(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 592 159**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2013** **PCT/EP2013/055678**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013** **WO13139784**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2013** **E 13710415 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016** **EP 2828333**

(54) Título: **Fibra de poliolefina**

(30) Prioridad:

20.03.2012 EP 12160261

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2016

(73) Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon, 1
6411 TE Heerlen, NL

(72) Inventor/es:

VLASBLOM, MARTIN, PIETER;
GIJSMAN, PIETER;
DE DANSCHUTTER, EVERT, FLORENTINUS, FLORIMONDUS y
MARISSEN, ROELOF

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 592 159 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 poliolefina.

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a fibras de poliolefina (PO) hiladas en gel con una estabilidad adecuada y en particular una estabilidad UV satisfactoria; el uso de las mismas en, por ejemplo, sogas, sedales y redes y un procedimiento para fabricar dichas fibras.

2. Descripción de la técnica relacionada

Se considera en general que las fibras de PO hiladas en gel, en particular fibras de polietileno de alta realización (HPPE, por sus siglas en inglés) hiladas en gel, son relativamente estables en varios entornos y en particular cuando se exponen a luz UV. Sin embargo, en algunas circunstancias las fibras de PO hiladas en gel muestran una pérdida de tenacidad, que puede conducir a una vida útil reducida. Estas circunstancias pueden ocurrir en particular cuando se usan dichas fibras en sogas, sedales o redes de pesca, estructuras arquitectónicas o en redes de carga, correas y restringe el uso en transporte marítimo y aviación.

Una manera de estabilizar las fibras de PO hiladas en gel se conoce a partir de la patente europea EP 0 343 863, en la que se describe un procedimiento para producir una fibra por hilado de una composición que comprende una poliolefina de peso molecular ultra-alto (UHMWPO, por sus siglas en inglés), un diluyente y un estabilizante fenólico en una relación específica. Aunque no se ha demostrado con ningún dato experimental, según este documento las fibras de UHMWPO hiladas en gel fabricadas del mismo presentan excelente estabilidad térmica durante el moldeado y estabilidad térmica a largo plazo. Además del estabilizante fenólico, la composición usada para hilar dichas fibras también puede incluir estabilizantes de fosfito orgánicos, estabilizantes de tioéter orgánicos, estabilizantes de amina impedida y/o sales de metal de ácidos grasos superiores. El procedimiento descrito en la patente europea EP 0 343 863 para la fabricación de dichas fibras de UHMWPO hiladas en gel es un procedimiento en el que una disolución de UHMWPO que contiene uno o más de los estabilizantes ya mencionados y un diluyente adecuado para UHMWPO es hilado por un hilador para obtener filamentos de UHMWPO y someter con posterioridad dichos filamentos a un procedimiento de extracción en el que el diluyente se extrae con la ayuda de un segundo diluyente.

Se observó sin embargo que aunque la composición usada para fabricar las fibras contenía una cantidad relativamente alta de estabilizantes, por ejemplo, de entre 0,005 y 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total de UHMWPO y el diluyente, después de llevar a cabo el procedimiento descrito en la patente europea EP 0 343 863, la cantidad de estabilizantes dejada en las fibras disminuyó notablemente. En la mayoría de los casos, se observó que la cantidad de estabilizantes dejada en las fibras de UHMWPO hiladas en gel era tan baja que dichas fibras mostraron poca estabilización, si había.

Hay de acuerdo con esto una necesidad de fibras de PO hiladas en gel que se estabilizan de manera óptima. El objeto de la invención puede ser, por lo tanto, proporcionar dichas fibras y un procedimiento para fabricarlas, así como productos que las contienen.

3. Sumario de la invención

La presente invención proporciona una fibra hilada en gel que comprende un polímero de poliolefina que forma un cuerpo de fibra, en la que está presente un estabilizante en el interior del cuerpo de fibra, caracterizada por que la cantidad de dicho estabilizante está entre 0,001 y 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad del polímero de poliolefina que forma dicho cuerpo de fibra y en el que dicho estabilizante es negro de carbón.

Según el conocimiento de los autores, nunca fue producida hasta ahora una fibra de PO hilada en gel tal como una de acuerdo con la invención. Aunque las fibras de PO hiladas en gel conocidas que contienen estabilizantes se refirieron previamente, la cantidad de estabilizantes presente en el interior de las mismas era demasiado baja para ser eficaz, especialmente durante un periodo de tiempo prolongado. En particular los autores observaron por primera vez que a pesar de usar composiciones que comprendían una gran cantidad de estabilizantes, poco de dicha cantidad permanece en las fibras al final del procedimiento de fabricación.

