

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 486 271**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

D01F 6/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2004 E 04256125 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 1520917**

54 Título: **Fibra y proceso para obtenerla a partir de polietileno extruible de alto módulo**

30 Prioridad:

03.10.2003 BR 0304322

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.08.2014

73 Titular/es:

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS
(100.0%)**

**Avenida República do Chile no 65
Rio de Janeiro, RJ 20035-900, BR**

72 Inventor/es:

**DOS SANTOS ALVARES, DELLYO RICARDO y
HAAG, ROBERTO BARCALA**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 486 271 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 y proceso para obtenerla a partir de polietileno extruible de alto módulo.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para obtener una fibra a partir de polietileno extruible de alto módulo a través de la extrusión de dicho polietileno en ausencia de cualesquiera disolventes orgánicos añadidos. Más específicamente, el proceso para obtener dicha fibra comprende fundir y estirar en equipo del estado de la técnica un polietileno obtenido a través de polimerización de etileno en presencia de catalizador de Ziegler-Natta sobre un soporte mixto de alúmina-cloruro de magnesio donde las cantidades de cloruro de magnesio varían entre el 15% y el 60% en peso, y la proporción H₂/etileno, entre 6,0 y 1,2, conduciendo la variación de estos dos parámetros a grados de polietileno que tienen diferentes distribuciones de peso molecular (P_m), especialmente la cantidad de fracciones de 10⁵<P_m<10⁶ y P_m>10⁶, y diferentes índices de fluidez MI₂₁. Grados que tienen un índice de fluidez MI₂₁ (prueba a 21,6 kg) en el intervalo de 0,5 a 8,0 g/10 minutos pueden ser procesados a fibras de alto módulo.

15 INFORMACIÓN ANTECEDENTE

La preparación de polietilenos que tienen propiedades específicas a través de sistemas catalizadores de Ziegler-Natta de alta actividad ha sido objeto de varias publicaciones.

Particularmente, la patente brasileña PI BR 8005670 del Solicitante enseña la preparación de un soporte catalizador en base a una alúmina de área superficial y volumen de poros elevados que permite la polimerización de etileno hasta alcanzar pesos moleculares extremadamente altos. La preparación de la alúmina usada como soporte catalizador comprende calcinar una dawsonita de amonio, (la dawsonita es un carbonato de aluminio y amonio básico) a temperaturas entre 350°C y 750°C. Dicha dawsonita se prepara a través de reacción entre bicarbonato de amonio y sulfato o nitrato de aluminio, en presencia de hidróxido de amonio seguido por precipitación.

La alúmina obtenida de este modo tiene un volumen de poros elevado mientras que combina área superficial elevada y alta pureza. Tal como es conocido por los expertos, para catalizadores de Ziegler-Natta, características tales como área específica, distribución de la dimensión de poros y el volumen de poros en alúmina están profundamente vinculadas a la actividad catalítica de estas partículas. La alúmina, tal como se describe en la mencionada PI BR 8005302 tiene un volumen de poros que supera los 1,0 cm³/g y un área superficial entre 200 m²/g y 500 m²/g.

La alúmina preparada de este modo fue usada por el Solicitante en el desarrollo de varios procesos para preparar polietileno de características variables, incluyendo polietileno de peso molecular ultra alto, un polímero cuyo peso molecular P_m es mayor de 10⁶ y su MI₂₁ es cero.

Por lo tanto, las Patentes de Estados Unidos 6.018.006 y US 6.133.188 (correspondientes a las patentes brasileñas PI BR 8703935 y PI BR 8801441) del Solicitante enseñan polimerización de etileno en presencia de un catalizador en base a la alúmina descrita anteriormente y entre el 15% y el 85% en peso de cloruro de magnesio tratado previamente con benzoato de etilo, seguido por impregnación con del 1,3% al 2,0% en peso de tetracloruro de titanio. El proceso también implica un co-catalizador de trietilaluminio (TEA) a una proporción molar de Al/Ti de 40/1 a 100/1. Los niveles de presión son de 3 bares de hidrógeno y 6 bares de etileno, a temperaturas entre 80°C y 90°C, durante una hora o más. La distribución de peso molecular (P_m) de los productos de polietileno obtenidos está en el intervalo del 3,5 al 6,5% en peso de las cadenas totales que tienen un P_m mayor que 10⁶ y del 35 al 55% en peso de las cadenas totales que tienen un P_m entre 10⁵ y 10⁶, con un MI₂₁ entre 0,32 y 0,10 g/10 minutos.

A pesar de la mejora proporcionada por la tecnología descrita anteriormente, y vinculada a la posibilidad de modificar el peso molecular de productos de polietileno modificando la cantidad de cloruro de magnesio en el soporte mixto, no es posible encontrar en las patentes anteriores el más ligero conocimiento de que modificando la proporción de etileno/hidrógeno, además del ajuste de condiciones adicionales del proceso, es posible obtener nuevos materiales aún no predichos, tales como las fibras de polietileno que constituyen el objeto de la presente invención.

