

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 088**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04 (2006.01)

D01F 6/46 (2006.01)

D01F 1/04 (2006.01)

D01D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2008 E 08783513 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2154274**

54 Título: **Fibra de polietileno coloreada de alta resistencia y procedimiento de preparación de la misma**

30 Prioridad:

26.02.2008 CN 200810014184

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

21.10.2013

73 Titular/es:

**SHANDONG ICD HIGH PERFORMANCE FIBRES
CO., LTD (100.0%)
INDUSTRIAL PARK XINZHUANG
LAIWU, SHANDONG 271108, CN**

72 Inventor/es:

REN, YI

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 426 088 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

Fibra de polietileno coloreada de alta resistencia y procedimiento de preparación de la misma

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención no se refiere sólo a una clase de fibra de polietileno de alta resistencia, especialmente a una clase de fibra de polietileno coloreada de alta resistencia, sino también a su procedimiento de preparación y aplicación.

10

TÉCNICA ANTERIOR

[0002] La fibra de polietileno de alta resistencia (HS-PE) es una fibra sintética bien conocida con alta resistencia y módulo, que se produce a partir de polietileno de peso molecular ultraalto (PEPMUA) con un peso molecular superior a 1.000.000. Actualmente, la fibra HS-PE se considera una de las tres fibras de más alto rendimiento en el mundo junto con la fibra de aramida y la fibra de carbono. Debido a su alta resistencia, alto módulo y baja densidad, la fibra PEPMUA desempeña un papel importante no sólo en la guerra moderna, los dispositivos de defensa y el campo aeroespacial, sino también en ámbitos civiles.

20 [0003] En la actualidad, las fibras HS-PE se producen principalmente a partir de PEPMUA mediante el denominado procedimiento de hilado en estado de gel y estiramiento ultratérmico. Sin embargo, durante estos dos procedimientos, el PEPMUA, como una cadena de macromoléculas larga y flexible, tiene tendencia a enmarañarse. Con el fin de evitar este problema, el PEPMUA debe disolverse en el disolvente, lo que podría aumentar la distancia de las cadenas de macromoléculas diluyendo la concentración de PEPMUA. La fibra HS-PE con cadenas
25 extendidas podría obtenerse mediante estiramiento ultratérmico y tropismo molecular de las fibras de precursor de gel de PEPMUA con puntos de enmarañamiento de las macromoléculas moderados. Los principales procesos tecnológicos del procedimiento están compuestos por cinco etapas: (1) obtener una solución de hilado disolviendo el PEPMUA en un disolvente; (2) obtener fibras de precursor húmedas embebidas en el disolvente con enmarañamientos moderados de las cadenas moleculares por extrusión de la solución a partir de un orificio de la
30 hilera y curado por enfriamiento rápido en aire o agua; (3) eliminar el disolvente mediante algún disolvente de extracción; (4) secar la fibra de precursor en un horno; (5) obtener fibras HS-PE con cristal de cadena extendido por estiramiento ultratérmico de las fibras de precursor.

[0004] La patente japonesa n.º 7.238.416 desvela un procedimiento para la preparación de fibras HS-PE por
35 evaporación activa del disolvente durante el procedimiento de hilado en seco, y sus parámetros específicos del procedimiento son los siguientes: en primer lugar se disuelve PEPMUA (5~50 %) en un disolvente volátil (95~50 %), a continuación, se transfieren las fibras de precursor obtenidas por extrusión térmica a través de un cilindro de hilado. Durante este procedimiento, más del 40 % del disolvente se evapora mediante flujo de aire caliente estable para purga continua en el cilindro. El disolvente residual puede eliminarse durante un procedimiento de estiramiento
40 por calor. En esta patente, el problema de adhesión del hilado podría resolverse formando fibras de precursor semisecas a través de la eliminación activa de disolvente parcial en el procedimiento de hilado. Sin embargo, dado que la evaporación del disolvente tiene lugar tanto en el procedimiento de hilado como en el de estiramiento por calor, las pruebas de ignifugación y de explosión y la recuperación del disolvente deben realizarse por separado durante los procedimientos de hilado y estiramiento. Obviamente, estas operaciones aumentan la inversión en
45 equipo y dificultan la recuperación del disolvente, lo cual no resulta apropiado para producción industrial a gran escala.

[0005] La alta resistencia es el principal objetivo de la actual tecnología de procesamiento y la resistencia a la tracción de fibras HS-PE, que normalmente son blancas y principalmente de más de 30 cN/dtex. Debido a la
50 complejidad del procedimiento de producción y el alto precio, la fibra HS-PE suele usarse en el ámbito militar. Sin embargo, fibras de polietileno con una resistencia a la tracción comprendida entre 15 y 30 cN/dtex podrían ya satisfacer los requisitos de la aplicación en el ámbito civil. Por tanto, resulta un derroche no sólo de rendimiento de la fibra sino también de recursos usar fibra de polietileno con una resistencia a la tracción superior a 30 cN/dtex en el ámbito civil. Y el aumento de coste limitaba su aplicación en el ámbito civil. Además, en algunos campos de
55 aplicación, como las redes de cuerdas, existe normalmente el requisito de ciertos colores. Sin embargo, es difícil colorear estas fibras mediante procedimientos generales, ya que en las cadenas macromoleculares de PEPMUA no existen otros grupos funcionales que el enlace C-H, lo que hace difícil combinar moléculas de colorante con las fibras. Se han comunicado pocos trabajos relativos al procedimiento de preparación de fibras HS-PE coloreadas.

