(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 640 476**

(51) Int. CI.:

D06M 15/643 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2007 PCT/US2007/062494**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2007 WO07101035**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2007 E 07757273 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 1991733**

(54) Título: **Cabos con realización mejorada de flexión cíclica sobre poleas**

(30) Prioridad:

24.02.2006 US 361180
06.07.2006 US 481872

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DAVIS, GREGORY A.;
COSTAIN, BARBARA M. y
KLEIN, RALF

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Cabos con realización mejorada de flexión cíclica sobre poleas

Campo de la invención

Esta invención se refiere a mejoras en cabos, y en particular, a cabos sintéticos de alta tenacidad adecuados para uso en aplicaciones marinas.

Descripción de la técnica relacionada

Se han usado cabos de fibra sintética en una variedad de aplicaciones, incluyendo varias aplicaciones marinas. Un tipo de cabo que presenta excelentes propiedades es el cabo hecho de fibras y/o filásticas de poliolefina de alto módulo. También se conocen fibras de poliolefina de alta tenacidad como fibras de cadena extendida o de alto peso molecular. Estas fibras y filásticas están disponibles, por ejemplo, como fibras y filásticas de polietileno de cadena extendida SPECTRA® de Honeywell International Inc.

Se han sugerido cabos conformados de fibras de polietileno de cadena extendida para uso en aplicaciones marinas. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5 901 632 y 5 931 076 ambas para Ryan.

En algunas aplicaciones marinas, se flexionan repetidamente cabos de polietileno de cadena extendida sobre poleas, rodillos o postes cuando se están usando. Algunos cabos sintéticos experimentan desgaste prematuro cuando se someten a flexión repetida sobre poleas y, en particular, han experimentado este problema los cabos sintéticos usados en aplicaciones industriales marinas.

Los cabos sintéticos continúan reemplazando al cable acerado en muchas aplicaciones marinas. Como los cabos sintéticos continúan reemplazando al cable acerado en muchas aplicaciones de flexión cíclica sobre poleas (FCSP), existe la necesidad de mejorar la vida frente a la fatiga de cabos sintéticos de alta realización. En particular, existe la necesidad de mejorar la realización de los cabos hechos de fibras y filásticas de poliolefina de alta realización.

Una solución propuesta para proporcionar un cabo con propiedades mejoradas se describe en la patente de EE.UU. 6 945 153 a Knudsen et al.

Esta patente describe un cabo de gran diámetro que se forma de una mezcla de fibras de polietileno de cadena extendida y fibras poliméricas de cristal líquido. Sería deseable mejorar las propiedades de dicho cabo.

Sería deseable proporcionar un cabo de fibras de poliolefina de alta tenacidad que presentara resistencia al desgaste mejorada para flexión repetida sobre poleas y similares, especialmente en aplicaciones húmedas, al tiempo que se mantuvieran sus excelentes propiedades de otro modo. También sería deseable proporcionar un cabo que fuera adecuado para uso en aplicaciones de elevación de cargas pesadas, por ejemplo, a y de, el fondo marino.

Sumario de la invención

De acuerdo con esta invención, se proporciona un cabo con resistencia a la fatiga de FCSP mejorada, comprendiendo el cabo fibras de alta tenacidad, estando recubierto el cabo y/o las fibras con una composición que comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado.

Más de acuerdo con esta invención, se proporciona un cabo con resistencia a la fatiga de FCSP mejorada, comprendiendo el cabo una mezcla de fibras de poliolefina de alta tenacidad con otras fibras de alta tenacidad que no son fibras de poliolefina, estando recubierto el cabo y/o las fibras con una composición que comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado.

También de acuerdo con esta invención, se proporciona un cabo con resistencia a la fatiga de FCSP mejorada, comprendiendo el cabo una mezcla de fibras de poliolefina de alta tenacidad con otras fibras de alta tenacidad, comprendiendo las otras fibras de alta tenacidad fibras de aramida y/o fibras de copoliéster de cristal líquido, estando recubierto el cabo y/o las fibras con una composición que comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado.

Aún más de acuerdo con esta invención, se proporciona un método para mejorar la vida frente a la fatiga de FCSP de un cabo, comprendiendo el método conformar el cabo de fibras de alta tenacidad y recubrir el cabo y/o las fibras que forman dicho cabo con una composición que comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado.

También de acuerdo con esta invención, se proporciona en un método de elevación y colocación de objetos pesados de, y sobre, un fondo marino usando un cabo de fibra sintética, comprendiendo la mejora utilizar como tal cabo un cabo que comprende fibras de alta tenacidad, estando recubierto el cabo y/o las fibras con una composición que comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado.

Se ha descubierto que cuando se recubren fibras de alta tenacidad con una composición que comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado, y se conforman en un cabo o si un cabo conformado de dichas fibras no recubiertas se recubre con la composición, la resistencia a la flexión cíclica sobre poleas de dicho cabo mejora inesperadamente. También se ha descubierto que cuando se mezclan fibras de alta tenacidad con otras fibras de alta tenacidad y se recubren las fibras mezcladas con una composición que comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de peso molecular bajo, neutralizado, y se conforman en un cabo o si un cabo conformado de dichas fibras mezcladas se recubre con la composición, la resistencia a la flexión cíclica sobre poleas de dicho cabo se mejora inesperadamente.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la presente invención, una fibra es un cuerpo alargado cuya dimensión de longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y espesor. De acuerdo con esto, el término “fibra” incluye monofilamento, multifilamento, cinta, banda, grapa y otras formas de fibra picada, cortada o discontinua y similares con secciones transversales regulares o irregulares. El término “fibra” incluye una pluralidad de cualquiera de lo anterior o una combinación de los mismos. Una filástica es un cordón continuo constituido por muchas fibras o filamentos. Las fibras también pueden estar en forma de tira, banda o película o cinta dividida.

