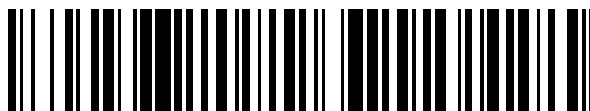


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 514 766**

51 Int. Cl.:

D01D 5/06 (2006.01)

D01F 6/04 (2006.01)

D02J 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011** **E 11775492 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014** **EP 2563955**

54 Título: **Procedimiento y producto de fibras de PE de UHMW de resistencia elevada**

30 Prioridad:

30.04.2010 US 771856

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

28.10.2014

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

TAM, THOMAS Y.;
YOUNG, JOHN A.;
ZHOU, QIANG;
TWOMEY, CONOR J. y
ARNETT, CHARLES R.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 514 766 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 y producto de fibras de PE de UHMW de resistencia elevada

Campo de la invención

5 La presente tecnología se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de filamentos de polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMW PE), a los filamentos producidos de ese modo, y a hilos producidos a partir de tales filamentos.

Descripción de la técnica relacionada

10 Se han producido hilos de UHMW PE de múltiples filamentos, producidos a partir de resinas de polietileno de peso molecular ultraelevado, que poseen propiedades de tracción elevadas tales como tenacidad, módulo de tracción y energía en la ruptura. Los hilos de UHMW PE "hilados en gel" de múltiples filamentos son producidos, por ejemplo, por Honeywell International Inc. El procedimiento de hilado en gel disuade la formación de estructuras moleculares de cadenas plegadas, y favorece la formación de estructuras de cadenas extendidas que transmiten más eficientemente cargas de tracción. Los hilos son útiles en numerosas aplicaciones.

15 Las resinas de polietileno de peso molecular ultraelevado son producidas, por ejemplo, en Japón, por Mitsui Chemicals, en Europa por Ticona Engineered Polymers y DSM; en Brasil por Braskem, en India por Reliance, y por al menos una compañía en China. La primera producción comercial de fibras de módulo elevado, de resistencia elevada, a partir de resina de UHMW PE mediante hilado en disolución fue por AlliedSignal Co. en 1985. En las dos décadas de producción de fibras comercial desde entonces, la experiencia ha demostrado que las resinas de UHMW PE que tienen nominalmente las mismas características moleculares, tales como peso molecular medio según se mide mediante viscosidad intrínseca, distribución de pesos moleculares y nivel de ramificación de cadenas cortas, se pueden procesar de muchas maneras diferentes. Por ejemplo, se ha encontrado ostensiblemente que lotes duplicados de resina de UHMW PE procedentes del mismo proveedor se procesan de forma bastante diferente. Adicionalmente, la patente de los Estados Unidos de América nº 5.032.338 señaló y describió la influencia del tamaño de partículas y de la distribución de tamaños de partículas de la resina de UHMW PE sobre la procesabilidad.

25 En la técnica anterior se han descrito varios procedimientos para el hilado en disolución de polímeros de peso molecular elevado. El hilado en disolución de polietileno de peso molecular elevado se describió en las patentes de los Estados Unidos de América nºs 4.413.110; 4.344.908; 4.430.383; y 4.663.101, por ejemplo, todas las cuales se incorporan aquí como referencia. Adicionalmente, un número de publicaciones de investigación identificó varios parámetros importantes que influyen sobre el procedimiento de hilado y la calidad de los filamentos producidos.

30 B. Kalb y A.J. Pennings, J. Matl. Sci., 15, 2584 (1980), Por ejemplo, identificaron como parámetros clave la naturaleza del disolvente de hilado, la concentración de polímero, y la temperatura de hilado. La influencia del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares del polímero se discutió por A. J. Pennings y J. Smook, J. Matl. Sci., 19, 3443 (1984), por W. Hoogsteen et. al., J. Matl. Sci., 23, 3467 (1988), y Smith et al., J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., 20, 229 (1982), entre otros.

