(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 735 980**

(51) Int. CI.:

D06B 3/04 (2006.01)
D06B 3/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2009 PCT/US2009/047875**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2009 WO09158273**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2009 E 09770807 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2315865**

(54) Título: **Método de fabricación de hilos de poliolefina de alta tenacidad multifilamento de color**

(30) Prioridad:

25.06.2008 US 215121

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.12.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

NGUYEN, HUY, X. y
TAM, THOMAS, Y-T.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Método de fabricación de hilos de poliolefina de alta tenacidad multifilamento de color

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

Esta invención se refiere a mejoras en hilos multifilamento formados a partir de fibras de poliolefina de alta tenacidad.

Descripción de la técnica relacionada

Es extremadamente difícil proporcionar hilos formados a partir de fibras de alta tenacidad con color de larga duración. Estos hilos pueden estar formados a partir de fibras de poliolefina de alta tenacidad, tales como fibras de polietileno de alta tenacidad. Estas fibras están disponibles de Honeywell International Inc. como fibras de polietileno de cadena extendida SPECTRA®, y también están disponibles de otros proveedores.

Normalmente, tales fibras de alta tenacidad se fabrican mediante la hilatura de una disolución que contiene gel de polietileno hinchada con un disolvente adecuado para dar filamentos de polietileno de peso molecular ultraalto. Se elimina el disolvente y se estira el hilo resultante en una o más fases. En general, tales filamentos se conocen como poliolefinas “hiladas en gel”, siendo el polietileno hilado en gel el más vendido comercialmente. También se conocen fibras de poliolefina hilada en disolución así como fibras extruidas en estado fundido.

Normalmente, los hilos de alta tenacidad multifilamento requieren una etapa de tratamiento superficial antes de aplicar un colorante. Por ejemplo, estos hilos pueden tratarse mediante pulverización de plasma o tratarse con efecto corona y entonces seguir inmediatamente con la aplicación de un recubrimiento de color. Sin embargo, tal recubrimiento de color tiende a desprenderse con roce vigoroso.

La preparación de sedales de pesca de tipo monofilamento a partir de fibras de polietileno hilado en gel se da a conocer, por ejemplo, en el documento USP 6.148.597 y en el documento WO 2006/040191 A1. En estas divulgaciones se procesan hilos multifilamento de modo que los filamentos se fusionan entre sí para dar un sedal de tipo monofilamento.

El documento JP 2004 308048 A da a conocer un método para producir un hilo de filamento de UHMWPE, en el que un hilo de filamento sin torsión se recubre con un aglutinante de resina, se retuerce y se trata térmicamente. El documento JP H07 229031 da a conocer un método para recubrir un hilo de filamento de UHMWPE, en el que un haz de filamentos se recubre con una composición de color que contiene una resina y un pigmento.

Sería deseable proporcionar hilos de alta tenacidad multifilamento que tengan una solidez de color mejorada.

Sumario de la invención

Según esta invención, se proporciona un método de fabricación de un hilo de poliolefina de peso molecular ultraalto multifilamento de color, comprendiendo el método las etapas de:

alimentar al menos un hilo de poliolefina de peso molecular ultraalto multifilamento sustancialmente sin torsión;

recubrir el hilo multifilamento sustancialmente sin torsión con una composición de recubrimiento que comprende un disolvente y un colorante en un portador de resina termoplástica, teniendo la resina termoplástica un punto de fusión menor que los filamentos del hilo multifilamento, adhiriéndose la composición de recubrimiento a los filamentos del hilo multifilamento; y

calentar el hilo multifilamento mientras se estira el hilo sin la fusión de los filamentos del hilo multifilamento;

con lo que se forma un hilo multifilamento de color que tiene una solidez de color mejorada.

Preferiblemente, el hilo multifilamento está sustancialmente sin retorcer a medida que se calienta y estira. Preferiblemente, el hilo de poliolefina comprende un hilo de polietileno de alta tenacidad.

Por tanto, esta invención proporciona hilo multifilamento de color a partir de poliolefinas de peso molecular ultraalto con solidez de color mejorada. Esto se consigue sin la necesidad de una etapa de pretratamiento costosa (tal como tratamiento con efecto corona) en el hilo multifilamento. Los hilos multifilamento resultantes pueden usarse en una variedad de aplicaciones, tal como en cuerdas y en otras aplicaciones muy exigentes, tales como cortinas antitormentas, tubo flexible de refuerzo, etc.

