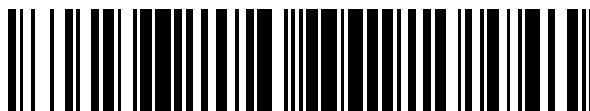


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 998**

51 Int. Cl.:

D01F 1/10 (2006.01)
D01F 1/06 (2006.01)
D01F 6/04 (2006.01)
D06P 3/79 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
B29C 70/06 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2013 PCT/EP2013/053040**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13120983**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2013 E 13704439 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2815006**

54 Título: **Proceso para potenciar la coloración de un artículo de UHMWPE, artículo de color y productos que contienen el artículo**

30 Prioridad:

16.02.2012 EP 12155820

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENSSEN, GIOVANNI JOSEPH IDA y
VERDAASDONK, PETO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 662 998 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

Proceso para potenciar la coloración de un artículo de UHMWPE, artículo de color y productos que contienen el artículo

5 La invención se refiere a un proceso para potenciar la intensidad de color de un artículo de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE, *ultra-high molecular weight polyethylene*) moldeado de color.

10 Un proceso para potenciar la intensidad de color de un artículo de UHMWPE moldeado de color se conoce por el documento EP 0873445. El documento EP 0873445 describe un hilo de UHMWPE de color, que comprende fibras altamente orientadas que consisten sustancialmente en polietileno que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 400 kg/mol. Las fibras del documento EP 0873445 se preparan mediante un tratamiento de las fibras en condiciones de disolvente supercrítico mediante un colorante disperso disuelto en dióxido de carbono supercrítico. Dicho tratamiento en condiciones supercríticas dio como resultado fibras con una intensidad de color superior y más uniformidad en comparación con un tratamiento con colorantes disueltos en disolventes no supercríticos, tal como heptano.

15 Sin embargo, la intensidad de color de los hilos obtenidos mediante el proceso descrito en el documento EP 0873445 puede optimizarse adicionalmente.

20 El documento WO 2005/103345 da a conocer un proceso para producir telas y fibras de poliolefina teñibles proporcionando una mezcla fundida que comprende un compuesto aditivo de teñibilidad seleccionado del grupo que consiste en las poliamidas, copoliamidas y polieterpoliamidas y al menos un compuesto aditivo de teñibilidad seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

25 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la fabricación de un artículo de UHMWPE moldeado de color con color optimizado. En particular, el objetivo de la invención es proporcionar un artículo de UHMWPE moldeado de color con intensidad de color mejorada. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un artículo de UHMWPE moldeado de color con buena solidez de color durante el lavado.

30 Este objetivo se alcanza según la invención porque el proceso comprende las etapas de

- a) proporcionar un UHMWPE, un agente de coloración que es un colorante o un pigmento y un potenciador del color,
- 35 b) moldear el UHMWPE para dar un artículo moldeado,
- c) añadir el potenciador del color al UHMWPE antes de o durante la etapa de moldeo y
- 40 d) añadir el agente de coloración al UHMWPE antes de, durante o después de la etapa de moldeo,

en el que el potenciador del color comprende un material con una dureza superior a la dureza del artículo moldeado medida en ausencia del potenciador del color, teniendo el material usado para producir el potenciador del color una dureza de Moh de al menos 2,5.

45 Se observó sorprendentemente que el proceso de la presente invención da como resultado un artículo moldeado de color con intensidad de color potenciada. Se observó adicionalmente que el artículo moldeado de color puede tener solidez de color optimizada durante el lavado.

50 Un aspecto importante de la invención es el descubrimiento de que puede aumentarse la intensidad de color de artículos de UHMWPE moldeados cuando el artículo de UHMWPE comprende además un potenciador del color según la invención. Por potenciador del color en el contexto de la invención se entiende un aditivo que potencia la intensidad de color del artículo de color al tiempo que proporciona preferiblemente una buena solidez de color. Dicho aditivo comprende partículas hechas de un material con una dureza superior a la dureza del artículo moldeado medida en ausencia del potenciador del color. Los materiales que confieren intensidad de color pueden ser orgánicos o inorgánicos. Preferiblemente, el material es un material inorgánico. Por material inorgánico en el contexto de la presente invención se entiende un material que carece sustancialmente de átomos de carbono unidos covalentemente y por tanto excluye cualquier material orgánico, tal como hidrocarburos y especialmente materiales poliméricos. En particular, material inorgánico se refiere a compuestos que comprenden metales, óxidos de metal, arcilla, sílice, silicatos o mezclas de los mismos, pero también incluyen carburos, carbonatos, cianuros, así como los alótropos de carbono, tal como diamante, grafito, grafema, fullereno y nanotubos de carbono. El uso de potenciadores del color inorgánicos proporciona artículos con intensidad de color optimizada al tiempo que las propiedades mecánicas del artículo moldeado no se ven afectadas negativamente. Preferiblemente, el material inorgánico es vidrio, un mineral o un metal o son fibras de carbono.