Las secciones transversales de las fibras útiles en la presente memoria pueden variar ampliamente. Pueden ser circulares, planas o rectangulares en sección transversal. También pueden ser de sección transversal multilobular irregular o regular con uno o más lóbulos regulares o irregulares proyectándose desde el eje lineal o longitudinal de las fibras. Se prefiere que las fibras sean de sección transversal sustancialmente circular, plana o rectangular, lo más preferiblemente sustancialmente circular.

Como se mencionó anteriormente, se han sugerido cabos que comprenden fibras de poliolefina de alto módulo, tales como fibras de polietileno de cadena extendida y filásticas hechas de ahí para uso en aplicaciones marinas. Uno de esos usos de los cabos es para elevación de cargas pesadas y amarre de objetos en el fondo marino. Otras aplicaciones incluyen exploración de petróleo y gas en alta mar, aplicaciones oceanográficas, sísmicas y otras aplicaciones industriales. Las aplicaciones más preferidas para los cabos de esta invención incluyen levantamiento y colocación en mar profundo.

Las fibras usadas en la construcción de cabos de esta invención son fibras de alta tenacidad. Como se usa en la presente memoria, el término "fibras de alta tenacidad" significa fibras que presentan tenacidades iguales a, o mayores que, aproximadamente 7 g/d. Preferiblemente, estas fibras presentan módulos de tracción iniciales de al menos aproximadamente 150 g/d y energías de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g cuando se mide por ASTM D2256. Como se usa en la presente memoria, los términos "módulo de tracción inicial", "módulo de tracción" y "módulo" significan el módulo de elasticidad cuando se mide por ASTM 2256 para una filástica.

Preferiblemente, las fibras de alta tenacidad presentan tenacidades iguales a, o mayores que, aproximadamente 10 g/d, más preferiblemente iguales a, o mayores que, aproximadamente 16 g/d, incluso más preferiblemente iguales a, o mayores que, aproximadamente 22 g/d y lo más preferiblemente iguales a, o mayores que, aproximadamente 28 g/d.

Las fibras de alta tenacidad pueden usarse solas en la construcción del cabo o se usan más preferiblemente como mezclas de dos o más fibras de alta tenacidad de diferente composición química en la construcción del cabo.

Las fibras de alta tenacidad útiles en la presente memoria incluyen fibras de poliolefina de alto peso molecular altamente orientadas, en particular fibras de polietileno de alto módulo y fibras de polipropileno, fibras de aramida, fibras de polibenzazol tales como polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), fibras de alcohol polivinílico, fibras de poliacrilonitrilo, fibras de poliamida, fibras de poliéster, fibras de copoliéster de cristal líquido, fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de basalto u otros minerales, así como fibras poliméricas de varilla rígida y mixturas y mezclas de las mismas. Las fibras de alta resistencia preferidas, útiles en esta invención, incluyen fibras de poliolefina, fibras de aramida y fibras de copoliéster líquido y mixturas y mezclas de las mismas. Lo más preferido son fibras de polietileno de alto peso molecular, fibras de aramida y fibras de copoliéster líquido y mezclas y mixturas de las mismas. Aunque las filásticas que conforman los cabos pueden fabricarse de una mezcla de dos o más de dichas fibras de alta tenacidad, preferiblemente las filásticas que constituyen el cabo se conforman de un único tipo de fibra de alta tenacidad y se usan dos o más filásticas de diferentes tipos de fibras para conformar el cabo.

Las mezclas preferidas son mezclas de fibras de polietileno de alta tenacidad y fibras de aramida y mezclas de fibras de alta tenacidad y fibras de copoliéster de cristal líquido, así como mezclas de fibras de aramida y fibras de copoliéster de cristal líquido.

Las fibras utilizadas en la construcción del cabo comprenden preferiblemente fibras de poliolefina de cadena extendida (también conocido como alto peso molecular, alta tenacidad o alto módulo), en particular fibras de polietileno y fibras de polipropileno de alto módulo.

La patente de EE. UU. Núm. 4 457 985 en general discute dichas fibras de polietileno y polipropileno de alto peso molecular y la descripción de esta patente se incorpora por la presente como referencia en la medida en que no sea