Descripción detallada de la invención

Los hilos multifilamento usados en el presente documento son filamentos de poliolefina de alta tenacidad. Tal como se usa en el presente documento, el término fibras o filamentos “de alta tenacidad” significa fibras o filamentos que tienen tenacidades iguales a o mayores de aproximadamente 7 g/d (61,9 cN/tex). Preferiblemente, estas fibras tienen módulos de tracción iniciales de al menos aproximadamente 150 g/d (1327 cN/tex) y energías hasta la rotura de al menos aproximadamente 8 J/g medidas mediante la norma ASTM D2256. Tal como se usan en el presente documento, los términos “módulo de tracción inicial”, “módulo de tracción” y “módulo” significan el módulo de elasticidad medido mediante la norma ASTM 2256 para un hilo.

Para los propósitos de la presente invención, un filamento es un cuerpo alargado, cuya dimensión de longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. Por consiguiente, el término filamento incluye fibra, cinta, tira, fibra seccionada y otras formas de fibra troceada, cortada o discontinua o fibra continua. El término “fibra” o “filamento” incluye una pluralidad de cualquiera de las anteriores o una combinación de las mismas. Un hilo es una hebra continua compuesta por muchas fibras o filamentos. Se prefieren hilos multifilamento continuos.

Preferiblemente, las fibras de alta tenacidad tienen tenacidades iguales a o mayores de aproximadamente 10 g/d (88,5 cN/tex), más preferiblemente iguales a o mayores de aproximadamente 15 g/d (133 cN/tex), incluso más preferiblemente iguales a o mayores de aproximadamente 20 g/d (177 cN/tex) y lo más preferiblemente iguales a o mayores de aproximadamente 25 g/d (221 cN/tex).

Las fibras utilizadas en los hilos multifilamento de esta invención comprenden fibras de poliolefina de cadena extendida (también conocidas como de peso molecular ultraalto o alto módulo), particularmente fibras de polietileno y fibras de polipropileno de alta tenacidad, y mezclas de las mismas. Las fibras pueden hilarse en gel, hilarse en disolución o extruirse.

Las secciones transversales de las fibras útiles en el presente documento pueden variar ampliamente. Pueden ser de sección transversal circular, plana u oblonga. También pueden ser de sección transversal multilobular irregular o regular que tiene uno o más lóbulos regulares o irregulares que sobresalen del eje lineal o longitudinal de las fibras. Se prefiere que las fibras sean de sección transversal sustancialmente circular, plana u oblonga, lo más preferiblemente sección transversal sustancialmente circular.

La patente estadounidense 4.457.985 comenta en general tales fibras de polietileno y de polipropileno de alto peso molecular. En el caso del polietileno, las fibras adecuadas son aquellas de peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 150.000, preferiblemente al menos aproximadamente un millón y más preferiblemente de entre aproximadamente dos millones y aproximadamente cinco millones. Tales fibras de polietileno de alto peso molecular pueden hilarse en disolución (véanse la patente estadounidense 4.137.394 y la patente estadounidense 4.356.138), o un filamento hilado a partir de una disolución para forma una estructura de gel (véanse la patente estadounidense 4.413.110, la publicación para información de solicitud de patente alemana n.º 3.004.699 y la patente británica 2051667), o las fibras de polietileno pueden producirse mediante un proceso de enrollamiento y estiramiento (véase la patente estadounidense 5.702.657). Tal como se usa en el presente documento, el término polietileno significa un material de polietileno predominantemente lineal que puede contener cantidades menores de ramificación de cadena o comonómeros que no superan aproximadamente 5 unidades de modificación por 100 átomos de carbono de cadena principal, y que también pueden contener mezclado con el mismo no más de aproximadamente el 50% en peso de uno o más aditivos poliméricos tales como polímeros de alqueno I, en particular polietileno, polipropileno o polibutileno de baja densidad, copolímeros que contienen monoolefinas como monómeros primarios, poliolefinas oxidadas, copolímeros de poliolefina de injerto y polioximetilenos, o aditivos de bajo peso molecular tales como antioxidantes, lubricantes, agentes de barrido ultravioleta, y similares, que se incorporan comúnmente.