65

El material que se usa para producir el potenciador del color tiene una dureza de Moh de al menos 2,5, más preferiblemente al menos 4, lo más preferiblemente al menos 6. Los materiales útiles incluyen, pero no se limitan a, metales, óxidos de metal, tales como óxido de aluminio, carburos de metal, tal como carburo de tungsteno, nitruros de metal, sulfuros de metal, silicatos de metal, siliciuros de metal, sulfatos de metal, fosfatos de metal y boruros de metal. Otros ejemplos incluyen dióxido de silicio y carburo de silicio. También pueden usarse otros materiales cerámicos y una combinación de los materiales anteriores.

El tamaño de partícula, la distribución de tamaño de partícula, el diámetro de partícula y la cantidad de partículas del potenciador del color son todos parámetros importantes para optimizar la intensidad de color al tiempo que se conservan las propiedades mecánicas del artículo moldeado. Puede usarse una forma particulada del potenciador del color, siendo generalmente adecuada una forma en polvo. Para las partículas de forma sustancialmente esférica, el tamaño medio de partícula es sustancialmente igual al diámetro de partícula promedio. Para las partículas de forma sustancialmente oblonga, tal como acículas o fibras, el tamaño de partícula puede hacer referencia a la dimensión de longitud, a lo largo del eje largo de la partícula, mientras que el diámetro de partícula promedio, o abreviado el diámetro, se refiere al diámetro promedio de la sección transversal que es perpendicular a la dirección de longitud de dicha forma oblonga.

La selección de un tamaño de partícula y un diámetro apropiados depende del procesamiento y de las dimensiones del artículo moldeado. En el caso de artículos moldeados producidos mediante un proceso de hilatura, las partículas deben ser suficientemente pequeñas como para pasar fácilmente a través de las aberturas de hilera. El tamaño y el diámetro de partícula pueden seleccionarse suficientemente pequeños para evitar un deterioro apreciable de las propiedades de tracción de la fibra. El tamaño y el diámetro de partícula pueden tener distribuciones logarítmicas normales.

En una realización preferida, el diámetro del potenciador del color es de como máximo 25 micrómetros, preferiblemente como máximo 20 micrómetros e incluso más preferiblemente como máximo 15 micrómetros. Un potenciador del color con un diámetro menor puede dar como resultado artículos moldeados más homogéneos y puede conducir a menos defectos superficiales en los artículos moldeados, especialmente si se preparan mediante extrusión.

En otra realización preferida, el diámetro del potenciador del color es de al menos 0,01 micrómetros, preferiblemente al menos 0,1 micrómetros e incluso más preferiblemente 1 micrómetro. Un potenciador del color con un diámetro mayor puede dar como resultado una etapa de moldeo optimizada en el proceso de la presente invención.

Los artículos moldeados adecuados según la invención pueden contener el 0,1 - 20% en volumen del potenciador del color, preferiblemente el 1 - 10% en volumen, incluso más preferiblemente el 2 - 7% en volumen.

En una realización preferida de la invención, al menos parte del potenciador del color son fibras duras que tienen una relación de aspecto de al menos 3, más preferiblemente el potenciador del color consiste sustancialmente en fibras duras que tienen una relación de aspecto de al menos 3. Por fibras duras, en el presente documento se entienden fibras con una dureza superior a la dureza del artículo moldeado medida en ausencia de la fibra dura.

En una realización adicional preferida, la relación de aspecto de las fibras duras es de al menos 6, más preferiblemente al menos 10. A esto se debe que los productos que comprenden tales artículos moldeados no solo muestran una buena intensidad de color, sino que pueden proporcionar una resistencia al corte aumentada.

La relación de aspecto de una fibra dura es la relación entre la longitud y el diámetro de la fibra dura. El diámetro y la relación de aspecto de las fibras duras pueden determinarse fácilmente usando imágenes de SEM. Para el diámetro es posible tomar una imagen de SEM de las fibras duras tal cual, extendidas por una superficie, y medir el diámetro en 100 posiciones, seleccionadas aleatoriamente, y entonces calcular el promedio aritmético de los 100 valores así obtenidos. Para la relación de aspecto es posible tomar una imagen de SEM de fibras duras en el artículo moldeado según la invención y medir la longitud de fibras duras que aparecen en o justo por debajo de la superficie del artículo moldeado. Preferiblemente, las imágenes de SEM se toman con electrones retrodispersados, proporcionando un mejor contraste entre las fibras duras y la superficie del artículo moldeado.