[0006] El documento WO-2004/053.212-A1 describe un procedimiento para producir fibras de poliolefina por medio de un procedimiento de hilado en estado de gel que produce una hebra que tiene alta resistencia a la tracción y altos módulos de elasticidad en tracción. Con ello, las fibras pueden incluir colorantes que tienen un comportamiento de coloración inestable.

5

[0007] El documento EP-0.721.021-A2 describe una película de resina termoplástica que comprende polietileno de alta densidad mezclado con el 15 % en peso de pigmento. La película tiene una alta resistencia a la tracción y un alto módulo de elasticidad en tracción.

10 **[0008]** El documento US-5.613.987-A describe una fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto y alta tenacidad que tiene una resistencia a la tracción de al menos 28 g/d y un módulo de tracción de al menos 700 g/d. La fibra está hecha de una solución de polietileno de peso molecular ultraalto y un colorante.

15 **[0009]** El documento JP-2005-213.674-A describe una fibra de poliolefina de alta resistencia que tiene una resistencia de aproximadamente 15 cN/dtex y un módulo de elasticidad de aproximadamente 500 cN/dtex. La fibra está hecha de una mezcla de poliolefina y pigmento colorante.

20 **[0010]** Partiendo de la técnica anterior citada, el objeto de la presente solicitud es proporcionar una fibra de polietileno coloreada de alta resistencia que esté coloreada uniformemente por múltiples colores, gris o negro, sin reducir la resistencia a la tracción y los módulos de elasticidad en tracción en comparación con una fibra no coloreada.

RESUMEN DE LA INVENCION

25 **[0011]** El objeto mencionado anteriormente se resuelve mediante la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según la reivindicación 1 así como los procedimientos para producir una fibra de polietileno coloreada según las reivindicaciones 5 y 7. En las reivindicaciones dependientes correspondientes se describen mejoras ventajosas de la invención.

30 **[0012]** Según la presente invención, se proporciona una clase de fibras HS-PE (fibra de polietileno de peso molecular ultraalto de alta resistencia) coloreadas, cuyas superficies pueden estar cubiertas con múltiples colores, gris o negro.

35 **[0013]** La fibra HS-PE puede tener una resistencia a la tracción comprendida entre 15 y 50 cN/dtex, siendo el módulo de elasticidad en tracción de 400 a 1.000 cN/dtex, con el número de filamentos comprendido entre 4 y 5 dtex y siendo la elongación en la rotura inferior al 3,5 %.

40 **[0014]** Cuando la resistencia a la tracción de la fibra HS-PE coloreada desvelada en la presente invención está comprendida entre 15 y 30 cN/dtex, puede aplicarse generalmente en, pero sin limitarse a, los ámbitos civiles descritos a continuación: (1) Región de ingeniería marítima: cuerdas, cables, velas y aparejos de pesca, y otros; (2) equipos de deportes: casco de seguridad, planchas de skiboard, planchas de vela, cañas de pescar, raquetas, partes superligeras de bicicletas, deslizadores y aviones, y otros; (3) material biológico: material odontológico, injertos médicos, cirugía plástica y otros. Debido a ventajas como la buena biocompatibilidad y durabilidad, la alta estabilidad y la ausencia de alergias, los compuestos reforzados con fibra se han aplicado en uso clínico. Además, se están usando en guantes médicos y otros equipos médicos; (4) materiales industriales: la fibra y sus materiales compuestos pueden usarse como vasos de presión, cintas transportadoras, materiales de filtro, parachoques de automóviles y otros. Además, la fibra y sus materiales compuestos pueden usarse como muros, estructuras divisorias y otros materiales de construcción. La tenacidad del hormigón puede mejorarse cuando se usa la fibra como materiales compuestos de cemento reforzado.

50

[0015] Cuando la resistencia a la tracción de la fibra HS-PE coloreada desvelada en la presente invención está comprendida entre 30 y 50 cN/dtex, generalmente puede aplicarse en, pero sin limitarse a, los ámbitos militares descritos a continuación: (1) equipos de defensa militar: ropa de protección, cascos, materiales a prueba de balas, helicópteros, planchas de protección de carros blindados y buques acorazados, cubiertas protectoras de radar, escudos antimisiles, chalecos antibalas, ropa de protección contra alambre de espino, escudos y otros; (2) aplicaciones aeroespaciales: estructura de los extremos de naves espaciales y aviones, hidroplanos y otros.

55 **[0016]** El uso del producto en la presente invención es básicamente similar a los productos obtenidos por las tecnologías existentes cuando se aplica a los ámbitos mencionados anteriormente.

[0017] A veces es necesario preparar fibra HS-PE con diferentes colores para facilitar la coubicación, distinción, estética y comercialización en el ámbito civil, y para lograr una función de camuflaje por medio de la coloración en el ámbito militar. Sin embargo, la fibra HS-PE obtenida por la tecnología existente es blanca, lo cual limita enormemente su aplicación en los campos mencionados anteriormente. Y este problema puede resolverse de forma conveniente mediante la presente invención.

[0018] La fibra HS-PE coloreada es producida por el procedimiento de hilado en estado de gel que incluye el hinchamiento y la disolución de PEPMUA en un disolvente para preparar la fibra de precursor. La característica del procedimiento de preparación es la adición de un pigmento inorgánico con tamaño de partícula inferior a 1 µm, cuya relación de peso con el PEPMUA es del 1,0 al 3,0 % basándose en el peso de PEPMUA.

