

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 984**

51 Int. Cl.:

D01F 1/10 (2006.01)

D01F 6/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2014 PCT/EP2014/060644**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14187948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2014 E 14725717 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2999810**

54 Título: **Fibra de UHMWPE**

30 Prioridad:

23.05.2013 EP 13168985

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

13.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VLASBLOM, MARTIN PIETER y
GIJSMAN, PIETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 699 984 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

5 La presente invención se refiere a una fibra hilada en gel con deformación optimizada que comprende un cuerpo de fibra de polietileno obtenido, un proceso para producirla y diversos productos tales como sogas, redes, dispositivos médicos, telas, laminados, artículos compuestos y artículos antibala que contienen dichas fibras.

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

15 Sin embargo, las fibras de UHMWPE tienen una desventaja que actúa como impedimento para su utilización óptima en aplicaciones a largo plazo, esta desventaja está relacionada con su comportamiento de deformación. Se observó que el principal modo de falla de un sistema que usa fibras de UHMWPE y, en particular, de los sistemas sometidos a carga a largo plazo, es la ruptura o falla debido a la deformación. Por lo tanto, dichos sistemas y, particularmente, los previstos para su uso a largo plazo o ultra largo plazo, deben diseñarse de forma más compleja para durar una gran cantidad de años, p. ej., más de 10 años y en algunos casos más de incluso 30 años. Por consiguiente, se presentó en la industria una necesidad inmediata, es decir, la necesidad de una fibra de UHMWPE que tenga un comportamiento de deformación optimizado. En consecuencia, muchos proyectos de investigación dirigidos a mejorar las fibras de UHMWPE se centraron en su comportamiento de deformación y casi todos estos proyectos se centraron únicamente en optimizar una velocidad de deformación de estas.

20 Por ejemplo, WO 2009/043598 y WO 2009/043597 describen fibras de UHMWPE que tienen una buena combinación de velocidad de deformación y resistencia a la tracción, p. ej., una velocidad de deformación de como máximo $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, según se mide a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 600 MPa, y una resistencia a la tracción de al menos 4 GPa.

30 Más recientemente, se conoce el ejemplo de fibras con buen comportamiento de deformación y un proceso para producirlas a partir de WO2012139934; que describe fibras de UHMWPE que tienen una vida útil con deformación tan alta como de 500 horas, según se mide a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 600 MPa y una resistencia a la tracción tan alta como 4,1 GPa.

Aunque las fibras conocidas de la técnica anterior tienen una vida útil con deformación y/o velocidad de deformación aceptables, todavía permanece la necesidad de optimizar adicionalmente las propiedades de deformación a largo plazo, también llamada supervivencia.

35 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una fibra de UHMWPE que tenga una supervivencia optimizada. Un objetivo adicional de la presente invención puede ser proporcionar una fibra de UHMWPE que tenga una supervivencia optimizada y también buenas propiedades de tracción, p. ej., resistencia a la tracción, módulo de tracción y/o alargamiento de rotura. Otro objetivo adicional de la presente invención puede ser proporcionar una fibra de UHMWPE que tenga una supervivencia mejorada en comparación con la supervivencia de fibras de UHMWPE existentes.

40 La invención proporciona una fibra hilada por gel con deformación optimizada que comprende un cuerpo de fibra de polietileno obtenido al hilar un UHMWPE que comprende ramas alquilo (AB, por sus siglas en inglés) y que tiene un

$$\left(\frac{AB/1000C}{ES} \right)$$

45 esfuerzo de alargamiento (ES, por sus siglas en inglés), y una relación entre la cantidad de ramas alquilo por mil átomos de carbono (AB/1000C) y el esfuerzo de alargamiento (ES) de al menos 0,2, en donde un estabilizador está presente dentro del cuerpo de fibra, caracterizado porque la cantidad de dicho estabilizador es entre 0,05 y 10 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad de UHMWPE que forma dicho cuerpo de fibra.

50 Se observó que, al optimizar la vida útil con deformación de una fibra, se puede optimizar también su supervivencia cuando se somete a una carga a largo plazo. En particular, se observó que las fibras de UHMWPE de la invención se pueden producir según la invención, dichas fibras tienen una vida útil con deformación nunca alcanzada hasta ahora por ninguna fibra de UHMWPE existente. También se observó que debido a sus propiedades de deformación optimizadas la fibra de UHMWPE de la invención es útil en una variedad de aplicaciones y, en particular, en las aplicaciones en que se aplica una carga a largo o ultra largo plazo sobre dichas fibras, p. ej., amarre de plataforma de producción de petróleo en alta mar. En la presente, se entiende por carga a ultra largo plazo una carga que se aplica sobre las fibras de UHMWPE de la invención durante al menos 5 años, más preferiblemente, al menos 10

años, más preferiblemente, durante al menos 20 años, preferiblemente, en condiciones de uso normales, p. ej. de humedad, temperatura y carga. Por ejemplo, para el amarre en alta mar, las condiciones de carga normales pueden ser cargas de como máximo 70 % de la carga de rotura de las fibras o del producto que contiene dichas fibras, tal como sogas; y las condiciones de temperatura normales pueden ser la temperatura del ambiente, p. ej., de agua a diversas profundidades o sobre el agua. Los inventores también observaron que el diseño de los sistemas o dispositivos previstos para aplicaciones de largo plazo o ultra largo plazo y que comprenden las fibras de UHMWPE, pueden ser menos complicados y difíciles.

También se descubrió de manera sorprendente que la incorporación de estabilizadores y, en particular, estabilizadores de UV en el cuerpo de la fibra optimiza la vida útil con deformación de las fibras de UHMWPE. Además, dichos estabilizadores protegen de forma óptima a la fibra contra la degradación, mientras tienen una influencia aceptable sobre las propiedades mecánicas, p. ej., la resistencia a la tracción, de esta.

Según la invención, un estabilizador está presente dentro del cuerpo de la fibra. En la presente, se entiende por estabilizador un compuesto que contribuye a la estabilización de una o más propiedades de la fibra, p. ej., propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y módulo, pero también otras propiedades químicas o físicas tales como la biodegradabilidad, la resistencia UV, la estabilidad termooxidativa y similares. En la presente, se entiende por estabilización de una propiedad de fibra que dicho compuesto contribuye a mantener la propiedad dentro de límites aceptables durante un período de tiempo establecido.

En la presente, se entiende por fibra un cuerpo alargado, p. ej., un cuerpo que tiene una longitud y dimensiones transversales, en donde la longitud del cuerpo es mucho mayor que sus dimensiones transversales. El término fibra, según se usa en la presente memoria, también incluye diversas realizaciones, p. ej., un filamento, una cinta, una tira, una banda 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, dicha fibra se conoce en la técnica como un filamento. Dentro del contexto de la invención, un hilo se entiende que es un cuerpo alargado que comprende una pluralidad de fibras.

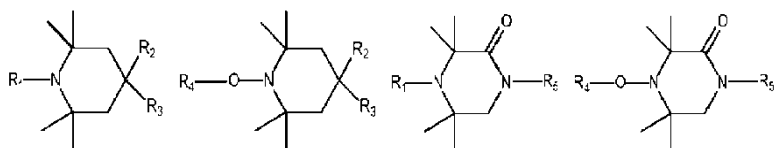
Preferiblemente, el estabilizador está presente en una cantidad de al menos 0,05, más preferiblemente, al menos 0,075, incluso más preferiblemente al menos 0,1 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad de polímero de poliolefina que forma el cuerpo de fibra. Preferiblemente, la cantidad de dicho estabilizador es de como máximo 10, más preferiblemente, de como máximo 8, incluso más preferiblemente, como máximo 6, incluso más preferiblemente, como máximo 5, lo más preferiblemente, como máximo 3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad de polímero del polietileno que forma el cuerpo de fibra. En una realización preferida, la cantidad de estabilizadores es entre 0,05 y 5 partes en peso, más preferiblemente 0,05 y 1 parte en peso sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad de polímero de polietileno que forma el cuerpo de fibra.

Los estabilizadores preferidos adecuados para la invención son estabilizadores de amina con impedimento (HAS, por sus siglas en inglés). Aunque los HAS se conocen como estabilizadores para el polietileno, fue imposible hasta ahora incorporarlos en una cantidad suficiente en fibras de manera que estos estabilizadores protegiesen de manera eficaz a dichas fibras.

También se observó de manera sorprendente que los HAS interferían en menor medida que otros estabilizadores en el proceso de hilado de gel para producir una fibra de UHMWPE hilada en gel. Mientras cuando se usaron diversos estabilizadores en dicho proceso, fue necesario reajustar los parámetros de hilado, p. ej., tensión de hilado, patrones de dibujo, concentración y tipo de polímero, etc., para adaptarlo a la adición de dichos estabilizadores, se observó que con el uso de HAS, se podrían haber usado esencialmente los mismos parámetros de hilado que para un proceso de hilado de gel convencional, es decir, sin estabilizadores. En otras palabras, esencialmente no se necesita un reajuste de los parámetros de hilado cuando se usa HAS.