Esto es porque la tecnología de polimerización de etileno enseñada en las patentes anteriores no contempla las condiciones del proceso de polimerización de etileno en términos de proporción de etileno/hidrógeno que conducen a grados de polietileno dotados de propiedades mecánicas que implican alto módulo, mientras que al mismo tiempo son extruibles en filamentos o fibras, es decir, productos que pueden extruirse en extrusoras convencionales, dispensando con el uso de disolventes como en el proceso de hilado en gel usado para producir fibras de polietileno de peso molecular ultra alto.

Por otro lado, la fabricación de cables para aplicaciones navales y marítimas es de importancia fundamental en la industria petrolífera. Los cables de poliéster usados actualmente no flotan en el agua, siendo esto un inconveniente para el usuario.

5 En principio, es posible cambiar esta fabricación a polímeros de olefina, tales como polietileno, cuya densidad es menor que la del agua. Sin embargo, dado que las propiedades mecánicas implican características de alto módulo, solamente pueden usarse polímeros de peso molecular ultra alto, implicando esto procesar dicho polietileno a través de proceso de hilado en gel.

10 El hilado en gel implica disolver la resina polimérica en un disolvente orgánico tal como decalina, un producto tóxico y caro, y a continuación procesar la solución obtenida en una fibra, con evaporación/recuperación del disolvente. El proceso global es de elevado coste y requiere medidas especiales relacionadas con peligros para seres humanos y el medio ambiente causados por los disolventes usados.

15 El proceso de hilado en gel se describe en general en la Patente de Estados Unidos 4.344.908, donde se enseña un proceso para preparar filamentos poliméricos de alta resistencia a la tracción y alto módulo a través de estiramiento de un filamento polimérico que contiene una cantidad sustancial, al menos el 25% en peso, de un disolvente para el polímero a una temperatura entre los puntos de turgencia y de fusión del polímero. Esta tecnología usa filamentos poliméricos de diversos tipos, incluyendo poliolefinas, de peso molecular alto y ultra alto, sin especificar el tipo de poliolefina o la preparación de una poliolefina específica.

20 La Patente de Estados Unidos 5.256.358 describe un método para preparar filamentos a partir de un polietileno de peso molecular ultra alto, comercial a través de extrusión y estiramiento. En base a un polietileno de viscosidad intrínseca de al menos 3,5 dl/g, se obtienen filamentos que tienen un diámetro externo entre 0,1 y hasta 10 mm y resistencia a la tracción de hasta 100 kg/mm². También se describe una extrusora que tiene un cilindro ranurado que tiene un orificio de extrusión de proporción L/D de hasta 100, permitiendo dicho equipo la extrusión del polietileno como hebras o filamentos. Después de la extrusión, el polímero se estira o se extiende a proporciones de estiraje entre 1,2/1,0 y 30/1, y el polímero se obtiene como filamentos. El polietileno útil para el propósito de dicha patente es un polietileno de peso molecular ultra alto, comercial que tiene una viscosidad intrínseca de hasta 16,5 dl/g, un índice de fluidez inferior a 0,01 g/10 minutos, un punto de fusión de 136°C y una densidad aparente de 0,45 g/cm³.

25 La Patente de Estados Unidos 5.256.358 describe, por lo tanto, un equipo de extrusión no convencional así como un método de procesamiento que hace posible procesar muestras comerciales de polietileno de peso molecular ultra alto en hebras o filamentos extruibles, que tienen un diámetro de hasta 10 mm. Los filamentos obtenidos no son exactamente fibras, que normalmente tienen un diámetro inferior y donde la resistencia a la tracción se expresa en densidad lineal (tenacidad). En esta patente no hay ninguna mención a propiedades de fibra típicas, tales como densidad lineal (denier) y tenacidad.

30 La Patente de Estados Unidos 5.246.657 enseña un proceso para obtener fibras de polietileno de peso molecular ultra alto a partir de una mezcla de dos resinas de olefina, siendo una de ellas polietileno y la otra, un copolímero de PE y PP, en presencia de un diluyente de cera para facilitar la extrusión. La mezcla de poliolefina se extruye y se estira a una proporción de estiraje de al menos 10.

35 La Patente de Estados Unidos 5.176.862 propiedad de DSM, una compañía con experiencia en fibras de PE para aplicaciones en alta mar, describe cables donde el polímero obtenido mediante hilado en gel ha sido estirado para mejorar las propiedades mecánicas.

40 La Patente de Estados Unidos 6.183.834 también propiedad de DSM describe una serie de parámetros para las fibras de PE en términos de resistencia a la tracción y número denier por filamento. Esta compañía usa hilado en gel solamente para hilado de polietileno.