[0019] El procedimiento de preparación de la fibra HS-PE coloreada se describe en detalle del modo siguiente:

15 (1) Preparación de la solución de hilado

[0020] Se elige un PEPMUA con un peso molecular superior a 3.000.000 como componente de fibra de base, y se emplea aceite mineral blanco como disolvente. En primer lugar se mezclan estos dos materiales, cuya relación de peso está comprendida entre 1:7 y 1:9, y a continuación, se añaden pigmentos inorgánicos en la solución de PEPMUA y aceite mineral. Cuando la mezcla de materiales en bruto se vuelve uniforme por calentamiento y mezclado, se transfiere al extrusor de doble tornillo para calentarla y se hace que el PEPMUA se hinche y se disuelva para obtener la solución de hilado a temperaturas entre 100 y 300 °C.

25 **[0021]** El aceite mineral blanco descrito en la presente invención es un producto comercial disponible en el mercado.

(2) Preparación de la fibra de precursor de gel

30 **[0022]** Se obtiene el filamento líquido por extrusión de la solución de hilado desde la placa y el diámetro del poro de la placa está comprendido entre 0,5 y 1,6 mm. Posteriormente, el filamento líquido así preparado se transfiere a un depósito de hilado con temperatura entre 15 y 25 °C a través de un hueco de aire. La relación de estirado en hueco de aire es de 4 a 8 veces. A continuación, se obtiene la fibra de precursor de gel de PEPMUA por el enfriamiento del filamento líquido.

35 (3) Extracción de la fibra de gel de PEPMUA

[0023] La extracción de la fibra de gel de PEPMUA se realiza laminando la fibra de gel en un lecho mediante un hilo y el agente de extracción es xileno. Después de la extracción, el aceite mineral blanco y el agente de extracción son recuperados en un procedimiento de separación para su reciclado.

[0024] Teniendo en cuenta los factores relativos al coste, en la presente invención se emplea xileno mezclado.

45 (4) Secado de la fibra de hilado

[0025] La fibra extraída se coloca en un horno y se seca con aire caliente con temperaturas entre 45 y 55 °C. El agente de extracción contenido en la fibra se recupera por la adsorción de la fibra de carbono activado en un dispositivo de recuperación.

50 (5) Estirado y bobinado para obtener fibra HS-PE coloreada

[0026] Para obtener la fibra HS-PE coloreada, la fibra seca se estira de 1 a 3 veces después de extraerla del horno. La relación de estirado es de entre 1 y 6 veces.

55 **[0027]** La fibra HS-PE coloreada en la presente invención puede obtenerse también por otros procedimientos de preparación como el procedimiento de hilado fundido, en el que la solución de hilado se obtiene por fusión del PEPMUA. La característica de este procedimiento es la adición de un pigmento inorgánico con tamaño de partícula inferior a 1 µm, cuya relación de peso con el PEPMUA es del 1,0 al 3,0 % basándose en el peso de

PEPMUA.

[0028] Los detalles del procedimiento de preparación de la HS-PE coloreada por un procedimiento de hilado fundido se describen del modo siguiente:

5

1) Mezclado de los materiales en bruto

[0029] Se adopta un PEPMUA con peso molecular en el intervalo de 1.000.000 a 3.000.000 y se añade aproximadamente del 1,0 al 3,0 % de pigmentos inorgánicos basándose en el peso de PEPMUA. Se obtiene una
10 solución uniforme por mezclado.

2) Fusión

[0030] Se obtiene el polietileno fundido por fusión de la solución de mezcla de la etapa 1) en el extrusor de doble tornillo con temperatura entre 150 y 300 °C. Durante el procedimiento, se añade diluyente fundido.

3) Preparación de la nueva fibra y estiramiento

[0031] Se extruye el polietileno fundido obtenido desde una placa de hilado de una caja de hilado, y la
20 velocidad de pulverización es de aproximadamente 3 a 5 m/min. Posteriormente, la nueva fibra se obtiene a través de moldeo y enfriamiento de hilaturas extruidas mediante un aparato de insuflación. La temperatura en frío se mantiene entre 20 y 35 °C y la velocidad del viento es de aproximadamente 5 a 8 m/s. La nueva fibra se estira en un rodillo de guía y la relación de estirado es de 2 a 6 veces.

25 4) Estiramiento en dos baños de aceite

[0032] La nueva fibra se transfiere a dos baños de aceite rellenos con glicol por rodillo de guía y se estiran uniformemente. La temperatura del baño de aceite está comprendida entre 100 y 130 °C y la relación de estirado total es de 3 a 12 veces.

30

5) Retirada del aceite al baño maría

[0033] La fibra estirada se lava al baño maría que contiene tensioactivos de alcohol heterogéneos con temperaturas entre 80 y 95 °C.

35

6) Secado de la fibra para obtener fibra HS-PE

[0034] Después del lavado, la fibra se seca para eliminar el agua y se arrolla en un tubo para obtener una fibra HS-PE con resistencia a la tracción comprendida entre 10 y 50 cN/dtex.

40

[0035] Los pigmentos inorgánicos empleados en la presente invención están disponibles en el mercado y deben resistir altas temperaturas de hasta 300 °C. Por ejemplo, dichos pigmentos inorgánicos contienen, pero no se limitan a, los siguientes materiales: azul ultramar, azul de ftalocianina, verde de óxido de cromo, verde de cromo-plomo, óxido de hierro, negro de carbono, vanadato de bismuto, amarillo de molibdato de bismuto, pigmentos de sílice con intercambio de calcio, verde de cromo-cobalto, pardo de ferrotitanio, negro de cobre-cromo, azul de hierro resistente a las sustancias alcalinas, amarillo de cromo medio resistente a la luz, azul de hierro fácilmente dispersable, amarillo de cinc-bario, verde de cinc-bario, rojo de cinc-bario, pardo de titanato de antimonio y manganeso, pigmento nacarado de mica recubierto con dióxido de titanio.