inconsistente con la presente. En el caso de polietileno, las fibras adecuadas son aquéllas de peso molecular promedio ponderal de al menos aproximadamente 150 000, preferiblemente al menos aproximadamente un millón y más preferiblemente entre aproximadamente dos millones y aproximadamente cinco millones. Dichas fibras de polietileno de alto peso molecular pueden ser hiladas en disolución (véase la Patente de EE.UU. Núm. 4 137 394 y la Patente de EE.UU. Núm. 4 356 138) o un filamento hilado de una disolución para formar una estructura de gel (véase la Patente de EE.UU. Núm. 4 413 110, Of. Alemana Núm. 3 004 699 y la Patente británica Núm. 2 051 667) o las fibras de polietileno pueden ser producidas por un procedimiento de enrollado y estirado (véase la Patente de EE. UU. Núm. 5 702 657). Como se usa en la presente memoria, el término polietileno significa un material de polietileno predominantemente lineal que puede contener cantidades minoritarias de ramificación de cadenas o comonómeros no excediendo de aproximadamente 5 unidades de modificación por 100 átomos de carbono de la cadena principal y que también puede contener mezclado con ello no más de aproximadamente 50 % en peso de uno o más aditivos poliméricos tales como alqueno-1-polímeros, en particular polietileno, polipropileno o polibutileno, de baja densidad, copolímeros que contienen monoolefinas como monómeros primarios, poliolefinas oxidadas, copolímeros de poliolefina de injerto y polioximetilenos o aditivos de bajo peso molecular tales como antioxidantes, lubricantes, agentes de detección sistemática de ultravioleta, colorantes y similares que se incorporan normalmente.

Están disponibles fibras de polietileno de alta tenacidad, por ejemplo, con la marca registrada SPECTRA® fibras y filásticas de Honeywell International Inc. de Morristown, Nueva Jersey, EE. UU.

Dependiendo de la técnica de formación, la relación de estirado y las temperaturas y otras condiciones, pueden impartir una variedad de propiedades a estas fibras. La tenacidad de las fibras de polietileno son al menos aproximadamente 7 g/d, preferiblemente al menos aproximadamente 15 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 20 g/d, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 25 g/d y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 30 g/d. De manera similar, el módulo de tracción inicial de las fibras, cuando se mide por una máquina de ensayos de tracción Instron, es preferiblemente al menos aproximadamente 300 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 500 g/d, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 1 000 g/d y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1 200 g/d. Estos valores más altos para el módulo de tracción inicial y la tenacidad se pueden obtener en general solo empleando procedimientos de crecimiento en disolución o de hilado en gel. Muchos de los filamentos presentan puntos de fusión mayores que el punto de fusión del polímero del que se conformaron. Así, por ejemplo, el polietileno de alto peso molecular de aproximadamente 150 000, aproximadamente un millón y aproximadamente dos millones de peso molecular, presenta en general puntos de fusión en el volumen de 138°C. Los filamentos de polietileno altamente orientados hechos de estos materiales presentan puntos de fusión de aproximadamente 7°C a aproximadamente 13°C mayores. Así, un ligero aumento en el punto de fusión refleja la perfección cristalina y mayor orientación cristalina de los filamentos cuando se compara con el polímero en masa.

Preferiblemente, el polietileno empleado es un polietileno con menos de aproximadamente un grupo metilo por mil átomos de carbono, más preferiblemente menos de aproximadamente 0,5 grupos metilo por mil átomos de carbono y menos de aproximadamente 1 % en peso de otros constituyentes.

De manera similar, pueden usarse fibras de polipropileno de alto peso molecular, altamente orientadas, de peso molecular promedio ponderal al menos aproximadamente 200 000, preferiblemente al menos aproximadamente un millón y más preferiblemente al menos aproximadamente dos millones. Dicho polipropileno de cadena extendida puede conformarse en filamentos razonablemente bien orientados por las técnicas prescritas en las diversas referencias referidas anteriormente y especialmente por la técnica de la patente de EE. UU. Núm. 4 413 110. Puesto que el polipropileno es un material mucho menos cristalino que el polietileno y contiene grupos metilo pendientes, los valores de la tenacidad que se pueden obtener con el polipropileno son en general sustancialmente menores que los correspondientes valores para el polietileno. De acuerdo con esto, una tenacidad adecuada es preferiblemente al menos aproximadamente 8 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 11 g/d. El módulo de tracción inicial para polipropileno es preferiblemente al menos aproximadamente 160 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 200 g/d. El punto de fusión del polipropileno se eleva en general varios grados por el procedimiento de orientación, de manera que el filamento de polipropileno presenta preferiblemente un punto de fusión principal de al menos 168°C, más preferiblemente al menos 170°C. Los intervalos preferidos en particular para los parámetros ya descritos pueden proporcionar ventajosamente realización mejorada en el artículo final. Emplear fibras con un peso molecular promedio ponderal de al menos aproximadamente 200 000 unido a los intervalos preferidos para los parámetros ya descritos (módulo y tenacidad) puede proporcionar realización ventajosamente mejorada en el artículo final.

En el caso de fibras de polietileno de cadena extendida, se describe preparación y estirado de fibras de polietileno hiladas en gel en varias publicaciones, incluyendo las patentes de EE. UU. 4 413 110; 4 430 383; 4 436 689; 4 536 536; 4 545 950; 4 551 296; 4 612 148; 4 617 233; 4 663 101; 5 032 338; 5 246 657; 5 286 435; 5 342 567; 5 578 374; 5 736 244; 5 741 451; 5 958 582; 5 972 498; 6 448 359; 6 969 553 y la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. 2005/0093200.

