

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 500**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04 (2006.01)

D01D 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2007 PCT/US2007/076359**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2008 WO08024732**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2007 E 07841128 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2054541**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de hilos de poli(alfa-olefina) multifilamentosos de UHMW**

30 Prioridad:

23.08.2006 US 839594 P
08.06.2007 US 811569

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.09.2018

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

TAM, THOMAS Y-T.;
ZHOU, QIANG;
YOUNG, JOHN A.;
ARNETT, CHARLES R. y
HERMES, JOHN E.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 680 500 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de hilos de poli(alfa-olefina) multifilamentosos de UHMW

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar hilos multifilamentosos de poli(alfa-olefina) de peso molecular ultraalto (en los sucesivo en la presente, UHMWPO) y a los hilos producidos por el mismo.

Descripción de la técnica anterior

10 Se han producido hilos multifilamentosos de UHMWPO que poseen altas propiedades de tracción tales como tenacidad, módulo de tracción y energía para la rotura. Los hilos son útiles en aplicaciones que requieren absorción de impactos y resistencia balística tales como armaduras, cascos, petos, asientos de helicópteros, escudos; equipo deportivo compuestos tal como kayaks, canoas, bicicletas y barcas; y en sedal, velas, cabos, suturas y telas.

15 Poli(alfa-olefinas) de peso molecular ultraalto incluyen polietileno, polipropileno, poli(buteno-1), poli(4-metil-penteno-1), sus copolímeros, combinaciones y aductos. Hilos de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE) "hilados en gel" multifilamentosos son producidos, por ejemplo, por Honeywell International Inc. El procedimiento de hilado en gel dificulta la formación de estructuras moleculares de cadena plegada y favorece la formación de estructuras de cadena extendida que transmiten más eficazmente cargas de tracción.

20 La primera descripción de la preparación y estiramiento de filamentos de UHMWPE en estado de gel era de P. Smith, P. J. Lemstra, B. Kalb y A. J. Pennings, *Poly. Bull.*, 1, 731 (1979). Se hilaron filamentos individuales de UHMWPE a partir de la solución y se estiraron mientras se evaporaba el disolvente. Descripciones adicionales del estiramiento de filamentos de polietileno que contienen concentraciones sustanciales de disolvente tal como decalina o cera se describen, por ejemplo, en P. Smith y P. J. Lemstra, *Macromol. Chem.*, 180, 2983 (1979); *J. Matl. Sci.*, 15, 505 (1980); y en las siguientes patentes y solicitudes de patente: documentos GB 2.042.414A, GB 2.051.667B, US 4.411.854, US 4.422.993, US 4.430.383, US 4.436.689, EP 0 077.590, US 4.617.233, US 4.545.950, US 4.612.148, US 5.246.657, US 5.342.567, EP 0 320.188 A2 y JP-A-60/5264. El documento USP 4.422.993 divulga que se pueden alcanzar relaciones de estiramiento superiores al estirar filamentos que contienen disolvente que con filamentos que contienen poco o nada de disolvente y que el estiramiento de filamentos que contienen disolvente da como resultado propiedades de tracción superiores.

30 El estiramiento de filamentos de polietileno al alta resistencia hilados en gel en un estado esencialmente libre de diluyente fue descrito en primer lugar por B. Kalb y A.J. Pennings, *Poly. Bull.*, 1, 871 (1979). Se hilaron filamentos individuales de una solución de dodecano y simultáneamente se secaron y se alargaron en un tubo calentado bajo una temperatura creciente de 100 a 148°C. A continuación, un filamento secado de aproximadamente 10 g/d (9 g/dtex) de tenacidad se alargó nuevamente a 153°C hasta una tenacidad de aproximadamente 29 g/d (26,1 g/dtex).

35 Descripciones adicionales del estiramiento de filamentos de polietileno hilados en gel en un estado esencialmente libre de diluyente se describen, por ejemplo, en B. Kalb y A. J. Pennings, *Polymer*, 21, 3 (1980); J. Smook y cols., *Poly. Bull.*, 2, 775 (1980); P. Smith y cols., *J. Poly. Sci., Poly Phys. Ed.*, 19, 877 (1981); J. Smook y A. J. Pennings, *J. Appl. Poly. Sci.*, 27, 2209 (1982), *J. Matl. Sci.*, 19, 31 (1984), *J. Matl. Sci.*, 19, 3443 (1984); J. P. Penning y cols., *Poly. Bull.*, 31, 243 (1993); la Publicación de Patente Japonesa Kokai 238416-1995; y en las siguientes Patentes de Estados Unidos: 4.413.110, 4.536. 536, 4.551.296, 4.663.101, 5.032.338, 5.286.435, 5.578.374, 5.736.244, 5.741.451, 5.958.582, 5.972.498 y 6.448.359.

45 Procedimientos más recientes (véanse, p. ej., las Patentes de Estados Unidos 4.551.296, 4.663.101, 6.448.659 y 6.969.553) describen el estiramientos de los tres de los filamentos en solución, los filamentos en gel y los filamentos libres de disolvente. Otro procedimiento de estiramiento más reciente se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos publicada en tramitación junto con la presente 20050093200.

50 La primera descripción de la preparación y el estiramiento de hilos multifilamentosos de UHMWPO estaba en la Patente de Estados Unidos 4.413.110. El primer procedimiento en el que hilos secos esencialmente libres de diluyente se estiraban en línea con la hilatura y a continuación se estiraban de nuevo fuera de línea se describió en la Patente de Estados Unidos 5.741.451. Se entenderá que los términos "en línea" y "fuera de línea" se refieren a una operación secuencial continua y una operación secuencial discontinua, respectivamente.