Se prefieren los hilos multifilamento de polietileno de alta tenacidad, y están disponibles, por ejemplo, con la marca comercial fibras e hilos SPECTRA® de Honeywell International Inc. de Morristown, Nueva Jersey, EE. UU.

Dependiendo de la técnica de formación, la tasa de estiramiento y las temperaturas, y otras condiciones, pueden conferirse una variedad de propiedades a estas fibras precursoras. La tenacidad de las fibras de polietileno son al menos aproximadamente 7 g/d (61,9 cN/tex), preferiblemente al menos aproximadamente 15 g/d (133 cN/tex), más preferiblemente al menos aproximadamente 20 g/d (177 cN/tex), todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 25 g/d (221 cN/tex) y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 30 g/d (265 cN/tex). De manera similar, el módulo de tracción inicial de las fibras, medido mediante una máquina de prueba de tracción Instron, es preferiblemente al menos aproximadamente 300 g/d (2654 cN/tex), más preferiblemente al menos aproximadamente 500 g/d (4425 cN/tex), todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 1000 g/d (8850 cN/tex) y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1200 g/d (10619 cN/tex). Estos valores máximos para el módulo de tracción inicial y la tenacidad pueden obtenerse generalmente solo empleando procesos de crecimiento en disolución o de hilatura en gel. Muchos de los filamentos tienen puntos de fusión mayores que el punto de fusión del polímero a partir del que se forman. Por tanto, por ejemplo, polietileno de alto peso molecular de aproximadamente 150.000, aproximadamente un millón y aproximadamente dos millones de peso molecular tiene

generalmente puntos de fusión en la masa de 138ºC. Los filamentos de polietileno altamente orientados fabricados de estos materiales tienen puntos de fusión de desde aproximadamente 7ºC hasta aproximadamente 13ºC o superior. Por tanto, un ligero aumento en el punto de fusión refleja la perfección cristalina y una mayor orientación cristalina de los filamentos en comparación con el polímero en masa.

Preferiblemente, el polietileno empleado es un polietileno que tiene menos de aproximadamente un grupo metilo por mil átomos de carbono, más preferiblemente menos de aproximadamente 0,5 grupos metilo por mil átomos de carbono y menos de aproximadamente el 1% en peso de otros constituyentes.

De manera similar, pueden usarse fibras de polipropileno de alto peso molecular altamente orientadas de peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 200.000, preferiblemente al menos aproximadamente un millón y más preferiblemente al menos aproximadamente dos millones. Tal polipropileno de cadena extendida puede formarse para dar filamentos orientados razonablemente bien mediante las técnicas indicadas en las diversas referencias a las que se hizo referencia anteriormente, y especialmente mediante la técnica de la patente estadounidense 4.413.110. Dado que el polipropileno es un material mucho menos cristalino que el polietileno y contiene grupos metilo colgantes, los valores de tenacidad que pueden conseguirse con polipropileno son en general sustancialmente menores que los valores correspondientes para polietileno. Por consiguiente, una tenacidad adecuada es preferiblemente al menos aproximadamente 8 g/d (70,8 cN/tex), más preferiblemente al menos aproximadamente 11 g/d (97 cN/tex). El módulo de tracción inicial para polipropileno es preferiblemente al menos aproximadamente 160 g/d (1416 cN/tex), más preferiblemente al menos aproximadamente 200 g/d (1769 cN/tex). El punto de fusión del polipropileno se eleva generalmente varios grados mediante el proceso de orientación, de modo que el filamento de polipropileno tiene preferiblemente un punto de fusión principal de al menos 168ºC, más preferiblemente al menos 170ºC. Los intervalos particularmente preferidos para los parámetros descritos anteriormente pueden proporcionar ventajosamente un rendimiento mejorado en el artículo final. El empleo de fibras que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 200.000 acoplado con los intervalos preferidos para los parámetros descritos anteriormente (módulo y tenacidad) puede proporcionar un rendimiento mejorado ventajosamente en el artículo final.

En el caso de fibras de polietileno de cadena extendida, la preparación y el estiramiento de fibras de polietileno hilado en gel se describen en diversas publicaciones, incluyen las patentes estadounidenses 4.413.110; 4.430.383; 4.436.689; 4.536.536; 4.545.950; 4.551.296; 4.617.233; 4.663.101; 5.032.338; 5.246.657; 5.286.435; 5.342.567; 5.578.374; 5.736.244; 5.741.451; 5.958.582; 5.972.498; 6.448.359; 6.969.553 y 7.344.668.

