (USP's) 4.551.296, 4.663.101, 6.448.659 y 6.969.553 describen el estirado de tres de los filamentos en la disolución, filamentos en el gel y los filamentos libres de disolvente. En este contexto, se citan las descripciones de USP's 4.551.296, 4.663.101, 25 5.741.451, 6.448.659, y 6.969.553, y la Solicitud de los Estados Unidos 20050093200.

30 La resistencia teórica de una molécula de polietileno está directamente relacionada con su peso molecular. (D.C. Prevorsek, Handbook of Fiber Science and Technology, Vol. 3, Sección 3.2, P. 48-59, Marcel Dekker, Inc., Nueva York 1996; Y. Tremonia et al., Macromolecules, 18, 2246 (1985)). Se encontró que la resistencia experimentalmente obtenible de una fibra de polietileno está directamente relacionada con el peso molecular del polietileno a partir del que se hila la fibra, y también está relacionada con la anchura de la distribución de pesos moleculares de ese polímero de partida (P. Smith et al., J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., 20 2229 (1982)). Se favorecía una mayor resistencia de la fibra hilando polímeros que tienen relaciones de peso molecular medio ponderal a peso molecular medio numérico (M_w/M_n) menores que siete. Sin embargo, parece que la variación de M_w/M_n de 7 a 15,6 no afectó a la resistencia a la tracción.

35 El documento USP 4.436.659 enseña el hilado de UHMWPE que tiene M_w/M_n menor que 5, habiéndose obtenido el polímero mediante fraccionamiento de un polímero que tiene una distribución más amplia de pesos moleculares o mediante polimerización usando sistemas catalíticos específicos y/o condiciones de reacción específicas.

40 El documento USP 5.547.626 enseña la degradación intencionada de la viscosidad intrínseca (IV), polímero a fibra, hasta una IV final 10% a 30% menor que la IV del polímero inicial. Se afirma que el límite superior en la degradación es necesario debido a que una disminución excesiva en el peso molecular medio provocaría una disminución en la tenacidad de la fibra. La patente enseña el ligado de disoluciones de polietileno en condiciones oxidantes, por ejemplo, sin uso de antioxidante en la disolución de hilado, y el enfriamiento en aire de las fibras extruídas. Entre los factores importantes del procedimiento no especificados en el documento USP 5.547.626 estuvieron la temperatura del extrusado, el tiempo de permanencia en la extrusora de un solo tornillo, la viscosidad intrínseca del polímero en 45 el extrusado, y el diámetro del tornillo, la velocidad rotacional y la configuración del tornillo.

Un estudio realizado por G.R. Rideal et al., titulado "La Degradación Termomecánica de Polietileno de Alta densidad", J. Poly. Sci., Symposium, No 37, 1-15 (1976), encontró que la presencia de oxígeno promovió la escisión de las cadenas inducida por cizallamiento, pero que en nitrógeno a temperaturas menores que 290°C, dominaban la ramificación de cadenas largas y el incremento de la viscosidad.

50 Un estudio realizado por N. Dontula et al., titulado "Un Estudio de Degradación de Polietileno de Alta Densidad en una Extrusora de Doble Tornillo Engranados que Giran en el Mismo Sentido" Poly. Eng. & Sci., 33 No. 5, 271-278 (1993), encontró relaciones similarmente complejas entre las condiciones del procesamiento y la viscosidad. La interacción entre la temperatura de la extrusora, la velocidad del tornillo y el tiempo de permanencia provocó cambios direccionales en los efectos sobre la viscosidad.

Cada una de estas referencias representó un avance en el estado de la técnica; sin embargo, ninguna sugirió el procedimiento o las fibras de esta invención, y ninguna satisfizo todas las necesidades satisfechas por esta invención. En el procedimiento de la invención, se cree que la escisión de cadenas termomecánica es tan activa como la escisión oxidativa de las cadenas. El resultado son fibras con mayor resistencia a menor viscosidad intrínseca (menor peso molecular) que lo que se ha obtenido previamente, y materiales compuestos con propiedades de protección balística mejoradas. Desde hace tiempo existe la necesidad de un hilo de polietileno de alta resistencia de múltiples filamentos que tenga esta combinación de propiedades, y un procedimiento para su producción.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un procedimiento para producir un hilo de múltiples filamentos de polietileno de alta resistencia, que comprende las etapas de:

a) formar una suspensión de un polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) que tiene una viscosidad intrínseca inicial (IV_0) de al menos alrededor de 10 dl/g y un antioxidante en un disolvente para dicho UHMWPE que tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos alrededor de 180°C a una temperatura que está por debajo de la temperatura a la que el UHMWPE se disolverá en dicho disolvente, siendo la relación en peso de dicho UHMWPE a dicho disolvente de alrededor de 5:95 a alrededor de 95:5, y siendo la relación en peso de dicho antioxidante a dicho disolvente de alrededor de 10 partes por millón a alrededor de 1000 partes por millón;

b) alimentar dicha suspensión a una extrusora de doble tornillo engranados que giran en el mismo sentido, en el que los tornillos en dicha extrusora de doble tornillo comprenden múltiples segmentos que tienen un diámetro de raíz de D_r milímetros, un diámetro exterior de D_0 milímetros, la relación D_r/D_0 es R , la velocidad rotacional de los tornillos es ω revoluciones por minuto, y se satisfacen las siguientes relaciones

$$0,84 \geq R \geq 0,55$$

$$\omega D_0 \left(\frac{1+R}{1-R} \right) \geq 70,000, \text{ milímetros/min.}$$