55 Aunque cada uno de los documentos precedentes representaba un avance en el estado de la técnica, sería deseable proporcionar un procedimiento para preparar hilos multifilamentosos de UHMWPO que tuvieran propiedades de tracción mejoradas con una productividad superior.

Sumario de la invención

Según esta invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un hilo de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE) multifilamentoso que comprende las etapas de:

- 5 a) formar una solución de un UHMWPE en un disolvente a una temperatura elevada, teniendo dicho UHMWPE una viscosidad intrínseca cuando se mide en decalina a 135°C de 5 a 45 dl/g;
- b) hacer pasar la solución a través de una hilera de múltiples filamentos para formar un hilo en solución, estando dicha hilera a una temperatura elevada;
- c) estirar el hilo en solución a una relación de estiramiento de 1,1:1 a 30:1;
- 10 d) enfriar rápidamente el hilo en solución hasta una temperatura por debajo del punto de gelificación de la solución para formar un hilo en gel;
- e) estirar el hilo en gel en al menos una fase a una relación de estiramiento de 1,1:1 a 30:1;
- f) retirar los disolventes del hilo en gel mientras se estira para formar un hilo esencialmente seco que contiene menos de 10 por ciento en peso de disolventes;
- 15 g) estirar dicho hilo seco en al menos una fase para formar un hilo parcialmente orientado que tiene una tenacidad de 10,6 a 22,1 cN/dtex (12 a 25 g/d);
- h) opcionalmente relajar el hilo parcialmente orientado de 0,5 a 5 por ciento de su longitud;
- i) arrollar dicho hilo parcialmente orientado;
- 20 j) desarrollar el hilo parcialmente orientado y estirarlo en al menos una fase a una temperatura de 130°C a 160°C hasta una relación de estiramiento de 1,8:1 a 10:1 para formar un hilo altamente orientado que tiene una tenacidad de 33,6 a 61,8 cN/dtex (38 a 70 g/d; 34,2 a 63 g/dtex); y
- k) enfriar dicho hilo altamente orientado bajo tensión y arrollarlo;

en donde las etapas a) a i) se efectúan continuamente en secuencia y son discontinuas con las etapas secuenciales continuas j) a k).

25 Esta invención también incluye los hilos producidos mediante cualquiera de los procedimientos precedentes.

Se ha encontrado que los procedimientos de esta invención proporciona hilos multifilamentosos de poli(alfa-olefina) de peso molecular ultraalto que tienen propiedades de tracción mejoradas con altas productividades.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es una gráfica que muestra la progresión de las propiedades de tracción en un procedimiento comparativo con el procedimiento de esta invención.

La Figura 2 es una gráfica que muestra la relación de la tenacidad de un hilo altamente orientado con la tenacidad del hilo parcialmente orientado (POY) a partir del cual se producía.

35 La Figura 3 es una gráfica que muestra la relación de la tenacidad de un hilo altamente orientado (HOY) al estiramientos fraccionado fuera del línea del hilo seco.

Descripción detallada de la invención

5 Esta invención proporciona un procedimiento para preparar hilos de UHMWPE, que son una clase de hilos multifilamentosos de poli(alfa-olefina) de peso molecular ultraalto (UHMWPO) que tienen propiedades de tracción mejoradas con productividad superior. UHMWPOs incluyen polietileno, polipropileno, poli(buteno-1), poli(4-metilpenteno-1), sus copolímeros, combinaciones y aductos. Para los propósitos de la invención, una UHMWPO se define como una que tiene una viscosidad intrínseca cuando se mide en decalina a 135°C de 5 a 45 dl/g.

10 Para los propósitos de la invención, una fibra es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. Según esto, el término fibra incluye un filamento, una cinta, una tira y similares que tiene una sección transversal regular o irregular. Un hilo es una hebra continua comprendida por muchas fibras o filamentos.

15 "Hilatura en gel" implica la formación de una solución de una UHMWPO, el paso de la solución a través de una hilera para formar un filamento en solución, el enfriamiento del filamento en solución para formar un filamento en gel, la retirada del disolvente de la hilera para formar un filamento esencialmente seco, y alargar al menos uno del filamento en solución, el filamento en gel o el filamento seco. La producción de hilos multifilamentosos de UHMWPO que tienen altas propiedades de tracción depende de alcanzar un alto grado de alineamiento molecular y orientación a través de estiramiento.

20 En la mayoría de los procedimientos de hilatura en gel, solamente los hilos en solución y/o los hilos hinchados en gel o disolvente se estiraban en línea con la hilatura a menudo en combinación con la retirada de disolvente. Las fibras secas se estiraron en una operación fuera de línea o no se estiraron en absoluto. En otro procedimiento previo descrito en el documento USP 5.342.567, las fibras de gel y las fibras secas se estiraron solamente en línea con hilatura y no fuera de línea. En el documento USP 5.741.451 las fibras en solución, las fibras de gel y las fibras secas se estiraron en línea con hilatura hasta tenacidades de 29 - 30 g/d (26,1 - 27 g/dtex) y a continuación se estiraron fuera de línea hasta tenacidades de 34 - 37 g/d (30,6 - 33,3 g/dtex).