La invención también se refiere a una fibra hilada en gel que comprende un polímero de PE que forma un cuerpo de fibra, en donde un HAS está presente dentro del cuerpo de fibra, en donde la cantidad del HAS es preferiblemente al menos 0,05 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad de polímero PE que forma dicho cuerpo de fibra. Preferiblemente, la cantidad del HAS es como máximo 1,0 parte en peso sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad de polímero de poliolefina que forma dicho cuerpo de fibra. También se describe un hilo que contiene dichas fibras, el hilo tiene un valor cuantitativo de entre 5 dtex y 400 dtex, más preferiblemente, entre 10 dtex y 250 dtex, lo más preferiblemente, entre 20 dtex y 150 dtex.

Los compuestos de HAS preferidos incluyen aquellos de las siguientes fórmulas generales o combinaciones de estas;



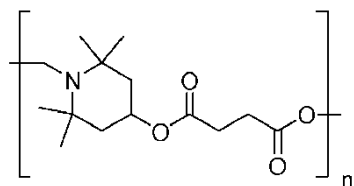
5 en donde R₁ hasta e incluido R₅ son sustituyentes independientes; por ejemplo, que contienen grupos hidrógeno, éter, éster, amina, amida, alquilo, alqueno, alquino, aralquilo, cicloalquilo y/o arilo, cuyos sustituyentes a su vez pueden contener grupos funcionales, por ejemplo, alcoholes, cetonas, anhídridos, iminas, siloxanos, éteres, grupos carboxilo, aldehídos, ésteres, amidas, imidas, aminas, nitrilos, éteres, uretanos y cualquier combinación de estos.

Preferiblemente, el HAS es un compuesto derivado de un compuesto de piperidina sustituido, en particular, cualquier compuesto que deriva de un compuesto piperidilo, piperidinilo o piperazinona sustituido con alquilo o un alcóxipiperidinilo sustituido. Otros HAS adecuados son aquellos que son derivados de 2,2,6,6-tetrametil piperidina.

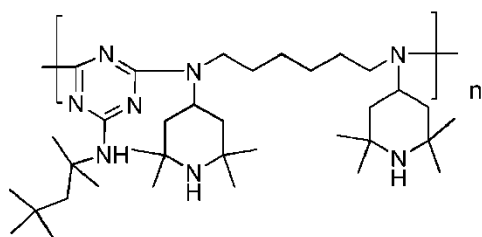
Los ejemplos específicos preferidos de HAS incluyen:

- 10 (1) Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato
 (2) Bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato
 (3) Tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato
 (4) 2,2,6,6-Tetrametil-4-piperidil benzoato
 (5) Bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-2-(3,5-t-butil-4-hidroxibencil)-2-n-butilmalonato
- 15 (6) 1,1-(1,2-Etanodil)bis(3,3,5,5-tetrametil)piperazinona
 (7) (2,2,6,6-Tetrametil-4-piperidil/tridecil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato
 (8) (1,2,2,6,6-Pentametil-4-piperidil/tridecil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato
 (9) {2,2,6,6-Tetrametil-4-piperidil/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametil-3,9-[2,4,8,10-tetraoxasprio(5,5)-undecano]dietil}-1,2,3,4-butanotetracarboxilato
- 20 (10) {1,2,2,6,6-Pentametil-4-piperidil/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametil-3,9-[2,4,8,10-tetraoxasprio(5,5)-undecano]dietil}-1,2,3,4-butanotetracarboxilato
 (11) condensado de N,N'-Bis(3-aminopropil)etilenodiamina-2,4-bis-[N-butil-N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)amino]-6-cloro-1,3,5-triazina
 (12) [N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-2-metil-2-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]propionamida.

25 Los HAS más preferidos son:

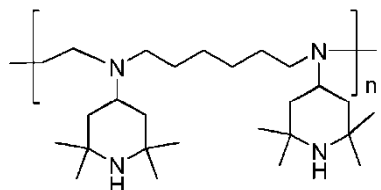


en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto puede obtenerse mediante la reacción de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol. Dicho compuesto se conoce como polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol;

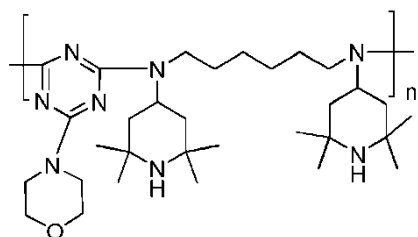


30

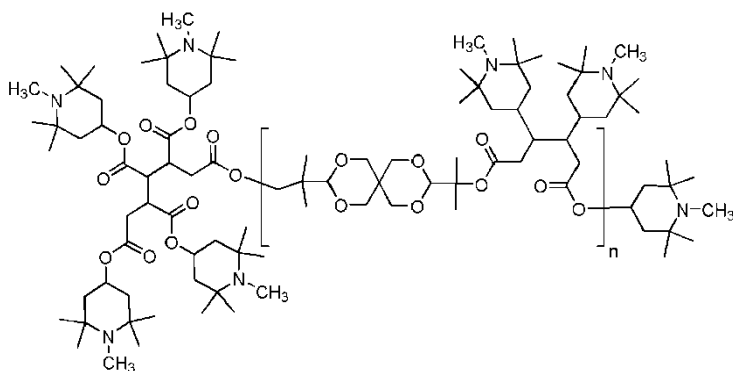
en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como Poli{[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-diil}[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]hexametileno [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) imino]};



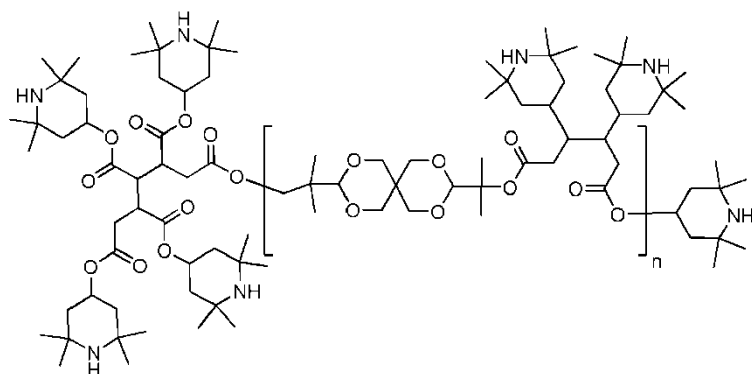
5 en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como Poli{[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,2-etanodil}[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodil};



en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como Poli{[(6-morfolino-s-triazina-2,4-diil)(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)imino]-hexametileno}[(2,2,6,6 tetra-metil-4-piperidil)imino]};

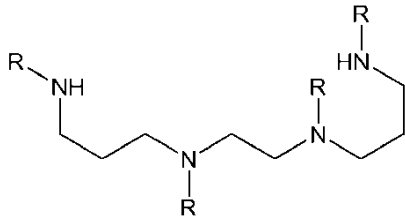


10 en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, polímero con $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -tetrametil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano-3,9-dietanol, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil éster;

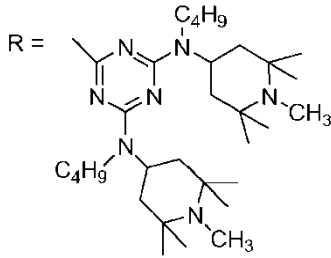


15 en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, polímero con $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -tetrametil-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5]undecano-3,9-dietanol, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil éster;

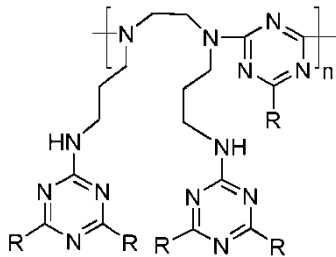
Los compuestos HAS adecuados adicionales incluyen:



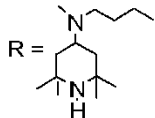
en donde



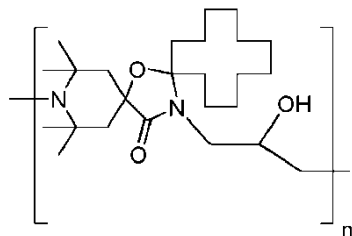
- 5 dicho compuesto se conoce como 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina,N,N"-[1,2-etano diilbis [[4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazina-2-il]imino]-3,1-propanodil]]-bis[N',N"-dibutil-N',N"-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil).