Se ha descubierto sorprendentemente también que la incorporación de negro de carbón en el cuerpo de fibra se hace eficaz por la presente invención. Por otra parte, el negro de carbón protege óptimamente la fibra frente a la degradación, en particular la degradación por luz UV, mientras que tiene una influencia aceptable sobre las propiedades mecánicas, por ejemplo, la resistencia a la tracción, de la misma.

En el contexto de la presente invención, se entiende que las fibras significan cuerpos alargados de longitud indefinida y con dimensión de longitud mucho mayor que sus dimensiones transversales, por ejemplo, anchura y espesor. El término fibra también puede incluir un monofilamento, una banda, una tira o una cinta y puede presentar sección transversal regular o irregular. Las fibras pueden presentar longitudes continuas, conocidas en la técnica como filamentos o longitudes discontinuas, conocidas en la técnica como fibras cortadas. Un hilo según la presente

invención es un cuerpo alargado que comprende una pluralidad de fibras.

Por una fibra hilada en gel se entiende en la presente memoria una fibra fabricada por hilatura de una disolución que comprende un polímero y un disolvente para dicho polímero. La hilatura de la disolución se puede efectuar por extrusión de dicha disolución a través de un hilador que contiene una o más aperturas de hilatura. A menos que se indique de otro modo, los términos “fibra” y “fibra hilada en gel” se usan indistintamente para describir la presente invención.

Se prefieren en particular fibras hiladas en gel, que son hiladas de una disolución que contiene la poliolefina y un disolvente para poliolefina que se puede extraer de la fibra por evaporación, por ejemplo, naftenos tales como decalina, tetralina o metilciclohexano. Se observó que para dichas fibras se consigue una incorporación más óptima de los estabilizantes.

Preferiblemente, las fibras hiladas en gel de la invención son fibras hiladas en gel de alta realización, es decir, fibras con una tenacidad de al menos 1,5 N/tex, preferiblemente al menos 2,0 N/tex, más preferiblemente al menos 2,5 N/tex o incluso al menos 3,0 N/tex. No hay razón para un límite superior de la tenacidad de las fibras, pero se pueden fabricar fibras que tienen típicamente una tenacidad de a lo sumo aproximadamente 5 a 6 N/tex. En general, dichas fibras hiladas en gel de alta resistencia también presentan un alto módulo de tracción, por ej., al menos 50 N/tex, preferiblemente al menos 75 N/tex, más preferiblemente 100 N/tex, lo más preferiblemente al menos 125 N/tex. La resistencia a la tracción, también referida simplemente como resistencia, tenacidad y módulo de fibras se puede determinar por métodos conocidos, como aquéllos basados en ASTM D885M.

Un hilo según la invención presenta preferiblemente un título de al menos 5 dtex, más preferiblemente al menos 10 dtex. Por razones prácticas, el título de los hilos de la invención es a lo sumo varios cientos de dtex, preferiblemente a lo sumo 2.500 dtex, más preferiblemente a lo sumo 2.000 dtex. Los hilos que contienen una pluralidad de fibras de acuerdo con la invención presentan preferiblemente un título por fibra en el intervalo de 0,1 - 50 dtex, preferiblemente 0,5-20 dtex. El título de un hilo también puede variar extensamente, por ejemplo de 20 a varios cientos de dtex, pero es preferiblemente en el intervalo de 30-4.000 dtex, más preferiblemente 40-3.000 dtex.

Se prefiere que el PO usado según la presente invención sea polipropileno o polietileno, más preferiblemente polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE). Por UHMWPE se entiende en la presente memoria un polietileno con una viscosidad intrínseca (IV) cuando se mide en disolución en decalina a 135°C, de al menos 5 dl/g. Preferiblemente, la IV del UHMWPE es al menos 10 dl/g, más preferiblemente al menos 15 dl/g, lo más preferiblemente al menos 21 dl/g. Preferiblemente, la IV es a lo sumo 40 dl/g, más preferiblemente a lo sumo 30 dl/g, incluso más preferiblemente a lo sumo 25 dl/g.

