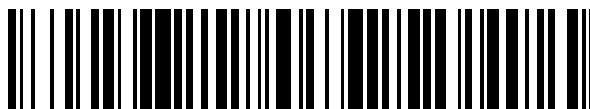


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 364**

51 Int. Cl.:

D02G 3/02 (2006.01)

D01F 6/04 (2006.01)

D01D 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2013 PCT/US2013/026124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13126268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2013 E 13751802 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2817440**

54 Título: **Procedimiento para producir un hilo multifilamento de PE de UHMW**

30 Prioridad:

24.02.2012 US 201261602963 P
13.02.2013 US 201313766112

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TAM, THOMAS;
YOUNG, JOHN ARMSTRONG;
KLEIN, RALF;
TALLENT, MARK y
ARDIFF, HENRY GERARD

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 780 364 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un hilo multifilamento de PE de UHMW

Campo técnico

Esta invención se refiere a procedimientos para preparar filamentos de polietileno de ultra alto peso molecular ("PE de UHMW") e hilos multifilamento.

Descripción de la técnica relacionada

Se han producido hilos multifilamento de poli(alfa-olefina) de ultra alto peso molecular que poseen propiedades de alta resistencia a la tracción tales como tenacidad, módulo de tracción y energía de rotura. Los hilos son útiles en aplicaciones que requieren absorción de impacto y resistencia balística, tales como armaduras, cascos, petos, asientos de helicópteros, protectores antideslizantes, equipos deportivos de composite tales como kayaks, canoas, bicicletas y botes; y en hilo de pescar, velas, cuerdas, suturas y telas.

Las poli(alfa-olefinas) de ultra alto peso molecular incluyen polietileno, polipropileno, poli(buteno-1), poli(4-metilpenteno-1), sus copolímeros, mezclas y aductos que tienen un peso molecular de por lo menos alrededor de 300000 g/mol. Se conocen muchas técnicas diferentes para la fabricación de filamentos y fibras de alta tenacidad formados a partir de estos polímeros. Las fibras de polietileno de alta tenacidad se pueden preparar hilando una disolución que contiene polietileno de ultra alto peso molecular. Las partículas de polietileno de ultra alto peso molecular se mezclan con un disolvente apropiado, por lo que las partículas se hinchan y se disuelven con el disolvente para formar una disolución. A continuación, la disolución se extruye a través de una hilera para formar filamentos de disolución, seguido de enfriamiento de los filamentos de disolución a un estado de gel para formar filamentos de gel, retirando a continuación el disolvente de hilatura para formar filamentos sin disolvente. Uno o más de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos libres de disolvente se alargan o estiran hasta un estado altamente orientado en una o más etapas. En general, tales filamentos se conocen como filamentos de polietileno "hilado en gel". El procedimiento de hilatura en gel es deseable porque desincentiva la formación de estructuras moleculares de cadena plegada y favorece la formación de estructuras de cadena extendida que transmiten más eficientemente las cargas de tracción. Los filamentos hilados en gel también tienden a tener puntos de fusión más altos que el punto de fusión del polímero a partir del cual se formaron. Por ejemplo, el polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular de alrededor de 150000 a alrededor de dos millones generalmente tiene puntos de fusión en el polímero en masa de 138°C. Los filamentos de polietileno altamente orientados hechos de estos materiales tienen puntos de fusión de alrededor de 7°C a alrededor de 13°C más altos. Este ligero incremento en el punto de fusión refleja la perfección cristalina y una mayor orientación cristalina de los filamentos en comparación con el polímero en masa. Honeywell International Inc. produce, por ejemplo, hilos de polietileno de ultra alto peso molecular (PE de UHMW) hilados en gel.

Se han descrito varios métodos para formar filamentos de polietileno hilado en gel, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4413110; 4536536; 4551296; 4663101; 5032338; 5578374; 5736244; 5741451; 5958582; 5972498; 6448359; 6746975; 6969553; 7078099; 7344668 y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2007/0231572. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4413110, 4663101 y 5736244 describen la formación de precursores de gel de polietileno y el estiramiento de xerogeles de baja porosidad obtenidos a partir de los mismos para formar fibras de alta tenacidad y alto módulo. Las patentes de EE.UU. 5578374 y 5741451 describen el post-estiramiento de una fibra de polietileno que ya ha sido orientada por estiramiento a una temperatura y velocidad de estiramiento particulares. La patente de EE.UU. 6746975 describe hilos multifilamento de alta tenacidad y alto módulo formados a partir de disoluciones de polietileno vía extrusión a través de una hilera de múltiples orificios en una corriente de gas de flujo cruzado para formar un producto fluido. El producto fluido se gelifica, estira y da forma de un xerogel. El xerogel se somete a continuación a un estiramiento de doble etapa para formar los hilos multifilamento deseados. La patente de EE.UU. 7078099 describe hilos de polietileno multifilamento hilados en gel estirados que tienen una perfección incrementada de la estructura molecular. Los hilos se producen mediante un procedimiento de fabricación mejorado y se estiran en condiciones especializadas para conseguir hilos multifilamento que tienen un alto grado de orden molecular y cristalino. La patente de EE.UU. 7344668 describe un procedimiento para estirar hilos multifilamento de polietileno hilados en gel esencialmente libres de diluyentes en un horno de aire de convección forzada y los hilos estirados producidos por ello. Las condiciones del procedimiento de relación de estiramiento, velocidad de estiramiento, tiempo de residencia, longitud del horno y velocidad de alimentación se seleccionan en relación específica entre sí para conseguir una eficiencia y productividad mejoradas.