c) formar una mezcla líquida en dicha extrusora de dicho UHMWPE y dicho antioxidante, en dicho disolvente a una temperatura de alrededor de 140°C a alrededor de 320°C, reduciéndose la viscosidad intrínseca del UHMWPE en dicha mezcla hasta un valor de alrededor de 0,2 IV_0 a alrededor de 0,7 IV_0 al hacerlo pasar a través de dicha extrusora;

d) hacer pasar dicha mezcla líquida a través de una vasija calentada a una temperatura de al menos alrededor de 140°C, teniendo dicha vasija un volumen de manera que el tiempo de permanencia medio en dicha vasija es de alrededor de 2 a alrededor de 120 minutos, con lo que se forma una disolución del UHMWPE;

e) hacer pasar la disolución así formada a través de una hilera para formar filamentos de disolución;

f) hacer pasar dichos filamentos de disolución a través de un espacio gaseoso corto en un baño de enfriamiento líquido a una temperatura menor que alrededor de 35°C, en el que dichos filamentos de disolución se enfrían rápidamente para formar filamentos de gel;

g) eliminar el disolvente de los filamentos de gel para formar filamentos sólidos; y

h) estirar al menos uno de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos en una o más etapas hasta una relación de estiramiento combinada de al menos 10:1, en el que se aplica un estiramiento de al menos 2:1 a los filamentos sólidos para formar un hilo de UHMWPE de múltiples filamentos de alta resistencia, teniendo dicho hilo de UHMWPE una tenacidad de al menos 3·5 N/tex (40 g/d), y teniendo una viscosidad intrínseca de 0,2 IV_0 a 0,65 IV_0 .

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una gráfica de la concentración relativa frente al logaritmo del peso molecular relativo para una fibra de la invención y una fibra de la técnica anterior.

Las Figuras 2-5 muestran relaciones de absorbancia de infrarrojos de la fibra preparada según el procedimiento de la invención en comparación con cuatro fibras de UHMWPE de la técnica anterior.

La Figura 2 muestra la relación de las absorbancias de infrarrojos a los números de ondas de 1720 cm^{-1} y 2017 cm^{-1} que corresponden a los restos de estiramiento de $-\text{CH}_2-$ de polietileno y carbonilo.

La Figura 3 muestra la relación de las absorbancias de infrarrojos a los números de ondas de 910 cm⁻¹ y 2017 cm⁻¹ que corresponden a los restos de estiramiento de -CH₂- de polietileno y vinilo.

La Figura 4 muestra la relación de las absorbancias de infrarrojos a los números de ondas de 965 cm⁻¹ y 2017 cm⁻¹ que corresponden a los restos de estiramiento de -CH₂- de polietileno y transvinileno.

5 La Figura 5 muestra la relación de las absorbancias de infrarrojos a los números de ondas de 890 cm⁻¹ y 2017 cm⁻¹ que corresponden a los restos de estiramiento de -CH₂- de polietileno y vinilideno.

La Figura 6 muestra la relación de las absorbancias de infrarrojos a los números de ondas de 1720 cm⁻¹ y 910 cm⁻¹ que corresponden a los restos de carbonilo y vinilo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 Como se usa aquí en todo el documento, se entenderá que las viscosidades intrínsecas (IV's) se miden en decalina a 135°C. La relación entre el peso molecular medio ponderal (\bar{M}_w) y la IV recomendada por el Polymer Handbook, Segunda Ed., J. Brandrup y E.H. Immergut, Ed., John Wiley and Sons, Nueva York, 1975, P. IV-7, se supondrá:

$$IV, \text{ decilitros/g (dl/g)} = 0,00062 \bar{M}_w$$

15 Para los fines de la invención, una fibra es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. En consecuencia, el término fibra incluye filamento, cinta, tira, y similar, que tiene una sección transversal regular o irregular. Un hilo es una hebra continua compuesta de muchas fibras o filamentos.

La invención se refiere a un procedimiento para producir un hilo de múltiples filamentos de polietileno de alta resistencia, que comprende las etapas de:

20 a) formar una suspensión de un polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) que tiene una viscosidad intrínseca inicial (IV₀) de al menos alrededor de 10 dl/g y un antioxidante en un disolvente para dicho UHMWPE que tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos alrededor de 180°C a una temperatura que está por debajo de la temperatura a la que el UHMWPE se disolverá en dicho disolvente, siendo la relación en peso de dicho UHMWPE a dicho disolvente de alrededor de 5:95 a alrededor de 95:5, y siendo la relación en peso de dicho antioxidante a dicho disolvente de alrededor de 10 partes por millón a alrededor de 1000 partes por millón;

25 b) alimentar dicha suspensión a una extrusora de doble tornillo engranados que giran en el mismo sentido, en el que los tornillos en dicha extrusora de doble tornillo comprenden múltiples segmentos que tienen un diámetro de raíz de D_r milímetros, un diámetro exterior de D₀ milímetros, la relación D_r/D₀ es R, la velocidad rotacional de los tornillos es ω revoluciones por minuto, y se satisfacen las siguientes relaciones

$$0,84 \geq R \geq 0,55$$

$$\omega D_0 \left(\frac{1+R}{1-R} \right) \geq 70,000, \text{ milímetros/min.}$$

