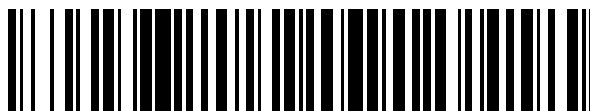


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 121**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2012** **PCT/EP2012/056079**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012** **WO12139934**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2012** **E 12713136 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017** **EP 2697414**

54 Título: **Fibra de UHMWPE optimizada con respecto a la fluencia**

30 Prioridad:

13.04.2011 EP 11162246

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BOESTEN, JORN;
VLASBLOM, MARTIN PIETER;
MATLOKA, PIOTR;
KIDD, TIMOTHY JAMES;
BERTHOUD, ROMAIN y
HEIJNEN, JOHANNES HENDRIKUS MARIE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 644 121 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 UHMWPE optimizada con respecto a la fluencia

5 Esta invención se refiere a una fibra de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE) optimizada con respecto a la fluencia, a un procedimiento para la producción de la misma y a diversos productos tales como cuerdas, redes, dispositivos médicos, materiales textiles, productos laminados, artículos de material compuesto y artículos antibalas que contienen dichas fibras de UHMWPE.

10 Durante las últimas décadas, muchos proyectos de investigación se han centrado en mejorar las propiedades de fluencia de las fibras sintéticas, dado que tales fibras son extremadamente adecuadas para una amplia gama de aplicaciones, en las que el peso ligero y la resistencia son factores determinantes. Un ejemplo de fibras sintéticas son las fibras de UHMWPE, que cumplen satisfactoriamente los requisitos de peso y resistencia. La resistencia casi
15 inigualable de las fibras de UHMWPE en combinación con la resistencia a los rayos ultravioleta, la resistencia química, la resistencia al corte y a la abrasión y otras propiedades favorables son los motivos por los cuales estas fibras encontraron una utilización casi inmediata en el amarre con cuerdas, refuerzo de materiales compuestos, dispositivos médicos, redes de carga y similares.

Sin embargo, las fibras de UHMWPE tienen un inconveniente que actúa como impedimento para su utilización
20 óptima en aplicaciones a largo plazo, estando relacionado este inconveniente con su comportamiento de fluencia. Se observó que el modo de fallo definitivo de un sistema que usa fibras de UHMWPE y en particular de aquellos sistemas puestos bajo una carga a largo plazo, es la rotura o el fallo debido a fluencia. Por tanto, tales sistemas y particularmente aquellos previstos para su uso a largo plazo o a ultralargo plazo, tienen que sobredimensionarse para durar un gran número de años, por ejemplo más de 10 años y en algunos casos más de incluso 30 años. Por
25 tanto, en la industria se percibía una necesidad inmediata, es decir la necesidad de una fibra de UHMWPE que tenga un comportamiento de fluencia optimizado. Por consiguiente, muchos proyectos de investigación que tienen como objetivo mejorar las fibras de UHMWPE se centraron en su comportamiento de fluencia y casi todos estos proyectos se centraron únicamente en la optimización de una tasa de fluencia de las mismas.

30 Por ejemplo, los inventores del documento JP 6 280111 reconocieron que la fabricación de fibras a partir de polímeros de UHMWPE ramificados puede producir fibras que tienen una buena resistencia a la fluencia. Por tanto, el documento JP 6 280111 da a conocer un UHMWPE ramificado y un método para la fabricación de fibras a partir del mismo. Sin embargo, se observó que la ramificación del UHMWPE tal como se describe en el documento JP 6 280111 puede tener efectos perjudiciales sobre las propiedades definitivas de las fibras y puede que todavía no
35 proporcione una fibra con un comportamiento de fluencia optimizado.

Ejemplos adicionales de fibras de UHMWPE que tienen un buen comportamiento de fluencia y un procedimiento para la producción de las mismas se conocen por el documento EP 1.699.954; que da a conocer fibras de UHMWPE que tienen tasas de fluencia de tan sólo $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ medidas a 70°C bajo una carga de 600 MPa y resistencias a la
40 tracción de hasta 4,1 GPa.

El documento WO 2009/043598 y el documento WO 2009/043597 también dan a conocer fibras de UHMWPE que tienen una buena combinación de tasa de fluencia y resistencia a la tracción, por ejemplo una tasa de fluencia de como máximo $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ medida a 70°C bajo una carga de 600 MPa, y una resistencia a la tracción de al menos
45 4 GPa.

El documento US 5.578.374 da a conocer una fibra de UHMWPE de tasa de fluencia baja, módulo alto, contracción baja, tenacidad alta, que tiene una buena conservación de la resistencia a altas temperaturas y métodos para producir tal fibra.

50 Sin embargo, los presentes inventores observaron que además de la tasa de fluencia de las fibras de UHMWPE, también es necesario mejorar otras propiedades de fluencia. Las fibras de UHMWPE bajo una carga constante muestran una deformación irreversible que depende enormemente de la carga y la temperatura. La tasa de la deformación irreversible se denomina tasa de fluencia y es una medida de cómo de rápido las fibras de UHMWPE experimentan dicha deformación. Sin embargo, también es necesario mejorar la capacidad de supervivencia de las
55 fibras de UHMWPE bajo una carga a largo plazo o, en otras palabras, el tiempo durante el cual pueden usarse las fibras de UHMWPE para una aplicación específica sin necesidad de reemplazarlas. De manera muy sorprendente, se observó que las fibras de UHMWPE que tienen buenas tasas de fluencia pueden mostrar una capacidad de supervivencia bastante escasa.

60 Por tanto, puede reconocerse inmediatamente que desde una perspectiva de la ingeniería, dicha capacidad de supervivencia de las fibras de UHMWPE es la propiedad que tiene que optimizarse fundamentalmente, ya que a su vez también pueden optimizarse el diseño y/o la vida útil de cualquier sistema o dispositivo que use las mismas. Además se observó que a pesar de la tremenda cantidad de investigación sobre la optimización de la tasa de
65 fluencia, en la actualidad no están disponibles fibras de UHMWPE que tengan una capacidad de supervivencia óptima.

Por tanto, un objetivo de la presente invención puede ser proporcionar una fibra de UHMWPE que tenga una capacidad de supervivencia optimizada. Un objetivo adicional de la presente invención puede ser proporcionar una fibra de UHMWPE que tenga una capacidad de supervivencia optimizada y también buenas propiedades de tracción, por ejemplo resistencia a la tracción, módulo de tracción y/o alargamiento a la rotura. Un objetivo aún adicional de la presente invención puede ser proporcionar una fibra de UHMWPE que tenga una capacidad de supervivencia mejorada en comparación con la capacidad de supervivencia de las fibras de UHMWPE existentes.

La invención proporciona una fibra de UHMWPE optimizada con respecto a la fluencia tal como se especifica mediante la reivindicación 1.

Se observó que optimizando la vida útil de fluencia de una fibra, también puede optimizarse su capacidad de supervivencia bajo una carga a largo plazo. En particular se observó que según la invención pueden producirse fibras de UHMWPE inventivas, teniendo dichas fibras una vida útil de fluencia nunca alcanzada hasta la fecha mediante ninguna fibra de UHMWPE existente. También se observó que debido a sus propiedades de fluencia optimizadas, la fibra de UHMWPE inventiva es útil en una variedad de aplicaciones y en particular en aquellas aplicaciones en las que se aplica una carga a largo o a ultralargo plazo sobre dichas fibras, por ejemplo el amarre de plataformas de prospección de petróleo en alta mar. Por carga a ultralargo plazo, en el presente documento se entiende una carga que se aplica sobre las fibras de UHMWPE inventivas durante al menos 5 años, más preferiblemente al menos 10 años, más preferiblemente durante al menos 20 años, preferiblemente en condiciones de uso normales, por ejemplo de humedad, temperatura y carga. Por ejemplo, para el amarre en alta mar, las condiciones de carga normales pueden ser cargas de como máximo el 70% de la carga de rotura de las fibras o del producto que contiene dichas fibras tales como cuerdas; y las condiciones de temperatura normales pueden ser la temperatura del entorno, por ejemplo del agua a diversas profundidades o por encima del agua. Los inventores también observaron que el diseño de sistemas o dispositivos previstos para aplicaciones a largo plazo y a ultralargo plazo y que comprenden las fibras de UHMWPE inventivas, puede ser menos complicado y laborioso.

Las ramificaciones olefínicas son ramificaciones de etilo (C=2) o ramificaciones de butilo (C=4).

Por tanto, en una realización, la invención proporciona una fibra de UHMWPE optimizada con respecto a la fluencia obtenida hilando un UHMWPE que comprende ramificaciones de etilo y que tiene una tensión de alargamiento (ES, $\left(\frac{C2H5/1000C}{ES}\right)$ *elongational stress*), y una proporción entre el número de ramificaciones de etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) y la tensión de alargamiento (ES) tal como se especifica en la reivindicación 1, en la que dicha fibra de UHMWPE, cuando se somete a una carga de 600 MPa a una temperatura de 70°C, tiene una vida útil de fluencia de al menos 125 horas.