Buenos ejemplos de fibras duras adecuadas se producen de vidrio, un mineral o un metal o son fibras de carbono.

Preferiblemente, las fibras duras son fibras hiladas. La ventaja de tales fibras es que el diámetro de las fibras tiene un valor bastante constante o está al menos dentro de un cierto intervalo. Debido a esto, no hay una dispersión o solo hay una dispersión muy limitada en las propiedades, por ejemplo las propiedades mecánicas en el artículo moldeado según la invención. Esto es verdadero incluso cuando se usan cargas relativamente altas de potenciador del color en el artículo moldeado según la invención.

Buenos ejemplos de tales fibras hiladas duras son fibras minerales o de vidrio delgadas hiladas mediante técnicas de rotación ampliamente conocidas para el experto en la técnica.

Es posible producir las fibras duras como filamentos continuos que se trituran posteriormente para dar fibras duras de longitud mucho más corta. Dicho proceso de trituración puede reducir la relación de aspecto de al menos parte de la fibra dura. Alternativamente, pueden producirse filamentos discontinuos, por ejemplo mediante hilatura por chorro, que opcionalmente se trituran y se usan posteriormente en el proceso de la invención. Las fibras duras pueden someterse a una reducción de su relación de aspecto durante el proceso de producción del artículo moldeado.

En una realización se usan fibras de carbono como fibras duras. Lo más preferiblemente se usan fibras de carbono que tienen un diámetro de entre 3 y 10 micrómetros, más preferiblemente entre 4 y 6 micrómetros. Los artículos moldeados que contienen las fibras de carbono muestra una conductividad eléctrica mejorada, posibilitando la descarga de electricidad estática.

Preferiblemente, las fibras duras en el artículo moldeado según la invención tienen un diámetro promedio de como máximo 20 micrómetros, más preferiblemente como máximo 15 micrómetros, lo más preferiblemente como máximo 10 micrómetros. En el caso de dimensiones menores del artículo moldeado, se dará preferencia a fibras duras también con diámetros menores.

El artículo moldeado incluye en particular fibras, monofilamentos, hilos multifilamento, hilos de fibras cortadas, cintas, tiras y películas. El artículo moldeado es preferiblemente una fibra.

En una realización preferida, el artículo moldeado es una fibra con una densidad lineal de como máximo 15 dtex, preferiblemente como máximo 12 dtex, lo más preferiblemente como máximo 10 dtex. A esto se debe que los artículos producidos de una fibra de este tipo muestran no solo una buena intensidad de color, sino que son también muy flexibles, proporcionando un alto nivel de comodidad a las personas que llevan puesto el artículo. La densidad lineal, también denominada título, se mide determinando el peso en mg de 10 metros de material y se expresa convenientemente en dtex (g/10 km) o denier (den, g/9 km).

El polietileno de peso molecular ultraalto puede ser lineal o ramificado, aunque preferiblemente se usa polietileno lineal. El polietileno lineal en el presente documento se entiende que significa polietileno con menos de 1 cadena lateral por 100 átomos de carbono, y preferiblemente con menos de 1 cadena lateral por 300 átomos de carbono; una cadena lateral o ramificación que contiene generalmente al menos 10 átomos de carbono. Las cadenas laterales en una muestra de polietileno o de UHMWPE se determinan 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 (tal como, por ejemplo, en el documento EP 0 269 151). El polietileno lineal puede contener además hasta el 5% en moles de uno o más de otros alquenos que pueden copolimerizarse con el mismo, tal como propeno, buteno, penteno, 4-metilpenteno, octeno. El polietileno lineal es de alta masa molar con una viscosidad intrínseca (IV, tal como se determina en disoluciones en decalina a 135°C) de al menos 4 dl/g; más preferiblemente de al menos 8 dl/g, lo más preferiblemente de al menos 10 dl/g. La viscosidad intrínseca es una medida del peso molecular que puede determinarse más fácilmente que parámetros de masa molar reales como M_n y M_w . Un peso molecular alto significa un peso molecular promedio en peso (M_w) de al menos 400.000 g/mol.

En una realización preferida de la invención, el artículo de UHMWPE moldeado de color consiste esencialmente en el UHMWPE, el potenciador del color y el agente de coloración.

