

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 003**

51 Int. Cl.:

D02G 3/02 (2006.01)

D01F 6/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2012 PCT/EP2012/075514**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13087827**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012 E 12801577 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2791402**

54 Título: **Hilo multifilamentos de polietileno de peso molecular ultra elevado**

30 Prioridad:

14.12.2011 EP 11193491

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

24.05.2019

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

MENCKE, JACOBUS, JOHANNES;

HEIJNEN, JOHANNES, HENDRIKUS, MARIE y

VAN DER WERFF, HARM

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 714 003 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

Hilo multifilamentos de polietileno de peso molecular ultra elevado

5 La invención se refiere a un hilo multifilamentos que contiene n filamentos, que están fabricados de un polietileno de peso molecular ultra elevado (UHMWPE), en el que n es al menos 25. La invención también se refiere a diversos productos que contienen dicho hilo.

10 Un hilo multifilamentos que tiene un alto rendimiento en términos de tenacidad, módulo, fluencia, y otras propiedades mecánicas y físicas, se conoce, por ejemplo, el documento WO 2005/066401. El hilo descrito en ese documento contiene una pluralidad de filamentos fabricados de un polímero de UHMWPE, cuya tenacidad depende del número de filamentos del hilo. En particular, el hilo multifilamentos del documento WO 2005/066401 tiene tenacidades o resistencias sorprendentemente elevadas, por ejemplo superiores a 5,5 GPa (aproximadamente 56,4 cN/dtex), para un número relativamente grande de filamentos. Estos hilos son muy adecuados para uso en diversos artículos semi-acabados o artículos finales, cuyos ejemplos incluyen sogas, cuerdas, redes de pesca, equipos deportivos, implantes médicos, y materiales compuestos a prueba de balas.

15 Un hilo monofilamento adicional se describe en el documento US 6.969.553, teniendo el hilo una resistencia de aproximadamente 40 g/d (aproximadamente 36 cN/dtex), y conteniendo 120 filamentos con un título de un solo filamento de 4,34 denier (4,8 dtex aproximadamente).

20 No obstante, es bien conocido en la bibliografía que la tenacidad de los hilos multifilamentos se reduce a medida que se incrementa el número de filamentos en el hilo; y aunque los hilos multifilamentos conocidos, tales como los de los documentos WO 2005/066401 o US 6.969.553, presentan buenas propiedades, se ha observado que los hilos con grandes números de filamentos pueden comportarse de forma menos óptima para algunas aplicaciones. Por tanto, se ha observado que había margen para mejorar adicionalmente la tenacidad de un hilo multifilamentos de cómputo elevado, es decir, un hilo multifilamentos que tiene un gran número de filamentos, pero también la tenacidad de un hilo multifilamentos de cómputo elevado con filamentos que tienen un dtex o una densidad lineal elevados.

25 La presente invención está dirigida, por lo tanto, a proporcionar ventajas y/o alternativas a los hilos multifilamentos conocidos. Se dirige en particular a proporcionar un hilo multifilamentos que tiene un comportamiento optimizado cuando se usa en diversas aplicaciones para diversos campos tecnológicos. También puede ser un objeto de la invención proporcionar un hilo multifilamentos que tiene una tenacidad que disminuye menos que la tenacidad de los hilos conocidos cuando se incrementa el número de filamentos.

30 La invención proporciona un hilo multifilamentos que contiene n filamentos, en el que los filamentos se obtienen hilando un polietileno de peso molecular ultra elevado, teniendo dicho hilo una tenacidad (Ten) como se expresa en cN/dtex de acuerdo con la Fórmula 1:

$$\text{Ten (cN / dtex)} = f \times n^{-0,05} \times dpf^{0,15} \quad \text{Fórmula 1}$$

en la que Ten es al menos 39 cN/dtex, n es al menos 25, f es un factor de al menos 58,0, y dpf es el dtex por filamento.

35 Se ha observado que el hilo multifilamentos de la invención, también denominado en lo sucesivo como "el hilo inventivo", puede tener un comportamiento optimizado cuando se utiliza en diversas aplicaciones. En particular, se ha observado que se pueden proporcionar hilos inventivos de cómputo elevado que tienen una tenacidad óptima, incluso cuando se incrementa el número de sus filamentos. Más en particular, se ha observado que se pueden proporcionar hilos inventivos de cómputo elevado que tienen una resistencia óptima y filamentos con un dpf sorprendentemente elevado.

40 Se ha observado que las ventajas mencionadas anteriormente se pueden lograr en particular para hilos inventivos que tienen un factor f de al menos 60,0, preferiblemente de al menos 62,0, más preferiblemente de al menos 64,0, lo más preferible de al menos 67,0.

45 Adicionalmente se ha observado que se obtienen hilos inventivos con tenacidades elevadas para hilos que tienen un gran número n de filamentos, es decir, de al menos 25, preferiblemente de al menos 50, más preferiblemente de al menos 100, incluso más preferiblemente de al menos 200, incluso más preferiblemente de al menos 400, lo más preferible de al menos 700. Tales hilos también se pueden fabricar con una alta productividad.

50 Además, se ha observado que también se obtienen hilos inventivos con tenacidades elevadas para hilos que tienen un dpf de al menos 0,8, preferiblemente de al menos 1, lo más preferible de al menos 1,1. En una realización preferida, se obtuvieron hilos de tenacidad elevada incluso a un dpf de al menos 1,2 e incluso de al menos 1,3. Esta ventaja resultó sorprendente, puesto que es bien sabido que al incrementar el dpf de los filamentos individuales de un hilo, se reduce la tenacidad del hilo. Por otra parte, al tener hilos que contienen filamentos con un dpf elevado, también se pueden optimizar diversas propiedades de los hilos, por ejemplo la rotura de los filamentos, la productividad del hilo, y las propiedades balísticas. Por tanto, es deseable, tanto desde el punto de vista de la productividad como de la aplicabilidad, tener hilos que tengan tenacidades elevadas y que contengan filamentos de dpf grande. La presente invención proporciona por primera vez dichos hilos, de acuerdo con los conocimientos de los inventores.