A pesar de las enseñanzas de los documentos anteriores, sigue existiendo una necesidad en la técnica de un procedimiento para preparar hilos multifilamento de PE de UHMW de alta tenacidad con mayor productividad que sea apropiado para la fabricación a escala comercial. La resistencia teórica del hilo de PE de UHMW es de alrededor de 200 g/denier basado en el cálculo del enlace C-C. Sin embargo, las fibras de tal tenacidad máxima no se pueden conseguir actualmente debido a las limitaciones de procesabilidad del polímero de PE de UHMW. Por ejemplo, se entiende que las fibras de PE de UHMW que tienen alta tenacidad corresponden al material de partida de PE de UHMW que tiene alto peso molecular. En consecuencia, la tenacidad de la fibra de PE de UHMW se puede incrementar teóricamente incrementando el peso molecular de la materia prima de PE de UHMW a partir de la que

se fabrican. Sin embargo, los incrementos en el peso molecular del polímero conducen a diversos inconvenientes de procesamiento. Por ejemplo, las fibras que tienen altas tenacidades requieren un estiramiento de fibras más lento y más cuidadosamente controlado para evitar la rotura de la fibra durante el estiramiento. Sin embargo, tal estiramiento más lento de la fibra es indeseable porque limita la producción de fibra y la viabilidad comercial del procedimiento.

- 5 Los incrementos en el peso molecular del polímero también requieren temperaturas y presiones de extrusión elevadas para manejar el material de mayor peso molecular, pero estas condiciones más severas pueden acelerar la degradación del polímero y limitar las propiedades obtenibles de tracción de la fibra.

- Debido a estas limitaciones, la fabricación de hilos de PE de UHMW de alta tenacidad, particularmente aquellos que tienen una tenacidad de hilo de 45 g/denier o mayor, es una tarea desafiante y extremadamente lenta. Sin duda, cualquier técnica relacionada que discuta la fabricación de fibras de PE de UHMW que tengan una tenacidad de 45 g/denier o más, tal como la patente de EE. UU. 4617233, se refiere a logros que no se pueden traducir a una escala realista, comercialmente viable. Actualmente no se conoce ningún método de la técnica relacionada que sea capaz de fabricar hilos de PE de UHMW que tengan una tenacidad de 45 g/denier o más a una tasa de producción comercialmente viable. En consecuencia, sigue existiendo la necesidad en la técnica de un procedimiento más eficiente para producir hilos de PE de UHMW fuertes a alta capacidad de producción. La presente invención proporciona una solución a este problema en la técnica.

Sumario de la invención

La invención proporciona un procedimiento para producir un hilo multifilamento de polietileno de ultra alto peso molecular (PE de UHMW) que tiene una tenacidad de por lo menos 45 g/denier, que comprende:

- 20 a) proporcionar una mezcla que comprende un polímero de PE de UHMW y un disolvente de hilatura, teniendo dicho polímero de PE de UHMW una viscosidad intrínseca de por lo menos alrededor de 35 dl/g medida en decalina a 135°C según la ASTM D1601-99;
- b) formar una disolución de dicha mezcla;
- c) hacer pasar la disolución a través de una hilera para formar una pluralidad de filamentos de disolución;
- 25 d) enfriar los filamentos de disolución a una temperatura por debajo del punto de gel del polímero de PE de UHMW para formar por ello un hilo de gel;
- e) retirar el disolvente de hilatura del hilo de gel para formar un hilo seco; y
- f) estirar por lo menos uno de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos en una o más etapas para formar un producto de hilo que tenga una tenacidad de más de 45 g/d y en el que dicho producto de hilo tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos alrededor de 21 dl/g; en el que dichas viscosidades intrínsecas se miden en decalina a 135°C según la ASTM D1601-99, y
- 30 en el que dicho procedimiento comprende además burbujear dicha mezcla y/o dicha disolución con nitrógeno durante las etapas a) y/o b).

Descripción detallada

- 35 Para los propósitos de la presente invención, una "fibra" es un cuerpo alargado cuya dimensión de longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. Las secciones transversales de fibras para uso en esta invención pueden variar ampliamente, y pueden ser circulares, planas o de sección transversal oblonga. También pueden ser de sección transversal multilobular irregular o regular que tiene uno o más lóbulos regulares o irregulares que se proyectan desde el eje lineal o longitudinal del filamento.
- 40 De este modo, el término "fibra" incluye filamentos, cintas, tiras y similares que tienen una sección transversal regular o irregular. Como se usa aquí, el término "hilo" se define como una hebra continua única que consiste en múltiples fibras o filamentos. Se puede formar una sola fibra a partir de un solo filamento o de múltiples filamentos. Una fibra formada a partir de un solo filamento se denomina aquí fibra de "filamento único" o fibra "monofilamento", y una fibra formada a partir de una pluralidad de filamentos se denomina en el presente documento una fibra
- 45 "multifilamento". La definición de fibras multifilamento aquí también incluye fibras pseudo-monofilamento, que es un término de la técnica que describe fibras multifilamento que están fundidas por lo menos parcialmente y parecen fibras monofilamento.

- En general, las fibras que tienen propiedades de alta resistencia a la tracción se obtienen del polietileno que tiene una alta viscosidad intrínseca, pero a viscosidades intrínsecas más altas, la disolución del polietileno puede requerir tiempos de residencia más prolongados, lo que afecta a la productividad del procedimiento de fabricación. Los procedimientos descritos aquí identifican etapas para mejorar el procesamiento de polietilenos de viscosidades intrínsecas más altas, permitiendo la fabricación de hilos de alta tenacidad a tasas de producción comercialmente viables.