35 c) formar una mezcla líquida en dicha extrusora de dicho UHMWPE y dicho antioxidante, en dicho disolvente a una temperatura de 140°C a 300°C, reduciéndose la viscosidad intrínseca del UHMWPE en dicha mezcla hasta un valor de alrededor de 0,2 IV₀ a alrededor de 0,7 IV₀ al hacerlo pasar a través de dicha extrusora;

d) hacer pasar dicha mezcla líquida a través de una vasija calentada a una temperatura de al menos alrededor de 140°C, teniendo dicha vasija un volumen de manera que el tiempo de permanencia medio en dicha vasija es de alrededor de 2 a alrededor de 120 minutos, con lo que se forma una disolución del UHMWPE;

40 e) hacer pasar la disolución así formada a través de una hilera para formar filamentos de disolución;

f) hacer pasar dichos filamentos de disolución a través de un espacio gaseoso corto en un baño de enfriamiento líquido a una temperatura menor que alrededor de 35°C, en el que dichos filamentos de disolución se enfrían rápidamente para formar filamentos de gel;

g) eliminar el disolvente de los filamentos de gel para formar filamentos sólidos; y

45 h) estirar al menos uno de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos en una o más etapas hasta una relación de estiramiento combinada de al menos alrededor de 10:1, en el que se aplica un estiramiento de al menos alrededor de 2:1 a los filamentos sólidos para formar un hilo de UHMWPE de

múltiples filamentos de alta resistencia, teniendo dicho hilo de UHMWPE una tenacidad de al menos alrededor de 3·5 N/tex (alrededor de 40 g/d), y teniendo una viscosidad intrínseca de 0,2 IV₀ a 0,65 IV₀.

5 El UHMWPE a procesar tiene una IV de al menos alrededor de 10, preferiblemente al menos alrededor de 15 dl/g, más preferiblemente al menos alrededor de 20 dl/g, todavía más preferiblemente al menos alrededor de 25 dl/g, y lo más preferible al menos alrededor de 30 dl/g.

10 Preferiblemente, el UHMWPE tiene unos pocos menos de alrededor de 5 grupos laterales por 1000 átomos de carbono, más preferiblemente unos pocos menos de alrededor de 2 grupos laterales por 1000 átomos de carbono, todavía más preferiblemente unos pocos menos de alrededor de 1 grupo lateral por 1000 átomos de carbono, y lo más preferible unos pocos menos de alrededor de 0,5 grupos laterales por 1000 átomos de carbono. Los grupos laterales pueden incluir, pero no se limitan a, grupos alquilo de C1-C10, grupos alquilo terminados en vinilo, norborneno, átomos de halógeno, carbonilo, hidroxilo, epóxido y carboxilo. El UHMWPE puede contener pequeñas cantidades, generalmente menores que alrededor de 5% en peso, preferiblemente menores que alrededor de 3% en peso, de aditivos tales como antioxidantes, estabilizantes térmicos, colorantes, promotores del flujo, disolventes, etc.

15 El disolvente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidrocarburos tales como hidrocarburos halogenados alifáticos, cicloalifáticos, y aromáticos, tales como diclorobenceno, y sus mezclas. El disolvente tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos alrededor de 180°C. Preferiblemente, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en cis-decahidronaftaleno, trans-decahidronaftaleno, decalina, aceite mineral y sus mezclas.

20 Preferiblemente, el antioxidante se selecciona del grupo que consiste en fenoles impedidos, fosfitos aromáticos, aminas y sus mezclas. Más preferiblemente, el antioxidante se selecciona del grupo que consiste en (2,6-di-*terc*-butil-4-metil-fenol, tetraquis[metileno(3,5-di-*terc*-butilhidroxihidrocinnamato)]metano, fosfito de tris(2,4-di-*terc*-butilfenilo), 3,5-di-*terc*-butil-4-hiroxihidrocinnamato de octadecilo, 1,3,5-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxbencil)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol, y sus mezclas. Más preferiblemente, el antioxidante es 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol conocido habitualmente como vitamina E o α -tocoferol.

25 La concentración del antioxidante debería ser suficiente para minimizar los efectos del oxígeno inesperado, pero no tan elevada para reaccionar con el polímero. La relación en peso del antioxidante al disolvente es de alrededor de 10 partes por millón a alrededor de 1000 partes por millón. Preferiblemente, la relación en peso del antioxidante al disolvente es de alrededor de 10 partes por millón a alrededor de 100 partes por millón.

30 Una suspensión está formada por el UHMWPE y el antioxidante en el disolvente, siendo la relación en peso del UHMWPE al disolvente de alrededor de 5:95 a alrededor de 95:5. Preferiblemente, la relación en peso de UHMWPE a disolvente es de alrededor de 6:94 a alrededor de 50:50, y más preferiblemente de alrededor de 8:92 a alrededor de 30:70.

35 La extrusora de doble tornillo engranados que giran en el mismo sentido, empleada en el procedimiento de la invención, tiene dos funciones: en primer lugar, la transformación de la suspensión polimérica en una mezcla líquida íntima de polímero fundido y disolvente, idealmente con tamaños de dominio de dimensiones microscópicas. En segundo lugar, la extrusora proporciona un entorno en el que se cree que se produce la escisión termomecánica de las cadenas del polietileno fundido con preferencia frente a la escisión oxidativa de las cadenas.

40 Se ha encontrado que las cantidades R y $\omega D_0 \left(\frac{1+R}{1-R} \right)$ son importantes a la hora de seleccionar una extrusora de doble tornillo engranados que giran en el mismo sentido y su velocidad de operación, en el que D_r es el diámetro de raíz del tornillo medido en milímetros, D_0 es el diámetro exterior del tornillo de la extrusora medido en milímetros, R es la relación D_r/D_0 , y la velocidad rotacional de los tornillos es ω revoluciones por minuto. R es de 0,55 a 0,84, y la cantidad $\omega D_0 \left(\frac{1+R}{1-R} \right)$ es igual o mayor que 70.000 milímetros/min., y preferiblemente R es de 0,65 a 0,82 y

45 $\omega D_0 \left(\frac{1+R}{1-R} \right)$ es igual o mayor que 90.000 milímetros/min., lo más preferible, $\omega D_0 \left(\frac{1+R}{1-R} \right)$ es igual o mayor que 110.000 milímetros/min.