45

[0036] Los beneficios del producto de la presente invención residen en: 1) dado que las fibras HS-PE en la presente invención tienen diferentes colores como gris, negro y otros, es fácil obtener una combinación de color para hacer los productos más atractivos en el ámbito civil. En algunos campos, los diferentes tipos de producto pueden distinguirse por diferentes colores, lo que podría facilitar su uso. En el ámbito militar, las fibras de diferentes colores pueden usarse según el cambio de terreno y de clima, lo que podría mejorar el efecto de camuflaje. 2) El PE de bajo peso molecular puede emplearse en procedimiento de hilado por fusión. 3) En comparación con la tecnología en la técnica anterior, la presente invención presenta las ventajas de buena calidad, alta pureza del producto, procedimiento de producción sencillo, alta eficacia de producción y menor coste de producción.

50

55

Mejor modo de realizar la invención

Ejemplo 1 Preparación de una fibra HS-PE azul

5

[0037]

1) Preparación de la solución de hilado: La solución de hilado se prepara adoptando un PEPMUA con peso molecular superior a 3.000.000 y empleando aceite mineral blanco como disolvente. La relación de peso entre PEPMUA y aceite mineral blanco es 1:9. Se añade el 1,0 % de pigmento inorgánico de azul de ftalocianina basándose en el peso de PEPMUA en la solución de PEPMUA y mineral blanco. A continuación la mezcla de materiales en bruto se hace uniforme por calentamiento y mezclado. Posteriormente, esta mezcla se transfiere a un extrusor de doble tornillo y se calienta. Después del hinchamiento y disolución del PEPMUA con temperatura entre 100 y 300 °C, se obtiene la solución de hilado.

15

2) Preparación de la fibra de precursor de gel de PEPMUA: El filamento líquido se obtiene por extrusión de la solución de hilado desde la placa y el diámetro del poro de la placa es de 1,0 mm. Posteriormente, el filamento líquido según se ha preparado se transfiere a un depósito de hilado a 20 °C. La relación de estirado e n hueco de aire es 8 veces. A continuación, la fibra de precursor de gel de PEPMUA se obtiene por enfriamiento del filamento líquido.

20

3) La extracción de la fibra de gel de PEPMUA se realiza laminando la fibra de gel en un lecho mediante un hilo y el agente de extracción es xileno. Después de la extracción, el aceite mineral blanco y el agente de extracción son recuperados en el procedimiento de separación para reciclado.

25

4) Secado del hilado de fibra

[0038] La fibra extraída se coloca en un horno y se seca con aire caliente a 50 °C. El agente de extracción contenido en la fibra se recupera mediante la adsorción de fibra de carbono activado en un dispositivo de recuperación.

30

5) Estirado y bobinado para obtener fibra HS-PE azul

[0039] Para obtener la fibra HS-PE azul, la fibra seca se estira 3 veces después de extraerla del horno y estas tres relaciones de estirado son 2 veces, 2 veces y 1,5 veces, respectivamente. Después del estirado, la fibra se enrolla en un tubo para obtener fibra HS-PE azul. En el procedimiento de estiramiento se incluyen siete rodillos de estirado y un horno caliente.

35

[0040] Durante la prueba, se encuentra que la fibra HS-PE azul obtenida por este procedimiento tiene una resistencia a la tracción de 50 cN/dtex y un módulo de elasticidad en tracción de 2.000 cN/dtex. El índice de aprobación es de hasta el 98 %.

40

Ejemplo 2 Preparación de una fibra HS-PE verde

45 **[0041]**

1) Preparación de la solución de hilado: La solución de hilado se prepara adoptando un PEPMUA con peso molecular superior a 3.000.000 y empleando aceite mineral blanco como disolvente. La relación de peso entre PEPMUA y aceite mineral blanco es 1:7. Se añade el 3,0 % de pigmento inorgánico de verde de óxido de cromo basándose en el peso de PEPMUA en la solución de PEPMUA y mineral blanco. A continuación la mezcla de materiales en bruto se hace uniforme por calentamiento y mezclado. Posteriormente, esta mezcla se transfiere a un extrusor de doble tornillo y se calienta. Después del hinchamiento y disolución del PEPMUA con temperatura entre 100 y 300 °C, se obtiene la solución de hilado.

50

2) Preparación de la fibra de precursor de gel de PEPMUA: El filamento líquido se obtiene por extrusión de la solución de hilado desde la placa y el diámetro del poro de la placa es de 1,6 mm. Posteriormente, el filamento líquido según se ha preparado se transfiere a un depósito de hilado a 24 °C. La relación de estirado e n hueco de aire es 7 veces. A continuación, se obtiene la fibra de precursor de gel de PEPMUA por enfriamiento del filamento líquido.

55

3) La extracción de la fibra de gel de PEPMUA se realiza laminando la fibra de gel en un lecho mediante un hilo y el agente de extracción es xileno. Después de la extracción, el aceite mineral blanco y el agente de extracción son recuperados en un procedimiento de separación para reciclado.

5

4) Secado del hilado de fibra

[0042] La fibra extraída se coloca en un horno y se seca con aire caliente a 54 °C. El agente de extracción contenido en la fibra se recupera mediante la adsorción de fibra de carbono activado en un dispositivo de recuperación.