Según la invención, hay negro de carbón en el interior del cuerpo de fibra. Preferiblemente, la cantidad de negro de carbón es al menos 0,01, más preferiblemente al menos 0,05, incluso más preferiblemente al menos 0,1 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad del polímero de poliolefina que forma el cuerpo de fibra. Preferiblemente, dicha cantidad de negro de carbón es a lo sumo 10, más preferiblemente a lo sumo 8, incluso más preferiblemente a lo sumo 6, incluso aún más preferiblemente a lo sumo 5, lo más preferiblemente a lo sumo 3 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad del polímero de poliolefina que forma el cuerpo de fibra. En una realización preferida, la cantidad de negro de carbón está entre 0,01 y 5 partes en peso, más preferiblemente 0,05 y 1 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad del polímero de poliolefina que forma el cuerpo de fibra.

Por negro de carbón se entiende en la presente memoria una composición que comprende al menos 90% en peso de carbono, más preferiblemente al menos 95% en peso, lo más preferiblemente al menos 98% en peso. Dichas composiciones están comercialmente disponibles y se producen normalmente por la combustión en una atmósfera reducida de oxígeno de productos del petróleo, por ejemplo, hidrocarburos gaseosos o líquidos. La composición está normalmente en una forma de partículas, con la mayor frecuencia en la forma de partículas coloidales. El % en peso restante de la composición está constituido normalmente por varios metales, por ejemplo, Antimonio, Arsénico, Bario, Cadmio, Cromo, Plomo, mercurio, Níquel, Selenio, Cinc y similares. El negro de carbón presenta preferiblemente un tamaño medio de partícula cuando se mide mediante ASTM D3849-07(2011) de al menos 5 nm, más preferiblemente al menos 10 nm, lo más preferiblemente al menos 15 nm. Dicho tamaño de partícula medio es preferiblemente a lo sumo 100 nm, lo más preferiblemente a lo sumo 75 nm, lo más preferiblemente a lo sumo 50 nm. El negro de carbón presenta preferiblemente una superficie BET cuando se mide por ASTM D6556-10 de al menos 50 m^2/g; más preferiblemente al menos 80 m^2/g; incluso más preferiblemente al menos 105 m^2/g; lo más preferiblemente al menos 120 m^2/g. Dicha superficie BET es preferiblemente a lo sumo 500 m^2/g, más preferiblemente a lo sumo 350 m^2/g, lo más preferiblemente a lo sumo 250 m^2/g.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de hilatura en gel para la fabricación de las fibras de la invención, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas de: (a) preparar una disolución que comprende un PO, un negro de carbón y un disolvente adecuado para PO; (b) extruir dicha disolución por un hilador para obtener una fibra de gel que contiene dicho PO, dicho negro de carbón y dicho disolvente para PO y (c) extraer por evaporación el disolvente de la fibra de gel para obtener una fibra sólida. Preferiblemente, el PO es UHMWPE y el disolvente es decalina o un derivado de la misma. En una realización preferida, la etapa (a) comprende las etapas

(a1) de proporcionar una mezcla que contiene un primer PO y negro de carbón y la etapa (a2) preparar una disolución que comprende un segundo PO, la mezcla de la etapa (a1) y un disolvente adecuado para tanto el primer como el segundo PO, en el que el primer PO presenta un peso molecular menor que el segundo PO. Preferiblemente, la cantidad de negro de carbón en la mezcla de la etapa (a1) está entre 10% en peso y 95% en peso basado en el peso total de la mezcla, más preferiblemente dicha cantidad está entre 25% en peso y 80% en peso, lo más preferiblemente entre 35% en peso y 65% en peso. Preferiblemente, la cantidad de negro de carbón en la disolución de la etapa (a) o (a2) es al menos 1% en peso con respecto al peso total de la disolución, más preferiblemente al menos 2% en peso, lo más preferiblemente al menos 3% en peso. Preferiblemente, el primer PO en la mezcla de la etapa (a1) es un PO de bajo peso molecular, es decir, a lo sumo 50% del peso molecular del segundo PO usado en la etapa (a) o (a2), más preferiblemente a lo sumo 40%, lo más preferiblemente a lo sumo 30%. Preferiblemente, dicho primer PO es un polietileno de bajo peso molecular, más preferiblemente un polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés); dicho segundo PO es UHMWPE y el disolvente es decalina. El procedimiento de hilatura en gel puede contener también opcionalmente una etapa de estirado en la que la fibra de gel y/o la fibra sólida se estiran con una cierta relación de estirado. Los procedimientos de hilatura en gel son conocidos en la técnica y se describen por ejemplo en las patentes internacionales WO 2005/066400; WO 2005/066401; WO 2009/043598; WO 2009/043597; WO 2008/131925; WO 2009/124762; las patentes europeas EP 0205960 A, EP 0213208 A1, la patente de EE.UU. 4413110, las patentes británicas GB 2042414 A, GB-A-2051667, las patentes europeas EP 0200547 B1, EP 0472114 B1, la patente internacional WO 2001/73173 A1, la patente europea EP 1.699.954 y en "Advanced Fibre Spinning Technology", Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1.994), ISBN 185573 182 7, incluyéndose estas publicaciones y las referencias citadas en las mismas como referencia.