Una mezcla líquida de polietileno fundido y disolvente se forma en la extrusora a una temperatura de alrededor de 140°C a alrededor de 320°C. Preferiblemente, una mezcla líquida se forma en la extrusora a una temperatura de alrededor de 220°C a alrededor de 320°C. Más preferiblemente, una mezcla líquida se forma en la extrusora a una temperatura de alrededor de 220°C a alrededor de 280°C.

50 Preferiblemente, la extrusora de doble tornillo se opera llena de líquido con la zona de alimentación de la extrusora inundada con la alimentación de la suspensión bajo un manto de gas inerte.

5 Un procedimiento práctico para la producción de fibras de UHMWPE requiere el uso eficiente de un equipo de capital muy costoso, tal como una extrusora de doble tornillo. La producción volumétrica a través de la extrusora es inversamente proporcional al tiempo de permanencia en la extrusora. El tiempo de permanencia medio en la extrusora, definido como la relación de volumen libre en la extrusora a velocidad de producción volumétrica, es menor o igual a alrededor de 1,5 minutos, preferiblemente menor o igual a alrededor de 1,2 minutos, y más preferiblemente, menor o igual a alrededor de 1,0 minutos. Preferiblemente, sustancialmente todos los segmentos de los tornillos en la extrusora de doble tornillo son segmentos de vuelo transportadores hacia delante. Más preferiblemente, no hay segmentos de retromezclamiento o de amasado.

10 En el procedimiento de la invención, la viscosidad intrínseca del polietileno en la mezcla líquida se reduce al hacerlo pasar a través de la extrusora de doble tornillo en una cantidad de 30% a 80%, es decir, desde una viscosidad intrínseca inicial de IV_0 a una cantidad desde alrededor de 0,2 IV_0 a alrededor de 0,7 IV_0 .

15 La mezcla líquida que abandona la extrusora se hace pasar por medio de una bomba de fundido a través de una vasija calentada a una temperatura de al menos alrededor de 140°C que proporciona un tiempo de permanencia suficiente, con lo que se forma una disolución del UHMWPE. Preferiblemente, la vasija calentada está a una temperatura de alrededor de 220°C a alrededor de 320°C. Más preferiblemente, la vasija calentada está a una temperatura de alrededor de 220°C a alrededor de 280°C.

20 La vasija calentada tiene un volumen de manera que el tiempo de permanencia medio en la vasija es de alrededor de 2 a alrededor de 120 minutos. Preferiblemente, la vasija calentada tiene un volumen de manera que el tiempo de permanencia en la vasija es de alrededor de 6 a alrededor de 60 minutos.

25 La disolución del UHMWPE se hace pasar a través de una hilera para formar múltiples filamentos de disolución que constituyen un hilo de disolución. Preferiblemente, la hilera forma un hilo de disolución de al menos alrededor de 100 filamentos, más preferiblemente al menos alrededor de 200 filamentos, aún más preferiblemente al menos alrededor de 400 filamentos, y lo más preferible al menos alrededor de 800 filamentos.

30 El hilo de disolución se hace pasar a través de un espacio gaseoso corto a un baño de enfriamiento líquido, en el que se enfría térmicamente en un hilo de gel. El espacio gaseoso tiene preferiblemente una dimensión de alrededor de 0,3 a alrededor de 10 centímetros, más preferiblemente de alrededor de 0,4 a alrededor de 5 centímetros. El espacio gaseoso puede estar lleno de un gas inerte tal como nitrógeno. Si el tiempo de permanencia del hilo de disolución en el espacio gaseoso es menor que alrededor de 1 segundo, el espacio gaseoso puede estar lleno de aire.

35 El líquido en el baño de enfriamiento se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en agua, etilenglicol, etanol, isopropanol, un anticongelante soluble en agua, y sus mezclas. Preferiblemente, la temperatura del baño de enfriamiento líquido es de alrededor de -35°C a alrededor de 35°C.

40 El disolvente se elimina del hilo de gel para formar filamentos sólidos. El disolvente se elimina preferiblemente del hilo de gel mediante evaporación o mediante extracción con un disolvente de menor punto de ebullición, seguido de la evaporación. Preferiblemente, los disolventes se recuperan y se reciclan.

45 El estiramiento se realiza en al menos uno de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos en una o más etapas hasta una relación de estiramiento combinada de al menos alrededor de 10:1, en el que se aplica un estiramiento de al menos alrededor de 2:1 a los filamentos sólidos para formar un hilo de UHMWPE de múltiples filamentos de alta resistencia. Preferiblemente, el estiramiento se realiza en los tres de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos.

El hilo de UHMWPE producido mediante el procedimiento de la invención tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca menor o igual a alrededor de 18 dl/g.