55

De acuerdo con la invención, los filamentos que forman el hilo inventivo se obtienen hilando un polímero de polietileno de peso molecular ultra elevado, abreviado anteriormente y de aquí en adelante como UHMWPE. Preferiblemente, dichos filamentos se obtienen hilando en estado gelificado el UHMWPE con un procedimiento que contiene las etapas de:

- a) proporcionar una disolución de UHMWPE en un disolvente adecuado
- b) hilar un hilo multifilamentos haciendo pasar la disolución de la etapa a) a través de una placa de hilado que contiene una pluralidad de orificios de hilado, para formar los filamentos de dicho hilo; y
- c) estirar los filamentos en al menos una etapa de estiramiento antes, durante o después de eliminar el disolvente.

Se ha apreciado que se obtenían los hilos inventivos cuando la disolución de UHMWPE contenía una cantidad cuidadosamente controlada de polímero de UHMWPE. De forma sorprendente, para fabricar los hilos inventivos, la disolución de UHMWPE debe contener entre 3% en peso y 12% en peso de polímero de UHMWPE, preferiblemente entre 4% en peso y 10% en peso de polímero de UHMWPE, más preferiblemente entre 5% en peso y 9% en peso de polímero de UHMWPE, lo más preferible entre 6% en peso y 8% en peso de polímero de UHMWPE.

Un parámetro adicional es la tensión de elongación (ES) del polímero de UHMWPE. Solamente después del diestro esfuerzo, los presentes inventores determinaron que el polímero de UHMWPE tiene preferiblemente una ES de al menos 0,4 N/mm², más preferiblemente al menos 0,45 N/mm², incluso más preferiblemente al menos 0,5 N/mm², lo más preferible al menos 0,55 N/mm². Preferiblemente, dicha ES es como máximo 0,90 N/mm², más preferiblemente como máximo 0,85 N/mm², incluso más preferiblemente como máximo 0,80 N/mm², lo más preferible como máximo 0,75 N/mm². Es importante indicar que la ES del UHMWPE puede cambiar durante su procesamiento en una fibra, por ejemplo debido a la escisión de la cadena. Por tanto, la ES del UHMWPE en la fibra será normalmente inferior a la ES del UHMWPE en disolución. Dichos UHMWPE están disponibles en el mercado, y se pueden adquirir en DSM N.V. o Ticona. Además, el experto en la técnica puede fabricar los UHMWPE con diversas ES siguiendo la metodología descrita en los documentos WO 2009/060044 y WO 2012/139934 (pg. 18).

Preferiblemente, el UHMWPE es un homopolímero, es decir, un polietileno lineal con menos de una ramificación por 100 átomos de carbono, y preferiblemente menos de una ramificación por 300 átomos de carbono. En una realización, el UHMWPE es un polietileno lineal que contiene además hasta 5% en moles de uno o más comonómeros, tales como alquenos como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno. El UHMWPE también puede contener pequeñas cantidades, en general menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 3% en peso, de aditivos habituales, por ejemplo antioxidantes, estabilizantes térmicos, colorantes, promotores de la fluidez, etc.

Los ejemplos adecuados de disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, por ejemplo octano, nonano, decano y parafinas, incluyendo sus isómeros; fracciones del petróleo; aceite mineral; queroseno; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, y naftaleno, incluyendo sus derivados hidrogenados, por ejemplo decalina y tetralina; hidrocarburos halogenados, por ejemplo monoclorobenceno; y cicloalcanos o cicloalquenos, por ejemplo careeno, flúor, canfeno, mentano, dipenteno, naftaleno, acenaftaleno, metilciclopentadieno, triciclododecano, 1,2,4,5-tetrametil-1,4-ciclohexadieno, fluorenona, naftindano, tetrametil-p-benzodiquinona, etilfluoreno, fluoranteno y naftenona. También se pueden usar combinaciones de los disolventes de hilado mencionados anteriormente para el hilado en estado gelificado del UHMWPE, combinación de disolventes que también se denomina en aras de la simplicidad como disolvente de hilado. En una realización preferida, el disolvente de hilado de elección no es volátil a temperatura ambiente, por ejemplo aceite de parafina. También se ha comprobado que el procedimiento de la invención es ventajoso en particular para disolventes relativamente volátiles a temperatura ambiente, como por ejemplo decalina, tetralina, y grados de queroseno. En la realización más preferida, el disolvente de elección es decalina.

De acuerdo con la invención, la disolución de UHMWPE se conforma en filamentos individuales hilando dicha disolución a través de una placa de hilado que contiene una pluralidad de orificios de hilado.

La placa de hilado contiene al menos 25 orificios de hilado. En una realización preferida, el hilo inventivo es un hilo recién hilado, es decir, se obtiene un hilo inventivo al final del procedimiento de hilado en estado de gel. Por tanto, puesto que para un hilo inventivo recién hilado el número de orificios de hilado contenidos por dicha placa de hilado determina el número de filamentos en el hilo, huelga decir que los números preferidos de orificios de hilado son como se definen por los números de filamentos contenidos por el hilo inventivo.

En una realización preferida, cada orificio de hilado de la placa de hilado tiene una geometría que comprende al menos una zona de contracción. Por zona de contracción, en el presente documento, se entiende una zona con una reducción gradual en el diámetro con un ángulo de cono preferiblemente inferior 60°, más preferiblemente inferior a 50°, incluso más preferiblemente inferior a 40°, desde un diámetro inicial D₀ hasta un diámetro final D_n, de manera que se consigue la relación de estiramiento DR_{sp} en el orificio de hilado. Preferiblemente, el orificio de hilado comprende además, aguas arriba y/o aguas abajo de la zona de contracción, una zona de diámetro constante. Si está presente una zona aguas abajo con diámetro constante, tal zona tiene preferiblemente una relación de longitud/diámetro L_r/D_n de entre 1 y 50.