45 En el artículo de Roerdink, E y van Dingenen, J. – “Past and Future of High Performance Fibres”, Polymer Fibres 2002, 10-12 de julio de 2002, El Manchester Conference Centre, UMIST, Manchester, Reino Unido, la figura 1 muestra valores de tenacidad para varios materiales, empezando por los textiles que alcanzan valores en el intervalo de 0,565 cN/tex (5,0 gf/den), alfombras y mangueras con valores de hasta 10, y materiales de la clase de cuerdas, compuestos, materiales de la industria balística y aeroespacial en el intervalo de 2,26 a 4,52 cN/tex (20 y hasta 40 gf/den). Sin embargo, de acuerdo con la leyenda de esta figura, hay un espacio en los valores de tenacidad en el intervalo entre 1,13 y 2,26 cN/tex (10 y 20 gf/den), estando dicho intervalo cubierto ventajosamente por los

50 materiales de fibra de la invención, tal como se observará fácilmente a continuación en el presente documento.

55 Por lo tanto, por otro lado, la bibliografía señala la tecnología de producción de polietileno que proporciona productos de propiedades mecánicas aceptables pero que no necesariamente hace a estos productos de polietileno adecuados para la fabricación de fibras y, por otro lado, la tecnología de producción de fibras de polietileno en base a materiales de peso molecular ultra alto que pueden extruirse solamente cuando se disuelven en disolventes orgánicos de acuerdo con el proceso de hilado en gel.

El documento US 4.504.432 describe un proceso para producir un monofilamento que tiene una alta tenacidad.

El documento US 6.133.188 describe un proceso para preparar un catalizador de polimerización de etileno, y el proceso de polimerización de etileno correspondiente.

Por lo tanto, la técnica aún necesita un proceso para obtener fibras de polietileno extruible de alto módulo mediante extrusión y estiramiento en equipo del estado de la técnica, donde dicho polietileno se obtiene mediante un proceso de polímero de etileno donde el control de la proporción de etileno/hidrógeno durante la polimerización así como características del proceso tales como el catalizador que es soportado sobre cantidades variables de alúmina y cloruro de magnesio mezclado, conducen a grados de polietileno que tienen dicha distribución de peso molecular P_m y valores de índice de fluidez MI_{21} típicos de materiales de alto módulo que son, al mismo tiempo, extruibles en fibras en ausencia de cualesquiera disolventes añadidos, estando dichas fibras y proceso para obtenerlas descritos y reivindicados en la presente invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

Por lo tanto, en sentido amplio la presente invención se refiere a un proceso para obtener fibras a partir de polietileno extruible de alto módulo mediante extrusión y estiramiento en equipo del estado de la técnica, en ausencia de cualesquiera disolventes añadidos, teniendo dicho polietileno una resistencia a la tracción de al menos 2450 N/cm^2 (250 kgf/cm^2) y un MI_{21} de 0,5 a 8,0 g/10 minutos. Dicho polietileno puede obtenerse mediante polimerización de etileno en presencia de un catalizador preparado a partir de alúmina mezclada con cantidades de cloruro de magnesio entre el 15% y el 60% en masa en base a la masa total del soporte, y donde la proporción de etileno/hidrógeno varía entre 6,0 y 1,2, conduciendo la variación de estos dos parámetros a grados de polietileno que tienen diferentes distribuciones de peso molecular P_m , especialmente la cantidad de fracciones de $10^5 < P_m < 10^6$ y $P_m > 10^6$, y, por consiguiente, que tienen diferentes índices de fluidez. Los grados que tienen valores de índice de fluidez MI_{21} en el intervalo de 0,5 a 8,0 g/10 minutos son adecuados para ser procesados en fibras útiles en la industria naval y marítima. Por lo tanto, el proceso para obtener las fibras a partir de polietileno extruible de alto módulo de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

a) Proporcionar un polietileno extruible de alto módulo que tiene resistencia a la tracción de al menos 2450 N/cm^2 (250 kgf/cm^2) y un MI_{21} de 0,5 a 8,0 g/10 minutos, obtenido mediante polimerización de etileno en presencia de un catalizador de tipo Ziegler sobre un soporte mixto de alúmina-cloruro de magnesio;

b) Introducir dicho polietileno en una extrusora del estado de la técnica 1 para fundir dicho polietileno en condiciones de extrusión y obtener un extrudato que es dirigido a un baño de refrigeración 2 para refrigerarlo;

c) dirigir el extrudato refrigerado de este modo a un primer estirador 3 para su estiramiento o estiraje a una fibra que tiene su tenacidad mejorada, realizándose el estiramiento a una primera velocidad v_1 ;

d) dirigir dicha fibra a un baño de calentamiento 4 a una temperatura alrededor de 90°C y a continuación a un segundo estirador 5 para incrementar adicionalmente la tenacidad de la fibra mediante estiramiento o estiraje, llevándose a cabo dicho segundo estiramiento a una velocidad final v_2 , en el que las condiciones de estiramiento implican:

i) $v_1 < v_2$; y

ii) Estando la proporción de estiraje v_2/v_1 entre la velocidad de estiramiento v_1 en el primer estirador 3 y la velocidad de estiramiento v_2 en el segundo estirador 5 entre 2/1 y hasta 65/1; y

e) recuperar una fibras que tiene valores de densidad lineal en el intervalo de 44-189 tex (400-1700 denier) y tenacidad de al menos 0,452 cN/tex (4 gf/den).