En otra realización, la invención proporciona una fibra de UHMWPE optimizada con respecto a la fluencia obtenida hilando un UHMWPE que comprende ramificaciones de butilo y que tiene una tensión de alargamiento (ES), y una

proporción $\left(\frac{C4H9/1000C}{ES}\right)$ entre el número de ramificaciones de butilo por mil átomos de carbono (C4H9/1000C) y la tensión de alargamiento (ES) tal como se especifica en la reivindicación 1, en la que dicha fibra de UHMWPE, cuando se somete a una carga de 600 MPa a una temperatura de 70°C, tiene una vida útil de fluencia de al menos 90 horas, preferiblemente de al menos 100 horas, más preferiblemente de al menos 110 horas, incluso más preferiblemente de al menos 120 horas, lo más preferiblemente de al menos 125 horas.

Por fibra en el presente documento se entiende un cuerpo alargado, por ejemplo un cuerpo que tiene una longitud y dimensiones transversales, en el que la longitud del cuerpo es mucho mayor que sus dimensiones transversales. El término fibra tal como se usa en el presente documento también puede incluir diversas realizaciones, por ejemplo un filamento, una banda, una tira, una cinta y un hilo. La fibra también puede tener secciones transversales regulares o irregulares. La fibra también puede tener una longitud continua y/o una discontinua. Preferiblemente, la fibra tiene una longitud continua, conociéndose tal fibra en la técnica como filamento. Dentro del contexto de la invención, se entiende que un hilo es un cuerpo alargado que comprende una pluralidad de fibras.

Preferiblemente, la vida útil de fluencia de las fibras de UHMWPE inventivas tal como se describen en las realizaciones anteriormente en el presente documento, es de al menos 150 horas, más preferiblemente de al menos 200 horas, incluso más preferiblemente de al menos 250 horas, incluso más preferiblemente de al menos 290 horas, aún incluso más preferiblemente de al menos 350 horas, aún incluso más preferiblemente de al menos 400 horas, lo más preferiblemente de al menos 445 horas. Tales buenas vidas útiles de fluencia se obtuvieron particularmente para las realizaciones de fibras hiladas a partir de UHMWPE con ramificaciones de etilo y de butilo. La vida útil de fluencia se mide en hilos multifilamento según la metodología descrita en la sección MÉTODOS DE MEDICIÓN más adelante en el presente documento.

Preferiblemente, las fibras de UHMWPE inventivas y en particular aquellas hiladas a partir de UHMWPE que tienen ramificaciones de etilo o de butilo, experimentan un alargamiento durante su vida útil de fluencia, bajo una carga de 600 MPa y a una temperatura de 70°C, de como máximo el 20%, más preferiblemente de como máximo el 15%, incluso más preferiblemente de como máximo el 9%, aún incluso más preferiblemente de como máximo el 7%, aún

- 5 incluso más preferiblemente de como máximo el 5%, lo más preferiblemente de como máximo el 3,7%. Se observó que las fibras de UHMWPE que tienen una vida útil de fluencia larga y un alargamiento bajo de este tipo nunca se han fabricado hasta la fecha, en particular cuando se sometieron estas propiedades a cargas altas y altas temperaturas tal como las usadas en la presente invención.
- 10 Preferiblemente, las fibras de UHMWPE inventivas y en particular aquellas hiladas a partir de UHMWPE que tienen ramificaciones de etilo o de butilo, tienen una tenacidad de al menos 25 cN/dtex, más preferiblemente de al menos 32 cN/dtex, lo más preferiblemente de al menos 38 cN/dtex. Preferiblemente, las fibras de UHMWPE inventivas y en particular aquellas hiladas a partir de UHMWPE que tienen ramificaciones de etilo o de butilo, tienen un módulo de elasticidad de al menos 1100 cN/dtex, más preferiblemente de al menos 1200 cN/dtex, lo más preferiblemente de al
- 15 menos 1300 cN/dtex. Se observó que además de las excelentes propiedades de fluencia, las fibras de UHMWPE inventivas también tienen buenas propiedades de tracción.

Según la invención, las fibras de UHMWPE inventivas se obtienen mediante un proceso de hilatura, por ejemplo hilatura en gel o hilatura en estado fundido. Preferiblemente, las fibras de UHMWPE inventivas y en particular aquellas hiladas a partir de UHMWPE que tienen ramificaciones de etilo o de butilo, se obtienen mediante un procedimiento de hilatura en gel, denominándose en la técnica tales fibras también "fibras de UHMWPE hiladas en gel". Por tanto, las fibras de la invención se obtienen preferiblemente mediante hilatura en gel de un UHMWPE que comprende ramificaciones de etilo o ramificaciones de butilo y que tiene varias ramificaciones por mil átomos de carbono, una ES y una IV tal como se describen a lo largo de todo el presente documento.

- 25 Para la presente invención, por procedimiento de hilatura en gel quiere decirse un procedimiento que comprende al menos las etapas de (a) preparar una disolución que comprende un UHMWPE y un disolvente adecuado para UHMWPE; (b) extruir dicha disolución a través de una hilera para obtener una fibra de gel que contiene dicho UHMWPE y dicho disolvente para UHMWPE; y (c) extraer el disolvente de la fibra de gel para obtener una fibra sólida. El procedimiento de hilatura en gel también puede contener opcionalmente una etapa de estiramiento, en la que la fibra de gel y/o la fibra sólida se estiran con una cierta tasa de estiramiento. Los procedimientos de hilatura en gel se conocen en la técnica y se dan a conocer por ejemplo en los documentos WO 2005/066400; WO 2005/066401; WO 2009/043598; WO 2009/043597; WO 2008/131925; WO 2009/124762; EP 0205960 A, EP 0213208 A1, US 4413110, GB 2042414 A, GB-A-2051667, EP 0200547 B1, EP 0472114 B1, WO 2001/73173 A1, EP 1.699.954 y en "Advanced Fibre Spinning Technology", Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 185573 182 7, incluyéndose estas publicaciones y las referencias citadas en las mismas en el presente documento mediante referencia.

Según la invención, el procedimiento de hilatura en gel para fabricar las fibras de UHMWPE inventivas, usa un polímero de UHMWPE. Por UHMWPE en el presente documento se entiende un polietileno que tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida en una disolución en decalina a 135°C, de al menos 19 dl/g, lo más preferiblemente de al menos 21 dl/g. Preferiblemente, la IV es de como máximo 40 dl/g, más preferiblemente de como máximo 30 dl/g, incluso más preferiblemente de como máximo 25 dl/g.

- 45 Cuando el UHMWPE usado en la presente invención tiene ramificaciones de etilo, dicho UHMWPE tiene C2H5/1000C

preferiblemente una proporción ES de al menos 1,00, más preferiblemente de al menos 1,30, incluso más preferiblemente de al menos 1,45, aún incluso más preferiblemente de al menos 1,50, lo más preferiblemente de al menos 2,00, siendo dicha proporción de entre 1,00 y 3,00, más preferiblemente de entre 1,20 y 2,80, incluso más preferiblemente de entre 1,40 y 1,60, aún incluso más preferiblemente de entre 1,45 y 2,20.

- 50 Cuando el UHMWPE usado en la presente invención tiene ramificaciones de butilo, dicho UHMWPE tiene una proporción (C4H9/1000C / ES) de al menos 0,2, incluso más preferiblemente de al menos 0,30, aún incluso más preferiblemente de al menos 0,40, aún incluso más preferiblemente de al menos 0,70, más preferiblemente de al menos 1,00, lo más preferiblemente de al menos 1,20, siendo dicha proporción de entre 0,20 y 3,00, más
- 55 preferiblemente de entre 0,40 y 2,00, incluso más preferiblemente de entre 1,40 y 1,80.

El UHMWPE usado en la presente invención tiene preferiblemente una ES de como máximo 0,70, más preferiblemente de como máximo 0,50, más preferiblemente de como máximo 0,49, incluso más preferiblemente de como máximo 0,45, lo más preferiblemente de como máximo 0,40. Cuando dicho UHMWPE tiene ramificaciones de etilo, preferiblemente dicho UHMWPE tiene una ES de entre 0,30 y 0,70, más preferiblemente de entre 0,35 y 0,50. Cuando dicho UHMWPE tiene ramificaciones de butilo, preferiblemente dicho UHMWPE tiene una ES de entre 0,30 y 0,50, más preferiblemente de entre 0,40 y 0,45.