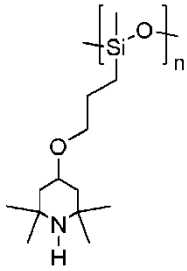
en donde



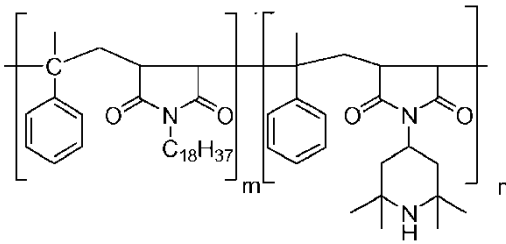
- 10 y en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como 1,3-Propanodiamina, N,N-1,2-etanodiilbis-,polímero con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina;



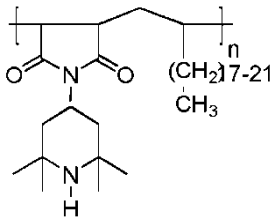
- 15 en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como 2,2,4,4-Tetrametil-7-oxa-20-(oxiranilmetil)-3,20-diazadispiro(5.1.11.2)hencosan-21-ona;



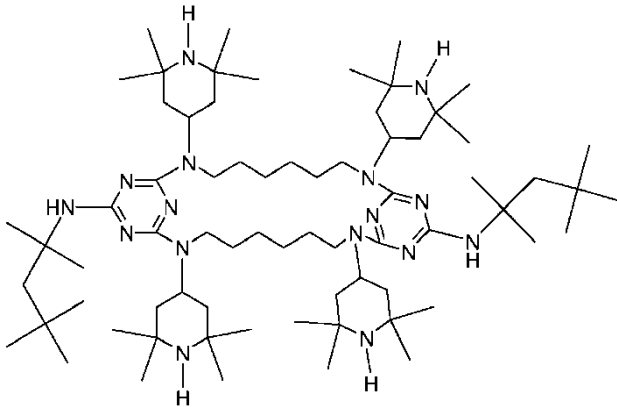
en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como poli[oxi[metil[3-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)oxi]propil]silileno]]Poli-metilpropil-3-oxi[4(2,2,6,6-tetrametil)-piperidinil]-siloxano;



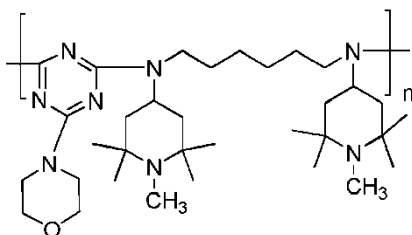
5 en donde tanto m como n son preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto es un copolímero de α -metil-estireno y N-(2,2,6,6-tetra-metil-piperidinil)-4-maleimida y n-estearil maleimida.



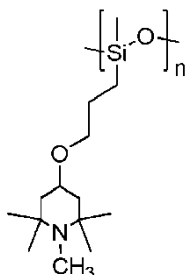
en donde n es preferiblemente de 1 a 50.



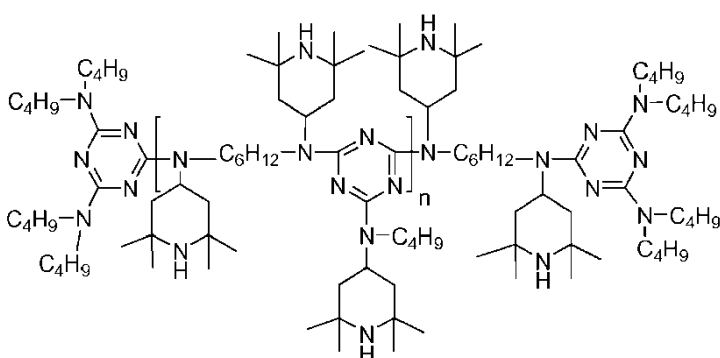
10 conocido como 2,9,11,13,15,22,24,26,27,28-Decaazatriciclo[21.3.1.110,14]octacosano-1(27),10,12,14(28),23,25-hexaeno-12,25-diamina,N,N'-bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)-2,9,15,22-tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil).



en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como poli[(6-morfolino-s-triazina-2,4-diil)[1,2,2,6,6-penta-metil-4-piperidil]imino]-hexametilen[[(1,2,2,6,6 penta-metil-4-piperidil)imino]];

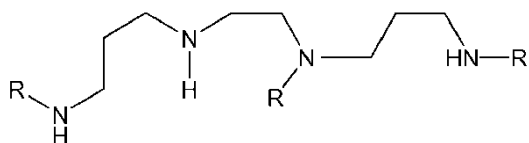


5 en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como poli-metoxipopil-3-oxi[4(1,2,2,6,6-pentametil)-piperidinil]-siloxano.

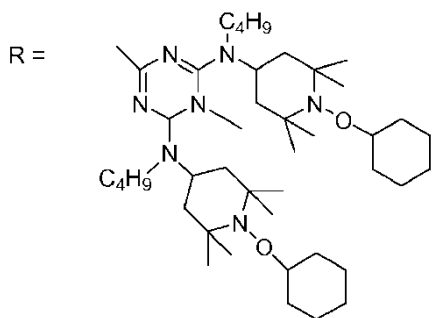


en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como 1,6-Hexanodiamina, N, N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polímero con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina.

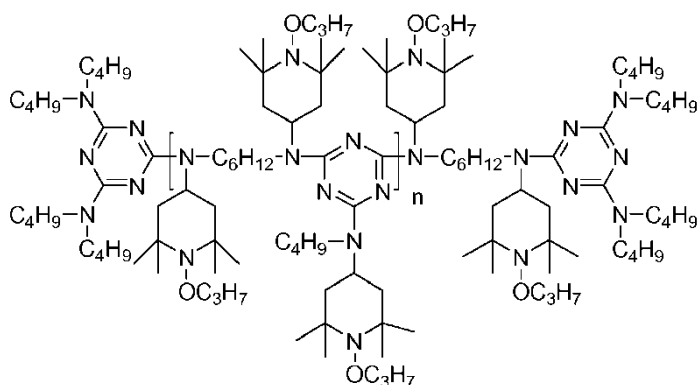
10



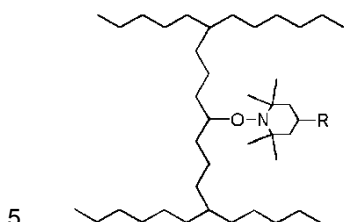
en donde



Dichos compuestos pueden ser productos de reacción de N, N'-etano -1,2-diilbis (1,3-propanodiamina), ciclohexano, 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina peroxidizada y 2,4,6-tricloro-1,3,5- triazina;

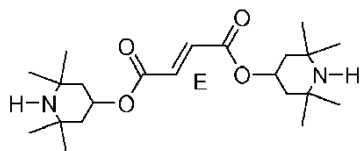


en donde n es preferiblemente de 1 a 50. Dicho compuesto se conoce como 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímero con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con 3-bromo-1-propeno, n-butil-1- butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina, oxidada, hidrogenada.



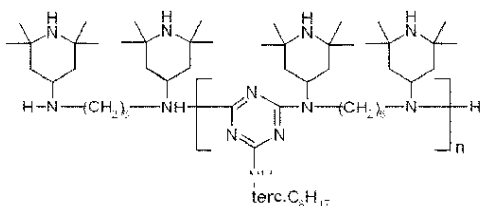
en donde R es un ácido graso.

También se prefieren HAS que contienen un grupo a través del cual el HAS se puede injertar en el PO. Un ejemplo adecuado de este incluye ácido 2-Butenodioico (E)-, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) éster polímero con 1-propeno:



- 10 Preferiblemente HAS tiene un peso molecular de al menos 450 g/mol, más preferiblemente, al menos 1000 g/mol, más preferiblemente, al menos 1250 g/mol, incluso más preferiblemente, al menos 1500 g/mol.

Además, el HAS conocido como Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodii[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]] y que tiene la fórmula:



- 15 se prefiere para la utilización según la invención, el M_n de este es preferiblemente entre 2000 y 3100.

Cuando las fibras de la invención son fibras hiladas en gel, el HAS usado según la invención es preferiblemente soluble en el disolvente usado para el UHMWPE, p. ej., decalina. Preferiblemente el HAS tiene una solubilidad de al menos 1 g/l del disolvente usado en la etapa a) a una temperatura de 21 °C, más preferiblemente, el estabilizador tiene una solubilidad de al menos 10 g/l.

- 20 Todos los HAS mencionados anteriormente se pueden usar solos o en una combinación entre sí.

Un tipo adicional de estabilizadores adecuados para la presente invención incluye estabilizadores fenólicos, los ejemplos concretos de estos incluyen los mencionados en EP 0 343 863 A2 de la página 5, línea 4 hasta la página 6, línea 25. Un grupo de estabilizadores fenólicos es antioxidantes fenólicos naturales que incluyen la Vitamina E. Los

antioxidantes fenólicos naturales y especialmente la Vitamina E son estabilizadores muy preferidos, en particular para aplicaciones médicas. Los estabilizadores fenólicos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

5 Un tipo adicional de estabilizadores adecuados para la presente invención incluye estabilizadores de fosfito orgánicos, los ejemplos concretos de estos incluyen los mencionados en EP 0 343 863 A2 de la página 6, línea 43 hasta la página 7, línea 34. Estos estabilizadores de fosfito orgánicos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Un tipo adicional de estabilizadores adecuados para la presente invención incluye estabilizadores de tioéter orgánicos, los ejemplos concretos de estos incluyen los mencionados en EP 0 343 863 A2 en la página 7 de la línea 53 hasta la línea 58. Estos estabilizadores de tioéter orgánicos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

10 Otros estabilizadores adecuados para su uso en la presente invención son aquellos seleccionados del grupo que consiste en fenoles con impedimento, fosfitos aromáticos, aminas y sus mezclas. Preferiblemente, el estabilizador se selecciona del grupo que consiste en (2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, tetrakis[metileno(3,5-di-terc-butilhidroxihidrocinnamato)]metano, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, octadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol y sus mezclas. Más preferiblemente, el antioxidante es 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol conocidos comúnmente como Vitamina E o α -tocoferol.