Preferiblemente, el hilo multifilamentos es expedido de los orificios de hilado hacia un espacio de aire, y a continuación hacia una zona de enfriamiento rápido, teniendo dicho espacio de aire una longitud de preferiblemente entre 1 mm y 20 mm, más preferiblemente entre 2 mm y 15 mm, incluso más preferiblemente entre 2 mm y 10 mm, lo más preferible entre 2 mm y 5 mm. Aunque se denomina espacio de aire, dicho espacio puede estar lleno de cualquier gas o mezcla gaseosa, por ejemplo aire, nitrógeno u otros gases inertes. Por espacio de aire se entiende en el presente documento la distancia entre la placa de hilado y la zona de enfriamiento rápido. La zona de enfriamiento rápido puede ser un líquido, por ejemplo agua, que contiene un baño a una temperatura por debajo de la temperatura de hilado, por ejemplo aproximadamente temperatura ambiente. Preferiblemente, el hilo multifilamentos se estira en el espacio de aire con una relación de estiramiento DR_{ag} , que con frecuencia se denomina aspiración en la técnica, de entre 2 y 20, más preferiblemente entre 3 y 10, lo más preferible entre 4 y 8.

Preferiblemente, la etapa b) de hilado se lleva a cabo a una temperatura de hilado por debajo del punto de ebullición del disolvente, más preferiblemente entre 150°C y 250°C. Si por ejemplo se usa decalina como disolvente, la temperatura de hilado es preferiblemente, como máximo, 210°C, más preferiblemente, como máximo, 190°C, incluso más preferiblemente, como máximo, 180°C, lo más preferible, como máximo, 170°C, y preferiblemente al menos 115°C, más preferiblemente al menos 120°C, lo más preferible al menos 125°C. En caso de que se use parafina como disolvente, la temperatura de hilado está preferiblemente por debajo de 220°C, más preferiblemente entre 130°C y 200°C, lo más preferible entre 130°C y 195°C.

Con el fin de obtener los hilos inventivos, es esencial que se utilice una producción reducida de la disolución de UHMWPE por orificio de hilado de la placa de hilado. La determinación de la producción correcta con el fin de fabricar los hilos multifilamentos de la presente invención requiere un trabajo de investigación largo e intensivo; una razón es que producciones elevadas por orificio de hilado parecen no proporcionar los resultados deseados, y otra razón es que al reducir dicha producción, la productividad de todo el proceso puede disminuir hasta niveles inaceptables a nivel comercial. Preferiblemente, dicha producción está entre 1,0 y 3,0 g de disolución/min/orificio, más preferiblemente entre 1,2 y 2,6 g de disolución/min/orificio, lo más preferible entre 1,4 g de disolución/min/orificio y 2,4 g de disolución/min/orificio. Dicha producción se puede ajustar fácilmente usando una bomba de hilado o una bomba de engranajes. En una realización preferida, una disolución de UHMWPE se hila con una producción de entre 1,0 y 3,0 g de disolución/min/orificio, teniendo dicho UHMWPE una ES de al menos 0,60 N/mm², más preferiblemente una ES de al menos 0,65 N/mm². Para las producciones mencionadas anteriormente y para las ES del UHMWPE mencionadas anteriormente, preferiblemente se usa un orificio de hilado que tiene un diámetro final D_n de entre 0,5 mm y 2 mm, lo más preferible entre 0,8 mm y 1,2 mm.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende además estirar los filamentos antes, durante y/o después de dicha eliminación del disolvente. Preferiblemente, el estiramiento de los filamentos después de eliminar el disolvente se lleva a cabo en al menos una etapa de estiramiento, con una relación de estiramiento de al menos 3, más preferiblemente al menos 4, lo más preferible al menos 5. Más preferiblemente, el estiramiento de los filamentos se lleva a cabo en al menos dos etapas, o incluso en al menos tres etapas. Preferiblemente, cada etapa de estiramiento se lleva a cabo a una temperatura diferente que se escoge preferiblemente para conseguir la relación de estiramiento deseada sin que se produzca la rotura del filamento. Preferiblemente, el estiramiento se lleva a cabo en más de dos etapas, y preferiblemente el estiramiento se lleva a cabo a temperaturas diferentes con un perfil creciente entre aproximadamente 120 y 155°C. Si el estiramiento de los filamentos sólido se lleva a cabo en más de una etapa, la $DR_{sólido}$ se calcula multiplicando las relaciones de estiramiento logradas para cada etapa de estiramiento individual del sólido. Preferiblemente, la relación de estiramiento total aplicada sobre los filamentos durante y/o después de eliminar el disolvente, en lo sucesivo denominada DR_{total} , es al menos 10, más preferiblemente al menos 20, incluso más preferiblemente al menos 30, aún incluso más preferiblemente al menos 40, lo más preferible al menos 50.

Preferiblemente, la relación de estiramiento global, es decir, la relación de estiramiento total a que se ven sometidos los filamentos durante todo su proceso de fabricación, es al menos 20, más preferiblemente al menos 25, incluso más preferiblemente al menos 30, lo más preferible al menos 40. Se ha observado que al incrementar la relación de estiramiento global, se mejoraron las propiedades mecánicas de los hilos inventivos. En particular, se incrementaron la resistencia a la tracción y el módulo.

El procedimiento de eliminación del disolvente se puede llevar a cabo mediante métodos conocidos, por ejemplo mediante evaporación cuando se usa un disolvente relativamente volátil, por ejemplo decalina, para preparar la disolución de UHMWPE, o mediante el uso de un líquido de extracción, por ejemplo cuando se usa parafina, o mediante una combinación de ambos métodos. Los líquidos de extracción adecuados son líquidos que no provocan cambios significativos en la estructura reticular de los filamentos de UHMWPE, por ejemplo etanol, éter, acetona, ciclohexanona, 2-metilpentanona, n-hexano, diclorometano, triclorotrifluoroetano, éter dietílico, y dioxano, o sus mezclas. Preferiblemente, el líquido de extracción se escoge de forma que el disolvente se pueda separar del líquido de extracción por recirculación.

Los hilos de la invención, en lo sucesivo hilos inventivos, tienen propiedades que los convierten en un material interesante para uso en cuerdas, cordajes, y similares, preferiblemente cuerdas diseñadas para operaciones pesadas, como por ejemplo operaciones marinas, industriales, y en alta mar. En particular, se ha observado que los hilos inventivos son particularmente útiles para operaciones pesadas de larga duración y duración ultra larga.