En un aspecto más, la invención se refiere a una fibra que comprende un polímero que forma un cuerpo de fibra, en el que está presente negro de carbón en el interior del cuerpo de la fibra, caracterizado por que dicha fibra presenta una retención de la resistencia a la tracción de al menos 50% después de exposición a la luz UV durante al menos 2.000 horas según el método descrito en ISO 4982-2. Las condiciones específicas de ISO 4982-2 se detallan de ahora en adelante en la sección METHODS OF MEASUREMENT. Preferiblemente, dicha fibra presenta una retención de la resistencia de al menos 60%, más preferiblemente de al menos 80%, incluso más preferiblemente de al menos 100%, lo más preferiblemente al menos 105%. Preferiblemente, la fibra de la invención es una fibra completamente estirada. Se encontró sorprendentemente que para las fibras de la invención y en particular para las fibras totalmente estiradas de la invención, la resistencia a la tracción de las mismas muestra un aumento después de que dicha fibra es tratada o expuesta a luz UV. Por lo tanto, aunque el término retención de resistencia normalmente implica que la resistencia a la tracción de una fibra después de exposición a luz UV es menor que la resistencia a la tracción inicial de dicha fibra, es decir, la resistencia antes de exposición UV, de acuerdo con la presente invención no excluye que la resistencia a la tracción después de dicha exposición a luz UV sea mayor que dicha resistencia a la tracción inicial. Preferiblemente, la retención de la resistencia es después de una exposición de al menos 2.500 horas, más preferiblemente de al menos 3.000 horas. Preferiblemente, la cantidad de negro de carbón está entre 0,001 y 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad del polímero que forma dicho cuerpo de fibra. Preferiblemente, dicho polímero es poliolefina, más preferiblemente UHMWPE. Preferiblemente, dicha fibra es una fibra hilada en gel, más preferiblemente una fibra de poliolefina hilada en gel, lo más preferiblemente una fibra de UHMWPE hilada en gel.

La invención también se refiere a un método para aumentar la resistencia de una fibra, comprendiendo las etapas de:

i. proporcionar una fibra polimérica completamente estirada que comprende negro de carbón y

ii. exponer dicha fibra a luz UV durante al menos 2.000 horas de acuerdo con el método descrito en ISO 4982-2.

Las realizaciones preferidas de la fibra usada en el método de la invención son las presentadas anteriormente en relación con la fibra de la invención.

La invención también se refiere a una fibra que comprende un cuerpo de fibra, fabricándose dicho cuerpo de fibra de un polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE) con una viscosidad intrínseca inicial (IV) de al menos 5 dl/g, comprendiendo dicho cuerpo de fibra además negro de carbón, en el que después de exposición de dicha fibra a luz UV durante al menos 1.400 horas de acuerdo con el método descrito en ISO 4982-2, la IV del UHMWPE que forma dicho cuerpo de fibra es al menos 60% de la IV inicial del UHMWPE usado para fabricar dicho cuerpo de fibra. Las condiciones específicas de ISO 4982-2 se detallan de ahora en adelante en la sección METHODS OF MEASUREMENT. Preferiblemente, la IV del UHMWPE que forma dicho cuerpo de fibra es al menos 75% de la IV inicial del UHMWPE usado para fabricar dicha fibra, más preferiblemente al menos 85%, lo más preferiblemente al menos 95%. Preferiblemente, la IV del UHMWPE que forma dicho cuerpo de fibra es al menos 7,5 dl/g, más preferiblemente al menos 10 dl/g, incluso más preferiblemente al menos 13 dl/g, lo más preferiblemente al menos 16 dl/g. Preferiblemente, la cantidad de negro de carbón está entre 0,001 y 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad del UHMWPE que forma dicho cuerpo de fibra.