35 La ramificación en el polietileno se puede producir mediante la incorporación de comonómeros, o mediante el efecto de reacciones de transferencia de cadena durante el transcurso de la polimerización. La patente de los Estados Unidos de América nº 4.430.383 limita el número de cadenas laterales de comonómero cortas a una media de menos de 1 cadena lateral por 100 átomos de carbono, preferiblemente menos de 1 cadena lateral por 300 átomos de carbono. La patente de los Estados Unidos de América nº 6.448.359 limita el número de ramificaciones laterales cortas tales como se pueden producir mediante incorporación de otra alfa olefina a preferiblemente menos de 1 ramificación lateral por 1000 átomos de carbono, y lo más preferible menos de 0,5 por 1.000 átomos de carbono. La publicación PCT nº WO2005/066401 enseña el deseo de incorporar al menos 0,2 ó 0,3 grupos laterales pequeños por 1.000 átomos de carbono.

40 El efecto de la ramificación de cadena larga sobre algunas propiedades reológicas de polietileno esencialmente lineal se ha discutido en un número de publicaciones, incluyendo, pero sin limitarse a: A Chow et al., "Entanglements in Polymer Solutions Under Elongational Flow: A Combined Study of Chain Stretching, Flow Velocimetry and Elongational Viscosity" Macromolecules, 21, 250 (1988); P.M. Wood-Adams et al., "Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behavior of Polyethylene", Macromolecules, 33, 7489 (2000); D. Yan et al., "Effect of Long Chain Branching on Rheological Properties of Metallocene Polyethylene", Polymer, 40, 1737 (1999); y P. Wood Adams y S. Costeux, "Thermorheological Behavior of Polyethylene: Effects of Microstructure and Long Chain Branching", Macromolecules, 34, 6281 (2001).

Sumario de la invención

55 La presente tecnología se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de filamentos de polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMW PE), así como a los filamentos producidos de ese modo, y a hilos producidos a partir de tales filamentos.

En un aspecto, se proporciona un procedimiento para la preparación de filamentos de UHMW PE que incluye las etapas de:

a) seleccionar un UHMW PE que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de alrededor de 5 dl/g a alrededor de 45 dl/g cuando se mide en decalina a 135°C, en el que una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell (λ) según la siguiente fórmula:

$$\lambda \geq 5.917(IV)^{0.8},$$

b) disolver el UHMW PE en un disolvente a temperatura elevada para formar una disolución que tiene una concentración de alrededor de 5% en peso a alrededor de 50% en peso de UHMW PE;

c) descargar la disolución a través de una hilera para formar filamentos en disolución;

d) enfriar los filamentos en disolución para formar filamentos en gel;

e) eliminar el disolvente de los filamentos en gel para formar filamentos sólidos que contienen menos de alrededor de 5% en peso de disolvente;

f) alargar al menos uno de los filamentos en disolución, de los filamentos en gel y de los filamentos sólidos hasta una relación de alargamiento combinada de al menos 10:1, en el que los filamentos sólidos se alargan hasta una relación de al menos 2:1.

En un tercer aspecto, se proporcionan filamentos que se producen mediante los procedimientos descritos aquí.

También se proporcionan hilos producidos a partir de los filamentos.

Breve descripción de los dibujos

Se han escogido ejemplos específicos con el fin de ilustrar y describir, y se muestran en los dibujos que se acompañan, que forman una parte de la memoria descriptiva.

La Figura 1 es una gráfica de la tenacidad del hilo frente a la viscosidad extensional de Cogswell de una disolución al 10% en peso de una resina de UHMW PE en aceite mineral a 250°C; el hilo se ha hilado a partir de una disolución de esa resina.

La Figura 2 es una gráfica de la tenacidad del hilo frente a la relación entre la viscosidad extensional de Cogswell y la viscosidad de cizallamiento de una disolución al 10% en peso de la resina UHMW PE, en aceite mineral a 250°C; el hilo se ha hilado a partir de una disolución de esa resina.

Descripción detallada

Se proporcionan aquí procedimientos para hilar en disolución filamentos de UHMW PE, así como los filamentos producidos de ese modo, y los hilos producidos a partir de tales filamentos, que proporcionan propiedades de producto mejoradas. Los filamentos e hilos de polinucleótido de peso molecular ultraelevado (UHMW PE) se pueden utilizar en una variedad amplia de aplicaciones, incluyendo, pero sin limitarse a, artículos antibalas tales como armaduras para el cuerpo, cascos, petos, asientos de helicópteros, protección contra astillas; materiales compuestos utilizados en aplicaciones que incluyen equipo deportivo tal como kayaks, canoas, bicicletas y botes, así como en hilo de pesca, velas, cuerdas, suturas y tejidos.