Preferiblemente, las ramas alquilo del UHMWPE tienen una cantidad de átomos de carbono entre 1 y 15, más preferiblemente entre 2 y 10, lo más preferiblemente entre 2 y 6. Se obtuvieron buenos resultados cuando las ramas eran ramas etilo (C=2) o ramas butilo (C=4).

20 Por lo tanto, en una realización, la invención proporciona una fibra con deformación optimizada obtenida al hilar un UHMWPE que comprende ramas etilo y que tiene una viscosidad intrínseca (IV, por sus siglas en inglés) de al

menos 5 dl/g, un esfuerzo de alargamiento (ES), y una relación $\left(\frac{C2H5/1000C}{ES}\right)$ entre la cantidad de ramas etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) y el esfuerzo de alargamiento (ES) de al menos 0,5, preferiblemente al menos 1,0. Preferiblemente, la fibra de la presente realización cuando se preacondiciona durante 48 h a 100 °C y se somete a una carga de 600 MPa a una temperatura de 70 °C, tiene una vida útil con deformación 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, los más preferiblemente de al menos 125 horas.

En una realización preferida, la fibra se obtiene al hilar un UHMWPE que comprende ramas etilo en donde el UHMWPE tiene una cantidad de ramas etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) de entre 0,60 y 1,10.

30 En otra realización, la invención proporciona una fibra de UHMWPE con deformación optimizada obtenida al hilar un UHMWPE que comprende ramas butilo y que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de preferiblemente al menos 5 dl/g,

un esfuerzo de alargamiento (ES), y una relación $\left(\frac{C4H9/1000C}{ES}\right)$ entre la cantidad de ramas butilo por mil átomos de carbono (C4H9/1000C) y el esfuerzo de alargamiento (ES) de al menos 0,2. Preferiblemente, la fibra de la presente realización cuando se preacondiciona durante 48 h a 100 °C y se somete a una carga de 600 MPa a una temperatura de 70 °C, tiene una vida útil con deformación 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, los más preferiblemente de al menos 125 horas.

40 Preferiblemente, la vida útil con deformación de las fibras de UHMWPE de la invención según se describen en las realizaciones mencionadas anteriormente es al menos 150 horas, más preferiblemente, al menos 200 horas, incluso más preferiblemente, al menos 250 horas, incluso más preferiblemente, al menos 290 horas, todavía incluso más preferiblemente, al menos 350 horas, todavía incluso más preferiblemente al menos 400 horas, lo más preferiblemente al menos 445 horas. Dichas buenas vidas útiles de deformación se obtuvieron particularmente para las realizaciones de fibras hiladas a partir de UHMWPE en donde el estabilizador fue un estabilizador de amina con impedimento (HAS) que tiene un peso molecular de al menos 500 g/mol. La vida útil con deformación se mide en hilos multifilamento según la metodología descrita en la sección de MÉTODOS DE MEDICIÓN más adelante en la presente memoria.

50 Preferiblemente, las fibras de UHMWPE de la invención y, en particular, las hiladas a partir de UHMWPE que tienen ramas etilo o 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 de la invención y, en particular, las hiladas a partir de UHMWPE que tienen ramas etilo o butilo, tienen un módulo elástico de al menos 1100 cN/dtex, más preferiblemente, de al menos 1200 cN/dtex, lo más preferiblemente, de al menos 1300 cN/dtex. Se observó que además de las excelentes propiedades de deformación, las fibras de UHMWPE de la invención también tienen buenas propiedades de tracción.

Según la invención, las fibras de UHMWPE de la invención se obtienen mediante un proceso de hilado de gel. Por lo tanto, las fibras de la invención preferiblemente se obtienen mediante hilado de gel de un UHMWPE que comprende ramas etilo o ramas butilo y que tiene una cantidad de ramas por mil átomos de carbono, un ES y una IV según se describen a lo largo del presente documento.

- 5 Para la presente invención, se entiende por proceso de hilado de gel un proceso que comprende al menos las etapas de (a) preparar una disolución que comprende un UHMWPE y un disolvente adecuado para UHMWPE; (b) extrudir 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 proceso de hilado de gel también puede contener opcionalmente una etapa de extracción en donde la fibra de gel y/o la fibra
- 10 sólida se extraen con una cierta relación de extracción. Los procesos de hilado de gel se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en 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, EP 0200547 B1, EP 0472114 B1, WO 2001/73173 A1 y EP 1.699.954, estas publicaciones y las referencias citadas en ellas se incluyen en la presente memoria por referencia.
- 15 Según la invención, el proceso de hilado de gel para fabricar las fibras de UHMWPE de la invención usa un polímero UHMWPE. En la presente, se entiende por UHMWPE un polietileno que tiene una viscosidad intrínseca (IV) según se mide en disolución en decalina a 135 °C, de preferiblemente al menos 5 dl/g. Preferiblemente, la IV de UHMWPE es al menos 10 dl/g, más preferiblemente, al menos 15 dl/g, incluso más preferiblemente al menos 19 dl/g, lo más preferiblemente, al menos 21 dl/g. Preferiblemente, la IV es al menos 40 dl/g, más preferiblemente, al menos 30 dl/g,
- 20 incluso más preferiblemente al menos 25 dl/g.

AB/1000C

El UHMWPE usado en la presente invención tiene preferiblemente una relación $\frac{ES}{AB/1000C}$ de al menos 0,3, más preferiblemente, de al menos 0,4, incluso más preferiblemente de al menos 0,5, todavía incluso más preferiblemente de al menos 0,7, todavía incluso más preferiblemente de al menos 1,0, todavía incluso más preferiblemente de al menos 1,2. Se observó, de manera sorprendente, que al aumentar la relación mencionada anteriormente, se pueden

25 mejorar las propiedades de las fibras de UHMWPE de la invención.

Cuando el UHMWPE usado en la presente invención tiene ramas etilo, dicho UHMWPE preferiblemente tiene una

C2H5/1000C

relación $\frac{ES}{C2H5/1000C}$ de al menos 1,00, más preferiblemente, de al menos 1,30, incluso más preferiblemente de al menos 1,45, todavía incluso más preferiblemente de al menos 1,50, lo más preferiblemente de al menos 2,00. Preferiblemente dicha relación es entre 1,00 y 3,00, más preferiblemente entre 1,20 y 2,80, incluso más

30 preferiblemente entre 1,40 y 1,60, todavía incluso más preferiblemente entre 1,45 y 2,20.

Cuando el UHMWPE usado en la presente invención tiene ramas butilo, dicho UHMWPE preferiblemente tiene una

C4H9/1000C

relación $\frac{ES}{C4H9/1000C}$ de al menos 0,25, incluso más preferiblemente, al menos 0,30, todavía incluso más preferiblemente al menos 0,40, todavía incluso más preferiblemente al menos 0,70, más preferiblemente de al menos 1,00, lo más preferiblemente de al menos 1,20. Preferiblemente dicha relación es entre 0,20 y 3,00, más

35 preferiblemente entre 0,40 y 2,00, incluso más preferiblemente entre 1,40 y 1,80.

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

40 dicho UHMWPE tiene ramas butilo, preferiblemente dicho UHMWPE tiene un ES de entre 0,30 y 0,50, más preferiblemente entre 0,40 y 0,45.

El UHMWPE usado según la invención también tiene preferiblemente una cantidad de ramas alquilo por mil átomos de carbono (AB/1000C) de entre 0,05 y 1,30, más preferiblemente entre 0,10 y 1,10, incluso más preferiblemente entre 0,30 y 1,05.

45 Cuando el UHMWPE usado según la invención tiene ramas etilo, preferiblemente dicho UHMWPE tiene una cantidad de ramas etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) de entre 0,40 y 1,10, más preferiblemente entre 0,60 y 1,10. En una primera realización preferida, la C2H5/1000C es entre 0,63 y 0,75, preferiblemente entre 0,64 y 0,72, más preferiblemente entre 0,65 y 0,70. Para la primera realización preferida, se observó que las propiedades de tracción de las fibras de UHMWPE de la invención se mejoraron mientras que también se logró una vida útil con

50 deformación única. En una segunda realización preferida, la C2H5/1000C es entre 0,78 y 1,10, preferiblemente entre 0,90 y 1,08, más preferiblemente entre 1,02 y 1,07. Para la segunda realización preferida, se observó que se mejoró la vida útil con deformación de las fibras de UHMWPE de la invención.

Cuando el UHMWPE usado según la invención tiene ramas butilo, preferiblemente dicho UHMWPE tiene una cantidad de ramas butilo por mil átomos de carbono (C4H9/1000C) de entre 0,05 y 0,80, más preferiblemente entre 0,10 y 0,60, incluso más preferiblemente entre 0,15 y 0,55, lo más preferiblemente entre 0,30 y 0,55.

5 Preferiblemente, cualesquiera de los UHMWPE usados según la invención se obtienen mediante un proceso de polimerización en suspensión en presencia de un catalizador de polimerización de olefina a una temperatura de polimerización. El proceso para fabricar el UHMWPE usado se describe en detalle en WO2012139934. Según la invención, se usa un proceso de hilado de gel para fabricar las fibras de UHMWPE de la invención, en donde según ya se mencionó anteriormente en la presente memoria, 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.