Las operaciones pesadas pueden incluir además, pero no están restringidas a, manipulación de anclas, amarre de plataformas de soporte para la generación de energías renovables en alta mar, amarre de plataformas de perforación de petróleo y plataformas de producción en alta mar, y similares.

5 Los hilos inventivos también son muy adecuados para uso como elemento de refuerzo para productos reforzados tales como mangueras, tuberías, cables ópticos y eléctricos, en particular cuando dichos productos reforzados se usan en entornos de aguas profundas en los que es necesario el refuerzo para soportar la carga de los productos reforzados cuando cuelgan libremente. La invención también se refiere por lo tanto a un producto reforzado que contiene elementos de refuerzo, en el que los elementos de refuerzo contienen los hilos inventivos.

10 La invención también se refiere a dispositivos médicos que comprenden los hilos inventivos. En una realización preferida, el dispositivo médico es un cable o una sutura. Otros ejemplos incluyen mallas, productos de cinta sin fin, productos con forma de bolsa o de globo, pero también otros productos tejidos y/o tricotados. Buenos ejemplos de cables incluyen un cable de fijación de traumatismos, un cable de cierre del esternón, y un cable profiláctico o para prótesis, un cable de fijación de fracturas óseas largas, un cable de fijación de fracturas óseas pequeñas. A partir de
15 los hilos inventivos también se pueden fabricar de forma conveniente productos de tipo tubular, por ejemplo para la sustitución de ligamentos.

La invención también se refiere a cuerdas, y en particular cabos de amarre, con o sin cubierta, que contienen los hilos inventivos. Preferiblemente, las cuerdas de la invención son cuerdas trenzadas. Se ha observado que las cuerdas de la invención tienen buenas propiedades de flexión. Preferiblemente, al menos 50% en masa, más preferiblemente al
20 menos 75% en masa, incluso más preferiblemente al menos 90% en masa, de la masa total de los hilos usados para fabricar la cuerda y/o la cubierta consiste en los hilos inventivos. Lo más preferible, la masa de los hilos usados para fabricar la cuerda y/o la cubierta consiste en los hilos inventivos. El porcentaje en masa restante de los hilos en la cuerda de acuerdo con la invención puede contener hilos o una combinación de hilos fabricados de otros materiales adecuados para la preparación de hilos, tales como, por ejemplo, metal, vidrio, carbono, nailon, poliéster, aramida,
25 otros tipos de poliolefinas, y similares.

La invención se refiere además a artículos compuestos que contienen los hilos inventivos. Preferiblemente, los artículos compuestos comprenden redes de los hilos inventivos. Por red se quiere decir que los filamentos de dichos hilos están dispuestos en configuraciones de diversos tipos, por ejemplo un tejido de punto o tejido, un tejido no tejido que tiene una orientación ordenada o aleatoria de los hilos, una disposición de matriz paralela, también conocida como
30 disposición unidireccional UD, estratificada o formada en un tejido por cualquiera de una variedad de técnicas convencionales. Preferiblemente, dichos artículos comprenden al menos una red de dichos hilos. Más preferiblemente, dichos artículos comprenden una pluralidad de redes de los hilos inventivos. Estas redes de los hilos inventivos pueden estar comprendidas en prendas de vestir resistentes a los cortes, por ejemplo guantes, y también en productos a prueba de balas, por ejemplo paneles, chalecos y cascos antibalas. Por lo tanto, la invención también se refiere a
35 tales artículos.

En una realización preferida, el artículo compuesto contiene al menos una monocapa que comprende los hilos inventivos. El término monocapa se refiere a una capa de hilos, es decir, hilos en un plano. En una realización preferida adicional, la monocapa es una monocapa unidireccional. La expresión monocapa unidireccional se refiere a una capa de hilos orientados unidireccionalmente, es decir, hilos en un plano que están orientados esencialmente en paralelo.
40 En todavía una realización preferida adicional, el artículo compuesto es un artículo compuesto de múltiples capas, que contiene una pluralidad de monocapas unidireccionales, estando girada la dirección de los hilos en cada monocapa con un cierto ángulo con respecto a la dirección de los hilos en la monocapa adyacente. Preferiblemente, el ángulo es al menos 30°, más preferiblemente al menos 45°, incluso más preferiblemente al menos 75°, lo más preferible el ángulo es 90° aproximadamente. Los materiales compuestos multicapas han demostrado ser muy útiles en
45 aplicaciones balísticas, por ejemplo chalecos antibalas, cascos, paneles de blindaje duros y flexibles, paneles de blindaje de vehículos, y similares. Por lo tanto, la invención también se refiere a artículos a prueba de balas como los enumerados anteriormente en este documento, que contienen los hilos inventivos.

También se ha observado que los hilos inventivos son adecuados para uso en otras aplicaciones, como por ejemplo sedales de pesca y redes de pesca, redes de tierra, redes y cortinas de carga, hilos de cometa, hilo dental, cuerdas de
50 raquetas de tenis, lona (por ejemplo, lona de carpas), telas no tejidas y otros tipos de tejidos, correas, separadores de baterías, condensadores, recipientes a presión, mangueras, cables umbilicales (en alta mar), fibra eléctrica, fibra óptica y cables de señalización, equipos automotrices, correas de transmisión, materiales de construcción de edificios, artículos resistentes a cortes y apuñalamientos y artículos resistentes a incisiones, guantes de protección, equipos deportivos de material compuesto tales como esquís, cascos, kayaks, canoas, bicicletas y cascos y mástiles de
55 barcos, conos de altavoces, aislamiento eléctrico de alto rendimiento, cúpulas, velas, geotextiles, y similares. Por lo tanto, la invención también se refiere a las aplicaciones enumeradas anteriormente que contienen los hilos de la invención.

La invención también se refiere a una eslinga redonda que comprende el hilo inventivo.

La invención también se refiere a equipos deportivos que comprenden el hilo inventivo, incluyendo un sedal de pesca, un hilo de cometa y una línea de Yates. La invención también se refiere a un contenedor de carga que tiene paredes que comprenden el hilo inventivo.