Una tasa de producción "comercialmente viable" es un término relativo, porque con resistencias a la tracción del hilo

de 45 g/denier y superiores, el alto peso molecular de la materia prima de PE de UHMW requiere un gran cuidado para evitar la rotura de la fibra durante la fabricación. El procesado más lento de los polímeros de mayor peso molecular conduce a tasas de producción reducidas, de modo que, por ejemplo, una tasa de producción comercialmente viable para fibras de PE de UHMW de 45 g/denier es mayor que una tasa de producción comercialmente viable para hilos de 50 g/denier, 55 g/denier o 60 g/denier. Con respecto a esto, una tasa de producción "comercialmente viable" da cuenta de la producción acumulada tanto de la tasa de hilatura del hilo parcialmente orientado como de la tasa de estiramiento posterior de los hilos parcialmente orientados. Como se usa aquí, el término "tenacidad" se refiere al esfuerzo de tracción expresado como fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier) de una muestra no tensada. La tenacidad de una fibra se puede medir por los métodos de la ASTM D2256.

Los procedimientos de hilatura de gel descritos aquí proporcionan la producción continua en línea del hilo parcialmente orientado a una velocidad de hilatura de alrededor de 25 g/min/extremo del hilo a alrededor de 100 g/min/extremo del hilo, dependiendo de la viscosidad intrínseca del polímero IV₀, y en los que el hilo parcialmente orientado se puede estirar posteriormente beneficiosamente a una velocidad de por lo menos 3.0 g/minuto/extremo del hilo para hilos de PE de UHMW de 45 g/denier, por lo menos 1.5 g/min/extremo del hilo para hilos de PE de UHMW de 50 g/denier, por lo menos 0.8 g/min/extremo de hilo para hilos de PE de UHMW de 55 g/min denier, y por lo menos 0.5 g/min/extremo del hilo para hilos de PE de UHMW de 60 g/denier.

Los procedimientos convencionales de hilatura de gel implican la formación de una disolución de un polímero y un disolvente de hilatura, haciendo pasar la disolución a través de una hilera para formar un hilo de disolución que incluye una pluralidad de filamentos (o fibras) de disolución, enfriando el hilo de disolución para formar un hilo de gel, retirando el disolvente de hilatura para formar un hilo sólido esencialmente seco, y estirando por lo menos uno del hilo de disolución, hilo de gel e hilo seco. La formación de la disolución comienza primero con la formación de una suspensión que incluye el material de partida de polímero de PE de UHME y el disolvente de hilatura. El polímero de PE de UHMW se proporciona preferentemente en forma de partículas antes de la combinación con el disolvente de hilatura. Como se ha discutido en la patente de EE.UU. No. 5032338, el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polímero de PE de UHMW en partículas puede afectar al grado en que el polímero de PE de UHMW se disuelve en el disolvente de hilatura durante la formación de la disolución que se va a hilar en gel. Es deseable que el polímero de PE de UHMW se disuelva completamente en la disolución. En consecuencia, en un ejemplo preferido, el PE de UHMW tiene un tamaño medio de partícula de alrededor de 100 micrómetros (µm) a alrededor de 200 µm. En tal ejemplo, se prefiere que hasta alrededor de, o por lo menos alrededor de 90% de las partículas de PE de UHMW tengan un tamaño de partícula que esté dentro de 40 µm del tamaño medio de partícula de PE de UHMW. En otras palabras, hasta alrededor de, o por lo menos alrededor de 90% de las partículas de PE de UHMW tienen un tamaño de partícula que es igual al tamaño medio de partícula más o menos 40 µm. En otro ejemplo, de alrededor de 75% en peso a alrededor de 100% en peso de las partículas de PE de UHMW utilizadas puede tener un tamaño de partícula de alrededor de 100 µm a alrededor de 400 µm, y preferentemente de alrededor de 85% en peso a alrededor de 100% en peso de las partículas de PE de UHMW tienen un tamaño de partícula de alrededor de 120 µm a 350 µm. Adicionalmente, el tamaño de partícula se puede distribuir en una curva sustancialmente gaussiana de tamaños de partícula centrada a alrededor de 125 a 200 µm. También se prefiere que de alrededor de 75% en peso a alrededor de 100% en peso de las partículas de PE de UHMW utilizadas tengan un peso molecular promedio en peso de alrededor de 300000 a alrededor de 7000000, más preferentemente de alrededor de 700000 a alrededor de 5000000. También se prefiere que por lo menos alrededor de 40% de las partículas se retengan en un tamiz de 177 µm (malla No. 80).

Preferentemente, el material de partida de polímero de PE de UHMW tiene menos de alrededor de 5 grupos secundarios por 1000 átomos de carbono, más preferentemente menos de alrededor de 2 grupos secundarios por 1000 átomos de carbono, aún más preferentemente menos de alrededor de 1 grupo secundario por 1000 átomos de carbono, y lo más preferentemente menos de alrededor de 0.5 grupos secundarios por 1000 átomos de carbono. Los grupos secundarios pueden incluir, pero no están limitados a, grupos alquilo de C1-C10, grupos alquilo terminados en vinilo, norborneno, átomos de halógeno, carbonilo, hidroxilo, epóxido y carboxilo. El PE de UHMW puede contener pequeñas cantidades, generalmente menos de alrededor de 5% en peso, preferentemente menos de alrededor de 3% en peso de aditivos tales como antioxidantes, estabilizadores térmicos, colorantes, promotores de flujo, disolventes, etc.