Los hilos multifilamento de esta invención comprenden las fibras de poliolefina de alta tenacidad, o consisten esencialmente en las fibras de poliolefina de alta tenacidad, o consisten en las fibras de poliolefina de alta tenacidad, y las fibras de poliolefina son preferiblemente fibras de polietileno de alta tenacidad. Los hilos multifilamento pueden formarse mediante cualquier técnica adecuada, incluyendo extrusión en estado fundido. Los hilos multifilamento pueden estar alineados en una dirección sustancialmente uniaxial a lo largo de la longitud del hilo. Por “dirección sustancialmente uniaxial” quiere decirse que todos o casi todos (por ejemplo, al menos aproximadamente el 95%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 99%) los hilos se extienden en una única dirección. Los hilos de alimentador multifilamento están sustancialmente sin retorcer. “Sustancialmente sin torcer” significa que los hilos tienen una torsión cero o una torsión muy pequeña a lo largo de su longitud (por ejemplo, no más de aproximadamente 0,1 vueltas por pulgada (4 vueltas por metro), preferiblemente no más de aproximadamente 0,05 vueltas por pulgada (2 vueltas por metro) a lo largo de la longitud del hilo).

Los hilos de las fibras de alta tenacidad usados en el presente documento pueden ser de cualquier denier adecuado, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000 denier (de 111 a 11111 dtex), más preferiblemente desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 8.000 denier (de 1111 a 8889 dtex), todavía más preferiblemente desde aproximadamente 650 hasta aproximadamente 6000 denier (de 722 a 6667 dtex) y lo más preferiblemente desde aproximadamente 1200 hasta aproximadamente 4800 denier (de 1333 a 5333 dtex).

El número de filamentos que forman los hilos de alimentador multifilamento usados en esta invención puede variar ampliamente dependiendo de las propiedades deseadas. Por ejemplo, el número de filamentos en un hilo puede oscilar entre aproximadamente 10 y aproximadamente 3000, más preferiblemente entre aproximadamente 30 y aproximadamente 1500 y lo más preferiblemente entre aproximadamente 60 y aproximadamente 1200. Aunque no se requiere, el número de filamentos en cada hilo precursor multifilamento preferiblemente es sustancialmente el mismo.

Según esta invención, los hilos multifilamento se recubren con un colorante. Puede emplearse cualquier técnica de recubrimiento adecuada. Los ejemplos de aparato de recubrimiento que son útiles en el método de esta invención incluyen, sin limitación: rodillos con lubricante, rodillos de contacto, baños de inmersión, recubridores de pulverización, etc. Alternativamente pueden emplearse recubridores de extrusión. El colorante se suministra en un portador y puede estar en forma de una disolución, dispersión o una emulsión usando cualquier disolvente adecuado, tal como agua o un disolvente orgánico (tal como metiletilcetona, acetona, etanol, metanol, alcohol isopropílico, ciclohexano, etilacetona, etc. y combinaciones de los mismos). El colorante se aplica preferiblemente como recubrimiento continuo, aunque puede emplearse un recubrimiento discontinuo si se desea.

En una realización preferida, los hilos se sumergen en un baño que contiene la composición de recubrimiento colorante. Tras el recubrimiento mediante cualquier técnica, la composición de recubrimiento en exceso puede eliminarse mediante uno cualquiera o más medios adecuados, tales como apretándola hacia fuera, eliminándola por soplado o eliminándola mediante drenaje, o secándola al aire o secándola en un dispositivo de calentamiento.

Como colorante puede emplearse cualquier agente de coloración adecuado. Ejemplos son tintes y pigmentos, tanto acuosos como orgánicos. Ejemplos no limitativos de tales colorantes son ftalocianina de cobre y similares. Pueden conseguirse cualquier color deseable con la selección apropiada de tintes o pigmentos y resina de recubrimiento.

La composición colorante comprende el colorante y un material de portador de resina termoplástica. La resina termoplástica tiene un punto de fusión menor que el de las fibras del hilo multifilamento. La resina termoplástica se selecciona también para tener una buena adhesión o afinidad con los filamentos del hilo multifilamento. La resina es también un material estirable. La composición de recubrimiento puede incluir aditivos convencionales tales como estabilizadores de UV, etc.