Las fibras de la invención que contienen el negro de carbón se pueden usar en cualquier aplicación donde dichas fibras se aplican normalmente. En particular, las fibras se pueden usar en textiles arquitectónicos, sogas, sedales y redes de pesca y redes de carga, correas y se restringen en transporte marítimo y aviación, guantes y otra

indumentaria protectora. Así, en un aspecto, la invención se refiere a un artículo, preferiblemente una soga, un guante, una indumentaria protectora, un sedal, una red o un dispositivo médico que comprende las fibras de la invención.

La Figura 1 (1) muestra la variación en retención de la resistencia a la tracción (en %) de una fibra expuesta a luz UV durante un cierto periodo de tiempo expresado en horas; la Figura 1 (2) muestra la variación de la resistencia a la tracción (en cN/dtex) de dicha fibra durante el mismo periodo de tiempo.

La invención se explicará más con detalle con la ayuda de los siguientes ejemplos y experimentos comparativos sin estar limitada sin embargo a los mismos.

Métodos de medición:

- IV: Se determina la Viscosidad Intrínseca según el método PTC-179 (Hercules Inc. Rev. 29 Abr., 1.982) a 135°C en decalina, siendo el tiempo de disolución 16 horas, con BHT (Hidroxitolueno Butilado) como antioxidante en una cantidad de 2 g/l de disolución, por extrapolación de la viscosidad cuando se mide a diferentes concentraciones a concentración cero;

- Dtex: Se midió el título de las fibras (dtex) pesando 100 metros de fibra. El dtex de la fibra se calculó dividiendo el peso en miligramos a 10;

- Propiedades de tracción de las fibras: se definen resistencia a la tracción (o resistencia) y módulo de tracción (o módulo) y se determinan en hilos multifilamento como se especifica en ASTM D885M, usando una longitud de calibre nominal de la fibra de 500 mm, una velocidad de corredera de 50%/min y grapas Instron 2714, de tipo "Fibre Grip D5618C". Sobre la base de la curva tensión-tracción medida se determina el módulo como el gradiente entre 0,3 y 1% de deformación. Para el cálculo del módulo y la resistencia, las fuerzas de tracción medidas se dividen por el título, cuando se determina pesando 10 metros de fibra; los valores en GPa se calculan asumiendo una densidad de 0,97 g/cm^3.

- Propiedades de tracción de las fibras con una forma de tipo cinta: se definen y se determinan resistencia a la tracción, módulo de tracción y elongación a la rotura a 25°C en cintas de una anchura de 2 mm como se especifica en ASTM D882, usando una longitud de calibre nominal de la cinta de 440 mm, una velocidad de corredera de 50 mm/min.

- Tensión de elongación (ES) de un UHMWPE se mide según ISO 11542-2A

- La retención de resistencia a la tracción se determina midiendo la resistencia a la tracción de la fibra como se describió antes, después de exponer la fibra durante una serie de horas a luz UV de acuerdo con el método ISO 4982-2.

- El Análisis Térmico (TGA) de muestras de fibras se realizó por duplicado empezando a 30°C durante 10 minutos, calentando a 800°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min en nitrógeno, cambiando a 800°C a oxígeno y calentando a 925°C con velocidad de calentamiento de 20°C/min en oxígeno. La concentración de negro de carbón en la fibra en partes en peso se calcula dividiendo la pérdida de masa de la combustión en oxígeno a alrededor de 800°C por la pérdida de masa de la muestra hasta el cambio a oxígeno.

- Las siguientes condiciones específicas se usaron con el método descrito por ISO 4982-2: para exposición UV: se usó una lámpara de xenón de 6.500 W con filtros de borosilicato, con una intensidad de 0,35 W/m^2 a 340 nm; consistiendo un ciclo de lluvia de un periodo seco de 108 minutos y un periodo húmedo de 12 minutos, en el que el periodo seco presenta una humedad del entorno de aproximadamente 50% y el periodo húmedo presentó una humedad de aproximadamente 100% y una temperatura del panel posterior de aproximadamente 63°C.