El polímero de PE de UHMW seleccionado para uso en el presente procedimiento de hilatura de gel tiene una viscosidad intrínseca en decalina a 135°C de por lo menos alrededor de 35 dl/g. El polímero de PE de UHME tiene preferentemente una viscosidad intrínseca de alrededor 35 dl/g a alrededor de 100 dl/g, más preferentemente de alrededor de 40 dl/g a alrededor de 100 dl/g, más preferentemente de alrededor de 45 dl/g a alrededor de 100 dl/g, más preferentemente de alrededor de 50 dl/g a alrededor de 100 dl/g. Como se usa aquí en todas partes, todas las viscosidades intrínsecas referenciadas (IV) se miden en decalina a 135°C.

Preferentemente, el material de partida de PE de UHMW tiene una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número (M_w/M_n) de 6 o menos, más preferentemente, 5 o menos, aún más preferentemente 4 o menos, aún más preferentemente 3 o menos, aún más preferentemente 2 o menos, e incluso más preferentemente una relación M_w/M_n de alrededor de 1.

El disolvente de hilatura seleccionado para uso en el presente procedimiento de hilatura en gel puede ser cualquier disolvente de hilatura apropiado, que incluye, pero no está limitado a, un hidrocarburo que tiene un punto de ebullición por encima de 100°C a presión atmosférica. El disolvente de hilatura se puede seleccionar del grupo que consiste en hidrocarburos tales como alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos; e hidrocarburos halogenados tales como diclorobenceno y mezclas de los mismos. En algunos ejemplos, el disolvente de hilatura puede tener un punto de ebullición de por lo menos alrededor de 180°C a presión atmosférica. En tales ejemplos, el disolvente de hilatura se puede seleccionar del grupo que consiste en hidrocarburos halogenados, aceite mineral, decalina, tetralina, naftaleno, xileno, tolueno, dodecano, undecano, decano, nonano, octeno, cis-decahidronaftaleno, trans-decahidronaftaleno, cera de polietileno de bajo peso molecular y mezclas de los mismos. Preferentemente, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en cis-decahidronaftaleno, trans-decahidronaftaleno, decalina, aceite mineral y sus mezclas. El disolvente de hilatura más preferido es el aceite mineral, tal como el aceite mineral blanco HYDROBRITE® 550 PO, disponible comercialmente en, LLC de Mahwah, NJ. El aceite mineral HYDROBRITE® 550 PO consiste en alrededor de 67.5% de carbono paraafínico a alrededor de 72.0% de carbono paraafínico y de alrededor de 28.0% a alrededor de 32.5% de carbono nafténico calculado según la ASTM D3238.

Los componentes de la suspensión se pueden proporcionar de cualquier manera apropiada. Por ejemplo, la suspensión se puede formar combinando el PE de UHME y el disolvente de hilatura en un depósito de mezcla agitado, seguido de proporcionar el PE de UHME y el disolvente de hilatura combinados a un extrusor. Las partículas de PE de UHMW y el disolvente se pueden alimentar continuamente al depósito de mezcla siendo la suspensión formada descargada al extrusor. El depósito de mezcla se puede calentar. La suspensión se puede formar a una temperatura que está por debajo de la temperatura a la que se fundirá el PE de UHME y, de este modo, también por debajo de la temperatura a la que se disolverá el PE de UHME en el disolvente de hilatura. Por ejemplo, la suspensión se puede formar a temperatura ambiente, o se puede calentar a una temperatura de hasta alrededor de 110°C. La temperatura y el tiempo de residencia de la suspensión en el depósito de mezcla son opcionalmente tales que las partículas de PE de UHMW absorberán por lo menos 5% en peso de disolvente a una temperatura por debajo de la cual se disolverá el PE de UHMW. Preferentemente, la temperatura de la suspensión que sale del depósito de mezcla es de alrededor de 40°C a alrededor de 140°C, más preferentemente de alrededor de 80°C a alrededor de 120°C, y lo más preferentemente de alrededor de 100°C a alrededor de 110°C.

Se contemplan varios modos alternativos de alimentación del extrusor. Una suspensión de PE de UHMW formada en un depósito de mezcla se puede alimentar a la tolva de alimentación del extrusor sin presión. Preferentemente, una suspensión entra en una zona de alimentación sellada del extrusor a una presión positiva de por lo menos alrededor de 20 KPa. La presión de alimentación mejora la capacidad de transporte del extrusor. Alternativamente, la suspensión se puede formar en el extrusor. En este caso, las partículas de PE de UHMW se pueden alimentar a una tolva de alimentación de extrusor abierta y el disolvente se bombea al extrusor una o dos secciones de cilindro más adelante en la máquina.

En otro modo de alimentación alternativo más, se forma una suspensión concentrada en un depósito de mezcla. Esta entra en el extrusor en la zona de alimentación. Una corriente de disolvente puro precalentada a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero entra en el extrusor varias zonas más adelante. De este modo, parte de la carga térmica del procedimiento se transfiere fuera del extrusor y se mejora su capacidad productiva.

El extrusor al que se proporciona la suspensión puede ser cualquier extrusor apropiado, que incluye, por ejemplo, un extrusor de dos tornillos, tal como un extrusor de dos tornillos co-rotatorio de combinación. Los dispositivos convencionales, que incluyen, pero no están limitados a, un mezclador Banbury, también serían sustitutos apropiados para un extrusor. El procedimiento de hilatura de gel puede incluir la extrusión de la suspensión con el extrusor para formar una mezcla, preferentemente una mezcla íntima, del polímero de PE de UHMW y el disolvente de hilatura. La extrusión de la suspensión para formar la mezcla se puede hacer a una temperatura que está por encima de la temperatura a la que se fundirá el polímero de PE de UHMW. La mezcla del polímero de PE de UHMW y el disolvente de hilatura que se forma en el extrusor puede ser una mezcla líquida de polímero de PE de UHMW fundido y el disolvente de hilatura. La temperatura a la que se forma la mezcla líquida de polímero de PE de UHMW fundido y el disolvente de hilatura en el extrusor puede ser de alrededor de 140°C a alrededor de 320°C, preferentemente de alrededor de 200°C a alrededor de 320°C, y más preferentemente de alrededor de 220°C a alrededor de 280°C.