- 60

- 5 Cuando el UHMWPE usado según la invención tiene ramificaciones de etilo, preferiblemente dicho UHMWPE tiene una cantidad de ramificaciones de etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) de entre 0,40 y 1,10, más preferiblemente de entre 0,60 y 1,10. En una primera realización preferida, la C2H5/1000C es de entre 0,63 y 0,75, preferiblemente de entre 0,64 y 0,72, más preferiblemente de entre 0,65 y 0,70. Para la primera realización preferida se observó que se mejoraron las propiedades de tracción de las fibras de UHMWPE inventivas al tiempo que también se conseguía una vida útil de fluencia única. En una segunda realización preferida, la C2H5/1000C es de entre 0,78 y 1,10, preferiblemente de entre 0,90 y 1,08, más preferiblemente de entre 1,02 y 1,07. Para la segunda realización preferida se observó que se mejoraba la vida útil de fluencia de las fibras de UHMWPE inventivas.
- 10 Cuando el UHMWPE usado según la invención tiene ramificaciones de butilo, preferiblemente dicho UHMWPE tiene una cantidad de ramificaciones de butilo por mil átomos de carbono (C4H9/1000C) de entre 0,05 y 0,80, más preferiblemente de entre 0,10 y 0,60, incluso más preferiblemente de entre 0,15 y 0,55, lo más preferiblemente de entre 0,30 y 0,55.
- 15 En una realización preferida, la fibra de UHMWPE inventiva se obtiene mediante hilatura en gel de un UHMWPE que comprende ramificaciones de etilo y que tiene una tensión de alargamiento (ES), siendo la proporción
$$\left(\frac{\text{C2H5/1000C}}{\text{ES}} \right)$$
 entre el número de ramificaciones de etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) y la tensión de alargamiento (ES) de al menos 1,0, siendo la C2H5/1000C de entre 0,60 y 0,80 y siendo la ES de entre 0,30 y 0,50. Preferiblemente, el UHMWPE tiene una IV de al menos 19 dl/g, más preferiblemente de al menos 20 dl/g, más preferiblemente de al menos 25 dl/g. Preferiblemente, la fibra inventiva tiene una vida útil de fluencia de al menos 125 horas, preferiblemente de al menos 150 horas, más preferiblemente de al menos 200 horas, incluso más preferiblemente de al menos 250 horas, lo más preferiblemente de al menos 290 horas.
- 20 En una realización preferida adicional, la fibra de UHMWPE inventiva se obtiene mediante hilatura en gel de un UHMWPE que comprende ramificaciones de etilo y que tiene una tensión de alargamiento (ES), siendo la proporción
$$\left(\frac{\text{C2H5/1000C}}{\text{ES}} \right)$$
 entre el número de ramificaciones de etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) y la tensión de alargamiento (ES) de al menos 1,0, siendo C2H5/1000C de entre 0,90 y 1,10 y siendo la ES de entre 0,30 y 0,50. El UHMWPE tiene una IV de al menos 19 dl/g. Preferiblemente, la fibra inventiva tiene una vida útil de fluencia de al menos 125 horas, preferiblemente de al menos 150 horas, más preferiblemente de al menos 250 horas, lo más preferiblemente de al menos 350 horas.
- 25 En una realización preferida adicional, la fibra de UHMWPE inventiva se obtiene mediante hilatura en gel de un UHMWPE que comprende ramificaciones de butilo y que tiene una tensión de alargamiento (ES), siendo la proporción
$$\left(\frac{\text{C4H9/1000C}}{\text{ES}} \right)$$
 entre el número de ramificaciones de butilo por mil átomos de carbono (C4H9/1000C) y la tensión de alargamiento (ES) de al menos 0,5, siendo C4H9/1000C de entre 0,20 y 0,80 y siendo la ES de entre 0,30 y 0,50. El UHMWPE tiene una IV de al menos 19 dl/g, más preferiblemente de al menos 20 dl/g. Preferiblemente, la fibra inventiva tiene una vida útil de fluencia de al menos 90 horas, más preferiblemente de al menos 200 horas, incluso más preferiblemente de al menos 300 horas, aún incluso más preferiblemente de al menos 400 horas, lo más preferiblemente de al menos 500 horas.
- 30 En una realización preferida adicional, la fibra de UHMWPE inventiva se obtiene mediante hilatura en gel de un UHMWPE que comprende ramificaciones de butilo y que tiene una tensión de alargamiento (ES), siendo la proporción
$$\left(\frac{\text{C4H9/1000C}}{\text{ES}} \right)$$
 entre el número de ramificaciones de butilo por mil átomos de carbono (C4H9/1000C) y la tensión de alargamiento (ES) de al menos 0,5, siendo C4H9/1000C de entre 0,20 y 0,80 y siendo la ES de entre 0,30 y 0,50. El UHMWPE tiene una IV de al menos 19 dl/g, más preferiblemente de al menos 20 dl/g. Preferiblemente, la fibra inventiva tiene una vida útil de fluencia de al menos 90 horas, más preferiblemente de al menos 200 horas, incluso más preferiblemente de al menos 300 horas, aún incluso más preferiblemente de al menos 400 horas, lo más preferiblemente de al menos 500 horas.
- 35 Preferiblemente, unos cualquiera de los UHMWPE usados según la invención se obtienen mediante un procedimiento de polimerización en suspensión en presencia de un catalizador de polimerización de olefina a una temperatura de polimerización, comprendiendo dicho procedimiento en la siguiente secuencia las etapas de:
- 40
- 45 a) cargar un reactor de acero inoxidable con
- i. un disolvente alifático apolar con un punto de ebullición en condiciones estándar por encima del de la temperatura de polimerización, siendo dicha temperatura de polimerización preferiblemente de entre 50°C y 90°C, más preferiblemente de entre 55°C y 80°C, lo más preferiblemente de entre 60°C y 70°C; siendo dicho punto de ebullición de dicho disolvente de entre 60°C y 100°C; eligiéndose dicho disolvente preferiblemente del grupo que consiste en heptano, hexano, pentametilheptano y ciclohexano;
- 50
- ii. un alquilaluminio como cocatalizador tal como trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio (TIBA);
- 55
- iii. gas etileno hasta una presión de entre 0,1 y 5 barg, preferiblemente de entre 1 y 3 barg, lo más preferiblemente de entre 1,8 y 2,2 barg;
- iv. un comonómero alfa-olefínico;

v. un catalizador de Ziegler-Natta adecuado para producir UHMWPE en las condiciones a)-i) a a)-iv);

b) aumentar gradualmente la presión de gas etileno dentro del reactor, por ejemplo ajustando el flujo de gas etileno, hasta alcanzar una presión de gas etileno de como máximo 10 barg durante el curso del procedimiento de polimerización; y

c) permitir la polimerización de moléculas de UHMWPE para producir partículas de UHMWPE que tienen un tamaño medio de partícula (D50) medido mediante la norma ISO 13320-1 de entre 80 μm y 300 μm , más preferiblemente de entre 100 μm y 200 μm , lo más preferiblemente de entre 140 μm y 160 μm .

El comonomero alfa-olefínico se elige considerando debidamente el tipo de ramificación requerida.

En una realización, con el fin de producir un UHMWPE que tiene ramificaciones de etilo, el comonomero alfa-olefínico es gas buteno, más preferiblemente gas 1-buteno, en una razón de gas:etileno total (NI:NI) de como máximo 325:1, preferiblemente de como máximo 150:1, lo más preferiblemente de como máximo 80:1; entendiéndose por etileno total el etileno añadido en las etapas a)-iii) y b).

En otra realización, con el fin de producir un UHMWPE que tiene ramificaciones de butilo, por ejemplo n-butilo, el comonomero olefínico es 1-hexeno. Preferiblemente, por ramificaciones de butilo en el presente documento se entienden ramificaciones de n-butilo.

Se observó que con el procedimiento de polimerización anterior se obtuvo un UHMWPE que permitía la fabricación de fibras de UHMWPE inventivas que tienen propiedades de fluencia únicas. Por tanto, la invención también se refiere al procedimiento de polimerización anterior para preparar un UHMWPE tal como se usa en la presente invención y a un UHMWPE que puede obtenerse con dicho procedimiento.

Puede ser deseable que en la etapa a) del procedimiento para preparar UHMWPE según la invención, denominado a continuación en el presente documento simplemente "el procedimiento de preparación de UHMWPE inventivo", también se añada un compuesto donador al disolvente. Preferiblemente, el compuesto donador puede clasificarse como una molécula orgánica que presenta basicidad de Lewis que puede reaccionar con o modificar el catalizador/cocatalizador de tal manera que aumenta la capacidad de peso molecular. Un donador que puede usarse es, por ejemplo, un compuesto de alcoxisilano. Lo más preferiblemente, dicho compuesto de silano es un compuesto de alcoxisilano que tiene sustituyentes que oscilan entre grupos metoxi (OCH₃) y grupos isopropoxi (OCH(CH₃)₂). Los sustituyentes más preferidos son grupos etoxi (OCH₂CH₃). Un ejemplo adecuado de un compuesto de silano de este tipo es ortosilicato de tetraetilo (TEOS). La cantidad del compuesto de silano es preferiblemente de entre 0,01 y 0,2 mmol/(litro de disolvente), más preferiblemente de entre 0,03 y 0,1 mmol/(litro de disolvente), lo más preferiblemente de entre 0,05 y 0,07 mmol/(litro de disolvente).