Relación de pesos moleculares medios

45 Es extremadamente difícil determinar de forma exacta los pesos moleculares medios numéricos para UHMWPE's que tienen IV 's de 10 dl/g y mayor. Sin embargo, los pesos moleculares medios ponderales y medios Z se pueden determinar mediante una combinación de métodos de viscosidad y de dispersión de la luz. Los pesos moleculares medios numéricos, medios ponderales y medios Z se definen mediante las siguientes relaciones:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \bar{M}_z = \frac{\sum_i M_i c_i}{\sum_i c_i}$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad \bar{M}_z = \frac{\sum_i M_i^2 c_i}{\sum_i M_i c_i}$$

en las que M_i es el peso molecular de la i^{a} especie molecular, N_i es el número de moléculas que tienen un peso molecular M_i , y la concentración c_i es proporcional a $N_i M_i$.

5 Se puede ver que en la progresión desde medio numérico hasta medio ponderal, y hasta medio Z, las moléculas más grandes tienen más peso y son más pesadas. De este modo, las diferencias en las relaciones de pesos moleculares medios Z a medios ponderales, para diferentes materiales, son indicativas de diferencias en las poblaciones de las moléculas más grandes.

10 Las relaciones de peso molecular medio Z a medio ponderal se determinaron a partir de medidas simultáneas de dispersión de la luz y viscosidad de la disolución. Las fibras de polietileno a caracterizar se disolvieron entre clorobenceno a una concentración de alrededor de 0,05% en peso a 170°C. La disolución se analizó mediante cromatografía de permeación en gel en un banco de tres columnas PLGel 20- μ m Mixed A en un sistema Waters 2000 GPCV que tiene un detector de viscosidad instalado y un detector de dispersión de la luz Precision Detector 2040 ajustado a 9,8° para el haz incidente. La distribución de pesos moleculares se encontró a partir de

$$M \propto \sqrt{\frac{\Delta I * \Delta H}{V}} \quad \text{y} \quad c \propto \sqrt{\frac{V * \Delta I}{\Delta H}}$$

15 en las que V es el volumen determinado mediante calibración universal y ΔI y ΔH son la fortaleza de señal por encima del valor base para los detectores de la dispersión de luz y de viscosidad. La relación de peso molecular medio Z a medio ponderal \bar{M}_z / \bar{M}_w se calculó a partir de la distribución de pesos moleculares.

20 Preferiblemente, un UHMWPE obtenido mediante el procedimiento de la invención tiene una relación de peso molecular medio Z a peso molecular medio ponderal (\bar{M}_z / \bar{M}_w) menor o igual que alrededor de 3,5, y más preferiblemente de alrededor de 2,0 a alrededor de 3,5.

Absorbancia de infrarrojos

25 Las absorbancias de infrarrojos se midieron usando un espectrómetro Nicolet Magna-IR 560 con la resolución ajustada a 0,964 cm^{-1} . Los datos se tomaron a intervalos de 0,964 cm^{-1} entre 4000 y 400 cm^{-1} . Las absorbancias a números de ondas de 1720 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 965 cm^{-1} , y 890 cm^{-1} , que corresponden respectivamente a los restos carbonilo, vinilo, transvinileno y vinilideno, se midieron con respecto a la absorbancia a 2017 cm^{-1} que corresponde al modo de estiramiento de $-\text{CH}_2-$ de polietileno.

Un hilo de UHMWPE obtenido mediante el procedimiento de la invención tiene preferiblemente relaciones de absorbancias de infrarrojos que satisfacen al menos dos de las siguientes relaciones:

$$0,84 \geq A_{1720}/A_{2017} \geq 0,77$$

30 $0,77 \geq A_{910}/A_{2017} \geq 0,71$

$$0,77 \geq A_{965}/A_{2017} \geq 0,71$$

$$0,77 \geq A_{890}/A_{2017} \geq 0,70$$

$$0,77 \geq A_{910}/A_{2017} \geq 0,71$$

en las que A_x es la absorbancia de infrarrojos a $x \text{ cm}^{-1}$.

35 Más preferiblemente, un hilo de UHMWPE obtenido mediante el procedimiento de la invención tiene relaciones de absorbancias de infrarrojos que satisfacen las siguientes relaciones:

$$0,84 \geq A_{1720}/A_{2017} \geq 0,77$$

$$0,77 \geq A_{910}/A_{2017} \geq 0,71$$

en las que A_x es la absorbancia de infrarrojos a $x \text{ cm}^{-1}$. $0,77 \geq A_{910}/A_{2017} \geq 0,71$

40 Preferiblemente, un hilo de UHMWPE obtenido mediante el procedimiento de la invención tiene una relación de absorbancias de infrarrojos A_{1720}/A_{910} menor o igual a 1,07.

Los hilos obtenidos mediante el procedimiento de la invención se pueden obtener en artículos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

5 Se seleccionó un UHMWPE producido usando un sistema catalítico de Ziegler/Natta que tiene una viscosidad intrínseca de 21 dl/g. El UHMWPE tuvo unos pocos menos de 0,5 metilos/1000 átomos de carbono y un punto de fusión de 138°C. Se seleccionó un disolvente que consiste en aceite mineral blanco. El aceite mineral blanco fue HYDROBRITE® 550 PO, un aceite de baja volatilidad de Crompton Corporation que consiste en alrededor de 70% de carbono parafínico y alrededor de 30% de carbono nafténico. Al aceite mineral se añadió un antioxidante que consiste en 25 partes por millón de α -tocoferol.