30 Se ha encontrado que los niveles más altos de alineamiento y orientación molecular se obtienen cuando se estiran los tres de los filamentos en solución, los filamentos en gel y los filamentos secos. Por otra parte, se cree que la eficacia de una relación de estiramiento dada se incrementa a medida que el estado del filamento cambia del estado en solución, al estado en gel o el estado hinchado con disolvente, y finalmente al estado seco. También se ha encontrado que estirar en estado seco puede ser lo más eficaz para producir un alto alineamiento molecular cuando la velocidad de estiramiento se mantiene dentro de ciertos límites (véanse los susodichos documento USP 6.969.553 y la solicitud de Estados Unidos publicada 20050093200). Sin embargo, como la velocidad de estiramiento, la relación de estiramiento y la velocidad del hilo están interrelacionadas en un procedimiento continuo, un límite superior sobre la velocidad de estiramiento pone una restricción bien sobre la relación de estiramiento y las propiedades de tracción o bien también la velocidad del hilo y la productividad del procedimiento consiguiente. La presente invención proporciona una solución a este problema al proporcionar un procedimiento de hilatura en gel que alcanza tanto altas propiedades de tracción del hico como alta productividad, en el que el procedimiento es continuo solo hasta un cierto punto y a continuación se interrumpe, continuando el estiramiento de los hilos secos fuera de línea de la hilatura.

La UHMWPO usada en el procedimiento de la invención es polietileno.

45 Preferiblemente, la UHMWPO polietileno tiene menos de un grupo lateral colgante por 100 aún más preferiblemente menos de un grupo lateral por 300 átomos de carbono, todavía más preferiblemente menos de un grupo lateral por 500 átomos de carbono y lo más preferiblemente menos de un grupo lateral por 1000 átomos de carbono. Los grupos laterales pueden incluir, pero no se limitan a, grupos alquilo C1-C10, grupos alquilo terminados en vinilo, norborneno, átomos de halógeno, carbonilo, hidroxilo, epóxido y carboxilo. La UHMWPO puede contener pequeñas cantidades, generalmente menos de aproximadamente 5 por ciento en peso y preferiblemente menos de aproximadamente 3 por ciento en peso, de aditivos tales como antioxidantes, termoestabilizantes, colorantes, promotores del flujo, disolventes y similares

55 La UHMWPO se disuelve en un disolvente de hilatura a una temperatura elevada. El disolvente de hilatura tiene un punto de ebullición atmosférico al menos tan alto como el punto de gelificación de la solución de UHMWPO que se va a formar. El disolvente de hilatura se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidrocarburos tales como materiales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, hidrocarburos halogenados tales como diclorobenceno, y mezclas de los mismos. Los disolventes de hilatura más preferidos son aceite mineral, decalina, parafina de bajo peso molecular y mezclas de los mismos.

60 La solución de la UHMWPO en el disolvente de hilatura se puede preparar mediante cualquier método adecuado tal como se describe, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. 4.536.536, 4.668.717, 4.784.820 y 5.032.538. Preferiblemente, la solución de la UHMWPO se forma mediante el procedimiento de la solicitud en tramitación junto con la presente N° de Serie 1 1/393.218, presentada el 30 de marzo de 2006. La concentración de la UHMWPO en

el disolvente de hilatura puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 por ciento en peso, % en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 por ciento en peso.

5 La solución de UHMWPO se hace pasar continuamente a través de una hilera de múltiples filamentos para formar un hilo en solución. Preferiblemente, la hilera tiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 3000 orificios de hilatura y el hilo en solución comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 3000 filamentos. Más preferiblemente, la hilera tiene de aproximadamente 100 a aproximadamente 2000 orificios de hilatura y el hilo en solución comprende de aproximadamente 100 a aproximadamente 2000 filamentos. Preferiblemente, los orificios de hilatura tienen una entrada cónica, teniendo el cono un ángulo incluido de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 grados. Preferiblemente, el ángulo incluido es de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 grados. También preferiblemente, después de la entrada cónica, los orificios de hilatura tienen un capilar recto que se extiende hasta la salida del orificio de hilatura. El capilar tiene preferiblemente una relación de longitud a diámetro de aproximadamente 10 a aproximadamente 100, más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 40.

El hilo en solución que sale de la hilera se hace pasar continuamente a través de una zona gaseosa en la que preferiblemente se estira con una relación de estiramiento of de aproximadamente 1,1 :1 a aproximadamente 30:1. La zona gaseosa puede ser una chimenea de enfriamiento en la que el hilo en solución simultáneamente se estira y se enfría rápidamente mediante un flujo de gas de enfriamiento y evaporación de un disolvente de hilatura volátil, o el hilo en solución se puede hacer pasar a través de un espacio corto relleno de gas en el que se estira, con o sin enfriamiento y evaporación, y a continuación se hace pasar a un baño de desactivación líquido en el que se enfría rápidamente.

25 El hilo en solución se enfría hasta una temperatura por debajo del punto de gelificación de la solución de UHMWPO para formar un hilo en gel. La velocidad de enfriamiento media de una filamento del hilo a lo largo del intervalo de temperatura entre la temperatura de la hilera y 115 °C es preferiblemente al menos aproximadamente 100 °C/s y más preferiblemente es al menos aproximadamente 500 °C/s.

30 La velocidad de enfriamiento media de un filamento del hilo a lo largo del intervalo de temperatura es como sigue:

$$\text{Velocidad de enfriamiento media, } ^\circ\text{C/s} = (T_{\text{hilera}} - 115)/t$$

donde: T_{hilera} es la temperatura de la hilera, °C, y

t es el tiempo en segundos requerido para enfriar la temperatura media de una sección transversal de filamento hasta 115°C.