Preferiblemente, el catalizador de polimerización de olefina usado en el procedimiento de preparación de UHMWPE inventivo es un catalizador de Ziegler-Natta a base de titanio para la producción de UHMWPE. Ejemplos de catalizadores adecuados se describen en el documento WO 2008/058749 o el documento EP 1 749 574 incluidos en el presente documento mediante referencia,

Preferiblemente, dicho componente de catalizador está en forma de partículas que tienen un diámetro promedio de menos de 20 micrómetros, más preferiblemente de menos de 10 micrómetros, lo más preferiblemente, el tamaño de partícula es de entre 2 y 8 micrómetros. Preferiblemente, la característica de distribución de tamaño de partícula con respecto a dicho catalizador y medida con un equipo Malvern Mastersizer es de como máximo 1,5, más preferiblemente de como máximo 1,3, lo más preferiblemente de como máximo 1. Lo más preferiblemente dicha distribución de tamaño de partícula es de entre 0,5 y 0,9.

Se observó que usando el UHMWPE obtenido mediante el procedimiento de preparación de UHMWPE inventivo, pueden obtenerse fibras de UHMWPE inventivas que tienen una vida útil de fluencia inigualable. Aunque no pueden explicar los motivos de la mejora de la vida útil de fluencia única, los inventores atribuyen parcialmente dicha mejora al procedimiento particular utilizado para obtener dicho UHMWPE.

Según la invención, se usa un procedimiento de hilatura en gel para fabricar las fibras de UHMWPE inventivas, en el que como ya se ha mencionado anteriormente en el presente documento, el UHMWPE se usa para producir una disolución de UHMWPE, que posteriormente se hila a través de una hilera y la fibra de gel obtenida se seca para formar una fibra sólida.

La disolución de UHMWPE se prepara preferiblemente con una concentración de UHMWPE de al menos el 3% en masa, más preferiblemente de al menos el 5% en masa. Preferiblemente, la concentración es de entre el 3 y el 15% en masa para UHMWPE con IV en el intervalo de 15-25 dl/g.

Para preparar la disolución de UHMWPE puede usarse cualquiera de los disolventes conocidos adecuados para la hilatura en gel del UHMWPE. Tales disolventes también se denominan en el presente documento "disolventes de hilatura". Ejemplos adecuados de disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, por ejemplo octano, nonano, decano y parafinas, incluyendo isómeros de los mismos; fracciones de petróleo; aceite mineral; queroseno; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno y naftaleno, incluyendo derivados hidrogenados de los mismos, por ejemplo decalina y tetralina; hidrocarburos halogenados, por ejemplo monoclórobenceno; y cicloalcanos o cicloalquenos, por ejemplo careno, flúor, canfeno, mentano, dipenteno, naftaleno, acenaftaleno, metilciclopentanodieno, triciclododecano, 1,2,4,5-tetrametil-1,4-ciclohexadieno, fluorenona, naftindano, tetrametil-p-benzodiquinona, etilfluoreno, fluoranteno y naftenona. También pueden usarse combinaciones de los disolventes enumerados anteriormente para la hilatura en gel de UHMWPE, denominándose por simplicidad la combinación de disolventes también disolvente. En una realización preferida, el disolvente de elección no es volátil a temperatura ambiente, por ejemplo aceite de parafina. También se encontró que el procedimiento de la invención es especialmente ventajoso para disolventes relativamente volátiles a temperatura ambiente, tal como por ejemplo calidades de decalina, tetralina y queroseno. En la realización más preferida, el disolvente de elección es decalina.

La disolución de UHMWPE se forma entonces en filamentos de gel hilando dicha disolución a través de una hilera que contiene preferiblemente múltiples orificios de hilatura. Por hilera que contiene múltiples orificios de hilatura en el presente documento se entiende una hilera que contiene preferiblemente al menos 100, aún incluso más preferiblemente al menos 300, lo más preferiblemente al menos 500 orificios de hilatura. Preferiblemente, la temperatura de hilatura es de entre 150°C y 250°C, más preferiblemente dicha temperatura se elige por debajo del punto de ebullición del disolvente de hilatura. Si por ejemplo se usa decalina como disolvente de hilatura, la temperatura de hilatura es preferiblemente de como máximo 190°C.

Los filamentos de gel formados hilando la disolución de UHMWPE a través de la hilera se extruyen al interior de un entrehierro, y después al interior de una zona de enfriamiento desde donde se recogen en un primer rodillo accionado. Preferiblemente, los filamentos de gel se estiran en el entrehierro. En la zona de enfriamiento, los filamentos de gel se enfrían preferiblemente en un flujo de gas y/o en un baño líquido.

Posteriormente a la formación de los filamentos de gel, dichos filamentos de gel se someten a una etapa de extracción de disolvente, en la que el disolvente de hilatura usado para fabricar la disolución de UHMWPE se elimina al menos parcialmente de los filamentos de gel para formar filamentos sólidos. El proceso de eliminación de disolvente puede realizarse mediante métodos conocidos, por ejemplo mediante evaporación cuando se usa un disolvente de hilatura relativamente volátil, por ejemplo decalina, o usando un líquido de extracción, por ejemplo cuando se usa parafina como disolvente de hilatura, o mediante una combinación de ambos métodos. Preferiblemente los filamentos de gel se estiran con una tasa de estiramiento de preferiblemente al menos 1,2, más preferiblemente de al menos 1,5, lo más preferiblemente de al menos 2,0.

Preferiblemente, los filamentos sólidos se estiran también durante y/o después de dicha eliminación del disolvente. Preferiblemente, el estiramiento de los filamentos sólidos se realiza en al menos una etapa de estiramiento con una tasa de estiramiento de preferiblemente al menos 4, más preferiblemente de al menos 7, incluso más preferiblemente de al menos 10. Más preferiblemente, el estiramiento de filamentos sólidos se realiza en al menos dos etapas, incluso más preferiblemente en al menos tres etapas.

Preferiblemente se usa un procedimiento de hilatura en gel según los documentos WO 2005/066400; WO 2005/066401; WO 2009/043598; WO 2009/043597; WO 2008/131925; WO 2009/124762; para fabricar las fibras de UHMWPE inventivas.

Las fibras de UHMWPE inventivas tienen propiedades que las convierten en un material interesante para su uso en cuerdas, sogas y similares, preferiblemente cuerdas diseñadas para operaciones de alto rendimiento, tal como por ejemplo operaciones marinas, industriales y en alta mar. Cuerdas de aparejo y cuerdas usadas en aplicaciones deportivas tales como navegación, escalada, vuelo de cometas, paracaidismo y similares son también aplicaciones en las que las fibras de la invención pueden tener un buen rendimiento. En particular se observó que las fibras de UHMWPE inventivas son particularmente útiles para operaciones de alto rendimiento a largo plazo y ultralargo plazo.

Las operaciones de alto rendimiento pueden incluir adicionalmente, pero no están limitadas a, cables de grúa, cuerdas para el despliegue en aguas profundas o recuperación de hardware, manejo de anclas, amarre de plataformas de soporte para generación de energía renovable en alta mar, amarre de torres de perforación de petróleo en alta mar y plataformas de producción tales como plataformas de producción en alta mar y similares. Se observó sorprendentemente que para tales operaciones, y en particular para el amarre en alta mar, puede optimizarse la instalación de cuerdas diseñadas para ello, por ejemplo las cuerdas pueden instalarse usando hardware menos complejo o equipos de instalación más pequeños y más ligeros.

Las fibras de UHMWPE inventivas también son muy adecuadas para su uso como elemento de refuerzo, por ejemplo en un revestimiento, para productos reforzados tales como tubos flexibles, tuberías, tanques a presión, cables eléctricos y ópticos, especialmente cuando dichos productos reforzados se usan en entornos de aguas profundas, en los que se requiere un refuerzo para soportar la carga de los productos reforzados cuando cuelgan

libremente. Por tanto, la invención también se refiere a un revestimiento y a un producto reforzado que contiene elementos de refuerzo o que contiene dicho revestimiento, en el que los elementos de refuerzo o el revestimiento contienen las fibras de UHMWPE inventivas.