En una realización aún preferida de la invención, el artículo de UHMWPE moldeado de color comprende UHMWPE altamente orientado. En el contexto de la presente invención, altamente orientado significa que el artículo moldeado se ha estirado, de modo que las cadenas poliméricas de UHMWPE discurren sustancialmente en paralelo a la dirección de estirado. Se prefiere que el grado de orientación F sea de al menos 0,90, más preferiblemente al menos 0,95. El grado de orientación se define mediante la fórmula $F = (90^{\circ} - H^{\circ}/2)/90^{\circ}$, donde H° es la anchura a la mitad de la altura de la intensidad de dispersión a lo largo del anillo de Debye de la reflexión más fuerte en el ecuador. Los artículos moldeados que comprenden UHMWPE altamente orientado pueden tener una resistencia a la tracción de al menos 1,2 GPa y un módulo de tracción de al menos 40 GPa en la dirección de orientación. Preferiblemente, el artículo moldeado de color es una fibra de UHMWPE altamente orientada que comprende el potenciador del color. La fibra de UHMWPE altamente orientada que comprende el potenciador del color puede tener una resistencia a la tracción de al menos 1,2 GPa y un módulo de tracción de al menos 40 GPa.

Preferiblemente la etapa de moldeo b) del proceso de la presente invención es un proceso de hilatura en gel, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0205960 A, EP 0213208 A1, US 4413110, GB 2042414 A, EP 0200547 B1, EP 0472114 B1, WO 01/73173 A1 y Advanced Fiber Spinning Technology, Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 1-855-73182-7, y las referencias citadas en los mismos. La hilatura en gel se entiende que incluye al menos las etapas de hilar al menos un filamento a partir de una disolución de polietileno de peso molecular ultraalto en un disolvente de hilado; enfriar el filamento obtenido para formar un filamento en gel; eliminar al menos parcialmente el disolvente de hilado del filamento en gel; y estirar el filamento en al menos una etapa de estirado antes de, durante o después de eliminar el disolvente de hilado.

Agentes de coloración adecuados para la presente invención son colorantes o pigmentos, mientras que los mejores resultados se obtienen con colorantes. Los colorantes pueden ser colorantes iónicos convencionales, es decir,

colorantes ácidos o básicos, también denominados colorantes reactivos, y colorantes dispersos. Los colorantes ácidos contienen uno o más grupos ácidos por ejemplo $-\text{SO}_3\text{H}$ o una sal del mismo, por ejemplo $-\text{SO}_3\text{Na}$. Los tipos estructurales comunes de colorantes ácidos son colorantes monoazoicos y de antraquinona. Los colorantes básicos contienen grupos básicos, por ejemplo $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ o sales del mismo, por ejemplo $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

5 Preferiblemente, los agentes de coloración usados en la presente invención son colorantes dispersos. Los colorantes dispersos son preferiblemente no iónicos y pueden ser insolubles en agua. Pueden disolverse o dispersarse fácilmente en un disolvente para obtener un baño de tinción. Tales colorantes se describen adicionalmente, por ejemplo, en el documento EP 0732439.

10 Ejemplos adicionales de colorantes iónicos y dispersos adecuados para la presente invención se enumeran en "Dyes and Pigments by Color Index and Generic Names" en Textile Chemist and Colorist, 24 (7), 1992, una publicación de la Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles incluida por la presente mediante referencia.

15 Preferiblemente, el agente de coloración usado en la presente invención tiene un peso molecular de como máximo 2000 g/mol. Por un lado, a pesos moleculares superiores puede deteriorarse la dispersabilidad en disolventes comunes, particularmente en agua. Por otro lado, la afinidad del artículo moldeado para el agente de coloración puede ser menor. Los agentes de coloración que tienen un peso molecular inferior a 200 g/mol se absorben fácilmente mediante el artículo moldeado, pero también pueden eliminarse de manera relativamente fácil del artículo moldeado. Este problema puede resolverse, por ejemplo, fijando químicamente tales agentes de coloración en el artículo moldeado. El experto en la técnica conoce tales agentes auxiliares de fijación. Preferiblemente, el peso molecular del agente de coloración usado en el proceso de la invención es de al menos 200 g/mol.

25 Agentes de coloración especialmente preferidos usados en el proceso según la invención son colorantes azoicos, colorantes de quinofalona y colorantes de antraquinona.

El proceso de la invención comprende las etapas de

- 30 a) proporcionar un UHMWPE, un agente de coloración y un potenciador del color,
- b) moldear el UHMWPE para dar un artículo moldeado,
- 35 c) añadir el potenciador del color al UHMWPE antes de o durante la etapa de moldeo y
- d) añadir el agente de coloración al UHMWPE antes de, durante o después de la etapa de moldeo.

Según la etapa d), el agente de coloración puede introducirse en diferentes fases en el proceso de la presente invención.