Los métodos para hilar en disolución fibras de UHMW PE pueden incluir identificar y seleccionar resinas de UHMW PE para las cuales se obtendrán excelentes procesabilidad y propiedades de fibra. Por ejemplo, el método puede incluir seleccionar un UHMW PE que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de alrededor de 5 dl/g a alrededor de 45 dl/g cuando se mide en decalina a 135°C. En algunos ejemplos, la resina de UHMW PE puede tener una viscosidad intrínseca (IV) medida en decalina a 135°C de alrededor de 7 dl/g a alrededor de 30 dl/g, de alrededor de 10 dl/g a alrededor de 28 dl/g, o de alrededor de 16 dl/g a alrededor de 28 dl/g.

Una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a 250°C, queriendo decir que hay 10 partes en peso de UHMW PE por 100 partes en peso de la disolución total, puede tener una viscosidad extensional de Cogswell (λ) en pascales-segundos (Pa-s) y una viscosidad de cizallamiento. A la hora de seleccionar un UHMW PE, la disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell según la siguiente fórmula:

$$\lambda \geq 5.917(IV)^{0.8}$$

En uno de tales ejemplos, una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a una temperatura de 250°C puede tener una viscosidad extensional de Cogswell de al menos 65.000 Pa-s. En otro ejemplo, una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a una temperatura de 250°C puede tener una viscosidad extensional de Cogswell (λ) en pascales-segundos (Pa-s) según la siguiente fórmula:

$$\lambda \geq 7.282(IV)^{0.8}$$

En todavía otro ejemplo, una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a una temperatura de 250°C puede tener una viscosidad extensional de Cogswell (λ) en pascuales-segundos (Pa-s) según la siguiente fórmula:

5
$$\lambda \geq 10.924(IV)^{0.8}$$

En algunos ejemplos, la disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell que es tanto mayor o igual a $5.917(IV)^{0.8}$, $7.282(IV)^{0.8}$ o $10.924(IV)^{0.8}$, como también es al menos cinco veces mayor que la viscosidad de cizallamiento de la disolución.

10 En un método de selección de un UHMW PE, la disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a 250°C puede tener una viscosidad extensional de Cogswell que es al menos ocho veces la velocidad de cizallamiento. En otro ejemplo, una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell y una viscosidad de cizallamiento de manera que la viscosidad extensional de Cogswell es al menos once veces la viscosidad de cizallamiento. En tales ejemplos, la viscosidad extensional de Cogswell también puede ser mayor o igual a $5.917(IV)^{0.8}$, $7.282(IV)^{0.8}$ o $10.924(IV)^{0.8}$.

15 Las resinas de UHMW PE adecuadas también pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un polietileno lineal con poco más de 10 ramificaciones laterales cortas por 1.000 átomos de carbono, comprendiendo las ramificaciones laterales cortas de 1 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo, el UHMW PE puede tener poco más de 5 ramificaciones laterales cortas por 1.000 átomos de carbono, poco más de 2 ramificaciones laterales cortas por 1.000 átomos de carbono, poco más de 1 ramificación lateral corta por 1.000 átomos de carbono, o poco más de 0,5 ramificaciones laterales cortas por 1000 átomos de carbono. Los grupos laterales pueden incluir, pero no se limitan a, grupos alquilo de C₁-C₁₀, grupos alquilo terminados con vinilo, norborneno, átomos de halógeno, carbonilo, hidroxilo, epóxido y carboxilo.

20 El hilado en disolución de las fibras de UHMW PE también puede incluir disolver el UHMW PE en un disolvente a temperatura elevada para formar una disolución que tiene una concentración de alrededor de 5% en peso a alrededor de 50% en peso de UHMW PE. El disolvente usado para formar la disolución se puede seleccionar del grupo que consiste en hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el disolvente usado para formar la disolución se puede seleccionar del grupo que consiste en aceite mineral, decalina, cis-decahidronaftaleno, trans-decahidronaftaleno, diclorobenceno, queroseno, y sus mezclas.