10 Se preparó una suspensión que consiste en 8 partes en peso de UHMWPE en 92 partes en peso de aceite mineral en un tanque de mezcla agitada a 35-38°C. La suspensión se alimentó de forma continua a un caudal de 504,6 kg/h (112,5 lbs/h) a una tolva de alimentación de una extrusora de doble tornillo engranados que giran en el mismo sentido. La tolva de alimentación y la alimentación y la alimentación de la suspensión se mantuvieron bajo un manto de nitrógeno. La tolva de alimentación se mantuvo en una condición inundada, manteniendo el barril de la extrusora lleno de líquido. Los tornillos de la extrusora tuvieron un diámetro exterior D_0 de 40 mm. Los elementos de los tornillos fueron todos elementos transportadores hacia delante que tienen un diámetro de raíz D_r de 32,52 mm. La
15 velocidad rotacional de los tornillos fue 250 rpm. R, la relación D_r/D_0 , fue 0,813. La cantidad $\omega D_0 \left(\frac{1+R}{1-R} \right)$ fue igual a 96.956 milímetros/min.

20 El volumen libre en esta extrusora (volumen del barril menos volumen del tornillo) fue 1400 cm³. La temperatura del barril de la extrusora fue 260°C. La suspensión de UHMWPE/aceite mineral se convirtió en una mezcla líquida a 260°C haciéndola pasar a través de la extrusora con un tiempo medio de permanencia de 1,15 minutos. La mezcla líquida que abandona la extrusora se hizo pasar a través de una bomba de engranajes, y de ahí a una vasija.

25 Se tomó una muestra de la corriente lateral de la mezcla líquida que abandona la extrusora, para el análisis fuera de línea. Se encontró que la viscosidad intrínseca del UHMWPE en la muestra fue 12,6 dl/g. La IV del UHMWPE se había reducido hasta un valor de 60% de la IV inicial al hacerlo pasar a través de la extrusora.

30 La mezcla líquida, que sale de la extrusora y de la bomba de engranajes, se hace pasar a través de una vasija que consiste en una tubería calentada externamente a una temperatura de 282°C, una longitud de 46,5 pies (14,17 metros), un volumen interno de 29.212 cm³ y varios codos y cambios de diámetro. A intervalos en la vasija, hubo varias mezcladoras estáticas. La mezcla líquida se convirtió en una disolución al hacerla pasar a través de la vasija con un tiempo medio de permanencia de 24 minutos.

35 La disolución de UHMWPE que abandona la vasija se hizo pasar a través de una bomba de engranajes y de ahí a través de un bloque de hilatura y una hilera que tiene orificios de 0,036 in. (0,914 mm) de diámetro para formar un hilo de disolución de 181 filamentos. El hilo de disolución se estiró 1,8:1 al hacerlo pasar a través de un espacio de aire de 3 cm hasta un baño de agua a 9,5°C, donde se enfrió hasta un hilo de gel. El hilo de gel se estiró a una primera relación de estiramiento de 4,6:1 a temperatura ambiente, se hizo pasar en contracorriente a una corriente de ciclohexano para extraer el aceite mineral, y a través de una secadora para evaporar sustancialmente el ciclohexano. El hilo de gel se estiró adicionalmente a una relación de estiramiento de 2,1:1 durante la extracción y el secado. El hilo esencialmente seco que contiene menos de alrededor de 10% en peso de disolventes se estiró en dos etapas a una temperatura de 142°C a una relación de estiramiento de 1,32:1 para formar un hilo parcialmente orientado (POY). El estiramiento en línea final fue a una relación menor que 1,1:1.

40 El POY tuvo una tenacidad de alrededor de 1,6 N/tex (alrededor de 18 g/d; alrededor de 16 g/dtex), y un alargamiento en la ruptura de alrededor de 8%. El POY se enrolló a una velocidad de 0,376 g/min. por filamento sin torsión. El procedimiento anterior fue continuo y sin discontinuidades desde la formación de la disolución hasta el enrollado del POY.

45 El POY se transfirió a un aparato de estiramiento fuera de línea, en el que se estiró a una relación de estiramiento de 4,2:1 a una temperatura de 150°C para formar un hilo muy orientado (HOY) de la invención. El HOY se enfrió bajo tensión, y se enrolló. Tuvo un denier de 679, una tenacidad de 4,0 N/tex (44,9 g/d) (40,1 g/dtex), un módulo de tracción de 12,3 N/tex (1391 g/d) (1252 g/dtex), y un alargamiento en la ruptura de 3,4%. El hilo de la invención tuvo una viscosidad intrínseca de 11,7 dl/g. La IV del hilo fue 56% de la IV del UHMWPE a partir del que se hiló. Con
50 relación a la viscosidad intrínseca (IV_0) del UHMWPE a partir del que se hiló el hilo de la invención, el HOY tuvo una IV de 0,44 IV_0 .

55 Las relaciones de peso molecular medio Z a medio ponderal de este hilo de la invención y de un hilo de UHMWPE preparado a partir del mismo polímero de partida mediante un procedimiento de la técnica anterior se determinaron mediante medidas simultáneas de la viscosidad de la disolución y de la dispersión de la luz, como se describe anteriormente. La Figura 1 es una gráfica de una concentración relativa frente al logaritmo del peso molecular

relativo para este hilo de la invención, **10** y el hilo de UHMWPE de la técnica anterior, **20**. La relación, \bar{M}_z/\bar{M}_w , fue 3,0 para el hilo de la invención y 3,6 para el hilo de la técnica anterior. Se puede observar que, en comparación con el hilo de la técnica anterior, el hilo de la invención tuvo una menor proporción de fracciones de mayores pesos moleculares.

5 **Ejemplo 2**

Se seleccionó un UHMWPE producido usando un sistema catalítico de Ziegler/Natta que tiene una viscosidad intrínseca de 33 dl/g. El disolvente y el antioxidante fueron los mismos como en el Ejemplo 1, así como todas las condiciones del procedimiento hasta el final de la producción del POY. La IV del UHMWPE en la mezcla líquida que abandona la extrusora fue 15,8 dl/g. La IV del UHMWPE se redujo hasta un valor de 48% de la IV inicial al hacerlo pasar a través de la extrusora.