La productividad de los procedimientos de la invención y las propiedades de los artículos producidos dependen en parte de la concentración de la disolución de PE de UHMW. Las concentraciones de polímero más altas proporcionan el potencial para una mayor productividad, pero también son más difíciles de disolver en el disolvente de hilatura. Cada suspensión, mezcla líquida y disolución puede incluir PE de UHMW en una cantidad de alrededor de 1% en peso a alrededor de 50% en peso de la disolución, preferentemente de alrededor de 1% en peso a alrededor de 30% en peso de la disolución, más preferentemente de alrededor de 2% en peso a alrededor de 20% en peso de la disolución, e incluso más preferentemente de alrededor de 3% en peso a alrededor de 10% en peso de la disolución. En las realizaciones más preferidas, la disolución incluye PE de UHMW en una cantidad de 6.5% en peso o menos de la disolución (es decir, el peso del disolvente más el peso del polímero disuelto), o más particularmente 5.0% en peso o menos de la disolución, o incluso más preferentemente 4.0% en peso o menos de la disolución. Más preferentemente, la disolución incluye PE de UHMW en una cantidad de más de 3% en peso a

menos de 6.5% en peso de la disolución, o más particularmente de más de 3% en peso a menos de 5% en peso basado en el peso del polímero de PE de UHMW más el peso del disolvente.

Un ejemplo de un método para procesar la suspensión a través de un extrusor se describe en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2007/0231572, de propiedad común, que describe que la capacidad de un extrusor se escala aproximadamente como el cuadrado del diámetro del tornillo. Una figura de mérito para una operación de extrusión es, por lo tanto, la proporción entre la tasa de producción de polímero y el cuadrado del diámetro del tornillo. En por lo menos un ejemplo, la suspensión se procesa de manera tal que la tasa de producción del extrusor de polímero de PE de UHMW en la mezcla líquida de polímero de PE de UHMW fundido y disolvente de hilatura es por lo menos la cantidad de 2.0 D² gramos por minuto (g/min), en la que D representa el diámetro del tornillo del extrusor en centímetros. Por ejemplo, la tasa de producción del extrusor de polímero de PE de UHMW puede ser 2.5 D² g/min o más, 5 D² g/min o más, o 10 D² g/min o más. El tiempo medio de residencia en un extrusor se puede definir como el volumen libre del extrusor (cilindro menos tornillo) dividido entre la tasa de producción volumétrica. Por ejemplo, se puede calcular un tiempo medio de residencia en minutos dividiendo el volumen libre en cm³ entre la tasa de producción en cm³/min.

Se proporcionan tres métodos alternativos para la producción de hilos de PE de UHMW que tienen tenacidades de por lo menos 45 g/denier a tasas de producción comercialmente viables. En una primera realización (no reivindicada), dicho hilo está fabricado a partir de un polímero de PE de UHMW que tiene una viscosidad intrínseca (IV₀) de por lo menos alrededor de 21 dl/g, más preferentemente por lo menos alrededor de 28 dl/g, y aún más preferentemente por lo menos alrededor de 30 dl/g, por lo que esta IV₀ se mantiene durante el procedimiento de hilatura de gel, de modo que los hilos fabricados con él tienen una viscosidad intrínseca (IV_i) que excede del 90% en relación con la viscosidad intrínseca del polímero de PE de UHMW. En la presente invención, dicho hilo de PE de UHMW se fabrica a partir de un polímero de PE de UHMW que tiene una IV₀ más alta que en dicha primera realización, es decir, una viscosidad intrínseca IV₀ de por lo menos alrededor de 35 dl/g, pero en la que la IV_i no está tan estrechamente controlada para limitar efectivamente la degradación del polímero durante el procesamiento a menos del 10% de la IV₀. Cada uno de estos métodos alternativos es efectivo para conseguir el objetivo de mejorar la capacidad de producción para hilos de alta tenacidad. En una tercera realización (no reivindicada), los hilos que tienen una tenacidad de más de 45 g/denier a un denier por filamento de 1.4 dpf a 2.2 dpf se fabrican a partir de una disolución de PE de UHMW de baja concentración que tiene menos del 6.5% de PE de UHMW, preferentemente de más de 3% en peso a menos de 6.5% en peso de la disolución para formar hilos de 50 g/denier que tienen un denier por filamento de 1.4 dpf a 2.2 dpf. Los hilos de esta tercera realización no están limitados a una IV₀ de PE de UHMW o porcentaje de retención de IV₀ específicos.

La viscosidad intrínseca de un polímero es una medida del peso molecular medio del polímero, y la tenacidad del hilo de PE de UHMW depende en cierta medida del peso molecular del polímero de PE de UHMW. Generalmente, cuanto mayor es el peso molecular de PE de UHMW, mayor es la tenacidad del hilo de PE de UHMW. Sin embargo, las condiciones de los procedimientos convencionales de hilatura de gel tienden a degradar el polímero de PE de UHMW, reduciendo el peso molecular del polímero, reduciendo la viscosidad intrínseca del polímero IV₀ y reduciendo la máxima tenacidad alcanzable del hilo.