Ejemplos y experimento comparativo

Se preparó una serie de hilos mediante fibras de hilatura en gel de una disolución que contiene negro de carbón (Printex®F80, Degussa con una BET de 220 g/m^2 y un tamaño de partícula primario de 16 nm), UHMWPE y decalina como disolvente para UHMWPE. Con posterioridad se extrajo la decalina por evaporación. La cantidad de UHMWPE en disolución fue aproximadamente 10% en peso basado en el peso total de la disolución. Cada uno de los hilos fue estirado a una densidad lineal de aproximadamente 110 dtex. La concentración de negro de carbón en la disolución se varió entre 0,1 y 10% en peso con respecto a la cantidad de UHMWPE. También se hiló una serie de hilos de la disolución ya mencionada sin el negro de carbón.

Se analizó en un hilo parcialmente estirado y un hilo completamente estirado preparados de una disolución conteniendo 3% en peso de Printex® F80 basado en la cantidad de UHMWPE el contenido en negro de carbón por TGA. Las muestras contenían 2,2 y 2,4 partes en peso con respecto a la cantidad de UHMWPE en dicha fibra,

respectivamente.

Típicamente, la cantidad de negro de carbón dejada en la fibra después de la evaporación de la decalina fue entre 0,001 y 10 partes en peso con respecto a la cantidad de UHMWPE en dicha fibra.

En algunos hilos se ensayó la resistencia UV según ISO4982-2 durante un máximo de 120 días. Se determinó que la retención de la resistencia a la tracción para la muestra que no contenía negro de carbón mostró una disminución lineal en resistencia después de 700 horas y pérdida total de resistencia a alrededor de 3.000 horas.

Por el contrario, las muestras que contenían negro de carbón mostraron mucha mejor realización a largo plazo. Una muestra que contenía negro de carbón que fue estirada levemente mostró una retención de la resistencia a la tracción de aproximadamente 95% después de 3.000 horas.

Se observó, sin embargo, un comportamiento sorprendente para muestras que contenían negro de carbón y que eran estiradas completamente. Dichas muestras presentaron un aumento de su resistencia a la tracción después de ser tratadas con luz UV según el método descrito en la presente memoria anteriormente, siendo su resistencia a la tracción después de aproximadamente 3.000 horas 9% mayor cuando se compara con la resistencia inicial a la tracción.

Con referencia a la Figura 1 (1) se puede observar que la retención (100) de resistencia después de ciertas horas de exposición (101) UV de una muestra (102) de fibras que no contenía negro de carbón, es mucho menor cuando se compara con la de una muestra (103) de fibras que fue estirada levemente y que contenía 2,2 partes en peso de negro de carbón así como la de una muestra (104) de fibras que fue estirada completamente y que contenía 2,4 partes en peso de negro de carbón. En particular después de 3.000 horas, se puede observar que la resistencia a la tracción de la muestra (102) de fibras es prácticamente cero, mientras la resistencia a la tracción de la muestra (103) de fibras es aproximadamente 95% de su resistencia a la tracción medida a cero horas. Sorprendentemente, se puede observar que la resistencia a la tracción de la muestra (104) de fibras aumenta con aproximadamente 9% después de 3.000 horas de exposición. El mismo comportamiento se puede observar cuando se analiza la variación de la resistencia (105) de la muestra de fibras en relación a la exposición (101) UV como se muestra en la Figura 1 (2).

Por fibra completamente estirada se quiere decir en la presente memoria una fibra estirada a al menos 75%, más preferiblemente al menos 85%, lo más preferiblemente a al menos 95% de una relación de estirado máxima, en la que la relación de estirado máxima es la relación por encima de la cual la fibra se rompería. La relación de estirado máxima se puede determinar por experimentación de rutina por el experto, por ejemplo, por estirado de dicha fibra a relaciones de estirado crecientes en las mismas condiciones de estirado, hasta que se rompe la fibra. Una fibra levemente estirada puede ser por ejemplo una fibra estirada a, a lo sumo 50%, por lo tanto a, a lo sumo 30% de la relación de estirado máxima.