El POY se transfirió a un aparato de estiramiento fuera de línea, en el que se estiró a una relación de estiramiento de 6,3:1 a una temperatura de 150°C para formar un hilo muy orientado (HOY) de la invención. El HOY se enfrió bajo tensión, y se enrolló. Tuvo un denier de 460, una tenacidad de 4,35 N/tex (49,3 g/d; 44,4 g/dtex), un módulo de tracción de 14,4 N/tex (1632 g/d; 1468 g/dtex), y un alargamiento en la ruptura de 3,3%. El hilo de la invención tuvo una viscosidad intrínseca de 15,1 dl/g. La IV del hilo de la invención fue 46% de la IV del UHMWPE a partir del que se hiló.

Las relaciones de absorbancias de infrarrojos se midieron para este hilo de la invención, y para cuatro fibras de UHMWPE de la técnica anterior. Los resultados se muestran en la Tabla I y en las Figuras 2-5. Se observará que el hilo de la invención satisfizo cada una de las siguientes relaciones:

$$0,84 \geq A_{1720}/A_{2017} \geq 0,77$$

$$0,77 \geq A_{910}/A_{2017} \geq 0,71$$

$$0,77 \geq A_{965}/A_{2017} \geq 0,71$$

$$0,77 \geq A_{890}/A_{2017} \geq 0,70$$

También se observará que la relación de las absorbancias de carbonilo/vinilo, A_{1720}/A_{910} , para el hilo de la invención fue menor que 1,07 y menor que la relación correspondiente para los materiales de la técnica anterior. Sin estar sujetos a una teoría particular, se cree que el procedimiento de la invención, en comparación con los procedimientos de la técnica anterior, provoca un mayor grado de escisión termomecánica de las cadenas frente a una escisión oxidativa de las cadenas.

Tabla I. Relaciones de absorbancias de infrarrojos

	Hilo del ejemplo 2	Fibra 1 de la técnica anterior	Fibra 2 de la técnica anterior	Fibra 3 de la técnica anterior	Fibra 4 de la técnica anterior
A_{1720}/A_{2017} , carbonilo/PE	0,772	0,846	0,769	0,786	0,757
A_{910}/A_{2017} , vinilo/PE	0,740	0,784	0,676	0,699	0,685
A_{965}/A_{2017} , transvinileno/PE	0,727	0,778	0,676	0,704	0,695
A_{890}/A_{2017} , vinilideno/PE	0,734	0,777	0,678	0,696	0,686
A_{1720}/A_{910} , carbonilo/vinilo	1,04	1,08	1,14	1,12	1,11

30 **Ejemplo 3**

El hilo de la invención descrito en el Ejemplo 1 anterior se usó para construir artículos de la invención que comprenden laminados reforzados de fibras de capas cruzadas. Se suministraron varios rollos del hilo de la invención del Ejemplo 1 a partir de una fileta, y se hicieron pasar a través de una estación de cardado para formar una red unidireccional. La red de fibras se hizo pasar sobre y por debajo de barras estacionarias para extender los hilos en capas delgadas. La red de fibras se portó entonces bajo un rodillo sumergido en un baño de una disolución ciclohexánica de una matriz de copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno KRATON® D1107, para revestir completamente cada filamento.

La red de fibras revestida se hizo pasar a través de un rodillo exprimidor a la salida del baño para eliminar el exceso de dispersión sellante. La red de fibras revestida se colocó en una banda portadora de película de polietileno de 0,35 mil (0,00089 cm), y se hizo pasar a través de un horno calentado para evaporar el ciclohexano y formar una hoja de fibras coherente que contiene 20% en peso de matriz KRATON®. La banda portadora y la hoja de fibras

unidireccional se enrollaron entonces en un rodillo en preparación para la construcción de laminados.

5 Se construyeron dos laminados diferentes a partir de los rodillos preparados anteriormente. Se formó un laminado de dos capas de la invención denominado tipo PCR colocando dos rodillos del material de hoja descrito anteriormente sobre la máquina de cruzamiento de capas descrita en la patente U.S. 5.173.138. La banda portadora se separó y las dos hojas de fibras unidireccionales se cruzaron 0°/90° y se consolidaron a una temperatura de 115°C bajo una presión de 500 psi (3,5 MPa) para crear un laminado.

10 Se preparó de forma similar un laminado de cuatro capas de la invención, denominado tipo LCR, que consiste en dos hojas de fibras de capas cruzadas con películas de polietileno en las superficies exteriores. Se colocaron dos rollos del material de hoja descrito anteriormente, incluyendo las bandas portadoras de la película de polietileno, sobre la máquina de cruzamiento de capas, se cruzaron 0°/90°, fibra a fibra, con las bandas portadoras de polietileno en el exterior, y después se consolidaron a una temperatura de 115°C a una presión de 500 psi (3,5 MPa) para crear un laminado.

15 Se construyeron dianas de material compuesto para ensayo balístico a partir de los laminados anteriores. Se construyeron dianas rígidas apilando y cruzando varias capas de los laminados de PCR hasta la densidad de área deseada, y después remoldeando a una temperatura de 115°C a una presión de 500 psi (3,5 MPa). Se construyeron dianas flexibles cruzando capas y apilando de forma suelta varias capas de los laminados de tipo LCR hasta la densidad de área deseada.