- 5 La invención se explicará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y el experimento comparativo; sin embargo, primero se presentan los métodos usados en la determinación de los diversos parámetros utilizados anteriormente.

Métodos de medida

10 • Título de las fibras: (dtex) se midió pesando 100 metros de fibra. El dtex de la fibra se calculó dividiendo el peso en miligramos entre 10;

15 • Propiedades de tracción de las fibras: la resistencia a la tracción (o resistencia), el módulo de tracción (o módulo) y la elongación hasta la rotura (EAB) se definen y se determinan en hilos multifilamentosos como se especifica en ASTM D885M, usando una longitud de calibre nominal de la fibra de 500 mm, una velocidad de cruceta de 50 mm/min, y abrazaderas Instron 2714, de tipo "Fibre Grip D5618C". En base a la curva medida de tensión-deformación, se determina el módulo como el gradiente entre 0,3 y 1% de deformación. Para el cálculo del módulo y la resistencia, las fuerzas de tracción medidas se dividen entre el título; los valores en GPa se calculan suponiendo una densidad de 0,97 g/cm³.

20 • Propiedades de tracción de fibras que tienen una forma similar a una cinta: la resistencia a la tracción, el módulo de tracción y la elongación hasta la rotura se definen y determinan a 25°C en cintas de una anchura de 2 mm como se especifica en ASTM D882, usando una longitud de calibre nominal de la cinta de 440 mm, una velocidad de cruceta de 50 mm/min.

25 • Número de ramificaciones, en particular ramificaciones de etilo, por mil átomos de carbono: se determinó mediante FTIR en una película moldeada por compresión de 2 mm de grosor cuantificando la absorción a 1375 cm⁻¹ usando una curva de calibración basada en mediciones de RMN como, por ejemplo, en el documento EP 0 269 151 (en particular, p. 4 del mismo).

• La tensión de elongación (ES) de un UHMWPE se mide según ISO 11542-2A.

30 • La deformación de la cara posterior (BFD) de una muestra se puede someter a ensayo de acuerdo con NIJ 0101.04 nivel IIIA usando, por ejemplo, un FSP de 1,1 mm y un FSP de 20 mm sobre una plantilla interna de disparo. En particular, para esta invención, los paneles flexibles se sometieron a dicho ensayo de BFD colocándolos sobre un soporte de Roma Plastilina nº 1. Antes del ensayo, se validó la consistencia del material de soporte de acuerdo con la norma NIJ-1001.06 (ensayo de bola en caída). El material de soporte se acondicionó previamente a 35°C. La BFD se cuantificó midiendo la profundidad de penetración en el material de soporte que resulta del impacto de una bala del calibre 0,44 Magnum con camisa semi-metálica de punta hueca (SJHP) que impacta a 400 m/s en un panel flexible de una densidad de área total de 5,2 kg/m². La BFD se determina como la profundidad de indentación media de 4
35 disparos sobre el mismo panel flexible.

40 • El comportamiento balístico de una muestra se midió sometiendo la muestra a pruebas de disparo realizadas con varios proyectiles tales como una bala de AK47 MSC (en lo sucesivo, AK47), una bala del calibre 0,357 Magnum de 10,2 g (en lo sucesivo, Magnum), una bala de 9 mm con camisa metálica de 8,0 g (en lo sucesivo, 9 mm), y una FSP de 20 g (en lo sucesivo, FSP20) y FSP de 1,1 g (en lo sucesivo, FSP1.1) estándar (STANAG). El primer disparo se produjo a una velocidad de proyectil (V₅₀) a la que se prevé que se detengan el 50% de los disparos. La velocidad real de una bala se mide a una distancia corta antes del impacto. Si se detiene la bala, el siguiente disparo se realiza a una velocidad anticipada que es 10% superior a la velocidad previa. Si se produce perforación, el siguiente disparo se realiza a una velocidad que es 10% inferior a la velocidad previa. El resultado para el valor de V₅₀ obtenido experimentalmente fue la media de las dos detenciones más altas y las dos perforaciones más bajas. La energía cinética de la bala a V₅₀ se dividió entre la densidad de área total de la muestra, para obtener el denominado valor E_{abs}. La E_{abs} refleja la capacidad de detención de la muestra con relación a su peso/grosor de la misma. Cuanto mayor sea la E_{abs}, mejores son las propiedades balísticas de la muestra.

Ejemplos 1 y 2

50 Se preparó en decalina una suspensión al 6% en peso de un polvo de homopolímero de UHMWPE que tiene una tensión de elongación (ES) de 0,68 N/mm² aproximadamente, y se alimentó a una extrusora de doble tornillo en co-rotación de 42 mm calentada a una temperatura de 180°C, estando también equipada la extrusora con una bomba de engranajes. En la extrusora, la suspensión se transformó en una disolución, y la disolución salió a través de una placa de hilado que tiene 50 orificios de hilado, con una velocidad de 2,1 g/min aproximadamente por orificio.

55 Los orificios de hilado tenían un canal cilíndrico inicial de 2 mm de diámetro (D₀), seguido de una contracción cónica con un ángulo de cono de 15° hacia un canal cilíndrico de 0,8 mm de diámetro (D_n) y una L_n/D_n de 10. Los filamentos fluidos que salen del canal cilíndrico entraron en un espacio de aire que tiene una longitud de 15 mm, y se recogieron a una velocidad tal que se aplicó una aspiración de 4 aproximadamente en el espacio de aire. Posteriormente, se

enfriaron hasta la temperatura ambiente en un baño de agua para formar filamentos de gel, es decir, filamentos enfriados que contienen una gran cantidad de disolvente.

5 Posteriormente, los filamentos se introdujeron en un horno. En el horno, los filamentos se estiraron adicionalmente 10 veces a 147°C aproximadamente, y la decalina se evaporó. El hilo se estiró en una segunda etapa con diversas relaciones de estiramiento como se muestra en la Tabla 1 a continuación.