Los ejemplos de tales resinas termoplásticas incluyen, sin limitación, resinas de poliolefina tales como polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, copolímeros de poliolefina, por ejemplo, copolímeros de etileno tales como copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo, y similares, y mezclas de uno o más de los anteriores. Los ejemplos no limitativos de otras resinas termoplásticas incluyen: polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, poliuretanos, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado usando ftalato de dioctilo u otros plastificantes, elastómeros de butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), copolímeros de tribloque de estireno-isopreno-estireno, poliacrilatos, fluoroelastómeros, elastómeros de silicona, elastómeros termoplásticos, copolímeros de bloque de poli(isopreno), copolímeros de bloque de dienos conjugados (tal como butadieno e isopreno) y copolímeros vinilaromáticos (tal como estireno, viniltolueno y t-butilestireno), copolímeros de tribloque de estireno-isopreno-estireno, etc.

La cantidad del recubrimiento de color en los hilos puede variar ampliamente. Por ejemplo, el recubrimiento puede comprender desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 40 por ciento en peso del peso total de los hilos tras el secado, más preferiblemente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 25 por ciento en peso y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 15 por ciento en peso. Naturalmente, el peso del colorante en el recubrimiento material puede ser significativamente menor que el peso del recubrimiento de color. Normalmente, la cantidad de colorante en el recubrimiento de color puede oscilar entre aproximadamente el 0,5 y aproximadamente el 20 por ciento en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 15 por ciento en peso y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 4 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso.

Los hilos multifilamento recubiertos con color se secan preferiblemente antes del procesamiento adicional. Los hilos pueden calentarse en un dispositivo adecuado (horno o similar) o secarse al aire para eliminar el disolvente del recubrimiento o secar de otro modo el recubrimiento de color. Los hilos multifilamento recubiertos con color pueden recogerse entonces para un procesamiento adicional, o el hilo puede procesarse de manera continua.

Los hilos multifilamento recubiertos con color se someten entonces a una etapa de estiramiento a temperatura elevada. La etapa de estiramiento puede ser una única etapa de estiramiento o múltiples etapas de estiramiento. Preferiblemente, los hilos se estiran en un horno de aire caliente, aunque pueden emplearse otros tipos de hornos. Tales hornos de aire caliente se conocen en la técnica y un ejemplo de un horno de este tipo se describe en la patente estadounidense 7.370.395.

Los hilos multifilamento recubiertos se alimentan preferiblemente a la etapa de estiramiento sin torsión de los hilos. Es decir, los hilos que entran en la etapa de estiramiento preferiblemente permanecen sustancialmente sin torsión.

La temperatura del horno de estiramiento puede variar dependiendo de las propiedades de uso final del hilo multifilamento. En cualquier caso, la temperatura se elige para evitar la fusión de filamentos adyacentes del hilo multifilamento.

La temperatura de estiramiento y las tasas de estiramiento se eligen dependiendo de las propiedades de uso final deseadas. Por ejemplo, en una realización, el método de esta invención puede emplearse para formar un hilo multifilamento de color que tiene la misma o solo un pequeño aumento en la tenacidad de hilo del hilo, pero no obstante presenta la solidez de color deseada. En otra realización, el método de la invención puede emplearse para formar un hilo multifilamento con solidez de color que también tiene un mayor aumento en la tenacidad de hilo.

En general, la temperatura del horno puede oscilar entre aproximadamente 90 y aproximadamente 160ºC. Cuando se desee un aumento en la solidez de color, pero no necesariamente un aumento en la tenacidad de hilo, la temperatura del horno puede ser relativamente menor hasta un nivel que solo ablanda o funde la resina termoplástica de punto de fusión menor. En tal caso, la temperatura del horno puede oscilar entre aproximadamente

90 y aproximadamente 120ºC, más preferiblemente entre aproximadamente 100 y 120ºC y lo más preferiblemente entre aproximadamente 105 y aproximadamente 110ºC.