10

5) Estirado y bobinado para obtener fibra HS-PE verde

[0043] Para obtener fibra HS-PE verde, la fibra seca se estira 2 veces después de extraerla del horno y las dos relaciones de estirado son 3 veces y 1,5 veces, respectivamente. Después del estirado, la fibra se arrolla en un tubo para obtener fibra HS-PE en verde. En el procedimiento de estiramiento se incluyen siete rodillos de estirado y un horno caliente.

15

[0044] Durante la prueba se encuentra que la fibra HS-PE verde obtenida en este procedimiento tiene una resistencia a la tracción de 15 cN/dtex y un módulo de elasticidad en tracción de 410 cN/dtex. El índice de aprobación es de hasta el 99 %.

20

Ejemplo 3 Preparación de una fibra HS-PE roja

25 **[0045]**

1) Preparación de la solución de hilado: La solución de hilado se prepara adoptando un PEPMUA con peso molecular superior a 3.000.000 y empleando aceite mineral blanco como disolvente. La relación de peso entre PEPMUA y aceite mineral blanco es 1:8. Se añade el 2,0 % de pigmento inorgánico de óxido de hierro basándose en el peso de PEPMUA en la solución de PEPMUA y mineral blanco. A continuación la mezcla de materiales en bruto se hace uniforme por calentamiento y mezclado. Posteriormente, esta mezcla se transfiere a un extrusor de doble tornillo y se calienta. Después del hinchamiento y disolución del PEPMUA con temperatura entre 100 y 300 °C, se obtiene la solución de hilado.

30

2) Preparación de la fibra de precursor de gel de PEPMUA: El filamento líquido se obtiene por extrusión de la solución de hilado desde la placa y el diámetro del poro de la placa es de 0,5 mm. Posteriormente, el filamento líquido según se ha preparado se transfiere a un depósito de hilado con temperaturas entre 18 y 20 °C. La relación de estirado en hueco de aire es 5 veces. A continuación, se obtiene la fibra de precursor de gel de PEPMUA por enfriamiento del filamento líquido.

35

40

3) La extracción de la fibra de gel de PEPMUA se realiza laminando la fibra de gel en un lecho mediante un hilo y el agente de extracción es xileno. Después de la extracción, el aceite mineral blanco y el agente de extracción son recuperados en un procedimiento de separación para reciclado.

45

4) Secado del hilado de fibra

[0046] La fibra extraída se coloca en un horno y se seca con aire caliente con temperaturas entre 50 y 52 °C. El agente de extracción contenido en la fibra se recupera mediante la adsorción de fibra de carbono activado en un dispositivo de recuperación.

50

5) Estirado y bobinado para obtener fibra HS-PE roja

[0047] Para obtener fibra HS-PE roja, la fibra seca se estira 3 veces después de extraerla del horno y estas tres relaciones de estirado son 2 veces, 2 veces y 1,5 veces, respectivamente. Después del estirado, la fibra se arrolla en un tubo para obtener fibra HS-PE en rojo. En el procedimiento de estiramiento se incluyen siete rodillos de estirado y un horno caliente.

55

[0048] Durante la prueba se encuentra que la fibra HS-PE roja obtenida en este procedimiento tiene una resistencia a la tracción de 40 cN/dtex y un módulo de elasticidad en tracción de 1.350 cN/dtex. El índice de

aprobación es de hasta el 99 %.

Ejemplo 4 Preparación de una fibra HS-PE negra

5 **[0049]**

1) Preparación de la solución de hilado: La solución de hilado se prepara adoptando un PEPMUA con peso molecular superior a 3.000.000 y empleando aceite mineral blanco como disolvente. La relación de peso entre PEPMUA y aceite mineral blanco es 1:9. Se añade el 2,0 % de pigmento inorgánico de negro de carbono basándose en el peso de PEPMUA en la solución de PEPMUA y mineral blanco. A continuación la mezcla de materiales en bruto se hace uniforme por calentamiento y mezclado. Posteriormente, esta mezcla se transfiere a un extrusor de doble tornillo y se calienta. Después del hinchamiento y disolución del PEPMUA con temperatura entre 100 y 300 °C, se obtiene la solución de hilado.

2) Preparación de la fibra de precursor de gel de PEPMUA: El filamento líquido se obtiene por extrusión de la solución de hilado desde la placa y el diámetro del poro de la placa es de 1,0 mm. Posteriormente, el filamento líquido según se ha preparado se transfiere a un depósito de hilado con temperaturas entre 18 y 20 °C. La relación de estirado en hueco de aire es 8 veces. A continuación, se obtiene la fibra de precursor de gel de PEPMUA por enfriamiento del filamento líquido.

3) La extracción de la fibra de gel de PEPMUA se realiza laminando la fibra de gel en un lecho mediante un hilo y el agente de extracción es xileno. Después de la extracción, el aceite mineral blanco y el agente de extracción son recuperados en un procedimiento de separación para reciclado.

4) Secado del hilado de fibra

[0050] La fibra extraída se coloca en un horno y se seca con aire caliente a 50 °C. El agente de extracción contenido en la fibra se recupera por adsorción de fibra de carbono activado en un dispositivo de recuperación.

5) Estirado y bobinado para obtener fibra HS-PE negra

[0051] Para obtener fibra HS-PE negra, la fibra seca se estira 3 veces después de extraerla del horno y estas tres relaciones de estirado son 3 veces, 3 veces y 1,5 veces, respectivamente. Después del estirado, la fibra se arrolla en un tubo para obtener fibra HS-PE en negro. En el procedimiento de estiramiento se incluyen siete rodillos de estirado y un horno caliente.