35 Si el hilo en solución pasa a través de un espacio corto relleno de gas a un baño líquido de desactivación son enfriamiento o evaporación sustanciales, el tiempo requerido para enfriar un filamento en el baño de desactivación se calcula a partir de la Ecuación 7.7(9) en la página 202 de "Conduction of Heat in Solids", H. S. Carslaw y J. C. Jaeger, Segunda Edición, Oxford at the Clarendon Press, Londres, 1959. Se supone que cualquier estiramiento del filamento en solución se produce en el espacio relleno de gas y el radio del filamento en el baño de desactivación es constante. El coeficiente de transmisión térmica en la superficie del filamento se toma como sigue:

$$h = 0.9466 \frac{k}{D_f} \left(\frac{VD_f \rho C_p}{2k} \right)^{0.5725} \text{ cal-cm}^2/\text{s}$$

donde: V es la velocidad del filamento, cm/s

D_f es el diámetro del filamento, cm

45 C_p es el calor específico del líquido del baño de desactivación, cal/g-°C

p es la densidad del líquido del baño de desactivación, g/cm³

k es la conductividad térmica del líquido del baño de desactivación, cal/s-cm²-°C/cm

50 Si el hilo en solución se hace pasar a un chimenea de hilatura o a través de un espacio relleno de gas sustancial en el que tienen lugar el enfriamiento y la evaporación, la velocidad de enfriamiento de un filamento se calcula a partir de un análisis de elementos finitos como se sabe en la técnica, Un ejemplo de un programa informático disponible comercialmente que puede realizar este cálculo es CFdesign de Blue Ridge Numerics, Inc, Charlottesville, VA.

ES 2 680 500 T3

5 El hilo en gel formado al enfriar el hilo en solución se estira continuamente en línea en una o más fases con una primera relación de estiramiento DR1 de aproximadamente 1,1 : 1 a aproximadamente 30:1. Preferiblemente, al menos una fase de estiramiento del hilo en gel se efectúa sin aplicar calor al hilo. Preferiblemente, al menos una fase de estiramiento del hilo en gel se efectúa a una temperatura menor que o igual a aproximadamente 25°C. El estiramiento del hilo en gel se puede efectuar simultáneamente con retirada de disolvente a una segunda relación de estiramiento DR2.

10 Un disolvente de hilatura volátil se puede retirar continuamente del hilo en gel mediante secado. Un aparato adecuado para este propósito se describe, por ejemplo, en la solicitud de Estados Unidos publicada 20040040176. Alternativamente, el disolvente de hilatura se puede retirar continuamente del hilo en gel con un segundo disolvente de bajo punto de ebullición seguido por sacado. Un aparato adecuado para una etapa de extracción continua se describe, por ejemplo, en el documento USP 4.771.616.

15 La retirada del disolvente de hilatura da como resultado un hilo esencialmente seco que contiene menos de aproximadamente 10 por ciento en peso de disolventes. Preferiblemente, el hilo seco contiene menos de aproximadamente 5 por ciento en peso y más preferiblemente, menos de aproximadamente 2 por ciento en peso de disolventes.

20 El hilo seco se estira continuamente en línea a una tercera relación de estiramiento DR3 en al menos una fase para formar un hilo parcialmente orientado (POY). La tercera relación de estiramiento es preferiblemente de aproximadamente 1,10:1 a aproximadamente 2,00:1. Preferiblemente, el estiramiento combinado del hilo en gel y el hilo seco, DR1 x DR2 x DR3, es al menos aproximadamente 5:1, más preferiblemente al menos aproximadamente 10:1, todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 15:1 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 20:1. Preferiblemente, el hilo seco se estira máximamente en línea hasta que la última fase de estiramiento está a una relación de estiramiento menor de aproximadamente 1,2:1.

25 Opcionalmente, la última fase de estiramiento es seguido por una relajación del hilo seco de aproximadamente 0,5 por ciento a aproximadamente 5 por ciento de su longitud.

30 El POY tiene una tenacidad de 10,6 a 22,1 cN/dtex (12 g/d a 25 g/d; 10,8 g/dtex a 22,5 g/dtex) y preferiblemente de 12,4 cN/dtex a 19,4 cN/dtex (14 a 22 g/d; 12,6 a 19,8 g/dtex). Para los propósitos de la invención, la tenacidad se mide según ASTM D2256-02 a un longitud del calibre de 25,4 cm (10 pulgadas) y una velocidad de estiramiento de 100%/min.

35 La producción continua en línea del POY es a una velocidad de al menos 0,35 g/min por filamento del POY, preferiblemente al menos aproximadamente 0,60 g/min por filamento, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,75 g/min por filamento, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1,00 g/min por filamento. A continuación, el POY se arrolla como bobinas de hilo o en un haz, preferiblemente sin que se imparta torsión al hilo.

40 A continuación, el POY se transfiere a una operación de estiramiento fuera de línea en la que se desarrolla y se estira en al menos una fase a una temperatura o temperaturas de 130°C a 160°C hasta una cuarta relación de estiramiento DR4 de 1,8:1 a 10:1 para formar un producto de hilo altamente orientado (HOY). Preferiblemente, el estiramiento fraccionado fuera de línea del hilo seco (FOLDY), definido por la relación

$$FOLDY = \frac{\log(DR4)}{\log(DR3 * DR4)}$$

45 es de 0,75 a 0,95. Se entenderá que el asterisco (*) en la expresión anterior para el FOLDY indica multiplicación.

50 Preferiblemente, el POY se estira en un horno de convección forzada y preferiblemente el POY se estira en aire. Se prefiere que el POY se estire bajo las condiciones descritas en el susodicho documento USP 6.969.553 o en la solicitud de Estados Unidos publicada 20050093200. El producto de HOY tiene una tenacidad de 33,6 a 61,8 cN/dtex (38 a 70 g/d; 34,2 a 63 g/dtex), preferiblemente, de 35,3 a 61,8 cN/dtex (40 a 70 g/d; 36 a 63 g/dtex) y lo más preferiblemente de 44,2 a 61,8 cN/dtex (50 a 70 g/d; 45 a 63 g/dtex). A continuación, el HOY se enfría bajo tensión y se arrolla.