En el caso de fibras de aramida, se describen fibras adecuadas conformadas de poliamidas aromáticas en la patente de EE. UU. Núm. 3 671 542, que se incorpora en la presente memoria como referencia en la medida en que no sea inconsistente con la presente. Las fibras de aramida preferidas presentarán una tenacidad de al menos

aproximadamente 20 g/d, un módulo de tracción inicial de al menos aproximadamente 400 g/d y una energía de rotura al menos aproximadamente 8 J/g y las fibras de aramida preferidas en particular presentarán una tenacidad de al menos aproximadamente 20 g/d y una energía de rotura de al menos aproximadamente 20 J/g. Las fibras de aramida más preferidas presentarán una tenacidad de al menos aproximadamente 23 g/d, un módulo de al menos aproximadamente 500 g/d y una energía de rotura de al menos aproximadamente 30 J/g. Por ejemplo, los filamentos de poli(p-fenilenotereftalamida) que presentan valores de módulos y tenacidad moderadamente altos son útiles en particular en la conformación de materiales compuestos con resistencia balística. Son ejemplos Twaron® T2000 de Teijin que presenta un denier de 1000. Otros ejemplos son Kevlar® 29 que presenta 500 g/d y 22 g/d como valores de módulo de tracción y tenacidad iniciales, respectivamente, así como Kevlar® 129 y KM2 que están disponibles en 400, 640 y 840 denieres de du Pont. También pueden usarse fibras de aramida de otros fabricantes en esta invención. También pueden usarse copolímeros de poli(p-fenilenotereftalamida), tales como co-poli(p-fenilenotereftalamida 3,4' oxidifenilenotereftalamida). También son útiles en la práctica de esta invención fibras de poli(m-fenilenoisoftalamida) vendidas por du Pont con el nombre comercial Nomex®.

Las fibras de alcohol polivinílico de alto peso molecular (PV-OH) con alto módulo de tracción se describen en la patente de EE. UU. Núm. 4 440 711 a Kwon et al. Las fibras de PV-OH de alto peso molecular deberían presentar un peso molecular promedio ponderal de al menos aproximadamente 200 000. Las fibras de PV-OH útiles en particular deberían presentar un módulo de al menos aproximadamente 300 g/d, una tenacidad preferiblemente al menos aproximadamente 10 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 14 g/d y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 17 g/d y una energía de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g. Puede producirse fibra de PV-OH con esas propiedades, por ejemplo, por el procedimiento descrito en la patente de EE. UU. Núm. 4 599 267.

En el caso de poliacrilonitrilo (PAN), la fibra de PAN debería presentar un peso molecular promedio ponderal de al menos aproximadamente 400 000. La fibra de PAN útil en particular debería presentar una tenacidad de preferiblemente al menos aproximadamente 10 g/d y una energía de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g. La fibra de PAN con un peso molecular de al menos aproximadamente 400 000, una tenacidad de al menos aproximadamente 15 a 20 g/d y una energía de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g es la más útil y dichas fibras se describen, por ejemplo, en la patente de EE. UU. Núm. 4 535 027.

Se describen fibras de copoliéster de cristal líquido adecuadas para la práctica de esta invención, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.^{os} 3 975 487; 4 118 372 y 4 161 470. Están disponibles fibras de copoliéster de cristal líquido con la denominación fibras Vectran® de Kuraray America Inc.

Se describen fibras de polibenzazol adecuadas para la práctica de esta invención, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.^{os} 5 286 833, 5 296 185, 5 356 584, 5 534 205 y 6 040 050. Las fibras de polibenzazol están disponibles con la denominación fibras Zylon® de Toyobo Co.

Se describen fibras de varilla rígida, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.^{os} 5 674 969, 5 939 553, 5 945 537 y 6 040 478. Dichas fibras están disponibles con la denominación fibras M5® de Magellan Systems International.

Cuando se emplean dos o más tipos de fibras de alta tenacidad en los cabos de esta invención, preferiblemente un tipo de fibras de alta tenacidad es una fibra de poliolefina, más preferiblemente una fibra de polietileno. El porcentaje de fibras de polietileno de alta tenacidad en los cabos puede variar extensamente, dependiendo del otro tipo de fibra de alta tenacidad empleado y las propiedades deseadas de las fibras. Las fibras de polietileno de alta tenacidad pueden comprender de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso, basado en el peso total de las fibras de alta tenacidad en el cabo. Por ejemplo, los cabos pueden conformarse de aproximadamente 80 a aproximadamente 20 por ciento en peso de fibras de polietileno de alta tenacidad e igualmente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en peso de fibras de aramida; más preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 30 por ciento en peso de las fibras de polietileno de alta tenacidad e igualmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento en peso de fibras de aramida; lo más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso de fibras de polietileno de alta tenacidad e igualmente de aproximadamente 60 a aproximadamente 40 por ciento en peso de fibras de aramida. En una realización preferida en particular, el cabo comprende aproximadamente 70 a 55 por ciento en peso de fibras de aramida e igualmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 45 por ciento en peso de fibras de polietileno de alta tenacidad, basado en el peso total de las fibras de alta tenacidad en el cabo. En otra realización de la invención todas, o sustancialmente todas, las fibras en el cabo se conforman de fibras de aramida.

Cuando se usan fibras de copoliéster de cristal líquido junto con fibras de polietileno de alta tenacidad, pueden conformarse cabos de aproximadamente 80 a aproximadamente 20 por ciento en peso de fibras de polietileno de alta tenacidad e igualmente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en peso de fibras de copoliéster de cristal líquido; más preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 30 por ciento en peso de las fibras de polietileno de alta tenacidad e igualmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento en peso de fibras de copoliéster de cristal líquido; lo más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso de fibras de polietileno de alta tenacidad e igualmente de aproximadamente

60 a aproximadamente 40 por ciento en peso de fibras de copoliéster de cristal líquido. En una realización preferida en particular, el cabo comprende de aproximadamente 70 a 55 por ciento en peso de fibras de copoliéster de cristal líquido e igualmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 45 por ciento en peso de fibras de polietileno de alta tenacidad, basado en el peso total de las fibras de alta tenacidad en el cabo. En otra realización de la invención todas, o sustancialmente todas, las fibras en el cabo están conformadas de fibras de copoliéster de cristal líquido.