El hilo tenía las siguientes propiedades:

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	
Relación de estiramiento	3,5	3,9	
Dtex del hilo	78	68	
Tenacidad del hilo	49	52,4	cN/dtex
Módulo del hilo	1798,7	1981,6	cN/dtex
EAB del hilo	3,4	3,2	
dpf	1,56	1,36	dtex

10 **Ejemplo 3**

Se preparó en decalina una suspensión al 7% en peso de un polvo de homopolímero de UHMWPE que tiene una ES de 0,68 N/mm², y se alimentó a una extrusora de doble tornillo en co-rotación de 133 mm calentada a una temperatura de 180°C, estando también equipada la extrusora con una bomba de engranajes. En la extrusora, la suspensión se transformó en una disolución, y la disolución salió a través de una placa de hilado que tiene 780 orificios de hilado, con una velocidad de 2,4 g/min por orificio.

15 Los orificios de hilado tenían un canal cilíndrico inicial de 2 mm de diámetro (D₀), seguido de una contracción cónica con un ángulo de cono de 15° hacia un canal cilíndrico de 0,8 mm de diámetro (D_n) y una L_n/D_n de 10. Los filamentos fluidos que salen del canal cilíndrico entraron en un espacio de aire que tiene una longitud de 15 mm. Los filamentos fluidos se recogieron a una velocidad tal que se aplicó una aspiración de 5 a los filamentos fluidos en el espacio de aire, y entonces se enfriaron a temperatura ambiente en un baño de agua.

20 Posteriormente, los filamentos se introdujeron en un horno. En el horno, los filamentos se estiraron adicionalmente 9 veces a 147°C aproximadamente, y la decalina se evaporó. El hilo se estiró en una segunda etapa a una temperatura de 152°C con una relación de estiramiento de 4,7.

El hilo tenía las siguientes propiedades:

25 TABLA 2

Relación de estiramiento	4,7	
Dtex del hilo	1024,0	
Tenacidad del hilo	41,6	cN/dtex
Módulo del hilo	1613	cN/dtex
EAB del hilo	3,14	
dpf	1,3	dtex

Ejemplos 4 y 5

30 Se preparó en decalina una suspensión al 7% en peso de un polvo de homopolímero de UHMWPE que tiene una ES de 0,61 N/mm², y se alimentó a una extrusora de doble tornillo en co-rotación de 133 mm calentada a una temperatura de 180°C, estando también equipada la extrusora con una bomba de engranajes. En la extrusora, la suspensión se transformó en una disolución, y la disolución salió a través de una placa de hilado que tiene 780 orificios de hilado, con una velocidad de 1,4 g/min por orificio.

5 Los orificios de hilado tenían un canal cilíndrico inicial de 2 mm de diámetro (D_0), seguido de una contracción cónica con un ángulo de cono de 15° hacia un canal cilíndrico de 0,8 mm de diámetro (D_n) y una L_n/D_n de 10. Los filamentos fluidos que salen del canal cilíndrico entraron en un espacio de aire que tiene una longitud de 15 mm. Los filamentos fluidos se recogieron a una velocidad tal que se aplicó una aspiración de 6,2 a los filamentos fluidos en el espacio de aire, y entonces se enfriaron en un baño de agua.

Posteriormente, los filamentos se introdujeron en un horno. En el horno, los filamentos se estiraron adicionalmente 10 veces a 147°C aproximadamente, y la decalina se evaporó. El hilo se estiró en una segunda etapa a una temperatura de 153°C con diversas relaciones de estiramiento.

10 El hilo tenía las siguientes propiedades:

TABLA 3

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	
Relación de estiramiento	4	5	
Dtex del hilo	869	687	dtex
Tenacidad del hilo	41,6	45,4	cN/dtex
Módulo del hilo	1568	1772	cN/dtex
EAB del hilo	3,14	3,07	
dpf	1,1	0,9	dtex

15 La invención se explica adicionalmente con la ayuda de la Figura. En ella se representa la tenacidad de los hilos frente a $f \times n^{-0,05} \times dpf^{0,15}$. La Figura muestra claramente que los hilos de la invención (representados mediante o), fabricados según los Ejemplos 1-5, tienen una resistencia a la tracción mayor que los hilos comerciales conocidos o los mejores hilos dados a conocer en el documento WO 2005/066401 (todos representados por ●) y en el documento US 6,969,553 B1 (representados por ▲) a un recuento de filamentos y un dpf dados. Por lo tanto, los inventores fueron capaces de fabricar por primera vez hilos que tienen un gran número de filamentos de dtex elevado, al tiempo que de forma sorprendente también incrementaban la tenacidad de los hilos. En la Figura, las líneas de puntos representan la Fórmula 1 “ $Ten(cN/dtex) = f \times n^{-0,05} \times dpf^{0,15}$ ”, en la que f era 58,6, 62,5, 64,0 y 67,0, respectivamente.

Ejemplo 6

25 Se formó una monocapa unidireccional a partir de una pluralidad de los hilos alineados para que corran en paralelo. Los hilos tenían un dtex de 1220,0 aproximadamente; una tenacidad de 39,7 cN/dtex aproximadamente; un módulo de 1450 cN/dtex aproximadamente, y un dtex por filamento de 1,5 aproximadamente. Los hilos se mantienen juntos mediante el 17% en masa aproximadamente (de la masa total de la monocapa) de un material de matriz elastomérica a base de caucho Kraton®. Se formó una lámina usando 4 monocapas unidireccionales apiladas, en una orientación 0-90°. La densidad de área de la lámina resultante fue 212 g/m^2 .

30 Los hilos se fabricaron de acuerdo con el Ejemplo 3, con la diferencia de que la disolución salió a una velocidad de 1,7 g/min/orificio; se usó una aspiración de 6,5 aproximadamente; el hilo se estiró 8 veces a 147°C aproximadamente en la primera etapa y 3,8 veces en una segunda etapa a una temperatura de $152,5^\circ\text{C}$ aproximadamente.

Se comprimieron juntas varias de dichas láminas para formar un panel rígido con una densidad de área de $15,5 \text{ kg/m}^2$. Se determinó que el V_{50} del panel para una bala AK47 FMJ MSC era 891 m/s aproximadamente, lo que corresponde a una E_{abs} de $242 \text{ J.m}^2/\text{kg}$ aproximadamente. Los datos se incluyen en la Tabla 4.