Por lo tanto, la invención proporciona un proceso para obtener fibras a partir de polietileno extruible de alto módulo mediante extrusión y estiramiento de dicho polietileno extruible en equipo del estado de la técnica.

La invención también proporciona un proceso para obtener fibras a partir de polietileno extruible de alto módulo que se dispensa con la disolución anterior del polietileno en cualquier tipo de disolvente orgánico.

La invención también proporciona un proceso para obtener fibras a partir de polietileno extruible de alto módulo, obteniéndose dicho polietileno mediante polimerización de etileno en presencia de un catalizador en base a un soporte mixto de alúmina y cloruro de magnesio en cantidades entre el 15% y el 60% en masa, y donde la proporción de etileno/hidrógeno varía entre 6,0 y 1,2.

Las fibras de dicho polietileno de alto módulo son útiles para aplicaciones en alta mar.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

La figura 1 adjunta es un diagrama de flujo del sistema de extrusión y estiramiento adoptado para obtener fibras de acuerdo con la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LOS MODOS PREFERIDOS

Un aspecto de la presente invención es un proceso para obtener fibras a partir de polietileno extruible de alto módulo a través de extrusión y estiramiento en equipo del estado de la técnica.

El polietileno útil para el proceso para obtener fibras de acuerdo con la invención debe tener una resistencia a la tracción de al menos 2450 N/cm² (250 kgf/cm²).

5 Un diagrama de flujo del proceso de extrusión se muestra en la figura 1.

Las fibras de polietileno de la invención se preparan procesando polietileno, en ausencia de cualquier disolvente añadido, en equipo de procesamiento de polietileno del estado de la técnica.

Un equipo útil es una extrusora de doble tornillo Brabender, con un perfil de temperatura de 160-180-200-200°C.

10 Como alternativa, puede usarse una extrusora Haake, a un perfil de temperatura de 150-240-280-295-290°C, velocidad del tornillo de 25 a 50 RPM, y diámetro del orificio de 2,0 mm.

Aún como alternativa, puede usarse una extrusora industrial que tenga un perfil de temperatura de 223-288-309-258-289°C, velocidad del tornillo de 35,9 RPM, y diámetro del orificio de 1,2 mm.

De acuerdo con la figura 1, la resina de polietileno se introduce en una extrusora del estado de la técnica 1 y después de que la extrusión se lleve a cabo en las condiciones perfiladas anteriormente, se obtiene un extrudato.

15 El polietileno extruido o extrudato se somete a continuación a una etapa de estiramiento.

De manera más detallada, de acuerdo con la figura 1, el proceso para obtener la fibra a partir de un polietileno de alto módulo comprende introducir el polímero en una extrusora del estado de la técnica 1, y extruir dicho polietileno en las condiciones de extrusión perfiladas anteriormente para obtener un extrudato.

20 El extrudato obtenido de este modo es dirigido a continuación a un baño de refrigeración 2 para refrigerarlo, y una vez refrigerado, el mismo es dirigido a un primer estirador 3 para su estiramiento o estiraje a una primera velocidad v_1 para obtener una fibra. La fibra se calienta a continuación en un baño de calentamiento 4 a una temperatura cercana a 90°C y a continuación se dirige a un segundo estirador 5 donde es sometida a estiramiento o estiraje a una velocidad final v_2 , donde $v_1 < v_2$. A la salida del estirador 5 la fibra final se recupera. En los estiradores 3 y 5 la tenacidad de la fibra se incrementa.

25 La proporción entre las velocidades v_1 y v_2 define la llamada proporción de estiraje. Para los fines de la invención, los valores de proporción de estiraje útiles se abarcan un amplio intervalo, desde valores de solo 2/1 y hasta 65/1, de acuerdo con las características particulares del material extruido. Los valores típicos están entre 4/1 y 20/1.

El propósito del estiramiento es causar orientación de las cadenas de macromoléculas, conduciendo esto a un incremento de la tenacidad de la fibra.

30 Las diferentes velocidades de estiramiento v_1 y v_2 así como el tratamiento térmico intermedio en el baño de calentamiento 4 contribuyen al incremento de tenacidad causado mediante estiramiento y orientación de la cadena, incrementando esto la tenacidad de la fibra.

La etapa de calentamiento cercana a 90°C en el baño de calentamiento 4 a la que se somete la fibra entre las dos etapas de estiramiento está diseñada para proporcionar una acomodación de las cadenas orientadas parcialmente.