40 Por añadir el agente de coloración al UHMWPE antes de o durante la etapa de moldeo se entiende que el agente de coloración estará presente durante la etapa de moldeo del proceso. Añadir el agente de coloración antes de o durante la etapa de moldeo puede tener la ventaja de que el agente de coloración puede distribuirse uniformemente por todo el artículo de UHMWPE moldeado de color.

45 En una realización preferida, el agente de coloración se añade al UHMWPE o al potenciador del color antes de que se proporcione el UHMWPE o el potenciador del color al proceso. Un proceso de este tipo puede tener la ventaja de un proceso de producción simplificado en general de un artículo de UHMWPE moldeado de color evitando etapas de manipulación adicionales de añadir el agente de coloración al artículo de UHMWPE moldeado.

50 En otra realización preferida, el agente de coloración se añade al UHMWPE tras la etapa de moldeo, es decir el artículo moldeado que comprende el UHMWPE y el potenciador del color se pone en contacto con el agente de coloración. Poner en contacto el artículo moldeado con el agente de coloración puede tener la ventaja de desconectar la etapa de moldeo y coloración del proceso, dando como resultado una flexibilidad aumentada del proceso de la presente invención. Esto puede dar como resultado la ventaja de que pueden prepararse una variedad de artículos de UHMWPE moldeados de color hechos según el proceso de la presente invención con menos perturbación de dicho proceso. Por ejemplo, la etapa de moldeo puede realizarse en una etapa de proceso continua, mientras que la etapa de coloración puede realizarse en lotes.

60 El proceso de coloración de un artículo de UHMWPE moldeado según la invención también incluye un proceso de tinción de un producto que comprende dicho artículo moldeado, tiñendo por ejemplo una tela que comprende una fibra.

65 En una realización preferida, el agente de coloración se añade al proceso tras la etapa de moldeo por medio de una disolución que comprende agente de coloración o dispersión, más preferiblemente una disolución que comprende agente de coloración. En tal caso, el agente de coloración puede añadirse fácilmente al artículo de UHMWPE

moldeado sumergiendo el artículo en un recipiente con dicha disolución o dispersión, también denominada baño de tinción. Alternativamente, pero sin limitación, la disolución o dispersión del agente de coloración puede pulverizarse sobre el artículo de UHMWPE moldeado o puede añadirse al artículo de UHMWPE usando una técnica de rodillos en cascada. El artículo de UHMWPE moldeado puede colorearse múltiples veces mediante uno o más agentes de coloración y/o técnicas de coloración.

Antes de poner en contacto el artículo de UHMWPE moldeado con el agente de coloración, puede lavarse el artículo moldeado. El lavado del artículo moldeado puede eliminar impurezas de la superficie del artículo y preparar el artículo moldeado para el proceso de coloración. El lavado del artículo moldeado puede realizarse con disolventes adecuados calientes o fríos, por ejemplo agua, que comprenden opcionalmente uno o más detergentes u otros aditivos. El proceso de lavado puede comprender más de una etapa de lavado y se termina preferiblemente con una o más etapas de aclarado con un disolvente adecuado, por ejemplo agua.

Opcionalmente, el artículo de UHMWPE moldeado puede secarse antes de ponerse en contacto con el agente de coloración.

En una realización preferida de la presente invención, el artículo de UHMWPE moldeado se pone en contacto con el agente de coloración sumergiendo el artículo moldeado en un baño de tinción acuoso que comprende el agente de coloración. Un baño de tinción acuoso puede tener un valor de pH en el intervalo de desde aproximadamente 2 hasta 11, con lo que el pH de un baño para un colorante ácido puede ser de desde aproximadamente 2,5 hasta 6,5, el pH de un baño para un colorante básico puede ser de desde aproximadamente 8,5 hasta 10,5 y el pH para un baño para un colorante disperso puede ser de desde aproximadamente 4,5 hasta 6,5. El pH puede ajustarse usando una variedad de compuestos, tales como ácidos y bases orgánicos o inorgánicos así como sistemas de tampón conocidos comúnmente en la técnica. Un tensioactivo, normalmente un tensioactivo no iónico, puede usarse para ayudar a la dispersión del agente de coloración en el baño de tinción. El baño de tinción puede agitarse para optimizar el proceso de coloración.

Opcionalmente, el baño de tinción comprende además otras sustancias; estas incluyen, pero no se limitan a, agentes auxiliares de tinción, por ejemplo Univadine PB., estabilizadores de UV, agentes de reticulación, al menos un agente de coloración adicional.

Un baño de tinción puede prepararse añadiendo sucesivamente los componentes requeridos a agua a temperatura ambiente. Preferiblemente, el pH se ajusta con un ácido o base adecuado antes de añadir el colorante al baño. Antes de su uso, puede calentarse el baño de tinción.