Cuando se desee un aumento tanto en la solidez de color como en la tenacidad, la temperatura del horno puede ser relativamente mayor. Por ejemplo, la temperatura del horno puede oscilar entre aproximadamente 135 y aproximadamente 160ºC, más preferiblemente entre aproximadamente 145 y aproximadamente 157ºC y lo más preferiblemente entre aproximadamente 150 y aproximadamente 155ºC. De nuevo, no se desea la fusión de los multifilamentos, de modo que la temperatura, la tasa de estiramiento y el tiempo de residencia se seleccionan para mantener la naturaleza multifilamento del hilo.

El estiramiento se consigue de manera deseable mediante uno o más rodillos de estiramiento que de manera deseable pueden estar fuera de los hornos, o alternativamente dentro o entre uno o más hornos.

Tal como se mencionó anteriormente, durante la etapa de calentamiento los hilos multifilamento se estiran hasta un grado deseado. Puede emplearse cualquier tasa de estiramiento deseada. En general, las tasas de estiramiento pueden oscilar entre aproximadamente 1,1 y aproximadamente 10. Cuando se desee solo solidez de color, pueden emplearse tasas de estiramiento menores, tal como desde aproximadamente 1,1 hasta aproximadamente 1,8, más preferiblemente desde aproximadamente 1,2 hasta aproximadamente 1,6 y lo más preferiblemente desde aproximadamente 1,3 hasta aproximadamente 1,5. Cuando se deseen tanto solidez de color como una tenacidad aumentada, pueden usarse tasas de estiramiento mayores, tal como desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10, más preferiblemente desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 8 y lo más preferiblemente desde aproximadamente 4 desde aproximadamente 6. De manera deseable, se aplica una tensión lineal durante toda la etapa de estiramiento.

Los hilos se calientan y estiran durante un periodo de tiempo deseado. Este puede oscilar, por ejemplo, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 5 minutos, más preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3 minutos y lo más preferiblemente entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 2 minutos. El tiempo de permanencia real en un aparato de calentamiento tal como un horno depende de varios factores, tales como la temperatura del horno, la longitud del horno, el tipo de horno (por ejemplo, horno de circulación de aire caliente, baño calentado, horno infrarrojo, etc.), etc.

Las condiciones de calentamiento y estiramiento se eligen de modo que los filamentos adyacentes no se fusionen entre sí, ya sea parcial o completamente. Esto es para garantizar que el hilo resultante conserve sus características multifilamento. El hilo multifilamento resultante o bien tiene un denier y tenacidad similares a las del hilo de alimentador, o bien dependiendo de las condiciones empleadas también puede tener un menor denier y una mayor tenacidad que el hilo de alimentador.

Durante la etapa de estiramiento a temperaturas elevadas, el recubrimiento de color penetra en la fibra de poliolefina y por tanto pasa a formar parte integral de la misma. Es decir, el portador de resina termoplástica de punto de fusión menor puede penetrar en el hilo de poliolefina de punto de fusión mayor y conlleva la propiedad de color deseada. Se cree que el proceso de calentamiento y de estiramiento ablanda tanto la resina de recubrimiento como la fibra, permitiendo que el recubrimiento de peso molecular menor migre a la masa de fibra.

El hilo multifilamento resultante puede ser de cualquier denier adecuado. Por ejemplo, el hilo multifilamento puede tener un denier de desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 10.000 (de 55 a 11111 dtex), más preferiblemente desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 5.000 (de 222 a 5556 dtex) y lo más preferiblemente desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 3.000 (de 555 a 3333 dtex). La tenacidad del hilo multifilamento resultante puede oscilar entre aproximadamente 25 y aproximadamente 80 g/d (entre 221 y 708 cN/tex), por ejemplo.

Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando los hilos multifilamento se tratan con una composición colorante que comprende un colorante y un portador de resina termoplástica y entonces se someten a estiramiento a temperaturas elevadas, el hilo multifilamento resultante presenta una solidez de color aumentada. Con esto quiere decirse que el color se conserva en el hilo incluso tras roce vigoroso. De manera deseable tal como se mencionó anteriormente, el hilo permanece sustancialmente sin torsión durante todo el recubrimiento y las operaciones de calentamiento/estiramiento.