- 5 Lo más preferiblemente, las fibras de UHMWPE inventivas se usan en aplicaciones en las que dichas fibras experimentan tensión estática o cargas estáticas y en particular tensión estática o cargas estáticas a largo plazo y ultralargo plazo. Por tensión estática en el presente documento quiere decirse que la fibra en el caso de aplicación
10 siempre o la mayoría del tiempo está bajo tensión independientemente de si la tensión está a un nivel constante (por ejemplo un peso que cuelga libremente en una cuerda que comprende la fibra) o nivel variable (por ejemplo si se expone a expansión térmica o al movimiento de las olas de agua). Ejemplos de aplicaciones en los que se encuentran tensiones estáticas son, por ejemplo, muchas aplicaciones médicas (por ejemplo cables y suturas), pero también cuerdas de amarre, y elementos de refuerzo de tensión, ya que la vida útil de fluencia mejorada de las presentes fibras conduce a rendimientos mejorados de estas aplicaciones y similares. Una aplicación particular de las fibras de UHMWPE inventivas es en cables de grúa, en los que la cuerda puede alcanzar una temperatura
15 elevada como resultado de (1) temperaturas ambientales y/o (2) la generación de calor interna debido a fricción alrededor de las poleas de las grúas.

- Por tanto, la invención se refiere a cuerdas y en particular a cuerdas de amarre, con o sin una cubierta, que contienen las fibras de UHMWPE inventivas. Preferiblemente, al menos el 50% en masa, más preferiblemente al
20 menos el 75% en masa, incluso más preferiblemente al menos el 90% en masa de la masa total de las fibras usadas para fabricar la cuerda y/o la cubierta consiste en las fibras de UHMWPE inventivas. Lo más preferiblemente, la masa de fibras usadas para fabricar la cuerda y/o la cubierta consiste en las fibras de UHMWPE inventivas. El porcentaje de masa restante de las fibras en la cuerda según la invención, puede contener fibras o una combinación de fibras hechas de otros materiales adecuados para preparar fibras, tal como por ejemplo metal, vidrio, carbono,
25 nailon, poliéster, aramida, otros tipos de poliolefina y similares.

La invención se refiere además a artículos de material compuesto que contienen las fibras de UHMWPE inventivas.

- En una realización preferida, el artículo de material compuesto contiene al menos una monocapa que comprende las
30 fibras de UHMWPE de la invención. El término monocapa se refiere a una capa de fibras, es decir fibras en un plano. En una realización preferida adicional, la monocapa es una monocapa unidireccional. El término monocapa unidireccional se refiere a una capa de fibras orientadas unidireccionalmente, es decir fibras en un plano que están orientadas esencialmente en paralelo. En una realización preferida aún adicional, el artículo de material compuesto es un artículo de material compuesto de múltiples capas, que contiene una pluralidad de monocapas unidireccionales estando la dirección de las fibras en cada monocapa preferiblemente rotada con un cierto ángulo
35 con respecto a la dirección de las fibras en una monocapa adyacente. Preferiblemente, el ángulo es de al menos 30°, más preferiblemente de al menos 45°, incluso más preferiblemente de al menos 75°, lo más preferiblemente el ángulo es de aproximadamente 90°. Los artículos de material compuesto de múltiples capas han demostrado ser muy útiles en aplicaciones balísticas, por ejemplo chalecos antibalas, cascos, paneles de protección duros y flexibles, paneles para el blindaje de vehículos y similares. Por tanto, la invención también se refiere a artículos antibalas como los enumerados anteriormente en el presente documento que contienen las fibras de UHMWPE de la invención.
40

- Las fibras de UHMWPE inventivas de la invención también son adecuadas para su uso en dispositivos médicos, por
45 ejemplo suturas, cables médicos, implantes, productos de reparación quirúrgicos y similares. Por tanto, la invención se refiere además a un dispositivo médico, en particular a un producto de reparación quirúrgico y más en particular a una sutura y a un cable médico que comprende las fibras de UHMWPE de la invención.

- También se observó que las fibras de UHMWPE inventivas son también adecuadas para su uso en otras
50 aplicaciones como, por ejemplo, cadenas sintéticas, cintas transportadoras, estructuras Tensairity, refuerzos de hormigón, hilos de pescar y redes de pesca, redes de fondo, redes de carga y cortinas, hilos para cometas, hilo dental, cuerdas de raquetas de tenis, lonas (por ejemplo lonas de tiendas de campaña), telas no tejidas y otros tipos de materiales textiles, cinchas, separadores de baterías, condensadores, tanques de presión (por ejemplo cilindros de presión, artículos inflables), tubos flexibles, cables umbilicales (de alta mar), fibra eléctrica, óptica, y cables de señalización, equipamiento de automóviles, correas de transmisión de potencia, materiales de construcción de edificios, artículos resistentes al corte y a la punción y resistentes a la incisión, guantes protectores, equipamiento deportivo de material compuesto tal como esquís, cascos, kayaks, canoas, bicicletas y cascos y berlingas de embarcaciones, megáfonos, aislamiento eléctrico de alto rendimiento, radomos, velas, materiales geotextiles tales como esteras, bolsas y redes; y similares. Por tanto, la invención también se refiere a las aplicaciones enumeradas
55 anteriormente que contienen las fibras de UHMWPE de la invención.
60

- La invención también se refiere a un objeto alargado que comprende una pluralidad de las fibras de UHMWPE de la invención, en el que dichas fibras están al menos fusionadas parcialmente entre sí. En una realización, dicho objeto alargado es un monofilamento. En una realización diferente, dicho objeto alargado es una banda. Por fibras al
65 menos parcialmente fusionadas en el presente documento se entiende que fibras individuales se fusionan en múltiples ubicaciones a lo largo de su longitud y están desconectadas entre dichas ubicaciones. Preferiblemente,

dichas fibras están completamente fusionadas entre sí, es decir las fibras individuales están fusionadas entre sí esencialmente por toda su longitud. Preferiblemente, la fusión se lleva a cabo al menos comprimiendo dicha pluralidad de fibras de UHMWPE a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de las fibras. La temperatura de fusión de las fibras puede determinarse mediante DSC usando una metodología descrita en la pág. 13 del documento WO 2009/056286. Procedimientos de fusión de fibras de UHMWPE para dar monofilamentos y bandas se conocen en la técnica y se dan a conocer por ejemplo en los documentos WO 2004/033774; WO 2006/040190; y WO 2009/056286. Se observó que usando las fibras de la invención se consiguieron monofilamentos y bandas que tienen propiedades de fluencia optimizadas. Tales productos eran adecuados para su utilización en aplicaciones tales como hilos de pescar; revestimientos; elementos de refuerzo; artículos antibalas tales como chalecos antibalas; piezas de coches; y aplicaciones arquitectónicas tales como puertas.

A continuación en el presente documento se explican las figuras:

La Figura 1 muestra un sistema usado para la determinación de la vida útil de fluencia de las fibras de UHMWPE de la invención.

La Figura 2 muestra un gráfico de la tasa de fluencia [1/s] en una escala logarítmica frente al alargamiento en porcentaje [%] característico de un hilo investigado.

La invención se explicará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y el experimento comparativo, sin embargo, en primer lugar se presentan los métodos usados en la determinación de los diversos parámetros usados anteriormente en el presente documento.

MÉTODOS DE MEDICIÓN:

- IV: la viscosidad intrínseca para el UHMWPE se determina según la norma ASTM D1601-99(2004) a 135°C en decalina, con un tiempo de disolución de 16 horas, con BHT (hidroxitolueno butilado) como antioxidante en una cantidad de 2 g/l de disolución. La IV se obtiene extrapolando la viscosidad medida a diferentes concentraciones a la concentración cero.
- dtex: el título de las fibras (dtex) se midió pesando 100 metros de fibra. El dtex de la fibra se calculó dividiendo el peso en miligramos entre 10;
- Propiedades de tracción de las fibras: se definen y se determinan la resistencia a la tracción (o resistencia) y el módulo de tracción (o módulo) y el alargamiento a la rotura en hilos multifilamento tal como se especifica en la norma ASTM D885M, usando una longitud inicial de ensayo de la fibra de 500 mm, una velocidad de avance del 50%/min y abrazaderas Instron 2714, del tipo "Fibre Grip D5618C". Basándose en la curva de tensión-esfuerzo medida se determina el módulo como el gradiente entre el 0,3 y el 1% de esfuerzo. Para calcular el módulo y la resistencia, las fuerzas de tracción medidas se dividen entre el título, determinado pesando 10 metros de fibra; se calculan valores en GPa asumiendo una densidad de 0,97 g/cm³.
- Propiedades de tracción de las fibras que tienen una forma similar a una banda: se definen y se determinan la resistencia a la tracción, el módulo de tracción y el alargamiento a la rotura a 25°C en bandas de una anchura de 2 mm tal como se especifica en la norma ASTM D882, usando una longitud inicial de ensayo de la banda de 440 mm, una velocidad de avance de 50 mm/min.
- Número de ramificaciones olefínicas, por ejemplo de etilo o de butilo, por mil átomos de carbono: se determinó mediante FTIR en una película moldeada por compresión de 2 mm de grosor cuantificando la absorción a 1375 cm⁻¹ usando una curva de calibración basada en mediciones de RMN como en, por ejemplo, el documento EP 0 269 151 (en particular la pág. 4 del mismo).
- Tensión de alargamiento (ES en N/mm²) de un UHMWPE, se mide según la norma ISO 11542-2A.
- La vida útil de fluencia y el alargamiento durante la vida útil de fluencia se determinaron según la metodología descrita en el artículo "Predicting the Creep Lifetime of HMPE Mooring Rope Applications" de M. P. Vlasblom y R.L.M. Bosman - Proceedings of the MTS/IEEE OCEANS 2006 Boston Conference and Exhibition, celebrado en Boston, Massachusetts el 15-21 de septiembre de 2006, sesión Cuerdas y elementos de tensión (miércoles 1:15 PM - 3:00 PM). Más en particular la vida útil de fluencia puede determinarse con un dispositivo tal como se representa esquemáticamente en la Figura 1, en muestras de hilo no retorcido, es decir hilo con filamentos sustancialmente paralelos, de aproximadamente 1500 mm de longitud, que tienen un título de aproximadamente 504 dtex y que consisten en 900 filamentos. En el caso de ser necesario investigar fibras que tienen una forma similar a una banda, se usaron fibras que tienen una anchura de aproximadamente 2 mm. Las muestras de hilo se sujetaron sin deslizamiento entre dos abrazaderas (101) y (102) enrollando cada uno de los extremos de hilo varias veces alrededor de los ejes de las abrazaderas y después atando los extremos libres del hilo al cuerpo del hilo. La longitud final del hilo