55 Los siguientes ejemplos no limitativos se presentan para proporcionar una comprensión más completa de la invención. Las técnicas, condiciones, proporciones y datos presentados específicos indicados para ilustrar la invención son ejemplares y no se deben considerar limitativos del alcance de la invención.

Ejemplo comparativo

Se preparó una suspensión en un depósito de mezcla agitado que contiene 8% en peso de una UHMWPO y 92% en peso de aceite mineral blanco. La UHMWPO era un polietileno lineal que tenía una viscosidad intrínseca de 18 dl/g en decalina a 135°C. El polietileno lineal tenía menos de aproximadamente 0,5 sustituyentes por 1000 átomos de carbono, y un punto de fusión de 138°C. El aceite mineral blanco era HYDROBRITE® 550 PO, un aceite de baja volatilidad de Crompton Corporation, que contenía aproximadamente 70% de carbono parafínico y aproximadamente 30% de carbono nafténico.

La suspensión se convirtió continuamente en una solución mediante el paso a través de un tubo calentado y a continuación se hizo pasar a través de una bomba de engranajes, un bloque giratorio y una hilera de múltiples orificios para formar un hilo en solución multifilamentoso. El hilo en solución que salía de la hilera se alargó aproximadamente 2:1 al pasar a través de un espacio de aire a un baño de desactivación acuoso a una temperatura de aproximadamente 12°C para formar un hilo en gel.

El hilo en gel se alargó 5:1 a temperatura ambiente, se hizo pasar en contracorriente a una corriente de triclorotrifluoroetano para extraer el aceite mineral y a través de una secadora para evaporar sustancialmente el triclorotrifluoroetano. El hilo en gel se alargó adicionalmente aproximadamente 2:1 durante la extracción y el secado.

El hilo seco se hizo pasar continuamente desde la secadora a través de una serie de dos a ocho rodillos de enfriamiento que constituyen de una a siete fases a temperaturas de 130°C a 150°C. La velocidad de producción continua en línea era 0,28 g/min por filamento.

Una muestra del hilo estirado se recogió después de cada fase de estiramiento en los rodillos 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 y se sometió a una prueba de tracción de laboratorio. La Figura 1 es una gráfica de la tenacidad **20** y la elongación **10** definitiva de los hilos recogidos como una función del número de rodillos de estiramiento.

Se observará que hasta el rodillo de estiramiento número 4, correspondiente al final de la tercera fase de estiramiento, la tenacidad **20** de hilo se incrementaba rápidamente, y posteriormente se incrementa mucho más lentamente. De forma similar, la elongación **10** definitiva disminuía rápidamente hasta el rodillo de estiramiento número 4 y posteriormente mucho más lentamente.

La tenacidad del hilo parcialmente orientado recogido después del rodillo número 4 era 22,1 cN/dtex (25 g/d; 22,5 g/dtex). La tenacidad del hilo recogido después del rodillo número 8 era 28,3 cN/dtex (32 g/d; 28,8 g/dtex). El hilo arrollado después del rodillo número 8 se transfirió a un aparato de estiramiento fuera de línea y se alargó posteriormente mediante el procedimiento de USP 5.741.451. El hilo alargado posteriormente tenía una tenacidad de 31,8 cN/dtex (36 g/d; 32,4 g/dtex).

Ejemplo 1

Se preparó una suspensión en un depósito de mezcla agitado a temperatura ambiente que contiene 10% en peso de una UHMWPO y 90% en peso de aceite mineral blanco. La UHMWPO era un polietileno lineal que tenía una viscosidad intrínseca de 20 dl/g en decalina a 135°C. El polietileno lineal tenía menos de aproximadamente 0,5 sustituyentes por 1000 átomos de carbono, y un punto de fusión de 138°C. El aceite mineral blanco era HYDROBRITE® 550 PO, un aceite de baja volatilidad de Crompton Corporation, que contenía aproximadamente 70% de carbono parafínico y aproximadamente 30% de carbono nafténico.

La suspensión se convirtió continuamente en una solución mediante el paso a través de una extrusora cogiratoria de doble tornillo para proporcionar un tiempo de permanencia adicional y a continuación se hizo pasar a través de una bomba de engranajes, un bloque giratorio y una hilera de múltiples orificios para formar un hilo en solución multifilamentoso. El hilo en solución que salía de la hilera se alargó aproximadamente 1,9:1 al pasar a través de un espacio de aire a un baño de desactivación acuoso a una temperatura de aproximadamente 12°C para formar un hilo en gel. El hilo en solución se enfrió a la velocidad de aproximadamente 550°C/min entre la temperatura de la hilera y 115 °C.

El hilo en gel se estiró a una primera relación de estiramiento DR1 de 5:1 a temperatura ambiente, se hizo pasar en contracorriente a una corriente de triclorotrifluoroetano para extraer el aceite mineral y a través de una secadora para evaporar sustancialmente el triclorotrifluoroetano. El hilo en gel se alargó adicionalmente a una segunda relación de estiramiento DR2 de 2,1 : 1 durante la extracción y el secado. El hilo esencialmente seco que contenía menos de aproximadamente 10% en peso de disolventes se alargó en dos fases a una temperatura de 143°C hasta una tercera relación de estiramiento DR3 de 1,22:1 para formar un POY. El estiramiento en línea final era a una relación menor de 1,2:1.