35 El producto de fibra que abandona los estiradores 3 y 5 se almacena en bobinas 6.

Los datos de condiciones del proceso, cifras de peso molecular, propiedades mecánicas del polímero y características de procesamiento del polímero se enumeran en la Tabla 1 a continuación.

A partir de estos datos puede observarse que puede obtenerse una amplia diversidad de grados de polietileno, en términos de propiedades mecánicas así como de características de procesamiento.

40 El proceso de acuerdo con la invención para obtener fibras a partir de un polietileno extruible de alto módulo se basa en un proceso de polimerización de tipo Ziegler donde se polimeriza etileno en condiciones de baja presión, en presencia de un catalizador preparado de acuerdo con las enseñanzas de las Patentes de Estados Unidos 6.018.006 y 6.133.188 mencionadas anteriormente.

Adicionalmente, la proporción de etileno/H₂ varía entre 1,2 y 6,0.

45 De acuerdo con dicho proceso patentado, en primer lugar se prepara el precursor de dawsonita de amonio del soporte de alúmina.

Para este fin, una solución tampón de bicarbonato de amonio a pH 8,0 y concentración del 23% en masa se añade lentamente a una solución al 25% en masa de sulfato de aluminio, manteniéndose el pH entre 7,5 y 7,7 por medio de

- una solución 1:1 de hidróxido de amonio. Por regla general, la proporción molar de bicarbonato de amonio y sulfato de aluminio está entre 3,0 y 4,0. Como resultado, se obtiene un carbonato de aluminio y amonio básico. El mismo compuesto también puede obtenerse a través de un proceso a pH variable, sin la adición de hidróxido de amonio para controlar el pH. El precipitado similar a un gel se separa por filtración y se lava con agua desionizada para secarlo a 120°C y se calcina a varias temperaturas, produciendo a continuación una gamma-alúmina.
- Para el propósito de obtener productos de polietileno útiles para las fibras de la invención, se usaron las siguientes condiciones de calcinación: un lecho horizontal fijo; periodo, de 4 a 7 horas; temperatura entre 600°C y 600°C, bajo un ligero flujo de un gas inerte tal como argón.
- Las propiedades de volumen de poros y área superficial BET del soporte de alúmina están entre 0,5 cm³/g y 1,5 cm³/g y 200 m²/g y 400 m²/g, respectivamente.
- Para preparar el soporte mixto de cloruro de magnesio-alúmina, se requieren las siguientes etapas:
- a) Activar cloruro de magnesio moliéndolo en un molino de bolas con el 10% en masa de benzoato de etilo en una atmósfera inerte, a temperatura ambiente, durante aproximadamente 48 horas;
 - b) Calcinar alúmina de área superficial 200-400 m²/g y volumen de poros entre 0,5-1,5 cm³/g a 600-800°C durante de 4 a 7 horas;
 - c) Mezclar exhaustivamente el cloruro de magnesio activado de este modo en una cantidad entre el 15% y el 60% en masa en base a la masa total del soporte a la alúmina de b) en un molino de bolas a temperatura ambiente, durante aproximadamente 2 horas, en una atmósfera inerte, produciendo el soporte mixto de cloruro de magnesio-alúmina.
- Para impregnar el soporte preparado de este modo con tetracloruro de titanio TiCl₄, se prepara una suspensión de soporte en de 5 a 7,5 veces en volumen/masa de TiCl₄, de modo que el contenido final de Ti depositado está entre 1,0 y 2,0 en masa en base a la masa total. El exceso de TiCl₄ se elimina lavando con n-hexano a 60°C.
- La reacción de polimerización de etileno se lleva a cabo en un recipiente de reacción Parr de 4 litros de capacidad que contiene un diluyente inerte tal como n-hexano, un co-catalizador tal como trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio (TIBA), a proporciones de Al/Ti de 10/1 hasta 100/1 o de 40/1 hasta 100/1 respectivamente. La presión de etileno varía entre 6 y 8 bares mientras que la presión de H₂ varía entre 1,5 y 5 bares, de modo que la proporción de etileno/H₂ varía entre 6,0 y 1,2. La temperatura se mantiene entre 75-95°C durante una hora.
- Después del final de la reacción, la presión en el recipiente de reacción se alivia y el polímero se recupera como un polvo suspendido en n-hexano que a continuación se decanta y se seca en un horno.
- De manera inesperada, no descrita ni sugerida, el Solicitante descubrió que no solamente la variación de la cantidad de MgCl₂ en la mezcla de MgCl₂/alúmina, sino también la variación de la proporción de etileno/H₂ influyen en la distribución de peso molecular P_m, de modo que algunos grados de polietileno tengan características de alto módulo mientras que al mismo tiempo son extruibles en equipo del estado de la técnica, siendo esto útil para la preparación de fibras diseñadas para aplicaciones en alta mar.
- Las propiedades mecánicas de los polietilenos obtenidos de este modo se evalúan a través de los métodos habituales.
- Las propiedades de resistencia a la tracción (Método ASTM D-638) y prueba de impacto Izod (Método ASTM D-256) están casi siempre en el intervalo típico para polietileno de peso molecular ultra alto.
- Para todas las muestras de espécimen, las cifras de dureza Rockwell (ASTM D-785) están entre 75 y 80 en la escala R, mientras que la abrasión Taber en mg/1000 rotaciones está entre 35 y 40, que son de nuevo cifras típicas para polietileno de peso molecular ultra alto.
- La prueba de Ml₂₁ (ASTM D-1238) evalúa, para el polímero puesto a prueba con una masa de 21,6 kg, el índice de fluidez en g/10 minutos.
- En vista de las diversas posibles cantidades de cloruro de magnesio en el soporte, con la consecuente variación de peso molecular, se obtienen diferentes grados de polietileno, de modo que el Ml₂₁ puede variar, de acuerdo con la invención, de 0,5 hasta 6,0 e incluso 8,0 g/10 minutos. La preparación de uno u otro grado dependerá exclusivamente de la aplicación deseada del producto final.
- Tal como se verá a continuación en la presente memoria descriptiva, se ha descubierto que algunos grados específicos, por ejemplo, dos grados que tienen un Ml₂₁ de 1,6 y 0,9 g/10 minutos, son adecuados para ser procesados a fibras de alto módulo, que tienen valores de tenacidad que son respectivamente comparables con aquellos de fibras de polietileno o polipropileno del estado de la técnica, que se usarán en aplicaciones navales, o situados entre los de fibras de poliéster y polietileno de peso molecular ultra alto usadas como cables marítimos.