entre las abrazaderas (200) era de aproximadamente 180 mm. La muestra de hilo sujeta se colocó en una cámara de temperatura controlada (500) a una temperatura de 70°C acoplado una de las abrazaderas al techo de la cámara (501) y la otra abrazadera a un contrapeso (300) de 3187 g dando como resultado una carga de 600 MPa sobre el hilo. La posición de la abrazadera (101) y la de la abrazadera (102) puede leerse en la escala (600) marcada en centímetros y con subdivisiones en mm con la ayuda de los indicadores (1011) y (1021). Se tuvo especial cuidado cuando se colocó el hilo dentro de dicha cámara para garantizar que el segmento del hilo entre las abrazaderas no toca ninguno de los componentes del dispositivo, de modo que el experimento pueda transcurrir completamente sin fricción. Un elevador (400) debajo del contrapeso se usó para elevar el contrapeso hasta una posición inicial en la cual no se produce el aflojamiento del hilo y no se aplica ninguna carga inicial al hilo. La posición inicial del contrapeso es la posición en la que la longitud del hilo (200) es igual a la distancia entre (101) y (102) tal como se mide en (600). El hilo se precargó posteriormente con la carga completa de 600 MPa durante 10 segundos haciendo descender el elevador, tras lo cual la carga se retiró elevando de nuevo el elevador hasta la posición inicial. Posteriormente se permitió que el hilo se relajase durante un periodo de 10 veces el tiempo de precarga, es decir 100 segundos. Tras la secuencia de precarga se aplicó de nuevo la carga completa. El alargamiento del hilo en el tiempo se siguió en la escala (600) leyendo la posición del indicador (1021). El tiempo necesario para dicho indicador hasta avanzar 1 mm se registró para cada alargamiento de 1 mm hasta que se rompió el hilo.

- 20 El alargamiento del hilo ε_i [en mm] en un cierto tiempo t en el presente documento se entiende como la diferencia entre la longitud del hilo entre las abrazaderas en ese tiempo t , es decir $L(t)$, y la longitud inicial (200) del hilo L_0 entre las abrazaderas. Por tanto:

$$\varepsilon_i(t) [\text{en mm}] = L(t) - L_0$$

- 25 El alargamiento del hilo [en porcentajes] es:

$$\varepsilon_i(t) [\text{en \%}] = \frac{L(t) - L_0}{L_0} \times 100$$

La tasa de fluencia [en 1/s] se define como el cambio en la longitud del hilo por escalón de tiempo y se determinó según la Fórmula (2) como:

$$\dot{\varepsilon}_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \times \frac{1}{100} \quad (2)$$

en la que ε_i y ε_{i-1} son los alargamientos [en %] en el momento i y en el momento previo $i - 1$; y t_i y t_{i-1} son el tiempo (en segundos) necesario para que el hilo alcance los alargamientos ε_i y ε_{i-1} , respectivamente. La tasa de fluencia [1/s] se representó entonces en una escala logarítmica frente al alargamiento en porcentaje [%] para dar una representación gráfica (100) tal como se muestra por ejemplo en la Figura 2. Entonces se determinó el mínimo (1) de la representación gráfica en la Figura 2 y la parte lineal (2) de la misma tras dicho mínimo (1) se equipó con una línea recta (3) que contenía también el mínimo (1) de la representación gráfica. El alargamiento (4) en el que la representación gráfica (100) empieza a desviarse de la línea recta se usó para determinar el tiempo en el que se produjo ese alargamiento. Este tiempo se consideró la vida útil de fluencia para el hilo en investigación. Dicho alargamiento (4) se consideró el alargamiento durante la vida útil de fluencia.

PREPARACIÓN DE UHMWPE

Calidad a)

Se realizó un procedimiento de polimerización por lotes en un reactor de acero inoxidable de 55 l equipado con un agitador mecánico. Se cargó el reactor con 25 litros de heptano seco y entonces se calentó hasta 60°C. La temperatura se controló mediante un termostato. Posteriormente se cargó el reactor con 96,25 NI de 1-butenio; 3,30 ml (0,5 mol/l) de TEOS; y 12,65 ml (2 mol/l) de TEA.

Posteriormente se presurizó el reactor con gas etileno hasta 2 bar usando un flujo etileno de aproximadamente 1800 NI/h. Una vez que se había alcanzado una presión de 2 bar, se añadió una cantidad de 10,36 ml (65 mg/ml) de catalizador de Ziegler-Natta al reactor. El reactor se presurizó posteriormente con etileno hasta 5 bar usando un flujo de 1800 NI/h y se mantuvo a esta presión durante 15 minutos. Posteriormente se añadió etileno al reactor con un flujo máximo de 1800 NI/h hasta que se dosificó la cantidad total deseada de etileno (7700 NI)

Tras haber alcanzado el tiempo de polimerización deseado (recuentos de 7700 NI de consumo de etileno) se detuvo la polimerización cerrando el suministro de etileno y se retiró la mezcla de reacción del recipiente de reacción y se recogió en el filtro, en el que se secó el polímero durante la noche mediante un flujo de N₂ de 1 bar. El polietileno producido según el procedimiento descrito anteriormente tenía una ES de 0,48, 0,69 ramificaciones de etilo por 1000 átomos de carbono y una IV de aproximadamente 25 dl/g.

Calidad b)

Se repitió el procedimiento de polimerización descrito de manera inmediatamente anterior en relación con la calidad a), sin embargo, sólo se usaron 1,65 ml (0,5 mol/l) de TEOS. El polietileno producido según este procedimiento tenía una ES de 0,39, 1,05 ramificaciones de etilo por 1000 átomos de carbono y una IV de aproximadamente 19 dl/g.

Calidad c)

Se realizó un procedimiento de polimerización por lotes en un reactor de acero inoxidable de 55 l equipado con un agitador mecánico. Se cargó el reactor con 25 litros de heptano seco y 550 ml de 1-hexeno seco y entonces se calentó hasta 65°C. La temperatura se controló mediante un termostato. Posteriormente se cargó el reactor con 6,0 ml (0,4 mol/l) de TEOS; y 12,15 ml (2 mol/l) de TEA.

Posteriormente se presurizó el reactor con gas etileno hasta 2 bar usando un flujo etileno de aproximadamente 2300 NI/h. Una vez que se había alcanzado la presión de 2 bar, se añadió una cantidad de 12,4 ml (68,18 mg/ml) de catalizador de Ziegler-Natta al reactor. El reactor se presurizó posteriormente con etileno hasta 4 bar usando un flujo de 2300 NI/h y se mantuvo a esta presión durante aproximadamente 15 minutos. Posteriormente se llevó a cabo la polimerización bajo un flujo etileno de aproximadamente 2300 NI/h.

Tras alcanzar el tiempo de polimerización deseado (recuentos de 7700 NI de consumo de etileno) se detuvo la polimerización cerrando el suministro de etileno y se retiró la mezcla de reacción del recipiente de reacción y se recogió en el filtro, en el que se secó el polímero durante la noche mediante un flujo de N₂ de 1 bar. El polietileno producido según el procedimiento descrito anteriormente tenía una ES de 0,42, 0,31 ramificaciones de n-butilo por 1000 átomos de carbono y una IV de aproximadamente 21 dl/g.