El POY tenía una tenacidad de 15,5 cN/dtex (17,6 g/d; 15,8 g/dtex), un módulo de tracción (módulo de Young) de 261,4 cN/dtex (296 g/d; 266 g/dtex) y una elongación en la rotura de 8,35%. El POY se arrolló a la velocidad de 0,501 g/min por filamento sin torsión. El procedimiento anterior era continuo e ininterrumpido desde la formación de la solución hasta el arrollamiento del POY. El producto DR1 x DR2 x DR3 era 12,2.

5 El POY se transfirió a un aparato de estiramiento fuera de línea en el que se alargó a una cuarta relación de estiramiento DR4 de 4,8:1 a una temperatura de 150°C bajo las condiciones descritas en la solicitud de Estados Unidos publicada 20050093200 para formar un hilo altamente orientado (HOY). El estiramiento fraccionado fuera de línea del hilo seco era:

10

$$FOLDY = \frac{\log(4.8)}{\log(1.22 * 4.8)} = 0.888$$

15 El HOY se enfrió bajo tensión y se arrolló. Tenía una tenacidad de 35,4 cN/dtex (40,1 g/d), un módulo de tracción de 1148,0 cN/dtex (1300 g/d) y una elongación en la rotura de 3,3%. Las propiedades de tracción de este HOY y el POY a partir del cual se elaboraba se muestran en la Tabla I.

La tenacidad del HOY se representa en la Figura 2 frente a la tenacidad del POY a partir del cual se producía y en la Figura 3 frente al estiramiento fraccionado fuera de línea del hilo seco.

Ejemplos 2-16

20 El Ejemplo 1 se repitió en su totalidad con solamente diferencias insustanciales en las relaciones de estiramiento de los hilos en gel y los hilos secos. Las propiedades de tracción de los POYs y los HOYs producidos a partir de los mismos se muestran en la Tabla I y sus tenacidades se representan en las Figuras 2 y 3. Las líneas sólidas de las Figuras 2 y 3 son las líneas de tendencia de los datos. Los datos indican que la tenacidad de un HOY es generalmente la más alta cuando la tenacidad del POY está en el intervalo de 10,6 a 22,1 cN/dtex (12 a 25 g/d; 10,8 a 22,5 g/dtex) y/o cuando el estiramiento fraccionado fuera de línea del hilo seco está en el intervalo de 0,75 a 0,95.

30 Se observará que las propiedades de tracción alcanzadas en el procedimiento de la invención son superiores a las obtenidas en el procedimiento del Ejemplo comparativo, en el que todo el estiramiento del hilo seco se realizaba en línea. Así, el procedimiento de la invención cumple una necesidad para un hilo tanto que tiene altas propiedades como que se puede producir con alta productividad.

Habiendo descrito así la invención con bastante detalle, se entenderá que este detalle no necesita seguirse estrictamente sino que se les pueden sugerir cambios y modificaciones adicionales a un experto en la técnica, que entran todas dentro del alcance de la invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.

Tabla I

Ej. N°	POY						Hilo altamente orientado					
	Tenacidad		Módulo de Tracción		% Elong.		Tenacidad		Módulo de Tracción		% Elong.	
	g/d	g/dtex	g/d	g/dtex			g/d	g/dtex	g/d	g/dtex		
1	17,6	15,8	296	266	8,4		40,1	36,1	1300	1170	3,3	
2	17,4	15,6	292	263	8,4		39,9	35,9	1303	1173	3,4	
3	17,4	15,7	288	259	8,5		40,8	36,7	1312	1181	3,3	
4	19,8	17,9	373	336	7,6		38,4	34,6	1255	1130	3,1	
5	19,8	17,8	372	335	7,4		37,0	33,3	1254	1129	3,0	
6	20,0	18,0	354	318	7,4		45,6	41,0	1455	1310	3,4	
7	19,7	17,7	355	319	7,4		38,0	34,2	1259	1133	3,2	
8	20,9	18,8	399	359	7,0		39,3	35,4	1291	1162	3,4	
9	17,5	15,7	288	259	7,9		41,3	37,2	1324	1192	3,3	
10	17,5	15,7	289	260	8,0		43,5	39,1	1353	1218	3,4	
11	19,3	17,3	336	303	7,5		45,7	41,1	1496	1346	3,5	
12	17,2	15,5	282	254	8,1		39,8	35,8	1338	1204	3,3	
13	15,2	13,7	232	209	8,7		39,3	35,3	1339	1205	3,3	
14	15,0	13,5	229	206	8,6		42,3	38,1	1386	1247	3,3	
15	18,5	16,7	327	294	7,7		44,0	39,6	1496	1346	3,2	
16	16,6	14,9	273	245	8,2		44,2	39,8	1407	1266	3,4	