La tabla 1 a continuación resume variables del proceso para la preparación del soporte catalizador en términos de cloruro de magnesio en el soporte global, proporción de etileno/hidrógeno, propiedades del polietileno obtenido, así como las principales propiedades de fibra en el procesamiento, tales como productividad e índice de fluidez MI_{21} .

5 Los datos de la Tabla 1 muestran que la variación del contenido de cloruro de magnesio en el soporte catalizador, combinada con la variación de la proporción de etileno/ H_2 , conduce a polímeros que tienen una amplia gama de índices de fluidez, así como a fibras que tienen diferentes valores de tenacidad. El incremento del contenido de cloruro de magnesio en el soporte catalizador, así como la disminución de la proporción de etileno/ H_2 , conducen a polímeros de índice de fluidez más elevado.

10 Debe señalarse que la principal ventaja de la presente fibra y proceso en comparación con la fibra de polietileno de peso molecular ultra alto del estado de la técnica es indudablemente el aspecto económico, cuando se considera el alto coste del proceso de hilado en gel, por no mencionar el riesgo para la salud y medioambiental representado por el uso del disolvente decalina.

Otro aspecto de la invención es la fibra de polietileno obtenida.

15 De acuerdo con la bibliografía, las cifras de tenacidad promedio en los ejemplos mencionados son 0,565 cN/tex (5,0 gf/den) para polietileno y polipropileno comerciales, 1,017 cN/tex (9,0 gf/den) para poliéster y 3,39 cN/tex (30,0 gf/den) para polietileno de peso molecular ultra alto.

20 Una ventaja de la presente invención es la posibilidad de obtener fibras que tengan valores de tenacidad alrededor de 1,582 cN/tex (14,0 gf/den), siendo este intervalo desconocido en productos comerciales. Por consiguiente, el producto de fibra obtenido en el presente documento conduce a un amplio intervalo de aplicaciones nuevas e inexploradas.

TABLA 1

Catalizador	Polimerización		Propiedades mecánicas		Procesamiento	
	P_{ET}/PH_2	Proporción ET/ H_2	Resistencia a la tracción N/cm ² (kgf/cm ²)	Impacto Izod ^(a) (kgcm/cm)	Productividad (gPOL/minuto) (c)	MI_{21} ^(d) (g/10min)
15	8/3	2,7	3060 (312)	No ^(b)	3,9	3,0 - 11,0
	6/3	2,0	2550 (260)	No	5,4	3,0 - 11,0
	8/6	1,3	2440 (249)	18	13,6	30,0- 40,0
	6/5	1,2	2470 (252)	14	12,3	30,0- 40,0
30	6/1	6,0	>2940 (>300)	No		0,1 - 0,4
	6/1,5	4,0	>2940 (>300)	No		0,9 - 1,5
	6/2	3,0	>2940 (>300)	No	5,5	2,0 - 2,6
	8/3	2,7	3150 (321)	No	4,9	
	6/3	2,0	2820 (288)	No	7,6	4,0 - 6,0
	8/6	1,3	2370 (242)	23	14,0	30,0- 40,0
	6/5	1,2	2940 (300)	10	14,5	30,0- 40,0
45	8/3	2,7	3140 (320)	No	6,7	3,0 - 11,0
	6/3	2,0	2980 (304)	No	7,8	3,0 - 11,0
	8/6	1,3	3070 (313)	13	16,7	30,0- 40,0
	6/5	1,2	3290 (335)	13	16,3	30,0- 40,0
60	8/3	2,7	3180 (324)	No	7,5	3,0- 11,0
	6/3	2,0	2940 (300)	No		3,0-11,0

ES 2 486 271 T3

	8/6	1,3	2480 (253)	12	17,4	30,0- 40,0
	6/5	1,2	2990 (305)	9	20,2	30,0- 40,0

Notas: ^(a) resistencia al impacto IZOD

^(b) No = la muestra de prueba no se rompió, los valores obtenidos fueron superiores a 90 kgcm/cm.