Experimento comparativo 1 (CE1)

35 Se repitió el Ejemplo 6, con la diferencia de que se usaron hilos comerciales de UHMWPE vendidos por DSM Dyneema® BV, Países Bajos, y conocidos como SK76 (1500 dtex; tenacidad 36,5 cN/dtex; módulo 134 N/tex) en lugar de los hilos del Ejemplo 3. Una monocapa contenía 16% en masa aproximadamente de matriz. La densidad de área de la lámina era 233 g/m^2 aproximadamente, y la densidad de área del panel comprimido era $16,0 \text{ kg/m}^2$ aproximadamente. Se determinó que el V_{50} del panel para una bala AK47 FMJ MSC era 814 m/s aproximadamente, lo que corresponde a una E_{abs} de $166 \text{ J.m}^2/\text{kg}$ aproximadamente. Los datos se incluyen en la Tabla 4.

Ejemplo 7

Se fabricó una serie de láminas como en el Ejemplo 6, con la diferencia de que cada lámina también contenía dos películas de LDPE de 7 micrómetros de grosor que se intercalan en la pila de 4 monocapas. La densidad de área de dicha lámina era 157 g/m^2 aproximadamente. Se formaron tres paneles flexibles, teniendo dos de ellos una densidad

de área de 3,1 kg/m² aproximadamente, y teniendo uno una densidad de área de 4,9 kg/m² aproximadamente, mediante el ensamblaje de una serie de láminas flexibles. Las láminas no se comprimieron. Se disparó a los paneles que tienen 3,1 kg/m² con una bala 0,357 Magnum JSP y con una bala de 9 mm FMJ Parabellum. Se disparó al panel que tiene 4,9 kg/m² con un FSP de 17 granos. Los datos se incluyen en la Tabla 4.

Experimento comparativo 1 (CE2)

Se repitió el Ejemplo 7, con la diferencia de que se usaron hilos comerciales de UHMWPE vendidos por DSM Dyneema® BV, Países Bajos, y conocidos como SK76, en lugar de los hilos del Ejemplo 3, y una lámina que únicamente contenía dos monocapas. La densidad de área de dicha lámina era 132 g/m² aproximadamente. Los datos se incluyen en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	AD _{lámina}	AD _{panel}	matriz	BFD	amenaza	V ₅₀	E _{abs}
	g/m ²	kg/m ²	%	mm		m/s	J/[kg/m ²]
6	212	15,5	16,7	-	AK47	891,3	242
CE1	233	16,0	16	-	AK47	814	166
7	157	3,1	17	34	Magnum	522,8	453
		3,1			9mm	534,4	373
		4,9			FSP1.1	611,6	41
CE2	132	3,0	17	40	Magnum	457	358
		3,0			9mm	400	218
		4,9			FSP1,1	535	33

Se puede observar fácilmente a partir de la Tabla 4 que los paneles basados en los hilos de la invención muestran una mejora apreciable de sus propiedades balísticas. Por lo tanto, la invención se refiere a un panel que comprende una pluralidad de láminas que contienen el hilo de la invención. Preferiblemente, cada lámina comprende una pluralidad de monocapas, preferiblemente al menos 2 monocapas, más preferiblemente al menos 4 monocapas. Preferiblemente, cada lámina comprende como máximo 8 monocapas, más preferiblemente como máximo 6 monocapas. Preferiblemente, los hilos en las láminas o en las monocapas están dispuestos unidireccionalmente, es decir, corren a lo largo de una dirección común. Preferiblemente, las láminas o las monocapas también contienen un material de matriz usado habitualmente para estabilizar su manipulación, en una cantidad de, como máximo, 25% en masa en base al peso total del panel, más preferiblemente, como máximo, de 21% en masa, incluso preferiblemente, como máximo, de 19% en masa, lo más preferible, como máximo, de 17% en masa. Preferiblemente, la cantidad de dicho material de matriz es al menos 5% en masa, más preferiblemente al menos 10% en masa, lo más preferible al menos 15% en masa. En una realización preferida, el panel comprende una serie de láminas, comprendiendo cada lámina una pila de monocapas, y comprendiendo además dos películas poliméricas, preferiblemente películas de polietileno, más preferiblemente películas de LDPE, que se intercalan en dicha pila de monocapas.

En una realización preferida, el panel de la invención es un panel rígido que tiene preferiblemente una Eabs (J/[kg/m²]) de al menos 170 contra un proyectil AK47 FMJ MSC, más preferiblemente al menos 190, incluso más preferiblemente al menos 210, lo más preferible al menos 230, determinándose dicha Eabs para una densidad de área del panel de 15,5 kg/m² aproximadamente. Preferiblemente, el artículo de la invención es un artículo rígido. Por un panel rígido se quiere decir aquí un artículo que tiene una resistencia a la flexión de al menos 10 MPa, preferiblemente de al menos 20 MPa, más preferiblemente de al menos 40 MPa, medida antes de impactos. La resistencia a la flexión puede medirse usando una metodología como la que se describe en la pág. 14 del documento WO 2012/032082. Se puede obtener un panel rígido sometiendo una pila de láminas que comprenden fibras, preferiblemente fibras que contienen hilos alineados unidireccionalmente, a una presión de al menos 50 bares, más preferiblemente al menos 70 bares, lo más preferible al menos 90 bares; y a una temperatura preferiblemente por debajo de la temperatura de fusión de dichas fibras, más preferiblemente en el intervalo de 20 grados por debajo de dicha temperatura de fusión. La temperatura de fusión de las fibras se puede determinar mediante DSC usando una metodología como se describe en la pág. 13 del documento WO 2009/056286.