[0052] Durante la prueba se encuentra que la fibra HS-PE negra obtenida en este procedimiento tiene una resistencia a la tracción de 30 cN/dtex y un módulo de elasticidad en tracción de 970 cN/dtex. El índice de aprobación es de hasta el 98 %.

Ejemplo 5 Preparación de una fibra HS-PE azul

[0053]

1) Preparación de la solución de hilado: La solución de hilado se prepara adoptando un PEPMUA con peso molecular superior a 3.000.000 y empleando aceite mineral blanco como disolvente. La relación de peso entre PEPMUA y aceite mineral blanco es 1:8. Se añade el 2,0 % de pigmento inorgánico de azul ultramar y azul de ftalocianina basándose en el peso de PEPMUA en la solución de PEPMUA y mineral blanco. A continuación la mezcla de materiales en bruto se hace uniforme por calentamiento y mezclado. Posteriormente, esta mezcla se transfiere a un extrusor de doble tornillo y se calienta. Después del hinchamiento y disolución del PEPMUA con temperatura entre 100 y 300 °C, se obtiene la solución de hilado.

2) Preparación de la fibra de precursor de gel de PEPMUA: El filamento líquido se obtiene por extrusión de la solución de hilado desde la placa y el diámetro del poro de la placa es de 0,5 mm. Posteriormente, el filamento líquido según se ha preparado se transfiere a un depósito de hilado con temperaturas entre 20 y 24 °C. La relación de estirado en hueco de aire es 6 veces. A continuación, se obtiene la fibra de precursor de gel de PEPMUA por enfriamiento del filamento líquido.

3) La extracción de la fibra de gel de PEPMUA se realiza laminando la fibra de gel en un lecho mediante un hilo y el

agente de extracción es xileno. Después de la extracción, el aceite mineral blanco y el agente de extracción son recuperados en un procedimiento de separación para reciclado.

4) Secado del hilado de fibra

5

[0054] La fibra extraída se coloca en un horno y se seca con aire caliente con temperaturas entre 46 y 50 °C. El agente de extracción contenido en la fibra se recupera por adsorción de fibra de carbono activado en un dispositivo de recuperación.

10 5) Estirado y bobinado para obtener fibra HS-PE azul

[0055] Para obtener fibra HS-PE azul, la fibra seca se estira 3 veces después de extraerla del horno y estas tres relaciones de estirado son 2,5 veces, 2,5 veces y 1,5 veces, respectivamente. Después del estirado, la fibra se arrolla en un tubo para obtener fibra HS-PE azul. En el procedimiento de estiramiento se incluyen siete rodillos de estirado y un horno caliente.

15

[0056] Durante la prueba se encuentra que la fibra HS-PE azul obtenida en este procedimiento tiene una resistencia a la tracción de 38 cN/dtex y un módulo de elasticidad en tracción de 1.250 cN/dtex. El índice de aprobación es de hasta el 99 %.

20

Ejemplo 6 Preparación de una fibra HS-PE verde

[0057]

25 1) Preparación de la solución de hilado: La solución de hilado se prepara adoptando un PEPMUA con peso molecular superior a 3.000.000 y empleando aceite mineral blanco como disolvente. La relación de peso entre PEPMUA y aceite mineral blanco es 1:9. Se añade el 2,0 % de pigmento inorgánico de verde de óxido de cromo y verde de cromo-plomo basándose en el peso de PEPMUA en la solución. La mezcla de materiales en bruto se hace uniforme por calentamiento y mezclado. Posteriormente, esta mezcla se transfiere a un extrusor de doble tornillo y se calienta. Después del hinchamiento y disolución del PEPMUA con temperatura entre 100 y 300 °C, se obtiene la solución de hilado.

30

2) Preparación de la fibra de precursor de gel de PEPMUA: El filamento líquido se obtiene por extrusión de la solución de hilado desde la placa y el diámetro del poro de la placa es de 1,0 mm. Posteriormente, el filamento líquido según se ha preparado se transfiere a un depósito de hilado con temperaturas entre 20 y 22 °C. La relación de estirado en hueco de aire es 6 veces. A continuación, se obtiene la fibra de precursor de gel de PEPMUA por enfriamiento del filamento líquido.

35

3) La extracción de la fibra de gel de PEPMUA se realiza laminando la fibra de gel en un lecho mediante un hilo y el agente de extracción es xileno. Después de la extracción, el aceite mineral blanco y el agente de extracción son recuperados en un procedimiento de separación para reciclado.

40

4) Secado del hilado de fibra

45 **[0058]** La fibra extraída se coloca en un horno y se seca con aire caliente con temperaturas entre 48 y 50 °C. El agente de extracción contenido en la fibra se recupera por adsorción de fibra de carbono activado en un dispositivo de recuperación.

5) Estirado y bobinado para obtener fibra HS-PE verde

50

[0059] Para obtener fibra HS-PE verde, la fibra seca se estira 2 veces después de extraerla del horno y estas dos relaciones de estirado son 3 veces y 1,5 veces, respectivamente. Después del estirado, la fibra se arrolla en un tubo para obtener fibra HS-PE verde. En el procedimiento de estiramiento se incluyen siete rodillos de estirado y un horno caliente.