De acuerdo con la primera realización, se realizan mejoras en el procedimiento para minimizar la degradación del polímero y fabricar hilos de mayor tenacidad. Hay muchas oportunidades durante cada etapa del procedimiento multietapa de hilatura de gel para reducir o minimizar la degradación del polímero. Por ejemplo, la etapa inicial del procedimiento de hilatura de gel implica la formación de una disolución de polímero de PE de UHMW según las siguientes etapas:

1) Formación de una suspensión, es decir, una dispersión de partículas poliméricas sólidas en un disolvente capaz de disolver el polímero;

2) Calentamiento de la suspensión para fundir el polímero y formar una mezcla líquida en condiciones de intensa mezcla distributiva y dispersiva para reducir por ello los tamaños de dominio del polímero fundido y el disolvente en la mezcla a dimensiones microscópicas; y

3) Permitir tiempo suficiente para que se produzca la difusión del disolvente en el polímero y del polímero en el disolvente para formar por ello una disolución.

La limitación de la degradación del polímero es posible durante cada una de estas etapas para mantener la IV₀ del polímero. Por ejemplo, un estudio de G. R. Rideal et al. titulado "The Thermal-Mechanical Degradation of High Density Polyethylene", J. Poly. Sci., Symposium No 37, 1-15 (1976) descubrió que la presencia de oxígeno durante el procesamiento del polímero promovió la escisión de la cadena inducida por cizalladura, pero que bajo nitrógeno a temperaturas menores de 290°C, dominaban la ramificación de cadena larga y el aumento de la viscosidad. Por consiguiente, durante cualquiera de estas etapas 1-3, al burbujear el disolvente, se espera que la mezcla de polímero-disolvente y/o la disolución con nitrógeno gaseoso reduzcan o eliminen por completo la presencia de oxígeno y retengan la IV₀ del polímero. En una realización preferida, la suspensión se burbujea con nitrógeno según cualquier técnica que sea convencional en la técnica. El burbujeo de nitrógeno se realiza preferentemente de forma continua, tal como burbujear nitrógeno continuamente a través del depósito de suspensión. El burbujeo de

nitrógeno en el depósito de suspensión puede tener lugar, por ejemplo, a un caudal de alrededor de 29 litros/minuto a alrededor de 58 litros/minuto. Otros medios para reducir o eliminar la presencia de oxígeno de la mezcla y/o disolución durante el procesado del polímero deberían ser igualmente efectivos, tal como la incorporación de un antioxidante en la mezcla polímero-disolvente y/o disolución. El uso de un antioxidante se enseña en la patente de EE.UU. 7736561, que es propiedad común de Honeywell International Inc. En esta realización, la concentración del antioxidante debería ser suficiente para minimizar los efectos del oxígeno adventicio pero no tan alta como para reaccionar con el polímero. La relación en peso del antioxidante al disolvente es preferentemente de alrededor de 10 partes por millón a alrededor de 1000 partes por millón. Lo más preferentemente, la relación en peso del antioxidante al disolvente es de alrededor de 10 partes por millón a alrededor de 100 partes por millón.

Los antioxidantes útiles no exclusivamente incluyen fenoles impedidos, fosfitos aromáticos, aminas y mezclas de los mismos. Los antioxidantes preferidos incluyen 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, tetraquis[metileno(3,5-di-terc-butilhidroxihidrocinnamato)]metano, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo, 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 mezclas de los mismos. Más preferentemente, el antioxidante es 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol, comúnmente conocido como vitamina E o α -tocoferol.

Otros aditivos también se pueden añadir opcionalmente a la mezcla de polímero y disolvente, tales como auxiliares de procesado, estabilizantes, etc., según sea deseable para mantener el peso molecular del polímero y la IV_0 .

La degradación del polímero también se puede controlar durante estas etapas iniciales 1-3 controlando la dureza del entorno en el que se procesa el polímero. Por ejemplo, la etapa 1 generalmente se lleva a cabo formando la suspensión en un depósito de mezcla de suspensión, mientras que las etapas 2 y/o 3 a menudo se inician o se realizan completamente en un extrusor en condiciones más intensas de calor y mezcla en relación con el depósito de mezcla de suspensión. Se desea reducir el tiempo de residencia del polímero en el extrusor para minimizar la degradación del polímero. Por ejemplo, la transformación de la suspensión de polímero en una mezcla íntima de polímero fundido y disolvente, idealmente con tamaños de dominio de dimensiones microscópicas, requiere que el extrusor tenga suficiente calentamiento y capacidades de mezcla distributiva.

El extrusor puede ser un extrusor de un solo tornillo, o puede ser un extrusor de dos tornillos no engranados o un extrusor de dos tornillos contrarrotatorios engranados. Preferentemente, el extrusor es un extrusor de dos tornillos contrarrotatorios engranados, en el que los elementos del tornillo del extrusor de dos tornillos co-rotatorios engranados son preferentemente elementos de transporte de avance, que preferentemente no incluyen segmentos de amasado o mezcla hacia atrás. Aunque estas características del extrusor son efectivas para fundir el polímero y mezclar el polímero fundido y el disolvente para formar una mezcla líquida, el calor intenso y la cantidad de cizalladura en el polímero son perjudiciales para el peso molecular del polímero. Para sortear este problema mientras se sigue formando una disolución de polímero con eficiencia, se puede desear iniciar la formación de la mezcla líquida de polímero-disolvente calentando el depósito de la suspensión, permitiendo por ello cierta formación de masa fundida en un medio más suave. Esto a su vez reducirá el tiempo de residencia del polímero en el extrusor, reduciendo por ello la degradación térmica y de cizalladura del polímero. Además de incrementar el tiempo de residencia del polímero en el depósito de suspensión, preferentemente en un depósito de suspensión calentado, la reducción de la temperatura del extrusor ayudará a crear la disolución en un medio más suave.