Calidad d)

Se repitió el procedimiento de polimerización descrito de manera inmediatamente anterior en relación con la calidad c), sin embargo se añadieron 1400 ml de 1-hexeno seco y se usaron 3 ml (0,4 mol/l) de TEOS. El polietileno producido según este procedimiento tenía una ES de 0,41, 0,53 ramificaciones de n-butilo por 1000 átomos de carbono y una IV de aproximadamente 21 dl/g.

EXPERIMENTO COMPARATIVO

Se preparó una disolución al 5% en masa de un UHMWPE (vendido por Ticona como GUR 4170) en decalina, teniendo dicho UHMWPE una IV de 21 dl/g medida en disoluciones en decalina a 135°C. Dicho UHMWPE parecía no contener ninguna ramificación de etilo ni de butilo como puede medirse con el método para medir ramificaciones usado según la invención.

Un procedimiento tal como el dado a conocer en el documento WO 2005/066401 se usó para producir fibras de UHMWPE. En particular, la disolución de UHMWPE se extruyó con una extrusora de doble husillo de 25 mm equipada con una bomba de engranajes a un parámetro de temperatura de 180°C a través de una hilera que tenía un número n de 390 orificios de hilatura a una atmósfera de aire que contenía también decalina y vapores de agua con una tasa de aproximadamente 1,5 g/min por orificio.

Los orificios de hilatura tenían una sección transversal circular y consistían en una disminución gradual en el diámetro inicial desde 3,5 mm hasta 1 mm con un ángulo de conicidad de 60° seguido de una sección de diámetro constante con L/D de 10, introduciendo esta geometría específica de los orificios de hilatura una tasa de estiramiento en la hilera DR_{sp} de 12,25.

Desde la hilera, las fibras de fluido entraron en un entrehierro de 25 mm y en un baño de agua, en el que las fibras de fluido se llevaron a una velocidad tal, que se consiguió una proporción de estiramiento total de los filamentos de UHMWPE fluidos DR_{fluido} de 277.

Las fibras de fluido se enfriaron en el baño de agua para formar fibras de gel, manteniéndose el baño de agua a aproximadamente 40°C y en el que se proporcionaba un flujo de agua con una tasa de flujo de aproximadamente 50 litros/hora en perpendicular a las fibras que entraban en el baño. Desde el baño de agua, las fibras de gel se llevaron a un horno a una temperatura de 90°C, en el que se produjo la evaporación del disolvente para formar fibras sólidas.

La fibras sólidas se estiraron en una primera etapa a aproximadamente 130°C y en una segunda etapa a aproximadamente 145°C aplicando una tasa de estiramiento sólido total ($DR_{\text{sólido}}$) de aproximadamente 26,8, proceso durante el cual se evaporó la mayoría de la decalina. La tasa de estiramiento sólido total es el producto de las tasas de estiramiento sólido usadas en la primera y la segunda etapa de estiramiento.

5

La tasa de estiramiento total $DR_{\text{global}} (=DR_{\text{fluido}} \times DR_{\text{gel}} \times DR_{\text{sólido}})$ ascendía a $277 \times 1 \times 26,8 = 7424$.

EJEMPLO 1

- 10 Se repitió el experimento comparativo con el UHMWPE preparado tal como se mostró a modo de ejemplo anteriormente en la calidad a). Se usó una disolución al 7,74% en masa y se hiló a través de una hilera que tenía 64 orificios con una tasa de 1,43 g/min/orificio. Los orificios de hilatura tenían una disminución gradual en el diámetro inicial desde 3,0 mm hasta 1,0 mm, introduciendo una DR_{sp} de 9. El entrehierro era de 15 mm y la DR_{fluido} era de 141. El baño de agua se mantuvo a aproximadamente 30°C y el flujo de agua era de aproximadamente 50 litros/hora. Las fibras de gel se secaron a aproximadamente 95°C y las fibras sólidas se estiraron en un procedimiento de cuatro etapas hasta alcanzar una $DR_{\text{sólido}}$ de aproximadamente 18. El DR_{global} era de 2468.
- 15

EJEMPLO 2

- 20 Se repitió el ejemplo 1 con el UHMWPE preparado tal como se mostró a modo de ejemplo anteriormente en la calidad b). Sin embargo, la $DR_{\text{sólido}}$ era de aproximadamente 17 y la DR_{global} era de 2397.

EJEMPLO 3

- 25 Se repitió el ejemplo 1 usando el UHMWPE preparado tal como se mostró a modo de ejemplo anteriormente en la calidad c) y usando una disolución al 6,73% en masa. La $DR_{\text{sólido}}$ era de aproximadamente 15 y la DR_{global} era de 2115.

EJEMPLO 4

- 30 Se repitió el ejemplo 3 con el UHMWPE preparado tal como se mostró a modo de ejemplo anteriormente en la calidad d). Sin embargo, la $DR_{\text{sólido}}$ era de aproximadamente 10 y la DR_{global} era de 1410.

- 35 Las propiedades de las fibras del ejemplo comparativo y de los ejemplos, es decir la vida útil de fluencia, la resistencia a la tracción y el módulo junto con las propiedades de algunas fibras disponibles comercialmente, es decir SK75 y SK78 de DSM Dyneema y Spectra 1000 y Spectra 2000 de Honeywell, EE. UU. se resumen en la tabla 1. A partir de dicha tabla puede observarse que las fibras de la invención tienen una vida útil de fluencia inigualable. Además, los alargamientos a la rotura (en %) de las fibras de los ejemplos 1-4 eran 3,7; 3,3; 3,5 y 3,8, respectivamente; y por tanto inferiores a los de las muestras usadas para la comparación, que eran superiores a 40 aproximadamente el 5%.

Tabla 1

	n	DR_{sp}	DR_{ag}	DR_{fluido}	$DR_{sólido}$	DR_{global}	TS	$Módulo$	$Vida\ útil\ de\ fluencia$
							(GPa)	(GPa)	(h)
SK75	-	-	-	-	-	-	3,4	110	10
SK78	-	-	-	-	-	-	3,4	111	18
Spectra 1000	-	-	-	-	-	-	3,0	76	3
Spectra 2000	-	-	-	-	-	-	3,3	116	6
Ej. comp.	390	12,25	22,6	277	26,8	7424	4,1	160	122
Ej. 1	64	9	15,7	141	17,5	2468	4,1	125	293
Ej. 2	64	9	15,7	141	17	2397	3,5	123	357
Ej. 3	64	9	15,7	141	15	2115	3,7	122	> 350
Ej. 4	64	9	15,7	141	10	1410	3,1	89	> 500

REIVINDICACIONES

- 1.- Una fibra de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE) optimizada con respecto a la fluencia obtenida hilando un UHMWPE que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de al menos 19 dl/g que comprende ramificaciones de etilo o ramificaciones de butilo y que tiene una tensión de alargamiento (ES) medida según la norma ISO 11542-2A,
- 5 en la que si la fibra se obtiene hilando un UHMWPE que comprende ramificaciones de etilo, la proporción $\left(\frac{C2H5/1000C}{ES}\right)$ entre el número de ramificaciones de etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) y la tensión de alargamiento (ES) es de entre 1,00 y 3,00, en la que dicha fibra de UHMWPE, cuando se somete a una carga de
- 10 600 MPa a una temperatura de 70°C, tiene una vida útil de fluencia de al menos 125 horas
- o en la que si la fibra se obtiene hilando un UHMWPE que comprende ramificaciones de butilo, la proporción $\left(\frac{C4H9/1000C}{ES}\right)$ entre el número de ramificaciones de butilo por mil átomos de carbono (C4H9/1000C) y la
- 15 tensión de alargamiento (ES) es de entre 0,2 y 3,0, en la que dicha fibra de UHMWPE, cuando se somete a una carga de 600 MPa a una temperatura de 70°C, tiene una vida útil de fluencia de al menos 90 horas.
- 2.- La fibra según la reivindicación 1, en la que la vida útil de fluencia es de al menos 290 horas.
- 3.- La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la vida útil de fluencia es de al menos
- 20 350 horas.
- 4.- La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, obtenida mediante un procedimiento de hilatura en gel.
- 5.- La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el UHMWPE tiene una ES de como máximo 0,50.
- 6.- La fibra según la reivindicación 1, en la que el UHMWPE tiene una cantidad de ramificaciones de etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) de entre 1,20 y 2,80.
- 30 7.- La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el UHMWPE se obtiene mediante un procedimiento de polimerización en suspensión en presencia de un catalizador de polimerización de olefina.
- 8.- La fibra según la reivindicación 7, en la que el procedimiento de polimerización comprende la siguiente secuencia de etapas:
- 35 a) cargar un reactor de acero inoxidable con
- i. un disolvente alifático apolar con un punto de ebullición en condiciones estándar por encima del de la temperatura de polimerización, siendo dicha temperatura de polimerización preferiblemente de entre 50°C y 90°C; siendo dicho punto de ebullición de dicho disolvente de entre 60°C y 100°C;
- 40 ii. un alquilaluminio como cocatalizador;
- 45 iii. gas etileno hasta una presión de entre 0,1 y 5 barg;
- iv. gas 1-buteno, en una razón de gas:etileno total (NI:NI) de como máximo 325:1, preferiblemente de como máximo 150:1, lo más preferiblemente de como máximo 80:1; en la que por etileno total se entiende el etileno añadido en las etapas a)-iii) y b) o 1-hexeno;
- 50 v. un catalizador de Ziegler-Natta adecuado para producir UHMWPE en las condiciones a)-i) a a)-iv);
- b) aumentar gradualmente la presión de gas etileno dentro del reactor, hasta alcanzar una presión de gas etileno de como máximo 10 barg durante el curso del procedimiento de polimerización; y
- 55 c) permitir la polimerización de moléculas de UHMWPE para producir partículas de UHMWPE que tienen un tamaño medio de partícula (D50) medido mediante la norma ISO 13320-1 de entre 80 µm y 300 µm.