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

15 Para preparar la disolución de UHMWPE, se puede usar cualquiera de los disolventes conocidos adecuados para el hilado de gel de UHMWPE. Dichos disolventes también se denominan en la presente memoria «disolventes de hilado». Los ejemplos adecuados de disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, p. ej., octano, nonano, decano y parafinas, incluidos isómeros de estos, fracciones de petróleo; aceite mineral; queroseno; hidrocarburos aromáticos, p. ej., tolueno, xileno y naftaleno, incluidos derivados hidrogenados de estos, p. ej., decalina y tetralina; hidrocarburos halogenados, p. ej., monoclorobenceno; y cicloalcanos o cicloalquenos, p. ej., careen, flúor, canfeno, mentano, dipenteno, naftaleno, acenaftaleno, metilciclopentadieno, triciclodecano, 1,2,4,5-tetrametil-1,4-ciclohexadieno, fluorenone, naftindano, tetrametil-p-benzodiquinona, etilfuoreno, fluoranteno y naftenona. También se pueden usar combinaciones de los disolventes indicados anteriormente para el hilado de gel de UHMWPE, la combinación de los disolventes también se denomina, para simplificar, disolvente. En una realización preferida, el disolvente elegido es no volátil a temperatura ambiente, p. ej., aceite de parafina. También se descubrió que el proceso de la invención es especialmente ventajoso para disolventes relativamente volátiles a temperatura ambiente, como por ejemplo decalina, tetralina y grados de queroseno. En la realización más preferida, el disolvente elegido es decalina.

20 A continuación, la disolución de UHMWPE se forma en filamentos de gel al hilar dicha disolución a través de una hilera que contiene preferiblemente múltiples orificios de hilado. En la presente, se entiende por hilera que contiene múltiples orificios de hilado una hilera que contiene preferiblemente al menos 100, todavía incluso más preferiblemente al menos 300, lo más preferiblemente al menos 500 orificios de hilado. Preferiblemente, la temperatura de hilado es entre 150 °C y 250 °C, más preferiblemente dicha temperatura se elige por debajo del punto de ebullición del disolvente de hilado. Si se usa, por ejemplo, decalina como el disolvente de hilado, la temperatura de hilado es preferiblemente como máximo 190 °C.

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

30 Tras la formación de los filamentos de gel, dichos filamentos de gel se someten a una etapa de extracción de disolvente en donde el disolvente de hilado usado para la fabricación de la disolución de UHMWPE se retira al menos parcialmente de los filamentos de gel para formar filamentos sólidos. El proceso de retirada del disolvente puede llevarse a cabo mediante métodos conocidos, por ejemplo, mediante evaporación cuando se usa un disolvente de hilado relativamente volátil, p. ej., decalina, o mediante el uso de un líquido de extracción, p. ej., cuando se usa parafina como disolvente de hilado, o mediante una combinación de ambos métodos. Preferiblemente, los filamentos de gel se extraen con una relación de extracción de preferiblemente al menos 1,2, más preferiblemente al menos 1,5, lo más preferiblemente al menos 2,0.

35 Preferiblemente, los filamentos sólidos también se extraen durante y/o después de dicha retirada del disolvente. Preferiblemente, la extracción de los filamentos sólidos se lleva a cabo en al menos una etapa de extracción con una relación de extracción de preferiblemente al menos 4, más preferiblemente al menos 7, incluso más preferiblemente al menos 10. Más preferiblemente, la extracción de los filamentos sólidos se lleva a cabo en al menos dos etapas, incluso más preferiblemente en al menos tres etapas.

40 Las fibras de UHMWPE de la invención tienen propiedades que las convierten en un material interesante para su uso en sogas, cordaje y similares, preferiblemente sogas diseñadas para operaciones de trabajo pesado como, por ejemplo, operaciones marinas, industriales y en alta mar. Las sogas de montaje y sogas usadas en aplicaciones deportivas como navegación, escalada, levantar cometas, paracaidismo y similares son también aplicaciones donde las fibras de la invención pueden tener un buen desempeño. En particular, se observó que las fibras de UHMWPE de la invención son particularmente útiles para operaciones de trabajo intenso a largo plazo y ultra largo plazo.

Las operaciones de trabajo pesado pueden incluir, además, pero no se limitan a, sogas para grúa, sogas para despliegue o recuperación de equipo en aguas profundas, manejo de ancla, amarre de plataforma de soporte para generación de energía renovable en alta mar, amarre de plataformas de explotación petrolífera en alta mar y de producción tales como plataformas de producción en alta mar y similares. Se observó, de manera sorprendente, que para dichas operaciones y, en particular, para amarre en alta mar, la instalación de sogas diseñadas para ello puede optimizarse, p. ej., las sogas pueden instalarse usando equipo menos complejo o equipo de instalación más pequeño y ligero.

Las fibras de UHMWPE de la invención son también muy adecuadas para su uso como elemento de refuerzo, por ejemplo, en un revestimiento, para productos reforzados tales como mangueras, tubos, recipientes presurizados, cables eléctricos y ópticos, especialmente cuando dichos productos reforzados se usan en ambientes sumergidos en agua cuando se necesita un refuerzo para soportar la carga de los productos reforzados cuando cuelgan libremente. Por lo tanto, la invención también se refiere a un revestimiento y a un producto reforzado que contienen elementos de refuerzo o contienen dicho revestimiento, en donde los elementos de refuerzo o el revestimiento contienen las fibras de UHMWPE de la invención.

Lo más preferiblemente, las fibras de UHMWPE de la invención se usan en aplicaciones donde dichas fibras experimentan tensión estática o cargas estáticas y, en particular, tensión estática o cargas estáticas a largo plazo y ultra largo plazo. En la presente, se entiende por tensión estática que la fibra en aplicación siempre o la mayor parte del tiempo está sometida a tensión independientemente si la tensión está a nivel constante (por ejemplo, un peso que cuelga libremente en una amarra que comprende la fibra) o a nivel variable (por ejemplo, si se expone a expansión térmica o movimiento de olas de agua). Los ejemplos de aplicaciones en donde se encuentran tensiones estáticas son, por ejemplo, muchas aplicaciones médicas (por ejemplo, cables y suturas), pero también sogas de amarre, y elementos de refuerzo de tensión, dado que la vida útil con deformación mejorada de las presentes fibras conduce a desempeños mejorados de estas y aplicaciones similares. Una aplicación específica de las fibras de UHMWPE de la invención es en sogas de grúa donde la soga puede alcanzar una temperatura elevada como resultado de (1) temperaturas del ambiente y/o (2) generación de calor interna debido a la fricción alrededor de las poleas de la grúa.

Por lo tanto, la invención se refiere a sogas y, en particular, a sogas de amarre, con o sin una cubierta, que contienen las fibras de UHMWPE de la invención. Preferiblemente, al menos 50 masa-%, más preferiblemente al menos 75 masa-%, incluso más preferiblemente al menos 90 masa-% de la masa total de las fibras se usa para fabricar la soga y/o la cubierta consiste en las fibras de UHMWPE de la invención. Lo más preferiblemente, la masa de las fibras usadas para fabricar la soga y/o la cubierta consiste en las fibras de UHMWPE de la invención. El porcentaje de masa restante de las fibras en la soga según la invención, puede contener fibras o combinación de fibras hechas de otros materiales adecuados para elaborar fibras como, por ejemplo, metal, vidrio, carbono, 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 de la invención.

En una realización preferida, el artículo de material compuesto contiene al menos una monocapa que comprende las 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 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 adicional, el artículo de material compuesto es un artículo de material compuesto multicapa, que contiene una pluralidad de monocapas unidireccionales, la dirección de las fibras en cada monocapa preferiblemente se rota con un cierto ángulo en relación con la dirección de las fibras en una monocapa adyacente. Preferiblemente, el ángulo es al menos 30°, más preferiblemente, al menos 45°, incluso más preferiblemente al menos 75°, lo más preferiblemente el ángulo es de aproximadamente 90°. Se ha demostrado que los artículos de material compuesto multicapa son muy útiles en aplicaciones antibala, p. ej., protectores corporales, cascos, paneles protectores duros y flexibles, paneles para blindar autos y similares. Por lo tanto, la invención también se refiere a artículos antibala como los mencionados anteriormente en la presente memoria que contienen las fibras de UHMWPE de la invención.

Las fibras de UHMWPE de la invención son también adecuadas para su uso en dispositivos médicos, p. ej., suturas, cables médicos, implantes, productos de reparación quirúrgica y similares, en particular, para un producto de reparación quirúrgica y, más en particular, para una sutura y un cable médico que comprende las fibras de UHMWPE de la invención.