Como también se sabe por la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2007/0231572, de propiedad común, el tiempo de residencia de la mezcla en el extrusor también se puede limitar haciendo pasar rápidamente la mezcla de polímero y disolvente desde el extrusor hasta un recipiente calentado, donde se proporciona el tiempo restante necesario para que el disolvente y el polímero se difundan completamente entre sí y formen una disolución uniforme y homogénea. Las condiciones de operación que pueden facilitar la formación de una disolución homogénea incluyen, por ejemplo, (1) elevar la temperatura de la mezcla líquida de PE de UHMW y el disolvente de hilatura a una temperatura cercana o superior a la temperatura de fusión del PE de UHMW, y (2) mantener la mezcla líquida a dicha temperatura elevada durante una cantidad de tiempo suficiente para permitir que el disolvente de hilatura se difunda en el PE de UHMW y que el PE de UHMW se difunda en el disolvente de hilatura. Cuando la disolución es uniforme, o suficientemente uniforme, la fibra de hilatura de gel final puede tener propiedades mejoradas, como una tenacidad incrementada.

Preferentemente, el tiempo medio de residencia en el extrusor, definido como la relación de volumen libre en el extrusor a la tasa de producción volumétrica, es menor o igual a alrededor de 1.5 minutos, más preferentemente menor o igual a alrededor de 1.2 minutos, y lo más preferentemente menor o igual a alrededor de 1.0 minutos. En el procedimiento de la primera realización, la viscosidad intrínseca del polietileno en la mezcla líquida se reduce al pasar a través del extrusor de dos tornillos en una cantidad de menos del 10%, es decir, de una viscosidad intrínseca inicial del polímero IV_0 a una final viscosidad intrínseca del hilo IV_f de $0.9 IV_0 < IV_f \leq 1.0 IV_0$. En el procedimiento de la invención, la viscosidad intrínseca inicial del polietileno en la mezcla líquida es de por lo menos alrededor de 35 dl/g y se puede reducir en una cantidad superior al 10% al pasar a través del extrusor de dos tornillos, pero no hasta un punto en el que la viscosidad intrínseca IV_f del hilo final sea menos de 21 dl/g.

La mezcla líquida de PE de UHMW y disolvente de hilatura que sale del extrusor se puede hacer pasar vía una bomba, tal como una bomba de desplazamiento positivo, al recipiente calentado. Se prefiere que el recipiente sea

una tubería calentada. La tubería calentada puede ser una longitud recta de tubería, o puede tener curvas, o puede ser una bobina helicoidal. Puede comprender secciones de diferentes longitudes y diámetros elegidos para que la caída de presión a través de la tubería no sea excesiva. Como la mezcla de polímero/disolvente que entra en la tubería es altamente pseudoplástica, se prefiere que la tubería calentada contenga uno o más mezcladores estáticos para redistribuir el flujo a través de la sección transversal de la tubería a intervalos y/o para proporcionar dispersión adicional. El recipiente calentado se mantiene preferentemente a una temperatura de por lo menos alrededor de 140°C, preferentemente de alrededor de 220°C a alrededor de 320°C, y lo más preferentemente de alrededor de 220°C a alrededor de 280°C. El recipiente calentado puede tener un volumen suficiente para proporcionar un tiempo medio de residencia de la mezcla líquida en el recipiente calentado para formar una disolución de PE de UHMW en el disolvente. Por ejemplo, el tiempo de residencia de la mezcla líquida en el recipiente calentado puede ser de alrededor de 2 minutos a alrededor de 120 minutos, preferentemente de alrededor de 6 minutos a alrededor de 60 minutos.

En un ejemplo alternativo, la colocación y la utilización del recipiente calentado y del extrusor se pueden invertir para formar la disolución de PE de UHMW y disolvente de hilatura. En tal ejemplo, se puede formar una mezcla líquida de PE de UHMW y disolvente de hilatura en un recipiente calentado, y a continuación se puede hacer pasar a través de un extrusor para formar una disolución que incluye el PE de UHMW y el disolvente de hilatura.

Se pretende que cada una de estas etapas maximice la retención de la IV_0 del polímero antes de extruir la disolución a través de una hilera para formar filamentos de disolución. Existen posibilidades adicionales para la retención de la viscosidad intrínseca en el procesado posterior a la disolución. Después de que se forman los filamentos de la disolución, el procesado después de la disolución incluye convencionalmente las siguientes etapas:

4) hacer pasar la disolución formada de este modo a través de una hilera para formar filamentos de disolución;

5) hacer pasar dichos filamentos de disolución a través de un espacio gaseoso corto a un baño de enfriamiento líquido en el que dichos filamentos de disolución se enfrían rápidamente para formar filamentos de gel;

6) retirar el disolvente de los filamentos de gel para formar filamentos sólidos; y

7) estirar por lo menos uno de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos en una o más etapas. Como se usa aquí, los términos fibras "estiradas" o fibras "que se estiran" se conocen en la técnica, y también se conocen en la técnica como fibras "orientadas" o "que se orientan" o fibras "estiradas" o "que se estiran". Estos términos se usan aquí indistintamente. El estiramiento de filamentos sólidos incluye una operación después del estirado para incrementar la tenacidad final del hilo. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 6969553 y 7370395, y las publicaciones de EE.UU. 2005/0093200, 2011/0266710 y 2011/0269359, que describen operaciones después del estirado que se realizan en hilos/fibras parcialmente orientados para formar hilos/fibras altamente orientados de mayor tenacidad. Tal estirado posterior se realiza típicamente fuera de línea como un procedimiento desacoplado usando equipos de estirado separados.