9.- Una cuerda, un cable de grúa, una cuerda de amarre o una soga que comprende la fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8.

5 10.- Un producto reforzado que contiene elementos de refuerzo, en el que los elementos de refuerzo contienen la fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8.

11.- Artículos de material compuesto de múltiples capas para aplicaciones balísticas por ejemplo chalecos antibalas, cascos, paneles de protección duros y flexibles y paneles para el blindaje de vehículos, conteniendo dichos artículos la fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8.

10 12.- Producto que contiene la fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, en el que dicho producto se elige del grupo que consiste en hilos de pescar y redes de pesca, redes de fondo, redes de carga y cortinas, hilos para cometas, hilo dental, cuerdas de raquetas de tenis, lonas, telas tejidas y no tejidas, cinchas, separadores de baterías, condensadores, tanques de presión, tubos flexibles, cables umbilicales, equipamiento de automóviles, 15 correas de transmisión de potencia, materiales de construcción de edificios, artículos resistentes al corte y a la punción y resistentes a la incisión, guantes protectores, equipamiento deportivo de material compuesto, esquís, cascos, kayaks, canoas, bicicletas y cascos y berlingas de embarcaciones, megáfonos, aislamiento eléctrico de alto rendimiento, radomos, velas y materiales geotextiles.

20

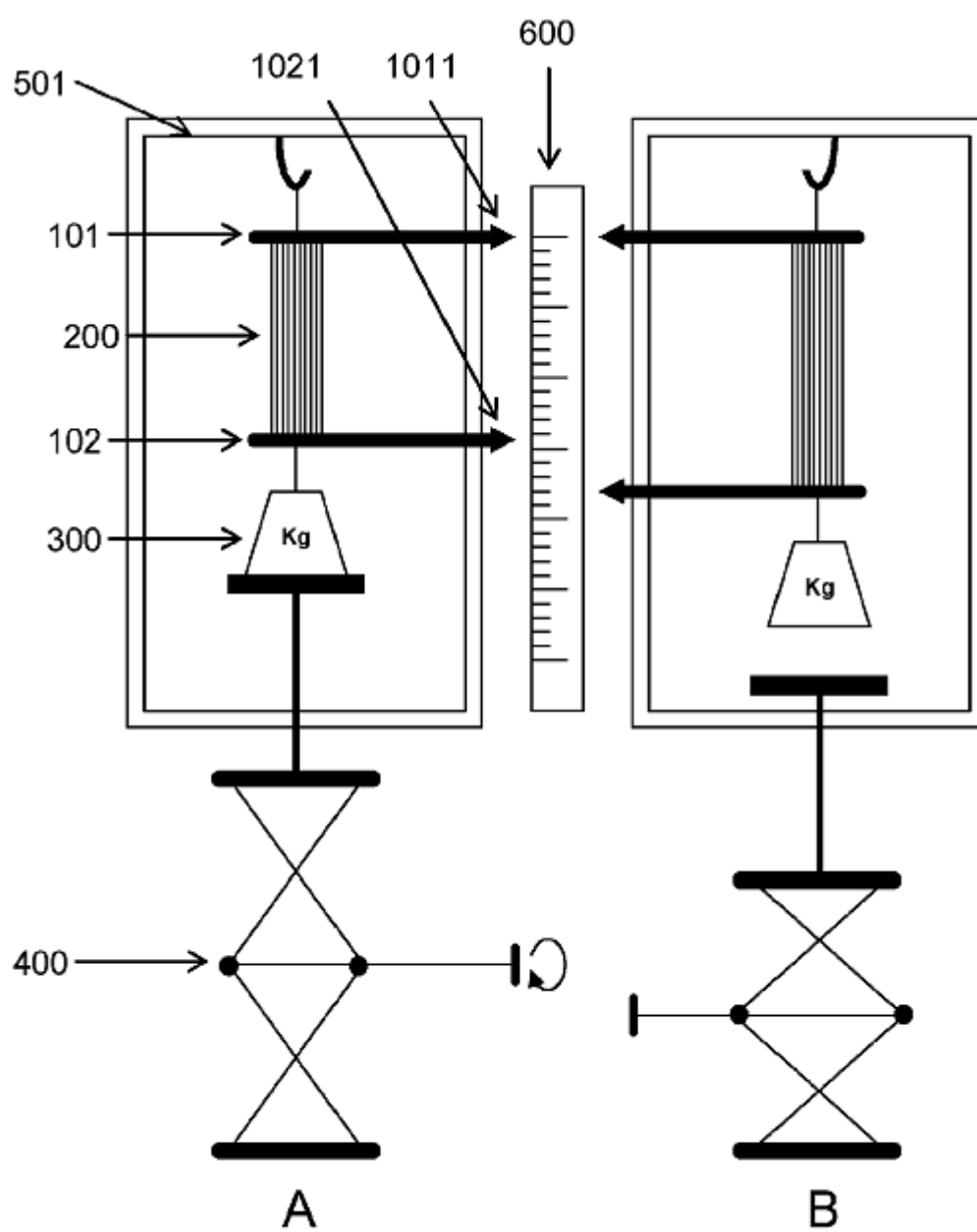


Figura 1

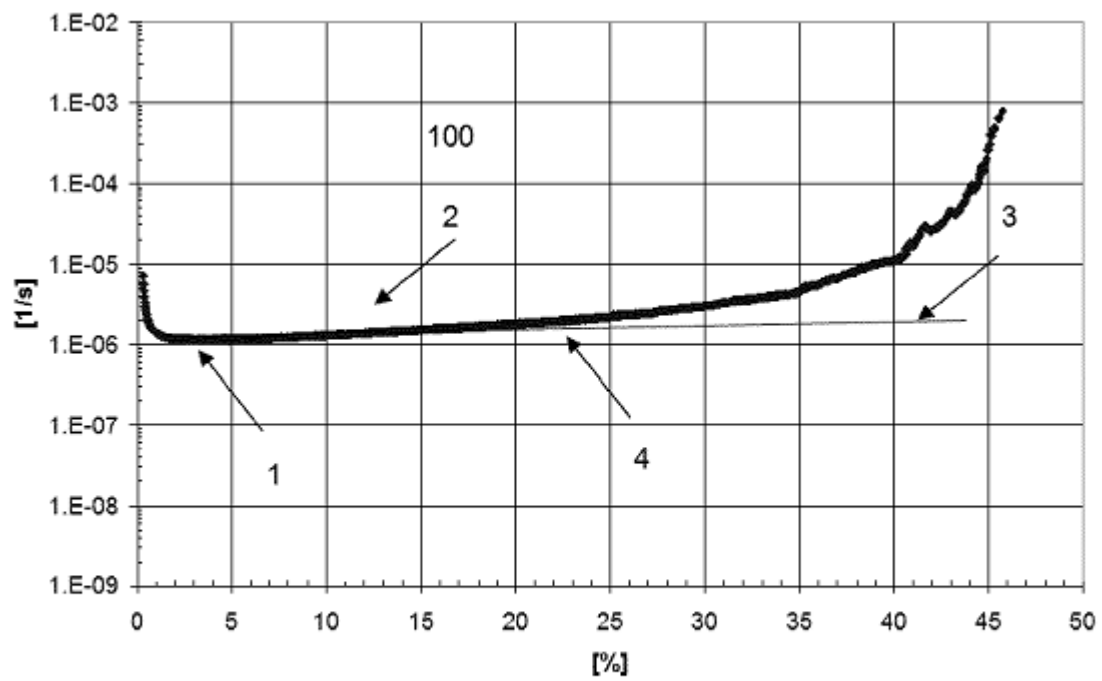


Figura 2