55

[0060] Durante la prueba se encuentra que la fibra HS-PE verde obtenida en este procedimiento tiene una resistencia a la tracción de 35 cN/dtex y un módulo de elasticidad en tracción de 1.200 cN/dtex. El índice de aprobación es de hasta el 97 %.

Ejemplo 7: Preparación de una fibra HS-PE coloreada por procedimiento de hilado fundido

1) Mezclado de materiales en bruto

5 **[0061]** Se adopta un PEPMUA con peso molecular en el intervalo de 1.000.000 a 3.000.000 y se añade aproximadamente del 1,0 al 3,0 % de pigmentos inorgánicos basándose en el peso de PEPMUA que requieren los clientes. Se obtiene una solución uniforme por mezclado.

2) Fusión

10

[0062] El polietileno fundido con la viscosidad apropiada para estiramiento se obtiene por fusión de la solución de mezcla de la etapa 1) en el extrusor de doble tornillo con temperaturas entre 150 y 300 °C. Durante el procedimiento, se añade el diluyente fundido que puede obtenerse fácilmente mediante la tecnología existente.

15 3) Preparación de la nueva fibra y estiramiento

[0063] El polietileno fundido obtenido se extruye desde una placa de hilado de una caja de hilado y la velocidad de pulverización es de aproximadamente 3 a 5 m/min. Posteriormente, la nueva fibra se obtiene a través de moldeo y enfriamiento de hilaturas extruidas mediante un aparato de insuflación. La temperatura en frío se mantiene comprendida entre 20 y 35 °C y la velocidad del viento es aproximadamente de 5 a 8 m/s. La nueva fibra se estira en un rodillo de guía y la relación de estirado es aproximadamente de 2 a 6 veces.

20

4) Estiramiento en dos baños de aceite

25 **[0064]** La nueva fibra se transfiere a dos baños de aceite rellenos con glicol mediante el rodillo de guía y se estira de manera uniforme. La temperatura del baño de aceite se mantiene entre 100 y 130 °C. La relación de estirado total es de 3 a 12 veces.

5) Retirada del aceite al baño maría

30

[0065] La fibra estirada se lava al baño maría que contiene tensioactivos de alcohol heterogéneos con temperaturas entre 80 y 95 °C.

6) Secado de la fibra para obtener fibra HS-PE

35

[0066] Después del lavado, se seca la fibra para eliminar el agua y se arrolla en un tubo para obtener una fibra HS-PE con resistencia a la tracción comprendida entre 15 y 50 cN/dtex.

40 **[0067]** Según la técnica anterior, con el fin de conseguir diversificación de color de los productos, en la presente invención pueden usarse también pigmentos inorgánicos compuestos.

[0068] Las formas de realización mencionadas anteriormente se usan sólo para ilustrar la presente invención, no pretenden limitar el ámbito de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia,

5 en la que la superficie de la fibra de polietileno coloreada de alta resistencia está cubierta por múltiples colores, gris o negro, siendo la resistencia a la tracción de la fibra de polietileno coloreada de alta resistencia de 15 a 50 cN/dtex y siendo el módulo de elasticidad en tracción de la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia de 400 a 2.000 cN/dtex,

10 **caracterizada porque**

la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia se prepara a partir de polietileno de peso molecular ultraalto e incluye además pigmentos inorgánicos, teniendo los pigmentos inorgánicos un tamaño de partícula inferior a 1 µm y una relación de peso con el polietileno de peso molecular ultraalto comprendida entre el 1
15 y el 3 %.

2. La fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según la reivindicación 1 **caracterizada porque** la resistencia a la tracción de la misma es de 15 a 50 cN/dtex y el módulo de elasticidad en tracción es de 400 a 2.000 cN/dtex.

20

3. La fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según la reivindicación 1 **caracterizada porque** la resistencia a la tracción de la misma es de 30 a 50 cN/dtex.

4. La fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los pigmentos inorgánicos contienen, pero no se limitan a, los siguientes materiales: azul ultramar, azul de ftalocianina, verde de óxido de cromo, verde de cromo-plomo, óxido de hierro, negro de carbono, vanadato de bismuto, amarillo de molibdato de bismuto, pigmentos de sílice con intercambio de calcio, verde de cromo-cobalto, pardo de ferrotitanio, negro de cobre-cromo, azul de hierro resistente a las sustancias alcalinas, amarillo de cromo medio resistente a la luz, azul de hierro fácilmente dispersable, amarillo de cinc-bario, verde de cinc-bario, rojo de cinc-bario, pardo de titanato de antimonio y manganeso, pigmento nacarado de mica recubierto con dióxido de titanio.

5. Procedimiento de preparación de la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que incluye un procedimiento de hilado en estado de gel, que incluye el procedimiento de preparación de la fibra de precursor mediante hinchamiento de un polietileno de peso molecular ultraalto en disolvente, **caracterizado por** la adición de un colorante inorgánico con tamaño de partícula inferior a 1 µm, en el que la relación de peso del pigmento inorgánico y el polietileno de peso molecular ultraalto está comprendida entre el 1,0 y el 3,0 %.

6. El procedimiento de preparación de la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según la reivindicación 5 **caracterizado porque** incluye las etapas siguientes:

(1) Preparación de la solución de hilado: Se eligió un polietileno de peso molecular ultraalto con un peso molecular superior a 3.000.000 como componente de fibra de base, y se empleó aceite mineral blanco como disolvente. Primero se mezclan estos dos materiales, cuya relación de peso está comprendida entre 1:7 y 1:9, y a continuación, se añaden pigmentos inorgánicos en la solución de polietileno de peso molecular ultraalto y aceite mineral. Cuando la mezcla de materiales en bruto se vuelve uniforme por calentamiento y mezclado, se transfiere al extrusor de doble tornillo para calentarla y se hace que el polietileno de peso molecular ultraalto se hinche y se disuelva para obtener la solución de hilado a temperaturas entre 100 y 300 °C.