30 El hilado en disolución de fibras de UHMW PE también puede incluir descargar la disolución a través de una hilera para formar filamentos en disolución. Tal método de hilado en disolución de fibras de UHMW PE puede incluir también enfriar los filamentos en disolución para formar filamentos en gel, y puede incluir además eliminar el disolvente de los filamentos en gel para formar filamentos sólidos que contienen menos de alrededor de 10% en peso de disolvente, o menos de alrededor de 5% en peso de disolvente. El método de hilado en disolución de fibras de UHMW PE también puede incluir alargar, o estirar, al menos uno de los filamentos en disolución, de los filamentos en gel y de los filamentos sólidos hasta una relación de alargamiento combinada, o relación de estiramiento, de al menos 10:1, en el que los filamentos sólidos se alargan hasta una relación de al menos 2:1. Para el alargamiento de los filamentos, se puede utilizar cualquier procedimiento de estirado adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a, los procedimientos descritos en la Solicitud de Patente U.S. Serie nº 11/811.569 de Tam et al., cuya descripción se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

40 En algunos ejemplos, la disolución de UHMW PE se puede formar, hilar, y estirar según los procedimientos descritos en las patentes de los Estados Unidos de América nºs 4.413.110; 4.344.908; 4.430.383; 4.663.101; 5.741.451; o 6.448.359; o en la Publicación PCT nº WO 2005/066401 A1.

45 Los métodos de hilado en disolución descritos aquí producen filamentos sólidos de UHMW PE hilado en disolución. Adicionalmente, se puede combinar una pluralidad de filamentos sólidos para formar un hilo de múltiples filamentos que puede tener una tenacidad de al menos alrededor de 40 g/d (36 cN/dtex). Tales filamentos e hilos se pueden utilizar en cualquier aplicación adecuada.

Medida de la viscosidad de cizallamiento y de la viscosidad extensional de Cogswell

50 A la hora de realizar los procedimientos de hilado en disolución de fibras de UHMW PE descritos aquí, la viscosidad de cizallamiento y la viscosidad extensional de Cogswell (λ) se puede medir según procedimientos ejemplares descritos más abajo.

55 Se preparó una disolución de UHMW PE a una concentración de 10% en peso en aceite mineral blanco HYDROBRITE® 550 PO, disponible de Sonneborn, Inc. El aceite mineral blanco tuvo una densidad de alrededor de 0,860 g/cm³ a alrededor de 0,880 g/cm³, según se mide mediante ASTM D4052 a una temperatura de 25°C, y una viscosidad cinemática de alrededor de 100 cST a alrededor de 125 cST, según se mide mediante ASTM D455 a una temperatura de 40°C. El aceite mineral blanco también consistió en alrededor de 67,5% de carbono parafínico a alrededor de 72,0% de carbono parafínico, y de alrededor de 28,0% a alrededor de 32,5% de carbono nafténico,

mediante ASTM D3238. El aceite mineral blanco tuvo una temperatura de destilación al 2,5% de alrededor de 298°C a 10 mm Hg, según se mide mediante ASTM D1160, y también tuvo un peso molecular medio de alrededor de 541, según se mide mediante ASTM D2502.

La disolución se formó a temperatura elevada en una extrusora de doble tornillo, aunque también serían adecuados otros dispositivos convencionales, incluyendo, pero sin limitarse a, una mezcladora Banbury. La disolución se enfrió hasta un estado de gel, y el gel se cargó a los dos barriles idénticos de un reómetro capilar de barril dual de Dynisco Corp. LCR 7002. Los pistones se colocaron en los dos barriles del reómetro. Los barriles del reómetro se mantuvieron a una temperatura de 250°C, y el gel polimérico se convirtió nuevamente en una disolución y se equilibró a esa temperatura. Los pistones se accionaron en los barriles del reómetro simultáneamente mediante un mecanismo común.

La disolución polimérica se extruyó a través de una matriz capilar a la salida de cada barril. Las matrices tuvieron cada una un diámetro capilar (D) de 1 mm. Una matriz tuvo una longitud capilar (L1) de 30 ml; la otra tuvo una longitud capilar (L2) de 1 mm. Los transductores de presión montados encima de las matrices midieron las presiones (P1, P2) desarrolladas en cada barril.

La prueba continuó accionando el movimiento de los pistones en una serie de etapas de velocidad que incrementan en relaciones de alrededor de 1,2:1. Se registraron las velocidades de los pistones y las presiones de los barriles desarrolladas. El reómetro aumentó automáticamente hasta el siguiente nivel de velocidad cuando se hubo logrado un estado estacionario. Los datos de presión y de velocidad se transfirieron automáticamente a un programa de hoja de cálculo proporcionado por el reómetro capilar de barril dual de Dynisco Corp. LCR 7002, que llevó a cabo los cálculos necesarios. La velocidad de descarga (Q, cm³/s) de la disolución de UHMW PE se calculó a partir del diámetro del pistón y de la velocidad del pistón.