También se observó que las fibras de UHMWPE de la invención son también adecuadas para su uso en otras aplicaciones como por ejemplo, cadenas sintéticas, cintas transportadoras, estructuras Tensiarity, refuerzos de concreto, líneas para pescar y redes para pescar, redes para suelo, redes para carga y cortinas, líneas para cometa, hilo dental, cuerdas para raqueta de tenis, lona (p. ej., lona para carpa), telas no tejidas y otros tipos de telas, amarres, separadores de batería, condensadores, recipientes a presión (p. ej., cilindros a presión, inflables),

mangueras, cables umbilicales (alta mar), eléctricos, fibra óptica y cables de señal, equipo automotor, cintas de transmisión de energía, materiales de construcción de edificios, artículos resistentes a cortes y punzadas y resistentes a incisiones, guantes protectores, equipos deportivos de material compuesto como esquís, cascos, kayaks, canoas, bicicletas y cascos y largueros de embarcaciones, conos, aislamiento eléctrico de alto rendimiento, radomos, velas, geotextiles tales como tapetes, bolsos y redes; y similares. Por lo tanto, la invención también se refiere a las aplicaciones indicadas anteriormente que contienen las fibras de UHMWPE de la invención.

La invención también se refiere a un objeto alargado que comprende una pluralidad de las fibras de UHMWPE de la invención, en donde dichas fibras están al menos parcialmente fusionadas entre sí. En una realización, dicho objeto alargado es un monofilamento. En una realización diferente, dicho objeto alargado es una cinta. En la presente, se entiende por fibras al menos parcialmente fusionadas que las fibras individuales están fusionadas en múltiples ubicaciones a lo largo de su longitud y desconectadas entre dichas ubicaciones. Preferiblemente, dichas fibras están completamente fusionadas entre sí, es decir, las fibras individuales están fusionadas entre sí a lo largo de esencialmente toda su longitud. Preferiblemente, la fusión se lleva a cabo al comprimir al menos dicha pluralidad de fibras de UHMWPE a una temperatura más baja que la temperatura de fusión de las fibras. La temperatura de fusión de las fibras se puede determinar mediante DSC usando una metodología según se describe en la pág. 13 de WO 2009/056286. Los procesos de fusionar fibras de UHMWPE en monofilamentos y cintas se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en WO 2004/033774; WO 2006/040190; y WO 2009/056286. Se observó que, al usar las fibras de la invención, se lograron monofilamentos y cintas que tienen propiedades de deformación optimizadas. Dichos productos fueron adecuados para su utilización en aplicaciones tales como líneas para pescar; revestimientos; elementos de refuerzo; artículos antibala tales como blindaje; partes de automóviles; y aplicaciones arquitectónicas tales como puertas.

A continuación, en la presente memoria se explican las figuras:

La Figura 1 muestra la configuración usada para la determinación de la vida útil con deformación de las fibras de UHMWPE la invención.

La Figura 2 muestra un gráfico de la velocidad de deformación [1/s] en una escala logarítmica con respecto a el alargamiento en porcentaje [%] característica de un hilo investigado.

La invención se explicará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y el experimento comparativo, sin embargo, primero se presentan los métodos usados para determinar los diversos parámetros usados anteriormente en la presente memoria.

Métodos de medición:

- IV: la viscosidad intrínseca de UHMWPE se determina según la ASTM D1601-99(2004) a 135 °C en decalina, con un tiempo de disolución de 16 horas, con BHT (hidroxi tolueno butilado) como antioxidante en una cantidad de 2 g/l de disolución. La IV se obtiene al extrapolar la viscosidad según se mide a diferentes concentraciones hasta la concentración cero.

- dtex: el valor cuantitativo de las fibras (dtex) se midió al pesar 100 metros de fibra. El dtex de la fibra se calculó al dividir el peso en miligramos entre 10;

- Propiedades de tracción de las fibras: la resistencia a la tracción (o resistencia) y el módulo de tracción (o módulo) y el alargamiento de rotura se definen y determinan en hilos multifilamento según se especifica en ASTM D885M, usando una longitud de calibre nominal de la fibra de 500 mm, una velocidad de cruceta de 50 %/min y abrazaderas Instron 2714, del tipo «Fibre Grip D5618C». En función de la curva de estrés-estiramiento se determina el módulo como el gradiente entre 0,3 y 1 % de estiramiento. Para el cálculo del módulo y la resistencia, las fuerzas de tracción medidas se dividen entre el valor cuantitativo, según se mide al pesar 10 metros de fibra; los valores en GPa se calculan asumiendo una densidad de 0,97 g/cm³.

- La cantidad de estabilizador en la fibra se determina mediante la espectroscopía FT-IR establecida. Se usó una muestra de polvo del polímero usado para fabricar la fibra a partir de este para prensar una película (típicamente 600 micrones de espesor) y se registró su espectro de IR. Posteriormente, también se registró el espectro de IR de las películas (que tienen el mismo espesor que el indicado anteriormente) prensadas a partir del polvo mencionado anteriormente y que también contienen cantidad conocidas de estabilizadores (típicamente 0,05 %p, 0,1 %p y 0,15 %p). Las muestras de película mencionadas anteriormente se compararon para determinar los picos proporcionados por la presencia del estabilizador. A partir de estas se representaron las intensidades del pico más alto (a una longitud de onda representativa) del estabilizador en las muestras que lo contenían con respecto a la concentración del estabilizado y los datos se ajustaron linealmente para obtener la denominada línea de calibración. La normalización también se puede llevar a cabo para garantizar una mayor precisión, p. ej., en el caso en que se analizan películas que tienen diferentes espesores. Para esta normalización, se pueden usar los picos más intensos adyacentes a ambos lados del pico más alto (en la longitud de onda representativa). Posteriormente, una película

que tiene el mismo espesor que la mencionada anteriormente se prensó a partir de fibras poliméricas que contenían el estabilizador en la cantidad a determinar. Dicha película se denomina de aquí en adelante en la presente memoria película fibrosa. Se determinó el espectro de IR de las películas fibrosas y se registró la altura del pico dado por el estabilizador en la longitud de onda representativa en comparación con la línea de calibración. A partir de la línea de calibración, se determinó la cantidad de estabilizador. Se tomó cuidado a lo largo del procedimiento para comprimir en las mismas condiciones de temperatura y presión películas con el mismo espesor. Alternativamente, para comparar el espectro de IR de películas que tienen diferentes espesores, se puede llevar a cabo una normalización hasta el pico correspondiente para una vibración específica de polímero. El experto en la técnica de FT-IR conoce dicho procedimiento ya que los picos correspondientes a vibraciones específicas de polímero se pueden encontrar en libros de texto de FT-IR estándar. Típicamente, este es el pico del polímero que es el menos sensible a p. ej., efectos de cristalización y otras propiedades físicas diferentes del polímero, p. ej., peso molecular, ramas, etc. En caso de que se use una combinación de estabilizadores en la fibra, el procedimiento de calibración detallado anteriormente se aplica para obtener líneas de calibración para cada uno de los estabilizadores específicos, y a continuación a partir de las relaciones de los picos a cierta concentración y la de las concentraciones usadas, los datos se pueden extrapolar de manera rutinaria para obtener al menos la cantidad total de la combinación de estabilizadores en la fibra.

- Como un ejemplo de lo indicado anteriormente, la cantidad de Chimassorb 944 en una fibra de UHMWPE se ha determinado de la siguiente manera: se prensó una cantidad de fibras con una presión de 20 MPa a una temperatura de 200 °C; la cantidad elegida para proporcionar una película de 600 micrones de espesor. Se registró un espectro de transmisión de la película y posteriormente se sometió a normalización. Para la normalización, se usó el pico de 2018 cm^{-1} (referencia; Braco at all, Polymer 46 (2005); 10645-10657); La intensidad pico entre 1980 cm^{-1} y 2100 cm^{-1} se normalizó hasta 0,5 con un punto cero a 1980 cm^{-1} . La altura de pico de 1530 cm^{-1} se usó para el cálculo, usando los picos a 1545 cm^{-1} y 1518 cm^{-1} como puntos iniciales. La concentración del estabilizador se calculó a partir de la altura de pico usando una línea de calibración. La línea de calibración se calculó a partir de la regresión lineal de las alturas de pico de 1530 cm^{-1} de cuatro muestras de polvo de UHMWPE prensadas (la misma que la usada para fabricar la fibra), que contiene 0 %p; 0,05 %p; 0,1 %p y 0,15 %p de Chimassorb 944, respectivamente. Las muestras de calibración se han preparado al mezclar el polvo de UHMWPE con una disolución de Chimassorb 944 en acetona; por el cual la relación entre disolución y polvo fue de al menos 1:10. Tras la evaporación de la acetona, los polvos de UHMWPE con diferentes concentraciones de Chimassorb 944 se consolidaron a una presión de 20 MPa a una temperatura de 200 °C y se obtuvieron películas de 600 micrones usando un micrótopo.

- En la presente figuran también ejemplos adicionales de picos que se pueden usar para determinar la cantidad de estabilizadores tales como, p. ej., Tinuvin® 765 y 770, que se pueden determinar usando los picos a 1728 cm^{-1} y usando los picos a 1750 cm^{-1} y 1710 cm^{-1} como puntos iniciales para la normalización.

- Cantidad de ramas alquilo, p. ej. etilo o butilo, por mil átomos de carbono: se determinó mediante FTIR sobre una película de comprensión moldeada de 2 mm de espesor al cuantificar la absorción a 1375 cm^{-1} usando una curva de calibración basada en mediciones de NMR como en p. ej. EP 0 269 151 (en particular la pág. 4 de esta).

- El esfuerzo de alargamiento (ES en N/mm^2) de un UHMWPE se mide según la ISO 11542-2A.