Si se desea, pueden emplearse otros tipos de fibras además de las fibras de alta tenacidad mencionadas anteriormente. Otro tipo de fibra que puede estar presente en la construcción del cabo de esta invención junto con las fibras de alta tenacidad son fibras conformadas de fluoropolímeros. Dichas fibras de fluoropolímero incluyen fibras conformadas, por ejemplo, de politetrafluoroetileno (preferiblemente politetrafluoroetileno expandido), policlorotrifluoroetileno (tanto homopolímeros como copolímeros (incluyendo terpolímeros)), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno, copolímeros de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímeros de etileno-propileno fluorados, polímero de perfluoroalcoxi y similares, así como mezclas de dos o más de lo anterior. Fibras de fluoropolímero especialmente preferidas son las conformadas de politetrafluoroetileno y en particular fibras de politetrafluoroetileno expandidas. Dichas fibras están disponibles, por ejemplo, de Lenzing Plastics GmbH & Co. KG y WL Gore & Associates.

La porción de las fibras de fluoropolímero que se mezcla con las fibras de alta tenacidad puede variar ampliamente dependiendo del tipo de fluoropolímero y la aplicación de uso final. Por ejemplo, la cantidad de fibras de fluoropolímero en la mezcla puede oscilar de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 por ciento en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso, basado en el peso total de las fibras mezcladas. Igualmente, la cantidad de las fibras de alta tenacidad puede oscilar de aproximadamente 60 a aproximadamente 99 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 75 a aproximadamente 95 por ciento en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 90 por ciento en peso, basado en el peso total de las fibras mezcladas.

Los diferentes tipos de fibras útiles en los cabos de esta invención pueden mezclarse de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, pueden torcerse cordones de un tipo de fibras con cordones de otro tipo de fibras para conformar un cordón combinado que se trenza después en un cabo. Alternativamente, las fibras pueden combinarse como una fibra bicomponente, con una funda y un alma. También pueden emplearse otras construcciones. Los diferentes tipos de fibras pueden estar presentes en cualquier posición deseada en el cabo.

Los cabos de esta invención comprenden preferiblemente mezclas de dos o más fibras de alta tenacidad o consisten esencialmente en mezclas de dos o más fibras de alta tenacidad, opcionalmente junto con las fibras de fluoropolímero. Estos cabos pueden ser de cualquier construcción adecuada, tales como cabos trenzados, cabos torcidos, cabos de torsión, cabos con alma paralelos y similares. Lo más preferiblemente, el cabo es un cabo trenzado. Los cabos pueden ser de cualquier diámetro adecuado y pueden conformarse de cualquier modo adecuado de las fibras y/o filásticas adecuadas. Por ejemplo, en la conformación de un cabo trenzado se puede emplear una máquina de trenzado convencional que presenta una pluralidad de bobinas de filástica. Como se conoce en la técnica, a medida que se desplazan las bobinas, las filásticas se tejen sobre, y bajo, cada una y finalmente se enrollan sobre un carrete que gira hacia arriba. Los detalles de las máquinas de trenzado y la formación de cabos de ahí son conocidos en la técnica y no se describen, por lo tanto, con detalle en la presente memoria.

Las filásticas de un tipo de fibras de alta tenacidad pueden conformarse en un subcabo que se conforma después en un cabo (tal como por trenzado) con un subcabo conformado de filásticas del otro tipo de fibras de alta tenacidad. Alternativamente, puede conformarse un subcabo de mezclas de las fibras de alta tenacidad y dicho subcabo puede conformarse en un cabo usando otros subcabos o diferentes tipos de subcabos, por trenzado o cualquier otra técnica deseada.

Las filásticas de alta tenacidad que conforman el cabo pueden ser de cualquier denier adecuado y las filásticas de la fibra de fluoropolímero pueden ser del mismo o distinto denier que las filásticas de las fibras de alta tenacidad. Por ejemplo, las filásticas de alta tenacidad pueden presentar un denier de aproximadamente 50 a aproximadamente 5000, más preferiblemente de aproximadamente 75 a aproximadamente 2000 denier, aún más preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 2000 y lo más preferiblemente de aproximadamente 650 a aproximadamente 1500 denier. Las filásticas de fluoropolímero pueden presentar un denier de aproximadamente 50 a aproximadamente 2500 y más preferiblemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 1600.

De acuerdo con esta invención, se aplica una cierta composición de recubrimiento a la construcción del cabo. Se recubren las fibras o filásticas individuales, o mezclas de las fibras o filásticas, con la composición de recubrimiento y después se conforma un cabo de las fibras o filásticas recubiertas o se conforma primero el cabo y después se recubre con la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado. Los dos componentes pueden mezclarse en cualquier relación deseada, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento en peso del polietileno de bajo peso molecular, neutralizado, y una cantidad correspondiente de la resina de silicona con funciones amino. Todos los porcentajes son en peso del peso total de la composición, a menos que se indique de

otro modo. Preferiblemente, el polietileno de bajo peso molecular, neutralizado, está presente en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 90 por ciento en peso, estando presente igualmente la resina de silicona con funciones amino en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso. Más preferiblemente, el polietileno de bajo peso molecular, neutralizado, es el componente principal del recubrimiento, tal como de aproximadamente 55 a aproximadamente 85 por ciento en peso de composición de recubrimiento, estando presente la resina de silicona con funciones amino en una cantidad de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 por ciento en peso. La composición puede contener una variedad de otros aditivos, dependiendo de las propiedades finales deseadas.