El esfuerzo de cizallamiento aparente en la pared un capilar $\tau_{a,i}$ se puede calcular a partir de la relación:

$$\tau_{a,i} = \frac{DP_i}{4L_i} \quad \text{Ec. 1}$$

en la que i es 1, 2 que corresponden a barril 1 o barril 2.

La velocidad de cizallamiento aparente en la pared del capilar se puede calcular según:

$$\dot{\gamma}_{a,i} = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad \text{Ec. 2}$$

La viscosidad de cizallamiento aparente se puede definir como:

$$\eta_{a,i} = \frac{\tau_{a,i}}{\dot{\gamma}_{a,i}} \quad \text{Ec. 3}$$

Se puede aplicar una corrección, conocida como la corrección de Rabinowitsch, a la velocidad de cizallamiento para corregir el carácter no newtoniano de la disolución polimérica. La velocidad de cizallamiento verdadera en la pared del capilar se puede calcular según:

$$\dot{\gamma}_i = \left[\frac{3n^*+1}{4n^*} \right] \dot{\gamma}_{a,i} \quad \text{Ec. 4}$$

en la que n^* es la pendiente de una gráfica de $\tau_{a,i}$ frente a $\log \dot{\gamma}_{a,i}$.

Se puede aplicar una corrección, conocida como la corrección de Bagely, al esfuerzo de cizallamiento para dar cuenta de la pérdida de energía en la canalización de la disolución polimérica desde el barril a la matriz. Esta pérdida de energía extra puede aparecer como un incremento en la longitud efectiva de la matriz. El esfuerzo de cizallamiento verdadero se da mediante:

$$\tau_i = \frac{D}{4L} (P_i - P_0) \quad \text{Ec. 5}$$

P_0 se puede obtener a partir de una regresión lineal de P_1 y P_2 frente a L_1 y L_2 . P_0 es la intersección en $L = 0$.

La viscosidad de cizallamiento verdadera se puede obtener como una función de la velocidad de cizallamiento según lo siguiente:

$$\eta_i = \frac{\tau_i}{\dot{\gamma}_i}$$

Ec. 6

- 5 La viscosidad de cizallamiento se puede definir como el valor a la velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} .

A medida que la disolución polimérica fluye desde el barril del reómetro al interior de una matriz, las líneas de flujo convergen. Tal campo de flujo se puede interpretar como una deformación extensional superpuesta sobre un flujo de cizallamiento simple. Cogswell mostró cómo estos componentes se pueden tratar separadamente como una forma de medir la reología extensional (F.N. Cogswell, Trans. Soc. Rheology, 16(3), 383-403 (1972)).

- 10 El esfuerzo extensional σ_e y la deformación extensional ε se pueden dar mediante las Ecuaciones 7 y 8, respectivamente, según lo siguiente:

$$\sigma_e = 3/8(n+1)P_0$$

Ec. 7

$$\varepsilon_i = \frac{4\eta_i\dot{\gamma}_i^2}{3(n+1)P_0}$$

Ec. 8

La viscosidad extensional de Cogswell (λ) se puede calcular entonces según lo siguiente

$$\lambda_i = \frac{9(n+1)^2}{32\eta_i} \left(\frac{P_0}{\dot{\gamma}_i} \right)^2$$

- 15 Ec. 9

en la que n en las Ecs. 7-9 es la pendiente de la gráfica de $\log \sigma_e$ frente a $\log \varepsilon_i$.

Para los fines de la invención, la viscosidad extensional de Cogswell se puede definir como el valor a una velocidad extensional de 1 s^{-1} .

Ejemplos

- 20 Los siguientes ejemplos, incluyendo las técnicas específicas, condiciones, materiales, proporciones, y datos dados a conocer expuestos en ellos, son ejemplares y no se deberían interpretar como limitantes del alcance de los métodos y productos descritos aquí.