- La vida útil con deformación (CLT, por sus siglas en inglés) y el alargamiento durante la vida útil con deformación 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, que tuvo lugar en Boston, Massachusetts el 15-21 de septiembre de 2006, Session Ropes and tension Members (Wed 1:15 PM - 3:00 PM).

Más en particular, la vida útil con deformación se determinó con un dispositivo como se representa esquemáticamente en la Figura 1, en muestras de hilo desenrollado, es decir, hilo con filamentos sustancialmente paralelos, de aproximadamente 1500 mm de longitud, que tienen un valor cuantitativo de aproximadamente 504 dtex y que consisten en 900 filamentos. En los casos en que se necesita investigar fibras que tienen una forma similar a una cinta, se usaron fibras que tienen un ancho de aproximadamente 2 mm. Las muestras de hilo se sujetaron sin deslizamiento entre dos abrazaderas (101) y (102) al enrollar cada uno de los extremos del hilo varias veces alrededor de los ejes de las abrazaderas y luego atar los extremos libres del hilo al cuerpo del hilo. La longitud final del hilo entre las abrazaderas (200) fue de aproximadamente 180 mm. La muestra de hilo sujeta se colocó en una cámara con temperatura controlada a una temperatura de 70 °C al acoplar una de las abrazaderas al techo de la cámara (501) y la otra abrazadera a un contrapeso (300) de 3187 g que resultaba en una carga de 600 MPa sobre el hilo. La posición de la abrazadera (101) y la de la abrazadera (102) se puede leer en la escala (600) marcada en centímetros y con subdivisiones en mm con la ayuda de los indicadores (1011) y (1021). Se debe tomar especial cuidado al colocar el hilo dentro de dicha cámara para garantizar que el segmento del hilo entre las abrazaderas no toque ninguno de los componentes del dispositivo, para que el experimento pueda ejecutarse completamente sin fricción. Se usó un elevador (400) debajo del contrapeso para elevar el contrapeso hasta una posición inicial en la

que no se produce aflojamiento del hilo y no se aplica ninguna carga inicial al hilo. La posición inicial del contrapeso es la posición en donde la longitud del hilo (200) es igual a la distancia entre (101) y (102) según se mide en (600). El hilo posteriormente se precargó con la carga total de 600 MPa durante 10 segundos al bajar el elevador, después se retiró la carga al elevar nuevamente el elevador hasta la posición inicial. Posteriormente se dejó al hilo en relajamiento durante un período de 10 veces el tiempo de precarga, es decir, 100 segundos. Después de la secuencia de precarga, se volvió a aplicar la carga completa. El alargamiento del hilo en el tiempo se siguió en la escala (600) al leer la posición del indicador (1021). El tiempo necesario para dicho indicador avanzase 1 mm se registró para cada alargamiento de 1 mm hasta que el hilo se rompió.

Se entiende en la presente memoria que el alargamiento del hilo ε_i [en mm] en un cierto tiempo t es la diferencia entre la longitud del hilo entre las abrazaderas en dicho tiempo t , es decir $L(t)$, y la longitud inicial (200) del hilo L_0 entre las abrazaderas.

Por lo tanto:

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

El alargamiento del hilo [en porcentajes] es:

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

La velocidad de deformación [en 1/s] se define como el cambio en la longitud del hilo por etapa de tiempo y se determina 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 donde ε_i y ε_{i-1} son las elongaciones [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 las elongaciones ε_i y ε_{i-1} , respectivamente. A continuación, se graficó velocidad de deformación [1/s] en una escala logarítmica con respecto a el alargamiento en porcentaje [%] para proporcionar un gráfico (100) como, por ejemplo, el que se muestra en la Figura 2. Después se determinó el mínimo (1) del gráfico en la Figura 2 y la porción lineal (2) de este después de dicho mínimo (1) se ajustó con una línea recta (3) que contenía también el mínimo (1) del gráfico. El alargamiento (4) donde el gráfico (100) comienza a desviarse de la línea recta se usó para determinar el tiempo en que se produjo dicha alargamiento. Este tiempo se consideró la vida útil con deformación para el hilo investigado. Dicha alargamiento (4) se consideró el alargamiento durante la vida útil con deformación.

Las propiedades de deformación de los Ejemplos comparativos B y C se han medido a una carga de 300 MPa. Dicha carga más baja fue necesaria para obtener una vida útil con deformación medible. La carga más baja se logró al ajustar el peso del contrapeso acoplado (300) mientras se tomaba en cuenta el valor cuantitativo de los hilos de los Ejemplos comparativos B y C.

Preparación de UHMWPE

UHMWPE a)

Se elaboró un lote de UHMWPE con etilo ramificado según la preparación descrita en WO2012139934 con el Grado a). Las condiciones de polimerización se siguieron con exactitud, sin embargo, solo se usaron 2,5 ml (0,5 mol/L) de TEOS. El UHMWPE producido según este proceso tenía un ES de 0,49 N/mm² y un nivel de ramas de etileno por 1000C de 0,69. La IV del polímero fue de 20,5 dL/g.

Preparación de fibras de UHMWPE

Las fibras de UHMWPE se produjeron según el proceso descrito en WO2012139934 con y sin los estabilizadores. Los estabilizadores, si estaban presentes, se disolvieron junto con el UHMWPE en la decalina.

Se evaluaron los siguientes 3 estabilizadores: Chimassorb®944 (Poli[[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-dii]][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]hexametileno [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) imino]]);, Tinuvin®765 (Bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato) y Tinuvin®770 (Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato). BASF suministró estos estabilizadores.

Preacondicionamiento de las fibras de UHMWPE

ES 2 699 984 T3

Se han retirado los posibles residuos de decalina al precondicionar todas las fibras antes del someter a las fibras a la evaluación de deformación. Dicho precondicionamiento consistió en someter a las fibras durante 48 horas a una temperatura de 100 °C en un horno con ventilación de aire.

Ejemplo 1, 2 y 3:

- 5 A partir del UHMWPE preparado se hilaron los a) hilos 1, 2 y 3, cada uno comprendía 0,6 % en peso de estabilizador. Las fibras obtenidas se han precondicionado y sometido a una prueba de desempeño de deformación a 70 °C con una carga de 600 MPa. Los datos de desempeño de deformación se informan en la tabla 1 más adelante.

Ejemplo comparativo A:

- 10 Este ejemplo reproduce un hilo según WO2012139934 al hilar el UHMWPE a) sin la adición de un estabilizador. El hilo obtenido A se ha precondicionado y sometido a una prueba de desempeño de deformación. Las propiedades del hilo, así como sus datos de desempeño de deformación se informan en la tabla 1 más adelante.

Ejemplo comparativo B y C:

- 15 se produjeron a partir de una muestra de UHMWPE con un ES de 0,44 N/mm² y 0,05 grupos metilo/ 1000C, se produjo un hilo sin estabilizador y un estabilizado (Ejemplos comparativos B y C, respectivamente). Las fibras obtenidas se han precondicionado y sometido a una prueba de desempeño de deformación (a 70 °C con una carga de 300 MPa). Las propiedades del hilo, así como su tiempo de vida útil con deformación (CLT) se informan en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Muestra	ES [N/mm ²]	Ramificación [/1000C]	Tipo de estabilizador		CLT [h]	CLT [h]
			[% en peso]		600 MPa	300 MPa
Ejemplo 1	0,49	0,69 (Et)	0,6	Chimassorb® 944	131	
Ejemplo 2	0,49	0,69 (Et)	0,6	Tinuvin® 765	111	
Ejemplo 3	0,49	0,69 (Et)	0,6	Tinuvin® 770	98	
Ej. comp. A	0,49	0,69 (Et)	-		47	
Ej. comp. B	0,44	0,05 (Me)	-			117
Ej. comp. C	0,44	0,05 (Me)	0,6	Chimassorb® 944		100