Puesto que algunas fibras de alta tenacidad tales como fibras de poliolefina de alto módulo normalmente tienen aplicado un ensimaje cuando se han conformado, en la presente invención la composición de recubrimiento usada en la presente memoria se refiere a veces como una composición para última capa de acabado.

La silicona con funciones amino está preferiblemente en la forma de una emulsión. Preferiblemente, la emulsión comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 por ciento en peso de la resina de silicona y presenta un pH en el intervalo de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5. La emulsión incluye preferiblemente un emulsionante no iónico.

Asimismo, el polietileno de bajo peso molecular, neutralizado, está en forma de una emulsión. Preferiblemente, el polietileno está completamente neutralizado. Los polietilenos de bajo peso molecular también son conocidos como ceras de polietileno y a veces se denominan dispersiones de cera. Como se sabe en la técnica, estas ceras de polietileno, también denominadas resinas, presentan en general un peso molecular menor que aproximadamente 6000 Dalton, más preferiblemente menor que aproximadamente 5000 Dalton, incluso más preferiblemente por debajo de aproximadamente 3500 Dalton y lo más preferiblemente entre aproximadamente 300 y aproximadamente 3000 Dalton.

Los componentes de recubrimiento pueden mezclarse de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, la emulsión de silicona con funciones amino puede añadirse al polietileno de bajo peso molecular, neutralizado, en un recipiente de acero inoxidable u otro recipiente inerte. El recipiente está provisto preferiblemente de un agitador para mezclamiento apropiado en condiciones de bajo cizallamiento (flujo laminar). Añadir la emulsión de silicona con funciones amino al polietileno de bajo peso molecular, neutralizado, permite que el pH del sistema permanezca en el intervalo alcalino. Alternativamente, el polietileno de bajo peso molecular puede ser añadido a la emulsión de silicona con funciones amino. El mezclamiento puede ser realizado a cualquier temperatura adecuada, preferiblemente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 45 °C, más preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 30 °C. Se prefiere que la composición de recubrimiento presente un contenido en sólidos relativamente alto, tal como del orden de al menos aproximadamente 25% en peso y más preferiblemente al menos aproximadamente 30% en peso. Lo más preferiblemente, el contenido en sólidos de la composición de recubrimiento es de aproximadamente 33 a aproximadamente 35% en peso. Se ha encontrado que el uso de emulsiones de recubrimiento de alto contenido en sólidos permite mayor porcentaje de absorción de la composición de recubrimiento en la fibra/filástica o cabo.

Si la composición se recubre directamente sobre la fibra o filástica, puede emplearse cualquier dispositivo de recubrimiento adecuado. Ejemplos de dicho aparato de recubrimiento incluyen rodillos lubricantes, rodillos de contacto, baños de inmersión y aplicadores de acabado. Se desea una temperatura constante para proporcionar una aplicación uniforme y realización superior a medida que la viscosidad del sistema es influida por diferencias de temperatura. Si se aplica la composición al cabo, el cabo puede ser sumergido en un baño conteniendo la composición de recubrimiento, escurriendo la composición en exceso seguido por secado al aire o puede recubrirse el cabo y hacerse pasar después por un dispositivo de calentamiento para acelerar el secado seguido por secado al aire.

Se desea tener un porcentaje de absorción final relativamente alto de los sólidos de recubrimiento sobre la fibra/filástica o cabo. Preferiblemente, el porcentaje de absorción final es al menos aproximadamente 0,5 por ciento en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 5 por ciento en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso.

Los siguientes ejemplos no limitantes se presentan para proporcionar una comprensión más completa de la invención. Las técnicas, condiciones, materiales, proporciones y datos indicados, específicos, expuestos para ilustrar los principios de la invención son ejemplares y no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la invención. Todas las partes están en peso, a menos que es indique de otro modo.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se formó un cabo trenzado de filásticas de polietileno de alta tenacidad y filásticas de copoliéster de cristal líquido. La filástica de polietileno empleada fue filástica SPECTRA® 1000 de Honeywell International Inc., con un denier de 1300, una tenacidad de 35 g/d y un módulo de 1150 g/d. La filástica de copoliéster de cristal líquido fue filástica

Vectran® HT Tipo 97 de Kuraray America Inc., con un denier de 1500, una tenacidad de aproximadamente 25 g/d y un módulo de aproximadamente 600 g/d. Las filásticas se recubrieron con una composición para última capa de acabado.

La composición para última capa de acabado se preparó de una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado. La resina de silicona con funciones amino fue una emulsión con un contenido en silicona de 35 por ciento en peso, un pH de 4,5-6,5 y se incluyó un emulsionante no iónico, disponible en Dow Corning (emulsión 2-8818). El polietileno de bajo peso molecular, neutralizado, fue una emulsión de cera de polietileno, no iónica, neutralizada, (Fluftone® 1566 de Apollo Chemical), con un contenido en sólidos entre 29% y 31% y pH en el intervalo de entre 9,0 y 11.