Ejemplo 1 comparativo

- 25 Se seleccionó una resina de UHMW PE que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de 19,4 dl/g medida en decalina a 135°C. Se realizaron según los procedimientos descritos anteriormente dos o tres cálculos de la viscosidad de cizallamiento y de la viscosidad extensional de Cogswell de una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral blanco HYDROBRITE® 550 PO a 250°C. La viscosidad de cizallamiento calculada media fue 4.238 Pa-s, y la viscosidad extensional de Cogswell calculada media fue 9.809 Pa-s. La viscosidad extensional de Cogswell fue 63.437, que fue menor que la cantidad $5.917(IV)^{0.8}$. La relación de la viscosidad extensional de Cogswell a la viscosidad de cizallamiento fue 2,31, de manera que la viscosidad extensional de Cogswell no fue al menos ocho veces la viscosidad de cizallamiento.

- 30 La resina de UHMW PE se disolvió en aceite mineral a una concentración de 10% en peso y se hiló en filamentos en disolución según el procedimiento descrito en la patente de los Estados Unidos de América nº 4.551.296. Los filamentos en disolución se enfriaron para formar filamentos en gel. El disolvente se eliminó de los filamentos en gel para formar filamentos sólidos que contienen menos de 5 por ciento en peso de disolvente. Los filamentos en disolución, los filamentos en gel y los filamentos sólidos se alargaron hasta una relación de alargamiento combinada de 62:1 a 87:1, de la cual la relación de alargamiento de los filamentos sólidos fue de 3,7:1 a 5,1:1 en varios ensayos.

- 40 Se formaron hilos combinando 181 filamentos. Las propiedades de tracción de los ensayos globales medios de los hilos de 181 filamentos resultantes incluyeron: un denier de 917 (1019 dtex), una tenacidad de 36,3 g/d (32,0

cN/dtex), y un módulo de tracción inicial (módulo de elasticidad) de 1161 g/d (1024 cN/dtex). Las relaciones de alargamiento y las propiedades de tracción medias de los hilos se muestran en la Tabla I más abajo, y la tenacidad media de los hilos se representa gráficamente en las Figuras 1 y 2.

Ejemplos 2-5 comparativos

- 5 Se seleccionaron resinas de UHMW PE que tienen las viscosidades intrínsecas mostradas en la Tabla I más abajo. Se prepararon disoluciones al 10% en peso de las resinas de UHMW PE en aceite mineral blanco HYDROBRITE® 550 PO a 250°C. Se determinaron las medias de dos o tres determinaciones de las viscosidades de cizallamiento y de las viscosidades extensionales de Cogswell de las disoluciones para cada resina, y se muestran en la Tabla I. En ninguno de estos ejemplos comparativos la viscosidad extensional de Cogswell superó la cantidad 5719(IV)^{0,8}, ni la relación de la viscosidad extensional de Cogswell a la viscosidad de cizallamiento superó ocho.

- 10 Las resinas de UHMW PE se disolvieron en aceite mineral a una concentración de 10% en peso y se hilaron en filamentos en disolución según el procedimiento de la patente U.S. n° 4.551.296. Los filamentos en disolución se enfriaron para formar filamentos en gel. El disolvente se eliminó de los filamentos en gel para formar filamentos sólidos que contienen menos de 5 por ciento en peso de disolvente. Los filamentos en disolución, los filamentos en gel y los filamentos sólidos se alargaron a las relaciones de alargamiento combinadas mostradas en la Tabla I. En la Tabla I también se muestran las relaciones de alargamiento de los sólidos correspondientes. Se formaron hilos que contienen 181 filamentos, y las propiedades de tracción de los ensayos globales medios de los hilos de 181 filamentos resultantes se proporcionan en la Tabla I. Las tenacidades medias de los hilos se representan gráficamente como diamantes en las Figuras 1 y 2.

20 Ejemplos 1-3

- Se seleccionaron resinas de UHMW PE que tienen las viscosidades intrínsecas mostradas en la Tabla I más abajo. Se prepararon disoluciones al 10% en peso de las resinas de UHMW PE en aceite mineral blanco HYDROBRITE® 550 PO a 250°C. Se determinaron las medias de dos o tres determinaciones de las viscosidades de cizallamiento y de las viscosidades extensionales de Cogswell de las disoluciones para cada resina, y se muestran en la Tabla I. En los ejemplos 1 y 3, pero no en el ejemplo 2, la viscosidad extensional de Cogswell superó la cantidad 5719(IV)^{0,8}. En el Ejemplo 2 y 3, pero no en el ejemplo 1, la viscosidad extensional de Cogswell fue mayor que ocho veces la viscosidad de cizallamiento.