^(c) PRODUCTIVIDAD EN EXTRUSIÓN: extrusora Brabender de doble tornillo, extrusoras Haake e industrial

^(d) MI₂₁: índice de fluidez del polímero con 21,6 kg de peso

5 Debe entenderse que el valor de 1,582 cN/tex (14,0 gf/den) no representa el límite superior de tenacidad permitido por el proceso para preparar fibras de acuerdo con la invención, dado que las condiciones de funcionamiento descritas en el presente documento pueden ser el objeto de optimizaciones y mejoras en el procesamiento de la fibra que pueden conducir a valores de tenacidad más altos, tales como por ejemplo 2,26 cN/tex (20 gf/den) o superior.

10 Además, debe hacerse hincapié en la enorme aplicabilidad industrial del material de fibra obtenido de este modo, cuando se consideran las siempre en aumento profundidades de perforación alcanzadas en la búsqueda de petróleo, haciendo dichas profanidades inutilizables cables de poliéster que sen incapaces de flotar, mientras que los cables de polietileno flotan bien, además de presentar una mayor tenacidad.

Por otro lado, los cables de polietileno obtenidos usando la tecnología de hilado en gel presentan los inconvenientes perfilados anteriormente en el presente documento.

15 Las características de la fibra obtenida a partir de algunos grados de polietileno preparados tal como se ha enseñado anteriormente, mediante extrusión y estiramiento en equipo del estado de la técnica se enumeran en la Tabla 2 a continuación, y pueden resumirse en la breve lista a continuación, donde denier se define como la unidad de densidad lineal, igual a masa en gramos de 9.000 metros de fibra.

- denier (den): 400 - 1700 (44-189 tex)

- tenacidad: al menos 4 gf/den (0,452 cN/tex)

TABLA 2

POLÍMERO	CARACTERÍSTICAS DE LA FIBRA			
	PROPORCIÓN ESTIRAJE	DE	TEX (DENIER)	TENACIDAD cN/tex (gf/denier)
MI ₂₁ [©] (g/10min)				
0,9	8/1		48 (430)	1,582 (14,0)
0,9	10/1		50 (450)	1,356 (12,0)
1,6	8/1		136 (1224)	0,576 (5,1)
	13/1		130 (1170)	0,622 (5,5)
	32/1		186 (1674)	0,441 (3,9)
	64/1		145 (1305)	0,475 (4,2)
4,0	8/1		94 (847)	0,599 (5,3)

20 La presente invención se ilustrará a continuación mediante los ejemplos, que no deben interpretarse como limitantes de la misma.

EJEMPLO 1

25 A un recipiente de reacción de 4 litros de capacidad se le añaden 2 litros de n-hexano. El sistema se calienta a 50°C y a continuación se añaden 0,8 ml de una solución 0,9 M de trietilaluminio (TEA) y 1,8 ml de una suspensión de catalizador soportada sobre una mezcla del 30% en masa cloruro de magnesio/70% en masa de alúmina, que contienen el 1,2% en masa de titanio. A continuación, la temperatura se eleva a 70°C y se introduce hidrógeno a una presión de 2,0 bares. A continuación se suministra de forma continua monómero de etileno a una presión de 6,0

bares, durante 1 hora. La temperatura se eleva a 85°C mediante la emisión de calor de la reacción de polimerización y se mantiene a este nivel refrigerando con agua externa.

El producto de polietileno obtenido presenta las siguientes propiedades:

- Índice de fluidez MI_{21} : 1,6 g/10 minutos
- 5 - punto de fusión: 135°C
- temperatura de reblandecimiento Vicat: 130°C
- peso específico: 0,95 g/cm³
- resistencia a la tracción: 320 kg/cm²
- resistencia al impacto Izod: no se rompe
- 10 - abrasión Taber: 40 mg/1000 rotaciones
- dureza Rockwell: 70 en la escala R

Dicho polímero se somete a continuación a extrusión en una extrusora del estado de la técnica industrial provista de un cabezal que tiene un diámetro de orificio de 1,2 mm, velocidad del tornillo 35,9 RPM, usando como perfil de temperatura 223-288-309-258-289°C con una productividad de 5,3 g/minuto. Los extrudatos producidos de este modo se estiran a una proporción de estiraje de 13/1, con las fibras resultantes teniendo 130 tex (1170 denier) y 0,622 cN/tex (5,5 gf/den) de tenacidad.