Preferiblemente, el proceso de coloración en un baño de tinción se realiza a una temperatura de desde 30 hasta 130°C. Por debajo de los 30°C, la migración del agente de coloración al artículo de UHMWPE moldeado puede ser demasiado lenta. Por encima de los 130°C, se produce una contracción excesiva y una pérdida de resistencia en el artículo de UHMWPE moldeado. Preferiblemente, los artículos moldeados que deben cambiarse de color se tensan durante el proceso de coloración, ya que de lo contrario pueden producirse pérdidas de resistencia del artículo moldeado.

El tiempo de coloración en un baño de tinción se elige de tal manera que la intensidad de color sea tan alta como sea posible. En general, no se obtiene ninguna mejora adicional apreciable en la intensidad de color tras un tiempo de coloración de 30 minutos, particularmente tras 60 minutos.

Opcionalmente, el proceso de la invención comprende además lavar el artículo moldeado de color. El lavado del artículo moldeado de color puede eliminar impurezas y colorante excesivo de la superficie del artículo. El lavado del artículo moldeado de color puede realizarse con disolventes adecuados calientes o fríos, por ejemplo agua, que comprende opcionalmente uno o más detergentes u otros aditivos. El lavado puede comprender más de una etapa y se termina preferiblemente con una o más etapas de aclarado con un disolvente adecuado, por ejemplo agua.

Pueden usarse equipos convencionales para realizar una o más de las etapas descritas del proceso. Preferiblemente se usa una extrusora de doble husillo para realizar al menos una parte de la etapa de moldeo b). El uso de una extrusora de doble husillo puede proporcionar la ventaja de un proceso de moldeo estable así como una composición homogénea del UHMWPE, el potenciador del color y, si se añade antes del proceso de moldeo, el agente de coloración en el artículo de UHMWPE moldeado.

Opcionalmente, los artículos de UHMWPE moldeados, preferiblemente fibras, obtienen una intensidad de color superior si se someten a una operación mecánica antes de la coloración. La operación mecánica significa particularmente exponer las fibras a una carga por flexión de tal manera que una fuerza componente actúa sobre la fibra perpendicularmente a la dirección de la fibra. En una realización todavía mejor del proceso de la invención, el artículo moldeado se expone por tanto a una carga por flexión antes de teñirse. Dado que, casi sin excepción, también se produce una carga por flexión en el procesamiento de un artículo moldeado mediante, por ejemplo, taslanización, engastado, torsión, doblado, tejedura, tricotado o trenzado, las ventajas mencionadas anteriormente también se obtienen cuando los artículos moldeados se colorean tras haberse incorporado a un artículo.

La invención se refiere además al artículo de UHMWPE moldeado de color con intensidad de color potenciada que puede obtenerse mediante el proceso de la presente invención.

- 5 La invención se refiere también a un producto que comprende el artículo de UHMWPE moldeado de color según la invención, la invención se refiere preferiblemente a una tela que comprende el artículo de UHMWPE moldeado de color.

10 El producto que contiene el artículo moldeado de la invención puede ser, pero no se limita a, un producto elegido del grupo que consiste en hilos de pescar y redes de pesca, redes de fondo, cortinas y redes de carga, hilos para cometas, hilo dental, cuerdas de raquetas de tenis, lonas, lonas de tiendas de campaña, telas no tejidas, cinchas, tanques de presión, tubos flexibles, cables umbilicales, fibra eléctrica, óptica, y cables de señalización, equipamiento de automóviles, 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 Una tela o producto que comprende el artículo moldeado según la invención puede obtenerse procesando el artículo moldeado de color según la invención. Alternativamente, la tela o producto que comprende el artículo moldeado puede obtenerse tiñendo una tela o artículo que comprende el artículo moldeado.

25 La cantidad de agente de coloración presente en el artículo de UHMWPE moldeado asciende generalmente a desde el 0,01 hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 2% en peso en relación con el peso del artículo moldeado. Durante el proceso se añade preferiblemente una cantidad algo mayor de agente de coloración que las cantidades pretendidas en el artículo final. Tales cantidades mayores se usan para compensar o bien pérdidas de colorante durante el procesamiento de UHMWPE o bien una absorción de colorante no cuantitativa durante el proceso de tinción.

30 La presente invención se esclarecerá ahora adicionalmente mediante el siguiente ejemplo y experimento comparativo, sin limitarse a los mismos.