Se ensayó en varias muestras la viscosidad intrínseca relativa a 1.400 horas de exposición a la intemperie. Los resultados se proporcionan en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2:

Ejemplo	Viscosidad Intrínseca a 0 h	Viscosidad Intrínseca a 1.400 h
Con negro de carbón	16,9	16,3
no negro de carbón		9,4

REIVINDICACIONES

1. Una fibra hilada en gel que comprende un polímero de poliolefina que forma un cuerpo de fibra, en la que está presente un estabilizante en el interior del cuerpo de fibra, caracterizada por que la cantidad de dicho estabilizante está entre 0,001 y 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad del polímero de poliolefina que forma dicho cuerpo de fibra y en la que dicho estabilizante es negro de carbón.

2. La fibra según la reivindicación 1, donde dicha fibra es un monofilamento, una banda, una tira o una cinta.

3. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con una tenacidad de al menos 1,5 N/tex cuando se mide por ASTM D885M.

4. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con un módulo de tracción de al menos 50 N/tex cuando se mide por ASTM D885M.

5. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con un título entre 0,1 dtex y 50 dtex, más preferiblemente entre 0,5 dtex y 20 dtex.

6. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la poliolefina es polipropileno o polietileno.

7. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la poliolefina es polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE).

8. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad de negro de carbón es al menos 0,1 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad del polímero de poliolefina que forma el cuerpo de fibra.

9. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad de negro de carbón es a lo sumo 3 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad del polímero de poliolefina que forma el cuerpo de fibra.

10. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tamaño de partícula promedio de negro de carbón cuando se mide por ASTM D3849-07(2011) es al menos 5 nm.

11. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el negro de carbón presenta una superficie BET cuando se mide por ASTM D6556-10 de al menos 50 m^2/g.

12. Una fibra que comprende un polímero de poliolefina que forma un cuerpo de fibra, en la que está presente un negro de carbón en el interior del cuerpo de fibra en una cantidad de entre 0,001 y 10 partes en peso sobre 100 partes en peso de la cantidad del polímero de poliolefina que forma dicho cuerpo de fibra, caracterizada por que dicha fibra presenta una retención de resistencia a la tracción de al menos 50% después de exposición a luz UV durante al menos 2.000 horas de acuerdo con el método descrito en ISO 4982-2.

13. Una fibra que comprende un cuerpo de fibra, siendo fabricado dicho cuerpo de fibra de un polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE) con una viscosidad (IV) intrínseca inicial de al menos 5 dl/g, comprendiendo dicho cuerpo de fibra además negro de carbón, en la que después de exposición de dicha fibra a luz UV durante al menos 1.400 horas de acuerdo con el método descrito en ISO 4982-2, la IV del UHMWPE que forma dicho cuerpo de fibra es al menos 60% de la IV inicial del UHMWPE usado para fabricar dicho cuerpo de fibra.

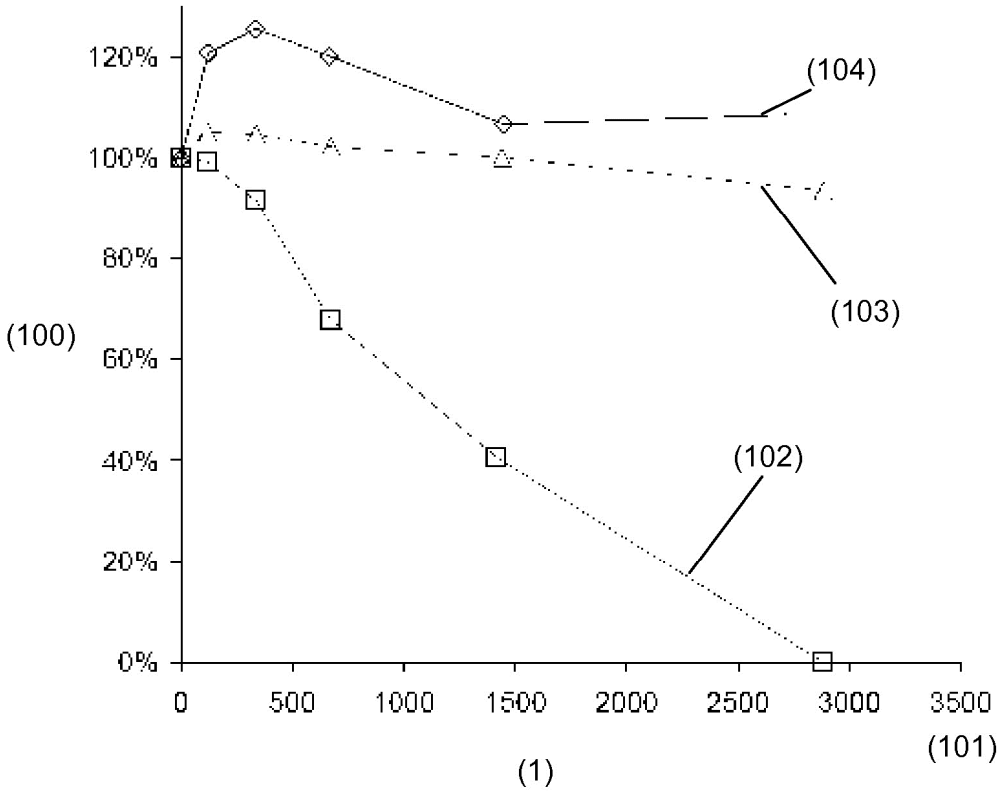
14. Un método para aumentar la resistencia de una fibra, que comprende las etapas de:

i. proporcionar una fibra de poliolefina completamente estirada que comprende negro de carbón presente en el interior del cuerpo de fibra en una cantidad de entre 0,001 y 10 partes en peso sobre 100 partes en peso de la cantidad del polímero de poliolefina que forma dicho cuerpo de fibra y

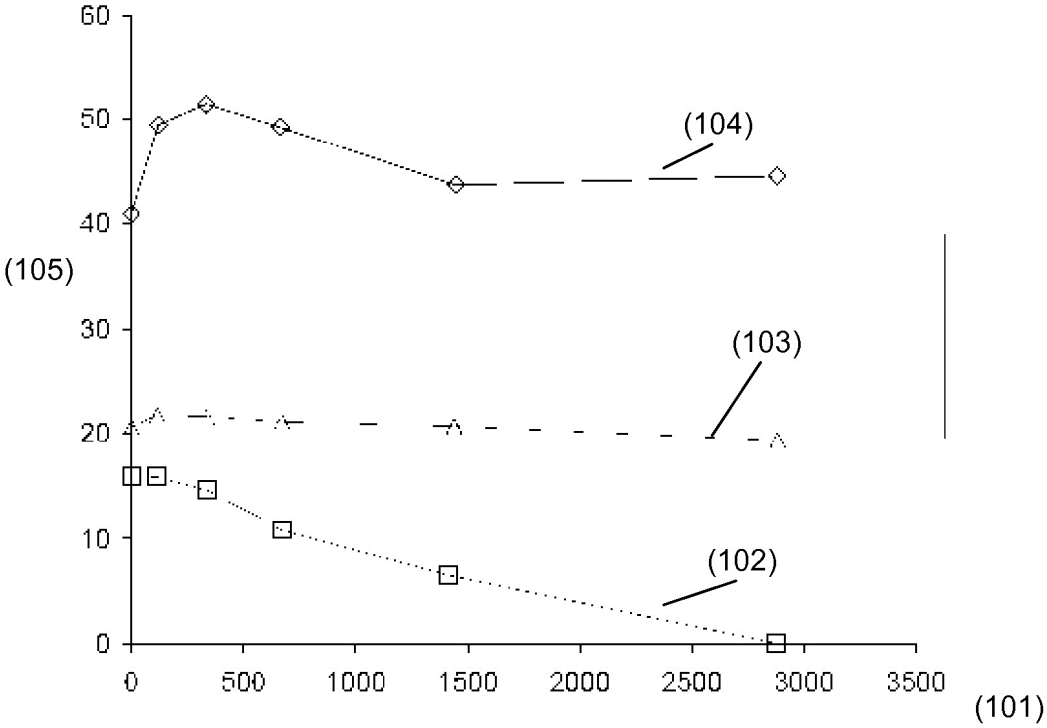
ii. exponer dicha fibra a luz UV durante al menos 2.000 horas de acuerdo con el método descrito en ISO 4982-2.

15. Textiles arquitectónicos, sogas, sedales y redes de pesca y redes de carga, correas y restricciones en transporte marítimo y avión, guantes e indumentaria protectora que comprenden la fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

Figura 1


120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
(100)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
(101)
(104)
(103)
(102)

(1)


60
50
40
30
20
10
0
(105)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
(101)
(104)
(103)
(102)

(2)