Los hilos multifilamento con color de la invención pueden emplearse en una variedad de aplicaciones. Los ejemplos no limitativos de tales aplicaciones incluyen cuerdas, sedal de pescar, cuerdas y sedales trenzados, hilos de cometa, materiales textiles tejidos, guantes tricotados, etc. En ciertos casos puede desearse procesar adicionalmente artículos formados a partir de los hilos multifilamento con color de esta invención con el fin de aprovechar la naturaleza de punto de fusión menor del recubrimiento de resina termoplástica. Por ejemplo, pueden formarse materiales textiles tejidos a partir de los hilos multifilamento de la invención y someterse después el material textil a una etapa de calandrado. En la etapa de calandrado se aplican tanto presión como calor al material textil, con el resultado de que la resina termoplástica al menos se ablanda o puede fundirse y forma una estructura de tipo película por el material textil tejido. Esta estructura de tipo película también tiene el colorante que se usó en la

formación del hilo multifilamento de color, de modo que se obtiene un material textil recubierto con color que tiene una capa de resina termoplástica con color sobre su superficie.

De manera similar, cuando se forman cuerdas a partir de los hilos multifilamento con color de la invención pueden someterse igualmente a otra etapa de calentamiento. Esta última etapa da como resultado el ablandamiento o la fusión de la resina termoplástica de modo que se forma una camisa protectora de color por la estructura de cuerda. Igualmente, un sedal de pescar (ya sea trenzado o retorcido o no) formado a partir del hilo multifilamento de la invención puede calentarse para formar un sedal con una camisa con color externa en la que los hilos multifilamento pueden fusionarse parcialmente entre sí.

Las condiciones empleadas en cualquier etapa de calentamiento aplicada a artículos formados a partir del hilo multifilamento de color depende del tipo de artículo final y sus propiedades deseadas. En general, cuando solo se desee solidez de color pueden emplearse temperaturas en el intervalo mencionado anteriormente en tal etapa de calentamiento posterior.

Los siguientes ejemplos no limitativos se presentan para proporcionar una comprensión más completa de la invención. Las técnicas, las condiciones, los materiales, proporciones y datos notificados específicos expuestos para ilustrar los principios de la invención son a modo de ejemplo y no deben interpretarse como que limitan el alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se formó un hilo recubierto con color multifilamento a partir de un hilo de polietileno de cadena extendida multifilamento. Cada hilo se formó a partir de 900 fibras SPECTRA®, disponibles de Honeywell International Inc. Los hilos de alimentador sin recubrir tenían un denier de 1200 (1333 dtex), con 120 filamentos en cada hilo. La tenacidad de hilo de alimentador era de 30 g/d (265,5 cN/tex) y tenía un alargamiento último del 3,9% y un módulo de 850 g/d (7522 cN/tex). Se alimentaron hilos multifilamento que tenían una torsión de esencialmente cero a un baño de recubrimiento que contenía una disolución acuosa de pigmento de tinción verde, a base de ftalocianina de cobre, dispersada en una resina termoplástica de polietileno. El contenido en sólidos de la disolución de recubrimiento era de aproximadamente el 40 por ciento en peso. El peso de captura del recubrimiento sobre el hilo era de aproximadamente el 15 por ciento, basado en el peso total de los hilos multifilamento. Se secó el hilo en un horno de aire caliente. Tras este proceso de recubrimiento, cada hilo recubierto tenía un denier de 1369, con 120 filamentos en cada hilo. Este hilo tenía un alargamiento último del 4,38%, una tenacidad de 27,6 g/d (244 cN/tex) y un módulo de 775 g/d (6858 cN/tex).

Los hilos recubiertos con color se alimentaron a un aparato de calentamiento tal como se da a conocer en la patente estadounidense 7.370.395 mencionada anteriormente, usando un total de 6 hornos de circulación de aire caliente alineados horizontalmente y colindantes. Un primer conjunto de rodillos estaba adyacente al lado de entrada de los hornos y un segundo conjunto de rodillos estaba adyacente al lado de salida de los hornos. Los hilos estaban sin soportar en los hornos y se transportaban a través de los hornos en una línea aproximadamente recta. La velocidades del primer y del segundo conjunto de rodillos se seleccionaron para proporcionar una tasa de estiramiento en los hornos de 3,0, siendo la velocidad de rodillo de alimentación de 10 M/min y siendo la velocidad de rodillo de estiramiento de 30 M/m. Se mantuvo una tensión de 1700 g en los hilos. La temperatura de horno era de 150ºC. Los hilos multifilamento se estiraron, pero no se fusionaron en los hornos. El hilo multifilamento resultante se enrolló en un rodillo de extracción.