La composición de recubrimiento se preparó mezclando el polietileno de bajo peso molecular, neutralizado, en la emulsión de resina de silicona con funciones amino, comprendiendo la composición resultante 70% en peso del polietileno de bajo peso molecular, neutralizado. La filástica se recubrió sumergiendo la fibra en la composición para última capa de acabado a temperatura ambiente. La cantidad de porcentaje de absorción del recubrimiento sobre la filástica fue aproximadamente 15 por ciento.

Se trenzó la filástica recubierta en un cabo de 12 cordones con un diámetro aproximado de 5 mm de diámetro. Se trenzó la filástica en un cabo torciendo primero tres filásticas recubiertas entre sí en un cordel a 0,5 vueltas por pulgada (2,54 cm). Se torcieron los cordeles en la dirección "S" y la dirección "Z". Después se cargaron doce cordeles en una trenzadora de 12 cordeles de un modo alterno (S, Z, S, Z, etc.). Se trenzaron después tres cordeles entre sí dando como resultado un cabo trenzado de 12 cordones. El cabo estaba constituido por aproximadamente 63% en peso de las fibras de polietileno y aproximadamente 37% en peso de las fibras de copoliéster de cristal líquido.

Se ensayó en el cabo su resistencia a la flexión cíclica sobre poleas (FCSP). En este ensayo, se flexionaron los cabos aproximadamente 180 grados sobre una polea de enrollamiento o rodillo, libre. Los cabos se colocan bajo carga y se realizaron ciclos sobre la polea hasta que se rompe el cabo. Se realizó el ensayo como la relación D:d de 10 sobre un rodillo de 1,3 pulgadas (3,3 cm) a 75 ciclos por minuto con una carga de 100 kg sobre la polea (50 kg de tensión en cada lado del cabo). El número de ciclos se determinó basándose en un promedio de 5 posiciones antes de que se rompiera el cabo. Los resultados se muestran en la Tabla 1, a continuación.

Ejemplo 2 (comparativo)

Como control para el Ejemplo 1, se conformó un cabo trenzado de la misma manera, pero no se usó una composición para última capa de acabado. Este cordón también se ensayó para evaluar su resistencia a FCSP y los resultados se muestran en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1

Ejemplo	**Recubrimiento**	**Ciclos para rotura**
1	Sí	97 295
2*	No	57 457
*comparativo		

Los datos en la Tabla 1 demuestran que los cabos formados de mezclas de fibras de polietileno de alta tenacidad y fibras de copoliéster de cristal líquido que se recubren con la composición de recubrimiento de la invención presentan una resistencia a la fatiga de FCSP significativamente mayor.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se formó el cabo de 40% en peso de fibras de polietileno de alta tenacidad y 60% en peso de fibras de copoliéster de cristal líquido y presenta un diámetro de aproximadamente 40 mm. Se observan resultados similares.

Ejemplo 4

Se repite el Ejemplo 1, excepto que se conforma el cabo de 40% en peso de fibras de polietileno de alta tenacidad y 60% en peso de fibras de aramida y presenta un diámetro de aproximadamente 40 mm. Se observan resultados similares.

Ejemplo 5

Se repite el Ejemplo 1 excepto que se conforman los cabos de filásticas no recubiertas y después de la fabricación se recubren los cabos con la composición para última capa de acabado sumergiendo el cabo en la composición para última capa de acabado a temperatura ambiente. Se observan resultados similares.

Se puede observar que la presente invención proporciona cabos que presentan una resistencia a la fatiga de FCSP significativamente mejorada. Como resultado, se pueden emplear estos cabos en muchas aplicaciones demandadas, incluyendo aplicaciones marinas tales como elevación y bajada de objetos pesados del fondo marino.

Habiendo descrito así la invención con un detalle bastante completo, se entenderá que no se require respetar dicho detalle estrictamente, sino que un experto en la materia puede sugerir más cambios y modificaciones, encontrándose todos dentro del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un cabo que presenta resistencia mejorada a la fatiga de flexión cíclica sobre poleas (FCSP), comprendiendo dicho cabo fibras de alta tenacidad, estando recubierto dicho cabo y/o dichas fibras con una composición, **caracterizado por** que la composición comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado.

2. El cabo según la reivindicación 1, en el que dichas fibras de alta tenacidad se seleccionan del grupo que consiste en poliolefinas de alto peso molecular, aramida, alcohol polivinílico, poliacrilonitrilo, polibenzazol, poliamida, poliéster, poliésteres de cristal líquido, fibras de vidrio, carbono, basalto, minerales y fibras de varilla rígida y mezclas de los mismos.

3. El cabo según la reivindicación 1, en el que dichas fibras de alta tenacidad se seleccionan del grupo que consiste en fibras de polietileno de alto peso molecular, fibras de aramida, fibras de copoliéster de cristal líquido y mezclas de los mismos.

4. El cabo según la reivindicación 1, en el que dichas fibras de alta tenacidad comprenden una mezcla de fibras de polietileno de alta tenacidad y otras fibras de alta tenacidad que no son fibras de poliolefina, siendo esas otras fibras fibras de aramida y/o fibras de copoliéster de cristal líquido.