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un hilo de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE) multifilamentoso que comprende las etapas de:
- 5 a) formar una solución de un UHMWPE en un disolvente a una temperatura elevada, teniendo dicho UHMWPE una viscosidad intrínseca cuando se mide en decalina a 135°C de 5 a 45 dl/g;
- b) hacer pasar dicha solución a través de una hilera de múltiples filamentos para formar un hilo en solución, estando dicha hilera a una temperatura elevada;
- c) estirar dicho hilo en solución a una relación de estiramiento de 1,1:1 a 30:1;
- 10 d) enfriar rápidamente dicho hilo en solución hasta una temperatura por debajo del punto de gelificación de dicha solución para formar un hilo en gel;
- e) estirar dicho hilo en gel en al menos una fase a una relación de estiramiento de 1,1:1 a 30:1;
- f) retirar los disolventes de dicho hilo en gel mientras se estira para formar un hilo esencialmente seco que contiene menos de 10 por ciento en peso de disolventes;
- 15 g) estirar dicho hilo seco en al menos una fase para formar un hilo parcialmente orientado que tiene una tenacidad de 10,6 a 22,1 cN/dtex (12 a 25 g/d); en donde dicho hilo parcialmente orientado se produce a una velocidad de al menos 0,35 g/min por filamento de dicho hilo parcialmente orientado;
- h) opcionalmente relajar dicho hilo parcialmente orientado de 0,5 a 5 por ciento de su longitud;
- i) arrollar dicho hilo parcialmente orientado;
- 20 j) desarrollar dicho hilo parcialmente orientado y estirarlo en al menos una fase a una temperatura de 130°C a 160°C hasta una relación de estiramiento de 1,8:1 a 10:1 para formar un hilo altamente orientado que tiene una tenacidad de 33,6 a 61,8 cN/dtex (38 a 70 g/d; 34,2 a 63 g/dtex); y
- k) enfriar dicho hilo altamente orientado bajo tensión y arrollarlo;
- en donde las etapas a) a i) se efectúan continuamente en secuencia y son discontinuas con las etapas secuenciales continuas j) a k).
- 25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho UHMWPE tiene menos de un grupo lateral colgante por 100 átomos de carbono.
- 30 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho hilo parcialmente orientado se produce a una velocidad de al menos 1,00 g/min por filamento de dicho hilo parcialmente orientado.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho enfriamiento en la etapa d) se efectúa de modo que la velocidad de enfriamiento media de un filamento del hilo a lo largo del intervalo de temperatura entre la temperatura de la hilera y 115°C sea al menos 100°C/s.
- 35 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el hilo en gel se estira en al menos una fase a una temperatura menor que o igual a 25°C.
- 40 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho hilo parcialmente orientado se estira en un horno de aire de convección forzada.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho hilo parcialmente orientado tiene una tenacidad de 12,4 a 19,4 cN/dtex (14 a 22 g/d; 12,6 a 19,8 g/dtex).
- 45 8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho disolvente se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y mezclas de los mismos.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho hilo parcialmente orientado en la etapa g se forma al estirar máximamente dicho hilo seco en al menos una fase hasta que la última de estas fases está en una relación de estiramiento de menos de o igual a 1,2:1.

5 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho hilo en gel en la etapa e se estira en al menos una fase a una relación de estiramiento DR1; dicho hilo en gel en la etapa f se estira hasta una segunda relación de estiramiento DR2; dicho hilo seco en la etapa g se estira a una tercera relación de estiramiento DR3 de 1,10:1 a 2,00:1; dicho hilo parcialmente orientado en la etapa j se estira a una cuarta relación de estiramiento DR4;

10 en donde el producto de las relaciones de estiramiento DR1 x DR2 x DR3 es mayor que o igual a 5:1,

y en donde el estiramiento fraccionado fuera de línea del hilo seco (FOLDY), definido por la relación

$$FOLDY = \frac{\log(DR4)}{\log(DR3 * DR4)},$$

15 es de 0,75 a 0,95.

11. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que el hilo altamente orientado tiene una tenacidad de 44,2 a 61,8 cN/dtex (50 a 70 g/d).