Procedimientos de prueba

35 La viscosidad intrínseca (IV) se determina según la norma ASTM-D1601/2004 a 135°C en decalina, siendo el tiempo de disolución de 16 horas, con DBPC como antioxidante en una cantidad de 2 g/l de disolución, extrapolando la viscosidad tal como se mide a diferentes concentraciones a concentración cero. Hay varias relaciones empíricas entre la IV y M_w , pero tal relación depende altamente de la distribución de masa molar. Basándose en la ecuación $M_w = 5,37 \cdot 10^4 [IV]^{1,37}$ (véase el documento EP 0504954 A1) una IV de 4,5 dl/g sería equivalente a una M_w de aproximadamente 422 kg/mol.

40 Se realizaron mediciones de intensidad de color con un espectrofotómetro de datos para determinar la reflexión (R) de las telas y para evaluar la concentración de colorante de la tela tricotada expresada como el factor K/S usando las mediciones de reflectancia. Para los diferentes colorantes empleados, la medición se llevó a cabo a longitudes de onda específicas (Blue Cibacet EL - B a 590 nm, Turquoise Cibacet G a 610 nm, Black Cibacet EL - FGL a 590 nm). La lectura de reflexión (R) se sustituye en una forma modificada de la ecuación de Kubelka Munck K/S = $(1-R)^2/2R$ y se notifica como el valor K/S. (E.R. Trotman, "Dying and Chemical Technology of Textile Fibers" pág. 643, 4ª Edición, 1970, Charles Griffin & Company Ltd., Londres, Inglaterra).

50 Se realizaron mediciones de solidez de color en la tela teñida según la norma EN ISO 105-C10, EN ISO 105-X12 y EN ISO 105-X05.

Experimento comparativo A, B y C

55 Se tricotó Dyneema® 440-SK65 en telas con una densidad de área de 260 gramos por metro cuadrado en una única construcción de punto en una máquina de tricotado Shima Seiki de calibre 13 de malla plana. Las telas se lavaron sucesivamente durante 20 minutos a 70°C con 1 g/l de Invadine DA (Huntsman) y 1 g/l de carbonato de sodio seguido de aclarado con agua caliente a 70°C y agua fría a 15°C. Las telas lavadas y aclaradas se sometieron entonces a procesos de coloración con Blue Cibacet EL - B (tela A), Turquoise Cibacet G (tela B) y Black Cibacet EL - FGL (tela C) respectivamente. El baño de tinción se preparó añadiendo el agente auxiliar de tinción Univadine PB a agua a 25°C. El pH se fijó a 5,5 usando ácido acético. Tras 5 minutos se añadieron los respectivos colorantes a la disolución. Las cantidades de agentes auxiliares y colorantes eran cada una del 2% en peso basado en la tela seca. La tela aclarada se sumergió en el baño de tinción (aproximadamente 1 litro para 100 g de tela) y se aumentó la temperatura del baño de tinción hasta una temperatura de 110°C y se mantuvo a temperatura constante durante 60 min. El baño se enfrió hasta 60°C antes de drenar el líquido. La tela teñida se aclaró sucesivamente con agua caliente (70°C) y fría (15°C). Las telas así obtenidas se secaron al aire durante 24 horas en condiciones ambientales.

Las telas de color obtenidas de Dyneema® 440-SK65 se evaluaron para determinar la intensidad de color tal como se notifica en la tabla 1.

Experimento comparativo D

5 Se repitió el experimento comparativo A con la diferencia de que la tela se sometió a un proceso de tinción en condiciones de CO₂ supercrítico tal como se describe en el documento EP 0873445 B1. En este caso, la tela lavada y aclarada se secó al aire durante 24 horas antes de colocarse en el autoclave. El autoclave se cargó con el 2% en peso de Blue Cibacet EL - B basado en la tela seca, se purgó con dióxido de carbono y se calentó a una velocidad de 2°C/min hasta los 120°C. Tras alcanzar la temperatura de funcionamiento, el autoclave se presurizó hasta 10 25 MPa con dióxido de carbono al tiempo que se agitaba y se mantenía la temperatura de funcionamiento. Se mantuvieron la presión y la temperatura durante un tiempo de tinción de 60 minutos. Tras el tiempo de tinción, se permitió que el autoclave se enfriase hasta temperatura ambiente al tiempo que se disminuía la presión a una velocidad de 1 MPa por minuto. La tela teñida se aclaró sucesivamente con agua caliente (70°C) y fría (15°C) y se 15 secó al aire durante 24 horas a temperatura ambiente. Las telas de color obtenidas de Dyneema® 440-SK65 se evaluaron para determinar la intensidad de color tal como se notifica en la tabla 1.