El hilo multifilamento recubierto y estirado tenía un denier de 488, un alargamiento último del 3,2%, una tenacidad de 37,2 g/d (329 cN/tex) y un módulo de 1411 g/d (12487 cN/tex).

La solidez de color del hilo multifilamento se sometió a prueba sometiéndolo a abrasión contra una barra de metal con sección transversal hexagonal (la prueba de resistencia a la abrasión con barra hexagonal). Se encontró que el hilo mantenía su color verde original tras 2.500 ciclos a una tensión de 100 g.

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1 excepto porque el hilo de alimentador es hilo de 900 SPECTRA®, 650 denier (722 dtex). El hilo de alimentador tenía 60 filamentos, una tenacidad de 30,5 g/d (270 cN/tex), un alargamiento último del 3,6% y un módulo de 920 g/d (8141 cN/ tex). Tras el proceso de recubrimiento, cada hilo recubierto tenía un denier de 792 (880 dtex), con 60 filamentos en cada hilo. Este hilo tenía un alargamiento último del 4,3%, una tenacidad de 27,1 g/d (240 cN/tex) y un módulo de 772 g/d (6832 cN/tex).

El hilo multifilamento tras el calentamiento y estiramiento tenía 60 filamentos, un denier de 249 (277 dtex), un alargamiento último del 2,7%, una tenacidad de 35,2 g/d (311 cN/tex) y un módulo de 1422 g/d (12584 cN/tex). Se mantuvo una tensión de 850 g en los hilos.

El hilo multifilamento se sometió a prueba para determinar su solidez de color sometiéndolo a abrasión en la prueba de resistencia a la abrasión con barra hexagonal. Se encontró que el hilo multifilamento mantenía su color original tras 2.500 ciclos de abrasión a una tensión de 50 g.

Como puede verse a partir de los ejemplos 1 y 2, el método de esta invención proporciona hilo multifilamento de color que tiene una solidez de color excelente. El hilo multifilamento también tiene una tenacidad mejorada en comparación con el hilo de alimentador.

Habiendo descrito por tanto la invención en bastante detalle, se entenderá que no es necesario adherirse estrictamente a tal detalle, sino que a un experto en la técnica se le puede ocurrir cambios y modificaciones adicionales, que se encuentran dentro del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1.- Un método de fabricación de un hilo de poliolefina de peso molecular ultraalto multifilamento de color, comprendiendo el método las etapas de:

alimentar al menos un hilo de poliolefina de peso molecular ultraalto multifilamento sustancialmente sin torsión;

recubrir dicho hilo multifilamento sustancialmente sin torsión con una composición de recubrimiento que comprende un disolvente y un colorante en un portador de resina termoplástica, teniendo dicha resina termoplástica un punto de fusión menor que los filamentos de dicho hilo multifilamento, adhiriéndose dicha composición de recubrimiento a los filamentos de dicho hilo multifilamento; y

calentar el hilo multifilamento mientras se estira el hilo sin la fusión de los filamentos del hilo multifilamento;

con lo que se forma un hilo multifilamento de color que tienen una solidez de color mejorada.

2.- El método según la reivindicación 1, en el que dicho hilo multifilamento comprende filamentos de polietileno de alta tenacidad, que tienen una tenacidad igual a o mayor de 7 g/d (61,9 cN/tex).

3.- El método según la reivindicación 1, en el que dicha resina termoplástica comprende una resina de poliolefina.

4.- El método según la reivindicación 1, en el que dichos hilos multifilamento están sustancialmente sin retorcer antes de dicha etapa de calentamiento y de estiramiento.

5.- El método según la reivindicación 1, en el que dichos hilos multifilamento están sustancialmente sin retorcer a lo largo de las etapas de dicho método.

6.- El método según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de alimentación comprende alimentar una pluralidad de dichos hilos de poliolefina de peso molecular ultraalto multifilamento sustancialmente sin retorcer.

7.- El método según la reivindicación 1, en el que dicho hilo recubierto se estira hasta una tasa de estiramiento de desde aproximadamente 1,1 hasta aproximadamente 1,8.

8.- El método según la reivindicación 1, en el que dicho hilo recubierto se estira hasta una tasa de estiramiento de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10.