En otra realización preferida, el panel de la invención es un panel flexible que tiene preferiblemente una Eabs (J/[kg/m²]) de al menos 370 contra un proyectil 0,357 Magnum JSP, más preferiblemente de al menos 390, incluso más preferiblemente de al menos 410, aún más preferiblemente al menos 430, lo más preferible al menos 450;

5 determinándose dicha Eabs para un panel flexible que tiene una densidad de área de $3,1 \text{ kg/m}^2$ aproximadamente. Por panel flexible se quiere decir aquí un panel fabricado al ensamblar juntas una pluralidad de láminas sin comprimir. Para dotar al panel de una mejor manejabilidad, se puede utilizar el grapado o pegado (por puntos) de las láminas. De manera alternativa, las láminas se pueden mantener juntas mediante una bolsa. Preferiblemente, el panel flexible tiene una Eabs ($\text{J}/[\text{kg}/\text{m}^2]$) contra un proyectil de 9 mm FMJ Parabellum de al menos 220, más preferiblemente al menos 250, aún más preferiblemente al menos 280, aún incluso más preferiblemente al menos 310, todavía incluso más preferiblemente al menos 340, lo más preferible al menos 370; determinándose dicha Eabs para un panel flexible que tiene una densidad de área de $3,1 \text{ kg/m}^2$ aproximadamente. Preferiblemente, el panel flexible tiene una Eabs ($\text{J}/[\text{kg}/\text{m}^2]$) contra un proyectil FSP de 17 granos de al menos 35, más preferiblemente al menos 38, lo más preferible al menos 41; determinándose dicha Eabs para un panel flexible que tiene una densidad de área de $3,1 \text{ kg/m}^2$ aproximadamente.

Ejemplo 8

15 Se trenzó una cuerda a partir de los hilos de la invención. Se observó que cuando se somete a flexión, el comportamiento de flexión de dicha cuerda mejoró en un 38% en comparación con una cuerda similar trenzada a partir de hilos conocidos de fibras Dyneema® SK75. El comportamiento de flexión de la cuerda trenzada a partir de los hilos de la invención también mejora en un 10% aproximadamente respecto a una cuerda trenzada a partir de hilos como los presentados en el documento WO 2005/066401.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un hilo multifilamentos que contiene n filamentos, en el que los filamentos se obtienen hilando un polietileno de peso molecular ultra elevado (UHMWPE), teniendo dicho hilo una tenacidad (Ten) como se expresa en cN/dtex de acuerdo con la Fórmula 1:

$$Ten \text{ (cN / dtex)} = f \times n^{-0,05} \times dpf^{0,15} \quad \text{Fórmula 1}$$

en la que Ten es al menos 39 cN/dtex, n es al menos 25, f es un factor de al menos 58, y dpf es el dtex por filamento.

2. El hilo según la reivindicación 1, en el que el factor f es al menos 60,0, preferiblemente al menos 62,0, más preferiblemente al menos 64,0, lo más preferible al menos 67,0.
- 10 3. El hilo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el número n de filamentos es al menos 50, más preferiblemente al menos 100.
4. El hilo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dpf es al menos 0,8, preferiblemente al menos 1, más preferiblemente al menos 1,1, lo más preferible al menos 1,2.
5. Cuerdas y cordajes que comprenden uno cualquiera de los hilos de acuerdo con las reivindicaciones 1-4.
- 15 6. Un elemento de refuerzo adecuado para productos de refuerzo, comprendiendo el elemento uno cualquiera de los hilos de acuerdo con las reivindicaciones 1-4.
7. Un dispositivo médico que comprende uno cualquiera de los hilos de acuerdo con las reivindicaciones 1-4.
8. Un artículo compuesto que comprende uno cualquiera de los hilos de acuerdo con las reivindicaciones 1-4.
- 20 9. El artículo compuesto de la reivindicación 8, que contiene al menos una monocapa que comprende los hilos de acuerdo con las reivindicaciones 1-4.
10. Un artículo compuesto multicapas que contiene una pluralidad de monocapas unidireccionales, comprendiendo dichas monocapas uno cualquiera de los hilos de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en el que la dirección de los hilos en cada monocapa está girada con un ángulo con respecto a la dirección de los hilos en una monocapa adyacente.
- 25 11. Un producto que comprende uno cualquiera de los hilos de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en el que el producto se escoge del grupo que consiste en sedales de pesca y redes de pesca, redes de tierra, redes y cortinas de carga, hilos de cometa, hilo dental, cuerdas de raquetas de tenis, lona, lona de carpas, telas no tejidas, correas, separadores de baterías, condensadores, recipientes a presión, mangueras, cables umbilicales, fibra eléctrica, fibra óptica y cables de señalización, equipos automotrices, correas de transmisión, materiales de construcción de edificios,
- 30 artículos resistentes a cortes y apuñalamientos y artículos resistentes a incisiones, guantes de protección, equipos deportivos de material compuesto, esquís, cascos, kayaks, canoas, bicicletas y cascos y mástiles de barcos, conos de altavoces, aislamiento eléctrico de alto rendimiento, cúpulas, velas, y geotextiles.
12. Un panel que comprende una pluralidad de láminas que contienen los hilos de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que cada lámina comprende preferiblemente al menos 2 monocapas, más preferiblemente al menos 4 monocapas.
- 35 13. El panel de la reivindicación 12, siendo dicho panel rígido, que tiene una resistencia a la flexión de al menos 10 MPa, según se mide antes de los impactos, y que tiene una Eabs (J/[kg/m²]) de al menos 170 contra un proyectil AK47 FMJ MSC, más preferiblemente de al menos 190, incluso más preferiblemente al menos 210, lo más preferible al menos 230, determinándose dicha Eabs para una densidad de área del panel de 15,5 kg/m² aproximadamente.
- 40 14. El panel de la reivindicación 12, siendo dicho panel flexible, en el que la pluralidad de láminas se ensamblan sin comprimirlas, y que tiene una Eabs (J/[kg/m²]) de al menos 370 contra un proyectil 0,357 Magnum JSP, más preferiblemente de al menos 390, incluso más preferiblemente al menos 410, aún más preferiblemente al menos 430, lo más preferible al menos 450; determinándose dicha Eabs para una densidad de área del panel de 3,1 kg/m² aproximadamente.
- 45 15. El panel de la reivindicación 14, teniendo dicho panel una Eabs (J/[kg/m²]) contra un proyectil FSP de 17 granos de al menos 35, más preferiblemente al menos 38, lo más preferible al menos 41; determinándose dicha Eabs para una densidad de área del panel de 3,1 kg/m² aproximadamente.

FIGURA