EJEMPLO 2

Un polietileno preparado como en el Ejemplo 1 se somete a extrusión en una extrusora del estado de la técnica industrial provista de un cabezal que tiene un diámetro de orificio de 1,2 mm, velocidad del tornillo 35,9 RPM, usando como perfil de temperatura 220-230-250-255-260°C, con una productividad de 5,2 g/minuto. Los extrudatos se estiran a una proporción de estiraje 64/1, teniendo las fibras 145 tex (1305 denier) y 0,475 cN/tex (4,2 gf/den) de tenacidad.

EJEMPLO 3

A un recipiente de reacción de 4 litros de capacidad se le añaden 2 litros de n-hexano. El sistema se calienta a 50°C y a continuación se añaden 1,2 ml de una solución 0,9 M de trietilaluminio (TEA) y 1,6 ml de una suspensión de catalizador soportada sobre una mezcla del 30% en masa de cloruro de magnesio/70% en masa de alúmina, que contiene el 1,5% en masa de titanio. A continuación, la temperatura se eleva a 70°C y se introduce hidrógeno a una presión de 1,5 bares. A continuación se suministra de forma continua monómero de etileno a una presión de 6,0 bares, durante 1 hora. La temperatura se eleva a 85°C mediante la emisión de calor de la reacción de polimerización y se mantiene a este nivel refrigerando con agua externa.

El producto de polietileno obtenido presenta las siguientes propiedades:

- Índice de fluidez MI_{21} : 0,9 g/10 minutos
- punto de fusión: 135°C
- temperatura de reblandecimiento Vicat: 130°C
- 35 - peso específico: 0,95 g/cm³
- resistencia a la tracción: 380 kg/cm²
- resistencia al impacto Izod: no se rompe
- abrasión Taber: 40 mg/1000 rotaciones
- dureza Rockwell: 70 en la escala R

Dicho polímero se somete a continuación a extrusión en una extrusora Haake del estado de la técnica industrial provista de un cabezal que tiene un diámetro de orificio de 2,0 mm, velocidad del tornillo 25 RPM, y perfil de temperatura 150-240-280-295-290°C con una productividad de 5,0 g/minutos. Los extrudatos producidos de este modo se estiran a una proporción de estiraje de 8/1, con las fibras resultantes teniendo 48 tex (430 denier) y 1,582 cN/tex (14,0 gf/den) de tenacidad.

A partir de los datos obtenidos se concluye que los niveles de tenacidad indican que las fibras obtenidas usando el proceso de la invención en base al polietileno extruible son adecuadas para aplicaciones en alta mar y, por lo tanto, sirven para sustituir ventajosamente al poliéster para estas aplicaciones.

- 5 De la misma manera, las fibras de la invención pueden sustituir ventajosamente a la mayoría de los polímeros de PM ultra alto que tienen que ser necesariamente disueltos en peligrosos disolventes orgánicos para procesamiento en fibras.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para obtener una fibra a partir de un polietileno extruible de alto módulo, en el que dicho proceso comprende las etapas de:
- 5 a) proporcionar un polietileno extruible de alto módulo que tiene una resistencia a la tracción de al menos 2450 N/cm² (250 kgf/cm²) y un MI₂₁ de 0,5 a 8,0 g/10 minutos, pudiendo obtenerse dicho polietileno mediante polimerización de etileno en presencia de un catalizador de tipo Ziegler sobre un soporte mixto de cloruro de magnesio-alúmina;
- 10 b) dirigir dicho polietileno a una extrusora para fundirlo y obtener extrudato que se dirige a un baño de refrigeración para reducir su temperatura;
- c) dirigir dicho extrudato refrigerado a un primer estirador para su estiramiento o estiraje y para formar una fibra de tenacidad mejorada, llevándose a cabo el estiramiento a una primera velocidad v_1 ;
- 15 d) dirigir la fibra estirada a un baño de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 90°C y a continuación a un segundo estirador para estirar la fibra y mejorar adicionalmente la tenacidad de la fibra, llevándose a cabo dicho estiramiento a una velocidad v_2 , y donde
- i) $v_1 < v_2$; y
- ii) La proporción de estiraje v_2/v_1 entre la velocidad de estiramiento v_1 en el primer estirador y la velocidad de estiramiento v_2 en el segundo estirador está entre 2/1 y hasta 65/1; y
- 20 e) recuperar una fibra que tiene valores de densidad lineal en el intervalo de 44-189 tex (400-1700 denier) y una tenacidad de al menos 0,452 cN/tex (4 gf/den).
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción de estiraje v_2/v_1 es de 4/1 y hasta 20/1.
- 25 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el MI₂₁ del polietileno extruible está entre 0,9 y 4,0.

FIG. 1