REIVINDICACIONES

1. Una fibra hilada de gel con deformación optimizada que comprende un cuerpo de fibra de polietileno obtenido al hilar un UHMWPE que comprende ramas alquilo (AB) y que tiene un esfuerzo de alargamiento (ES), y una relación $\left(\frac{AB/1000C}{ES}\right)$ de al menos 0,2, en donde un estabilizador está presente dentro del cuerpo de fibra, caracterizado porque la cantidad de dicho estabilizador es entre 0,05 y 10 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad del PE que forma dicho cuerpo de fibra, donde el ES y las AB se determinan según se describe en la presente memoria.
2. La fibra según la reivindicación 1 obtenida al hilar un UHMWPE que comprende ramas etilo y que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de al menos 5 dl/g, un esfuerzo de alargamiento (ES), y una relación $\left(\frac{C2H5/1000C}{ES}\right)$ de al menos 0,5, preferiblemente al menos 1,0.
3. La fibra según la reivindicación 2 en donde el UHMWPE tiene una cantidad de ramas etilo por mil átomos de carbono (C2H5/1000C) de entre 0,60 y 1,10.
4. La fibra según la reivindicación 1 obtenida al hilar un UHMWPE que comprende ramas butilo y que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de al menos 5 dl/g, un esfuerzo de alargamiento (ES), y una relación $\left(\frac{C4H9/1000C}{ES}\right)$ de al menos 0,2.
5. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la IV del UHMWPE es al menos 15 dl/g, más preferiblemente, al menos 19 dl/g.
6. La fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el UHMWPE tiene un ES de como máximo 0,50.
7. La fibra de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la cantidad de estabilizador es entre 0,1 y 5 partes en peso.
8. La fibra de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el estabilizador es un estabilizador de amina con impedimento (HAS) que tiene un peso molecular de al menos 500 g/mol.
9. La fibra de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el estabilizador es un estabilizador de amina con impedimento (HAS) que es soluble en decalina a un nivel de al menos 1 g/l a 21 °C.
10. La fibra de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el estabilizador se elige del grupo que consiste en estabilizadores de fenol, estabilizadores de fosfito orgánico, estabilizadores de tioéter orgánico, fenoles con impedimento, fosfitos aromáticos, aminas y una combinación de estos.
11. Una soga, una soga de grúa, una soga o un cordaje de amarre que comprende la fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10.
12. Un producto reforzado que contiene elementos de refuerzo en donde los elementos de refuerzo contienen la fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10.
13. Artículos de material compuesto multicapa para aplicaciones antibala, p. ej., protectores corporales, cascos, paneles protectores duros y flexibles y paneles para blindar autos, dichos artículos contienen la fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10.
14. Producto que contiene la fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, en donde dicho producto se elige del grupo que consiste en líneas para pescar y redes para pescar, redes para suelo, redes para carga y cortinas, líneas para cometa, hilo dental, cuerdas para raqueta de tenis, lona, telas no tejidas y no tejidas, amarres, separadores de batería, condensadores, recipientes a presión, mangueras, cables umbilicales, equipo automotor, cintas de transmisión de energía, materiales de construcción de edificios, artículos resistentes a cortes y punzadas y resistentes a incisiones, guantes protectores, equipos deportivos de material compuesto como esquís, cascos, kayaks, canoas, bicicletas y cascos y largueros de embarcaciones, conos, aislamiento eléctrico de alto rendimiento, radomos, velas y geotextiles.

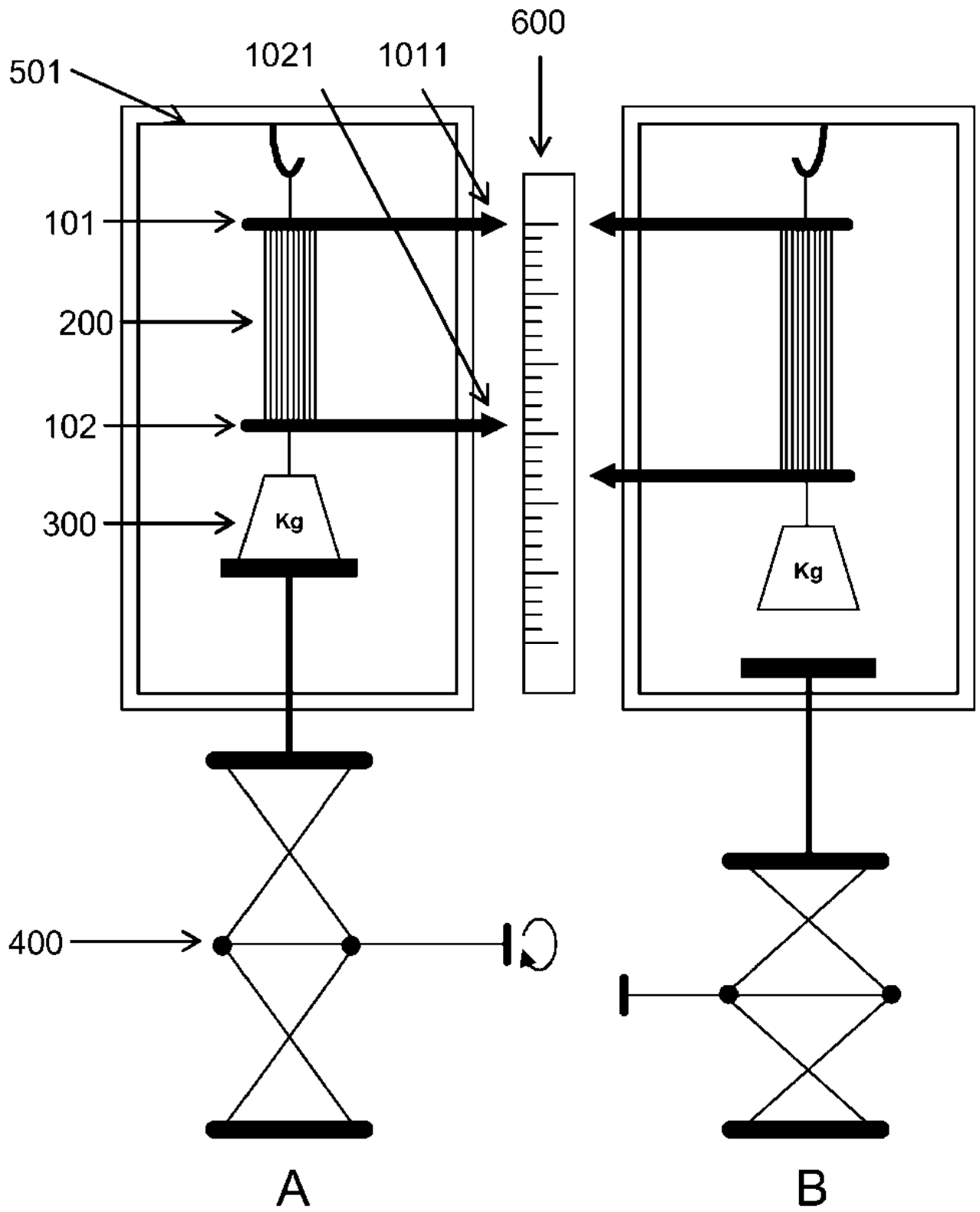


Figura 1

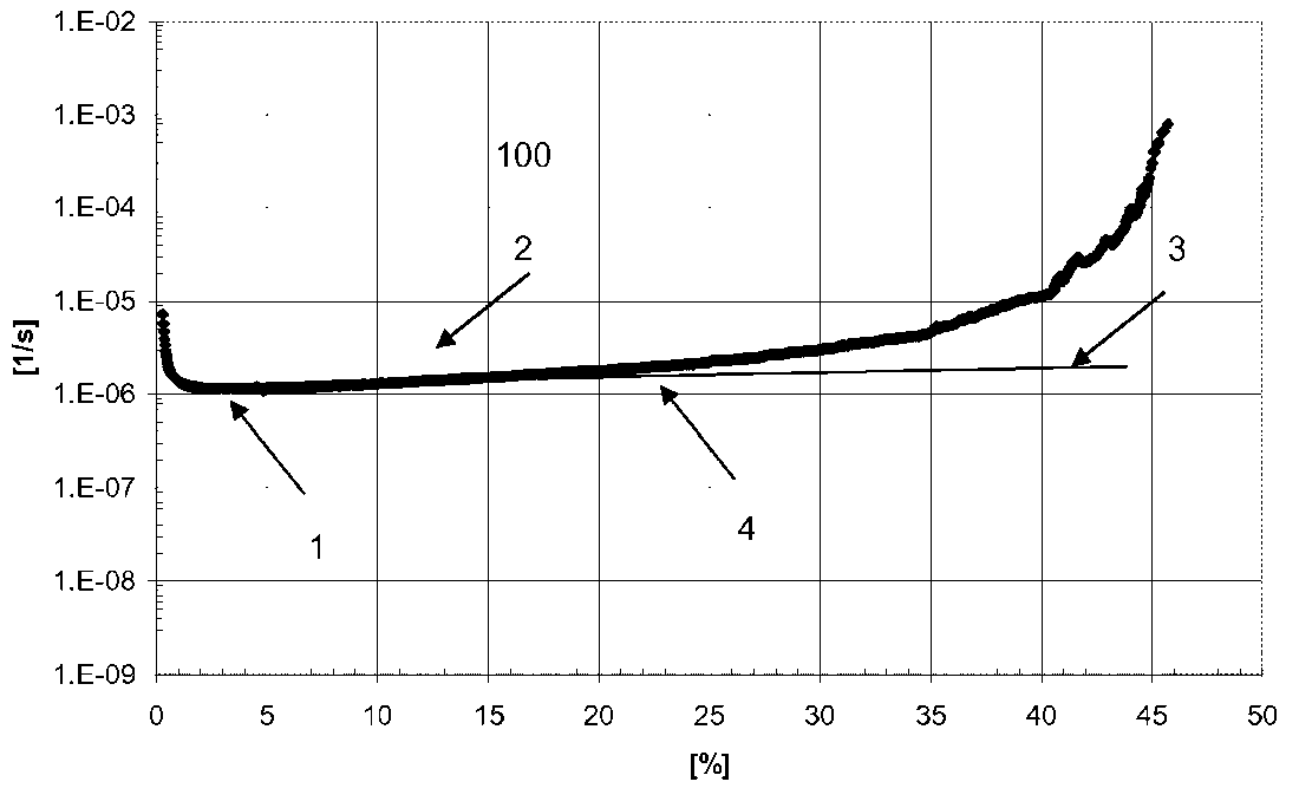


Figura 2