5. El cabo según la reivindicación 4, en el que dichas fibras de polietileno de alta tenacidad están presentes en una cantidad que oscila de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso y esas otras fibras están presentes en una cantidad que oscila de aproximadamente 60 a aproximadamente 40 por ciento en peso, basado en el peso total de dichas fibras de alta tenacidad en dicho cabo.

6. El cabo según la reivindicación 4, en el que dichas fibras de alta tenacidad comprenden una mezcla de fibras de polietileno de alta tenacidad y fibras de aramida.

7. El cabo según la reivindicación 4, en el que dichas fibras de alta tenacidad comprenden una mezcla de fibras de polietileno de alta tenacidad y fibras de copoliéster de cristal líquido.

8. El cabo según la reivindicación 4, en el que dicha composición está presente en dicho cabo en una cantidad de al menos aproximadamente 5 por ciento en peso basado en el peso de dicho cabo.

9. El cabo según la reivindicación 4, en el que dicho polietileno de bajo peso molecular es el componente principal de dicha composición.

10. El cabo según la reivindicación 4, en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está presente en una cantidad de aproximadamente 55 por ciento a aproximadamente 85 por ciento en peso basado en el peso total de dicha composición.

11. El cabo según la reivindicación 10, en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está totalmente neutralizado.

12. El cabo según la reivindicación 4, que comprende además fibras de fluoropolímero.

13. El cabo según la reivindicación 4, en el que dicho cabo es un cabo trenzado.

14. El cabo según la reivindicación 1, en el que dichas fibras de alta tenacidad presentan una tenacidad de al menos aproximadamente 16 g/d.

15. El cabo según la reivindicación 1, en el que dichas fibras de alta tenacidad consisten esencialmente en fibras de aramida.

16. El cabo según la reivindicación 1, que comprende una mezcla de fibras de poliolefina de alta tenacidad con otras fibras de alta tenacidad que no son fibras de poliolefina.

17. El cabo según la reivindicación 16, en el que esas otras fibras de alta tenacidad que no son fibras de poliolefina comprenden fibras de aramida y/o fibras de copoliéster de cristal líquido.

18. El cabo según la reivindicación 17, en el que dichas fibras de poliolefina de alta tenacidad son fibras de polietileno de alta tenacidad que están presentes en una cantidad que oscila de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso y esas otras fibras de alta tenacidad que no son fibras de poliolefina comprenden fibras de aramida que están presentes en una cantidad que oscila de aproximadamente 60 a aproximadamente 40 por ciento en peso, basado en el peso total de fibras de alta tenacidad en dicho cabo.

19. El cabo según la reivindicación 18, en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está presente en una cantidad de aproximadamente 55 por ciento a aproximadamente 85 por ciento en peso basado en el peso total de dicha composición y en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está totalmente neutralizado.

20. El cabo según la reivindicación 1, que comprende una mezcla de fibras de poliolefina de alta tenacidad con otras fibras de alta tenacidad, comprendiendo esas otras fibras de alta tenacidad fibras de aramida y/o fibras de copoliéster de cristal líquido.

21. El cabo según la reivindicación 20, en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está presente en una cantidad de aproximadamente 55 por ciento a aproximadamente 85 por ciento en peso basado en el peso total de dicha composición y en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está totalmente neutralizado.

22. Un método para mejorar la vida frente a la fatiga de flexión cíclica sobre poleas (FCSP) de un cabo, comprendiendo dicho método conformar dicho cabo de fibras de alta tenacidad y recubrir dicho cabo y/o dichas fibras conformando dicho cabo con una composición, **caracterizado por** recubrir con una composición que comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado.

23. El método según la reivindicación 22, en el que dichas fibras de alta tenacidad comprenden una mezcla de fibras de polietileno de alta tenacidad con otras fibras de alta tenacidad, comprendiendo esas otras fibras de alta tenacidad fibras de aramida y/o fibras de copoliéster de cristal líquido.

24. El método según la reivindicación 23, que incluye recubrir dicho cabo con dicha composición, en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está presente en una cantidad de aproximadamente 55 por ciento a aproximadamente 85 por ciento en peso basado en el peso total de dicha composición y en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está totalmente neutralizado.

25. El método según la reivindicación 24, en el que dicha composición presenta un contenido en sólidos de al menos aproximadamente 25 % en peso.

26. El método según la reivindicación 25, en el que dicha resina de silicona con funciones amino está en forma de una emulsión con un pH de aproximadamente 9 a aproximadamente 11.

27. El método según la reivindicación 23, que incluye recubrir dichas fibras con dicha composición, en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está presente en una cantidad de aproximadamente 55 por ciento a aproximadamente 85 por ciento en peso basado en el peso total de dicha composición y en el que dicho polietileno de bajo peso molecular está totalmente neutralizado.

28. Uso de un cabo de fibra sintética en un método de elevación y colocación de objetos pesados de, y sobre, un fondo marino, que comprende utilizar como dicho cabo un cabo que comprende fibras de alta tenacidad, estando recubierto dicho cabo y/o dichas fibras con una composición, **caracterizado por** que la composición comprende una resina de silicona con funciones amino y un polietileno de bajo peso molecular, neutralizado.

29. El método según la reivindicación 28, en el que dicho cabo comprende una mezcla de fibras de polietileno de alta tenacidad y fibras de aramida.

30. El método según la reivindicación 28, en el que dicho cabo comprende una mezcla de fibras de polietileno de alta tenacidad y fibras de copoliéster de cristal líquido.