Ejemplos 1, 2 y 3

20 Se realizaron experimentos idénticos a los experimentos comparativos A, B y C con la diferencia de que el hilo empleado para tricotar la tela se preparó mediante la tecnología de hilatura de gel a partir de una mezcla seca que consistía en el 5% en peso de fibras minerales, vendida con el nombre comercial RB215-Roxul™1000 con un diámetro promedio de las fibras minerales de 5,5 micrómetros, y el 95% en peso de un UHMwPE con una IV de 27,0 dl/g. En este caso la mezcla seca se mezcló con decalina, a una concentración del 9% en peso. La suspensión 25 espesa así obtenida se alimentó a una extrusora de doble husillo que tenía un diámetro de husillo de 25 mm, equipada con una bomba de engranajes. La disolución se calentó de esta manera hasta una temperatura de 180°C. La disolución se bombeó a través de una hilera que tenía 64 orificios, teniendo cada orificio un diámetro de 1 milímetro. Los filamentos así obtenidos se estiraron en total con un factor de 80 y se secaron en un horno de aire caliente. Tras el secado, los filamentos se procesaron adicionalmente a dicha tela. Se prepararon 3 telas teñidas 30 mediante el proceso de tinción de los ejemplos comparativos A, B y C dando como resultado la tela 1 (Blue Cibacet EL - B), tela 2 (Turquoise Cibacet G) y tela 3 (Black Cibacet EL - FGL). Las telas 1, 2 y 3 se sometieron a condiciones de prueba idénticas a los experimentos comparativos. Los resultados se notifican en la tabla 1. La tela 1 se sometió adicionalmente a una prueba de solidez de color según la norma EN ISO 105. Los resultados se notifican en la tabla 2.

Ejemplo 4

El proceso de tinción de CO₂ supercrítico según el experimento comparativo D se repitió con una tela preparada según los ejemplos 1-3. Los resultados se notifican también en la tabla 1.

Tabla 1

Ej. comp. / Ejemplo	Intensidad de color (K/S factor)
Ej. comp. A	2,1
Ej. comp. B	1,1
Ej. comp. C	1,7
Ej. comp. D	1,0
Ejemplo 1	6,1
Ejemplo 2	2,4
Ejemplo 3	5,3
Ejemplo 4	2,3

Tabla 2

Solidez del color de la tela 1	Nivel	Norma
Lavado	4 – 5	EN ISO 105-C10
Tinción	4 – 5	EN ISO 105-X12
Frotamiento en seco	5	EN ISO 105-X12
Frotamiento en húmedo	4 – 5	EN ISO 105-X12
Metanol	4 – 5	EN ISO 105-X12
DMF	4 – 5	EN ISO 105-X12
Disolvente orgánico (limpieza en seco)	1 – 2	EN ISO 105-X05

REIVINDICACIONES

- 1.- Proceso para potenciar la intensidad de color de un artículo de UHMWPE moldeado de color que comprende las etapas de
- 5 a) proporcionar un UHMWPE, un agente de coloración que es un colorante o un pigmento y un potenciador del color,
- b) moldear el UHMWPE para dar un artículo de UHMWPE moldeado,
- 10 c) añadir el potenciador del color al UHMWPE antes de o durante la etapa de moldeo y
- d) añadir el agente de coloración al UHMWPE antes de, durante o después de la etapa de moldeo,
- 15 en el que el potenciador del color es de un material con una dureza superior a la dureza del artículo moldeado medida en ausencia del potenciador del color, teniendo el material usado para producir el potenciador del color una dureza de Moh de al menos 2,5.
- 2.- El proceso según la reivindicación 1, en el que la etapa de moldeo b) se realiza mediante un proceso de hilatura en gel.
- 20 3.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el agente de coloración se añade al proceso tras la etapa de moldeo por medio de una disolución que comprende agente de coloración.
- 4.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el diámetro del potenciador del color es de como máximo 25 micrómetros.
- 25 5.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el artículo moldeado comprende el 0,1 - 20% en volumen de potenciador del color.
- 30 6.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque al menos parte del potenciador del color son fibras duras que tienen una relación de aspecto de al menos 3.
- 7.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el potenciador del color se produce de vidrio, un mineral o un metal o son fibras de carbono.
- 35 8.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque las fibras duras son fibras hiladas.
- 9.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el artículo moldeado es una fibra, en el que el título de la fibra es de como máximo 15 dtex.
- 40 10.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque el agente de coloración es un colorante disperso.
- 45 11.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque el agente de coloración tiene un peso molecular de como máximo 2000 g/mol.
- 12.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque el agente de coloración se selecciona del grupo que consiste en colorantes azoicos, colorantes de quinoftalona y colorantes de antraquinona.
- 50 13.- Un artículo de UHMWPE moldeado de color con intensidad de color potenciada que puede obtenerse mediante el proceso según las reivindicaciones 1 a 12.
- 14.- Un producto que comprende el artículo de UHMWPE moldeado de color según la reivindicación 13.
- 55