20 Se llevó a cabo el ensayo balístico de los laminados construidos con el hilo de la invención en comparación con laminados SPECTRA SHIELD® comercialmente disponibles de los mismos tipos PCR y LCR preparados a partir del hilo SPECTRA® 1000. El ensayo balístico se llevó a cabo según MIL-STD 662 F.

Los resultados se muestran en la Tabla II.

La velocidad V50 es aquella velocidad a la que la probabilidad de que penetrará un proyectil es 50%.

25 Se puede observar que los artículos de la invención construidos con el hilo de la invención poseen mayores V50's que las dianas preparadas con el hilo SPECTRA® 1000 de la técnica anterior a lo largo de un intervalo de proyectiles.

De este modo, habiendo descrito la invención con detalle más bien completo, se entenderá que tal detalle no necesita estar estrictamente adherido sino que se pueden sugerir otros cambios y modificaciones por sí mismos para el experto en la técnica, cayendo todos dentro del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones anejas.

30 HILO DE POLIETILENO DE ALTA TENACIDAD

TABLA II

Resultados de los ensayos balísticos								
Proyectil	Simulador de Fragmento 17 g		Simulador de Fragmento 17 g		9 mm FMJ		Bala M80 7,62 x 51 mm	
Construcción de protección	PCR		LCR		LCR		PCR	
Fibra	S1000*	Fibra de la invención	S1000*	Fibra de la invención	S1000*	Fibra de la invención	S1000*	Fibra de la invención
Densidad de área, Kg/m ² (psf)	(1,0) 4,9	(1,0) 4,9	(0,75) 3,66	(0,75) 3,66	(0,769) 3,755	(0,769) 3,755	(3,5) 17,1	(3,5) 17,1
V50, ft/s	1815	1916	1686	1877	1475	1610	2233	2802
V50, metros/s	553	584	514	572	450	491	681	854

*SPECTRA® 1000

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un hilo de múltiples filamentos de polietileno de alta resistencia, que comprende las etapas de:

5 a) formar una suspensión de un polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) que tiene una viscosidad intrínseca inicial (IV_0) de al menos alrededor de 10 dl/g y un antioxidante en un disolvente para dicho UHMWPE que tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos alrededor de 180°C a una temperatura que está por debajo de la temperatura a la que el UHMWPE se disolverá en dicho disolvente, siendo la relación en peso de dicho UHMWPE a dicho disolvente de alrededor de 5:95 a alrededor de 95:5, y siendo la relación en peso de dicho antioxidante a dicho disolvente de alrededor de 10 partes por millón a alrededor de 1000 partes por millón;

10 b) alimentar dicha suspensión a una extrusora de doble tornillo engranados que giran en el mismo sentido, en el que los tornillos en dicha extrusora de doble tornillo comprenden múltiples segmentos que tienen un diámetro de raíz de D_r milímetros, un diámetro exterior de D_0 milímetros, la relación D_r/D_0 es R, la velocidad rotacional de los tornillos es ω revoluciones por minuto, y se satisfacen las siguientes relaciones

15
$$0,84 \geq R \geq 0,55$$

$$\omega D_0 \left(\frac{1+R}{1-R} \right) \geq 70,000, \text{ milímetros/min.}$$

c) formar una mezcla líquida en dicha extrusora de dicho UHMWPE y dicho antioxidante, en dicho disolvente a una temperatura de 140°C a 320°C, reduciéndose la viscosidad intrínseca del UHMWPE en dicha mezcla hasta un valor de alrededor de 0,2 IV_0 a alrededor de 0,7 IV_0 al hacerlo pasar a través de dicha extrusora;

20 d) hacer pasar dicha mezcla líquida a través de una vasija calentada a una temperatura de al menos alrededor de 140°C, teniendo dicha vasija un volumen de manera que el tiempo de permanencia medio en dicha vasija es de alrededor de 2 a alrededor de 120 minutos, con lo que se forma una disolución del UHMWPE;

e) hacer pasar la disolución así formada a través de una hilera para formar filamentos de disolución;

25 f) hacer pasar dichos filamentos de disolución a través de un espacio gaseoso corto en un baño de enfriamiento líquido a una temperatura menor que alrededor de 35°C, en el que dichos filamentos de disolución se enfrían rápidamente para formar filamentos de gel;

g) eliminar el disolvente de los filamentos de gel para formar filamentos sólidos; y

30 h) estirar al menos uno de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos en una o más etapas hasta una relación de estiramiento combinada de al menos alrededor de 10:1, en el que se aplica un estiramiento de al menos alrededor de 2:1 a los filamentos sólidos para formar un hilo de UHMWPE de múltiples filamentos de alta resistencia, teniendo dicho hilo de UHMWPE una tenacidad de al menos alrededor de 3.5 N/tex (alrededor de 40 g/d), y teniendo una viscosidad intrínseca de 0,2 IV_0 a 0,65 IV_0 .

35 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho antioxidante se selecciona del grupo que consiste en tetraquis[metileno(3,5-di-terc-butilhidroxihidrocinnamato)]metano, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), 3,5-di-terc-butil-4-hiroxihidrocinnamato de octadecilo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol, α -tocoferol, y sus mezclas.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación en peso de dicho antioxidante a dicho disolvente es de alrededor de 10 partes por millón a alrededor de 100 partes por millón.

40 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha extrusora de doble tornillo se hace funcionar llena de líquido, con la zona de alimentación de la extrusora inundada con dicha suspensión bajo un manto de gas inerte.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho hilo de múltiples filamentos de alta resistencia comprende al menos alrededor de 100 filamentos.