20

FIGURA 1

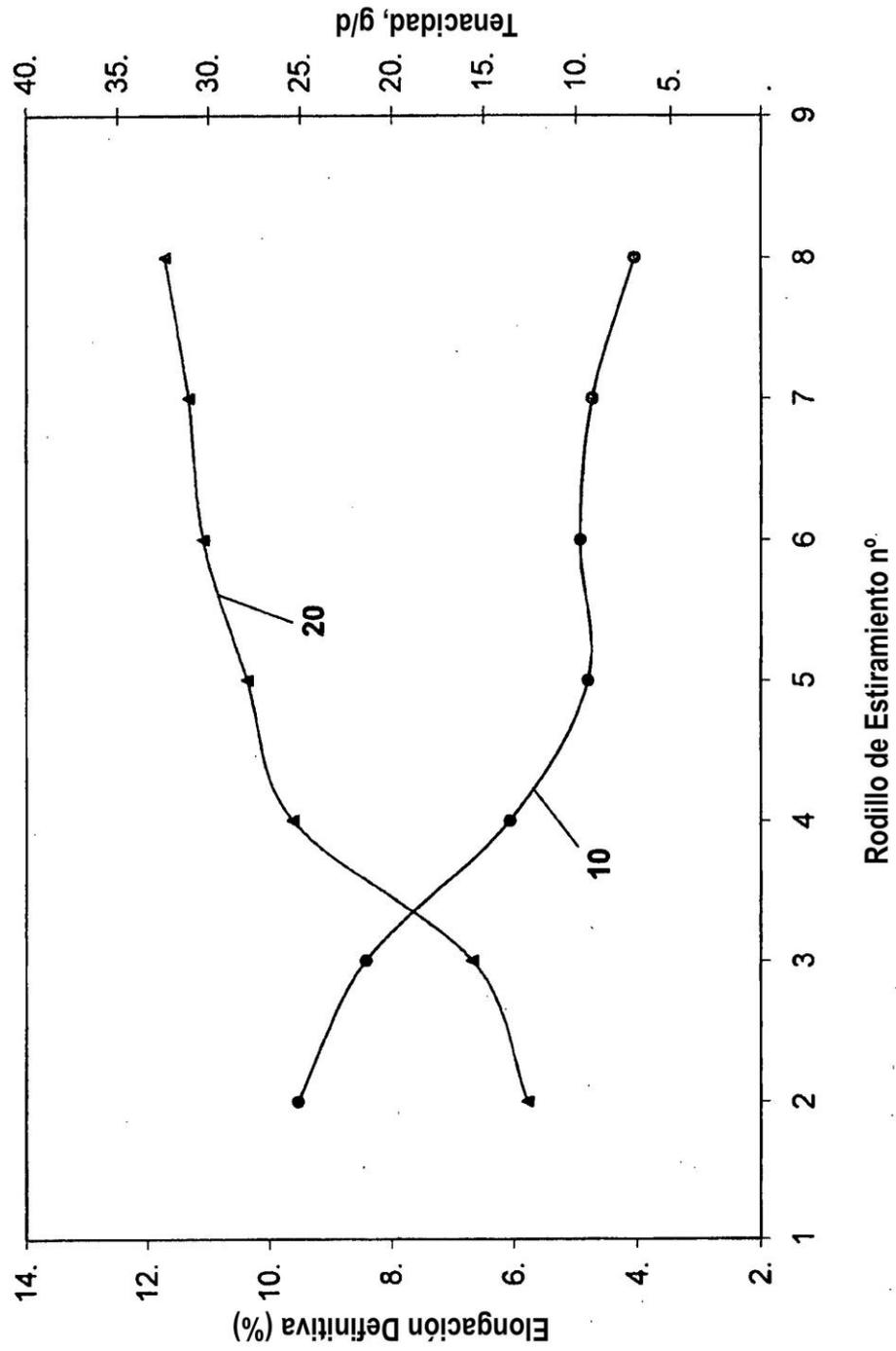


FIGURA 2

Tenacidad del Hilo Altamente Orientado frente a Tenacidad de POY

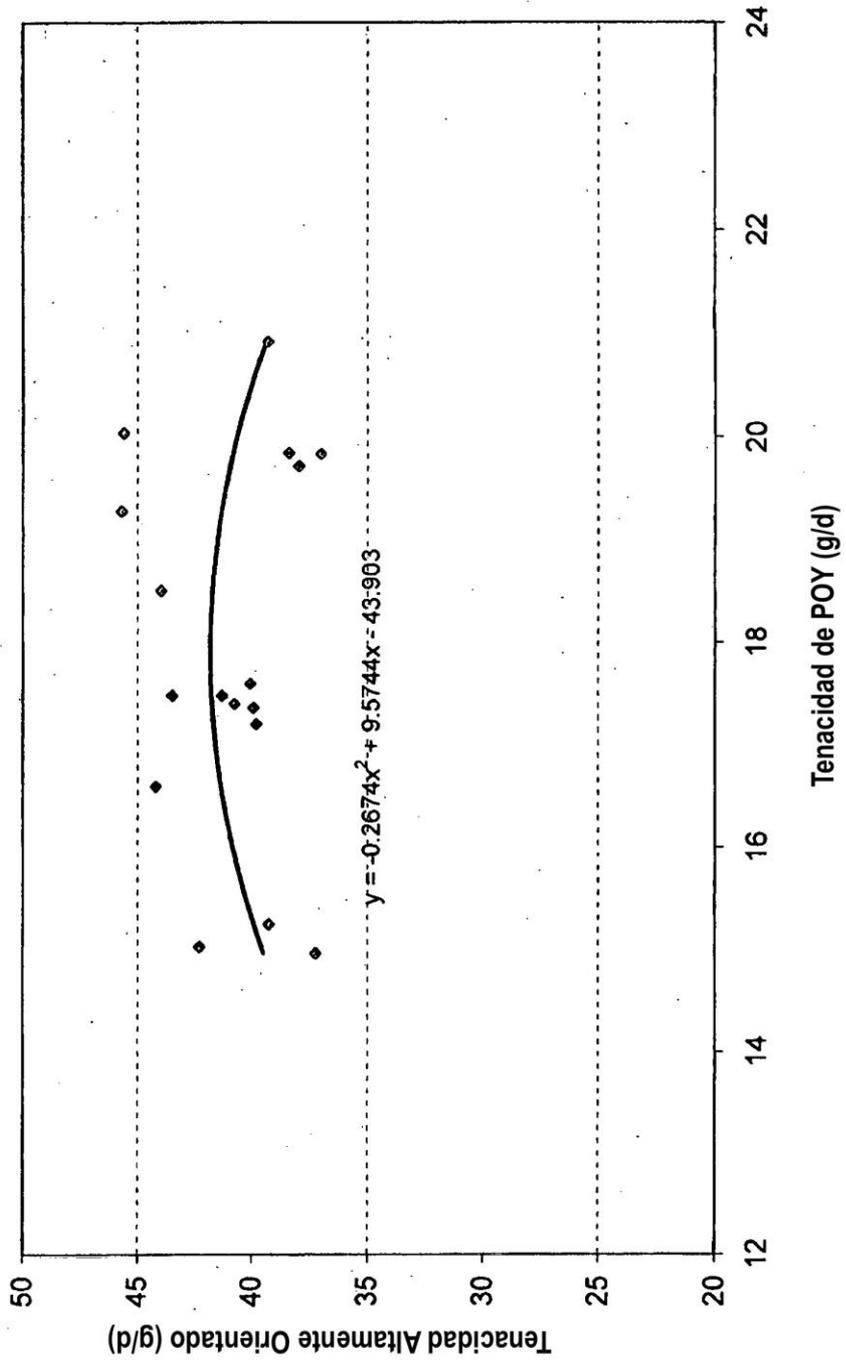


FIGURA 3