50

(2) Preparación de la fibra de precursor de gel

Se obtiene el filamento líquido por extrusión de la solución de hilado desde la placa y el diámetro del poro de la placa es de aproximadamente 0,5 a 1,6 mm. Posteriormente, el filamento líquido tal como se ha preparado se transfirió a un depósito de hilado con una temperatura entre 15 y 25 °C a través de un hueco de aire. La relación de estirado en hueco de aire es de 4 a 8 veces. A continuación, se obtuvo fibra de precursor de gel del polietileno de peso molecular ultraalto por el enfriamiento del filamento líquido.

(3) Extracción de la fibra de gel del polietileno de peso molecular ultraalto

La extracción de la fibra de gel del polietileno de peso molecular ultraalto se realiza laminando la fibra de gel en un lecho mediante un hilo y el agente de extracción es xileno. Después de la extracción, el aceite mineral blanco y el agente de extracción son recuperados en un procedimiento de separación para reciclado.

5

(4) Secado de la fibra de hilado

Se coloca la fibra extraída en un horno y se seca con aire caliente con temperaturas entre 45 y 55 °C. El agente de extracción contenido en la fibra se recupera por la adsorción de fibra de carbono activado en un dispositivo de recuperación.

10

(5) Estirado y bobinado para obtener la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia

Para obtener una fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia, la fibra seca se estira de 1 a 3 veces después de haberla retirado del horno. Y la relación de estirado está entre 1 vez y 6 veces.

15

7. Procedimiento de preparación de la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que incluye un procedimiento de hilado, en el que la solución de hilado se obtiene por fusión del polietileno de peso molecular ultraalto, **caracterizado por** la adición de un pigmento inorgánico con tamaño de partícula inferior a 1 µm y la relación de masas entre el pigmento inorgánico y el polietileno de peso molecular ultraalto es del 1,0 al 3,0 %.

20

8. El procedimiento de preparación de la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según la reivindicación 7, **caracterizado por** la inclusión de las etapas siguientes:

25

(1) Mezclado de los materiales en bruto

Se adopta un polietileno de peso molecular ultraalto con peso molecular medio en peso comprendido entre 1.000.000 y 3.000.000 y se añade aproximadamente del 1,0 al 3,0 % de pigmentos inorgánicos. Se obtiene una solución uniforme por mezclado.

30

(2) Fusión

Se obtiene polietileno fundido se obtiene por fusión de la solución de mezcla de la etapa 1) en el extrusor de doble tornillo y la temperatura está comprendida entre 150 y 300 °C. Durante el procedimiento, se añade diluyente fundido.

35

(3) Preparación de la nueva fibra y estiramiento

Se extruye el polietileno fundido obtenido de la placa de hilado de una caja de hilado, y la velocidad de pulverización es de aproximadamente 3 a 5 m/min. Posteriormente, se obtiene la nueva fibra a través de moldeo y enfriamiento de las hilaturas extruidas mediante un aparato de insuflación. La temperatura en frío se mantiene entre 20 y 35 °C y la velocidad del viento es de aproximadamente 5 a 8 m/s. La nueva fibra es estirada en un rodillo de guía y la relación de estirado es 2 a 6 veces.

40

45 (4) Estiramiento en dos baños de aceite

La nueva fibra se transfiere a dos baños de aceite rellenos con glicol mediante un rodillo de guía y se estira uniformemente. La temperatura del baño de aceite está comprendida entre 100 a 130 °C y la relación de estirado total es de 3 a 12 veces.

50

(5) Retirada del aceite al baño maría

Se lava la fibra estirada al baño maría que contiene tensioactivos de alcohol heterogéneos con temperaturas entre 80 y 95 °C.

55

(6) Secado de la fibra para obtener polietileno de peso molecular ultraalto fibra de alta resistencia

Después del lavado, se seca la fibra para eliminar el agua y se arrolla en un tubo para obtener una fibra de polietileno de peso molecular ultraalto de alta resistencia con la resistencia a la tracción comprendida entre 10 y 50

cN/dtex.

9. El procedimiento de preparación de una fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizada porque** los pigmentos inorgánicos
5 contienen, pero no se limitan a, los siguientes materiales: azul ultramar, azul de ftalocianina, verde de óxido de cromo, verde de cromo-plomo, óxido de hierro, negro de carbono, vanadato de bismuto, amarillo de molibdato de bismuto, pigmentos de sílice con intercambio de calcio, verde de cromo-cobalto, pardo de ferrotitanio, negro de cobre-cromo, azul de hierro resistente a las sustancias alcalinas, amarillo de cromo medio resistente a la luz, azul de hierro fácilmente dispersable, amarillo de cinc-bario, verde de cinc-bario, rojo de cinc-bario, pardo de titanato de
10 antimonio y manganeso, pigmento nacarado de mica recubierto con dióxido de titanio.

10. Uso de la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en los ámbitos de la ingeniería marítima, equipos deportivos, materiales biológicos, materiales industriales y/u otros materiales de construcción.

15

11. Uso de la fibra de polietileno coloreada de peso molecular ultraalto de alta resistencia según la reivindicación 3 en los ámbitos de equipamientos de defensa y/o estructura de los extremos de las naves espaciales y aviones.