- 30 Las resinas de UHMW PE se disolvieron en aceite mineral a una concentración de 10% en peso y se hilaron en filamentos en disolución según el procedimiento de la patente U.S. n° 4.551.296. Los filamentos en disolución se enfriaron para formar filamentos en gel. El disolvente se eliminó de los filamentos en gel para formar filamentos sólidos que contienen menos de 5 por ciento en peso de disolvente. Los filamentos en disolución, los filamentos en gel y los filamentos sólidos se alargaron a las relaciones de alargamiento combinadas mostradas en la Tabla I. En la Tabla I también se muestran las relaciones de alargamiento de los sólidos correspondientes. Se formaron hilos usando 181 filamentos, y las propiedades de tracción de los ensayos globales medios de los hilos de 181 filamentos resultantes se muestran en la Tabla I. Las tenacidades medias de los hilos se representan gráficamente como círculos en las Figuras 1 y 2.

- 40 Se puede observar a partir de las Figuras 1 y 2 que la tenacidad de los hilos aumentó significativamente a medida que aumentó la viscosidad extensional de Cogswell, y a medida que aumentó la relación de la viscosidad extensional de Cogswell a la viscosidad de cizallamiento. Aunque no se representa gráficamente, existió una tendencia similar en los módulos de tracción (módulos de elasticidad) de los hilos. Como se muestra, la selección de una resina de UHMW PE que produce una disolución de viscosidad extensional de Cogswell elevada o relación elevada de viscosidad extensional de Cogswell a viscosidad de cizallamiento, el procedimiento de la invención proporciona un medio nuevo e inesperado para lograr propiedades de tracción superiores de los hilos.

TABLA I

Compuesto o ejemplo n°	IV de UHMW PE, dl/g	Viscosidad de cizallamiento, Pa-s	Viscosidad extensional de Cogswell, Pa-s	5.917(IV) ^{0.8}	Viscosidad extensional/ Viscosidad de cizallamiento	Alargamiento global	Alargamiento sólido	Hilo		Tenacidad media		Módulo medio	
								denier medio	dtex medio	g/d	cN/dtex	g/d	cN/dtex
Compuesto 1	19,4	4.238	9.809	63.437	2,31	62-87	3,7-5,1	917	1019	36,3	32,0	1161	1024
Compuesto 2	21,1	6.334	43.845	67.847	6,92	80-99	4,8-5,9	788	876	41,1	36,3	1305	1151
Compuesto 3	19,3	5.046	18.956	63.175	3,76	83-106	4,0-5,1	875	972	36,8	32,5	1162	1024
Compuesto 4	20,5	7.284	27.292	66.299	3,75	83-106	4,0-5,1	852	947	38	33,5	1270	1120
Compuesto 5	20,5	9.821	58.877	66.299	6,00	97-124	4,3-5,5	826	918	41,3	36,4	1336	1178
1	21,1	11.500	69.034	67.847	6,00	81-96	3,6-4,2	861	957	42,6	37,6	1374	1211
2	19,7	6.871	55.945	64.221	8,14	76-97	3,3-4,1	858	953	42	37,0	1386	1222
3	20,5	7.752	85.935	66.299	11,09	92-103	3,6-4,5	780	867	43,1	38,5	1383	1219

De lo anterior, se apreciará que aunque se han descrito aquí ejemplos específicos con fines ilustrativos, se pueden realizar diversas modificaciones sin desviarse del alcance de esta descripción.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de filamentos de UHMW PE que comprende las etapas de:

a) seleccionar un UHMW PE que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de 5 dl/g a 45 dl/g cuando se mide en decalina a 135°C, en el que una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell (λ) según la siguiente fórmula:

$$\lambda \geq 5.917(IV)^{0.8};$$

b) disolver el UHMW PE en un disolvente a temperatura elevada para formar una disolución que tiene una concentración de 5% en peso a 50% en peso de UHMW PE;

c) descargar la disolución a través de una hilera para formar filamentos en disolución;

d) enfriar los filamentos en disolución para formar filamentos en gel;

e) eliminar el disolvente de los filamentos en gel para formar filamentos sólidos que contienen menos de 5% en peso de disolvente; y

o alargar al menos uno de los filamentos en disolución, de los filamentos en gel y de los filamentos sólidos hasta una relación de alargamiento combinada de al menos 10:1, en el que los filamentos sólidos se alargan hasta una relación de al menos 2:1.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a una temperatura de 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell de al menos 65.000 Pa-s.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a una temperatura de 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell (λ) según la siguiente fórmula:

$$\lambda \geq 7.282(IV)^{0.8}.$$

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a una temperatura de 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell (λ) según la siguiente fórmula:

$$\lambda \geq 10.924(IV)^{0.8}.$$

5. El procedimiento de la reivindicación 1, de la reivindicación 3 o de la reivindicación 4, en el que la disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a una temperatura de 250°C tiene una viscosidad de cizallamiento, y la viscosidad extensional de Cogswell es al menos cinco veces la velocidad de cizallamiento.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, de la reivindicación 3 o de la reivindicación 4, en el que una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a una temperatura de 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell y una viscosidad de cizallamiento de manera que la viscosidad extensional de Cogswell es al menos ocho veces la velocidad de cizallamiento.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, de la reivindicación 3 o de la reivindicación 4, en el que una disolución al 10% en peso del UHMW PE en aceite mineral a una temperatura de 250°C tiene una viscosidad extensional de Cogswell y una viscosidad de cizallamiento de manera que la viscosidad extensional de Cogswell es al menos once veces la velocidad de cizallamiento.

8. Un filamento sólido producido mediante un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Un hilo de múltiples filamentos formado a partir de una pluralidad de los filamentos de la reivindicación 8.

10. El hilo de múltiples filamentos de la reivindicación 9 que tiene una tenacidad de al menos 40 g/d (36 cN/dtex).

Figura 1

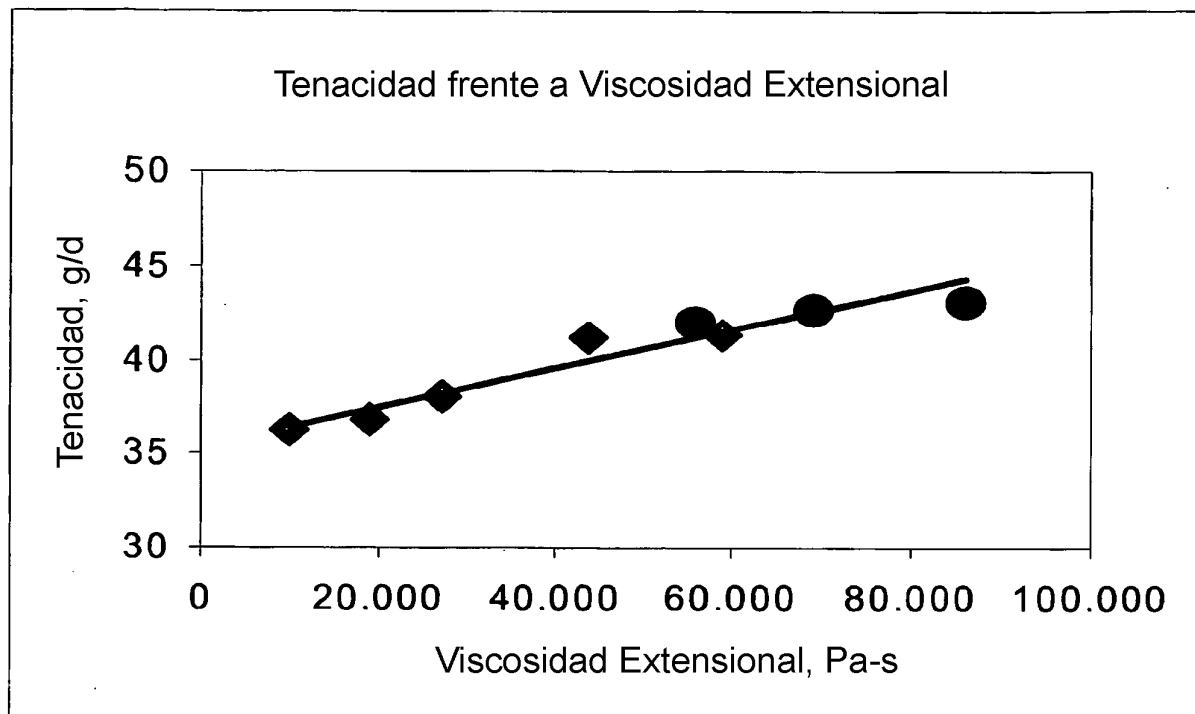


Figura 2