El procedimiento de proporcionar la disolución de polímero de PE de UHMW y disolvente de hilatura desde el recipiente calentado a la hilera puede incluir hacer pasar la disolución de polímero de PE de UHMW y disolvente de hilatura a través de una bomba dosificadora, que puede ser una bomba rotatoria. La fibra de disolución que sale de la hilera puede incluir una pluralidad de filamentos de disolución. La hilera puede formar una fibra de disolución que tiene cualquier número apropiado de filamentos, que incluyen, por ejemplo, por lo menos alrededor de 100 filamentos, por lo menos alrededor de 200 filamentos, por lo menos alrededor de 400 filamentos o por lo menos alrededor de 800 filamentos. En un ejemplo, la hilera puede tener de alrededor de 10 orificios de hilado a alrededor de 3000 orificios de hilado, y la fibra de disolución puede comprender de alrededor de 10 filamentos a alrededor de 3000 filamentos. Preferentemente, la hilera puede tener de alrededor de 100 orificios de hilado a alrededor de 2000 orificios de hilado y la fibra de disolución puede comprender de alrededor de 100 filamentos a alrededor de 2000 filamentos. Los orificios de hilado pueden tener una entrada cónica, teniendo el cono un ángulo incluido de alrededor de 15 grados a alrededor de 75 grados. Preferentemente, el ángulo incluido es de alrededor de 30 grados a alrededor de 60 grados. Adicionalmente, después de la entrada cónica, los orificios de hilado pueden tener un capilar de calibre recto que se extiende hasta la salida del orificio de hilado. El capilar puede tener una relación de longitud a diámetro de alrededor de 10 a alrededor de 100, más preferentemente de alrededor de 15 a alrededor de 40.

A medida que los filamentos de disolución pasan a través del espacio gaseoso, permanecen vulnerables a la oxidación si el espacio contiene oxígeno, tal como si el espacio está lleno de aire. Para minimizar la degradación del polímero y maximizar la IV_i del hilo, se puede desear llenar el espacio gaseoso con nitrógeno u otro gas inerte como argón para evitar cualquier oxidación. La limitación del espacio gaseoso de longitud también minimizará el potencial de oxidación, particularmente si llenar el espacio con un gas inerte no es práctico. La longitud del espacio gaseoso entre la hilera y la superficie del baño de enfriamiento líquido es preferentemente de alrededor de 0.3 cm a alrededor de 10 cm, más preferentemente de alrededor de 0.4 cm a alrededor de 5 cm. Si el tiempo de residencia del hilo de disolución en el espacio gaseoso es menos de alrededor de 1 segundo, el espacio gaseoso se puede llenar con aire; de otro modo llenar el espacio con un gas inerte es lo más preferido.

El líquido en el baño de enfriamiento se selecciona preferentemente del grupo que consiste en agua, etilenglicol, etanol, isopropanol, un anticongelante soluble en agua y sus mezclas. Preferentemente, la temperatura del baño de enfriamiento líquido es de alrededor de -35°C a alrededor de 35°C.

Una vez que los filamentos de la disolución se enfrían y se transforman en filamentos de gel, se debe retirar el disolvente de hilatura. La retirada de la disolución de hilatura se puede conseguir mediante cualquier método apropiado, que incluye, por ejemplo, el secado o la extracción del disolvente de hilatura con un segundo disolvente de bajo punto de ebullición seguido de secado. La técnica requerida para retirar el disolvente de hilatura depende principalmente del tipo de disolvente de hilatura empleado. Por ejemplo, un disolvente de hilatura de decalina se puede retirar por evaporación/secado según técnicas que son convencionales en la técnica. Por otra parte, un disolvente de hilatura de aceite mineral se debe extraer con un segundo disolvente. La extracción con un segundo disolvente se realiza de una manera que reemplaza el primer disolvente en el gel por un segundo disolvente sin cambios significativos en la estructura del gel. Se puede producir algo de hinchamiento o contracción del gel, pero preferentemente no se produce una disolución, coagulación o precipitación sustancial del polímero. Cuando el primer disolvente es un hidrocarburo, los segundos disolventes apropiados incluyen hidrocarburos, hidrocarburos clorados, hidrocarburos clorofluorados y otros, tales como pentano, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, triclorotrifluoroetano (TCTFE), éter dietílico, dioxano, diclorometano y combinaciones de los mismos. Los segundos disolventes preferidos de bajo punto de ebullición son disolventes volátiles no inflamables que tienen un punto de ebullición atmosférico por debajo de alrededor de 80°C, más preferentemente por debajo de alrededor de 70°C y lo más preferentemente por debajo de alrededor de 50°C. Los segundos disolventes más preferidos son cloruro de metileno (P.Eb. = 39.8°C) y TCFE (P.Eb. = 47.5°C). Las condiciones de extracción deben retirar el primer disolvente a menos del 1% del disolvente total en el gel. Después de la extracción, el disolvente de extracción se puede retirar de la fibra por evaporación/secado para formar un hilo/fibra seca. La fibra seca incluye preferentemente menos de alrededor del 10 por ciento en peso de cualquier disolvente, incluido el disolvente de hilatura y cualquier segundo disolvente que se utilice para retirar el disolvente de hilatura. Preferentemente, la fibra seca incluye menos de alrededor de 5 por ciento en peso de disolvente, y más preferentemente menos de alrededor de 2 por ciento en peso de disolvente.

Un método de extracción preferido que usa un segundo disolvente se describe en detalle en la patente de EE.UU. 4536536. Lo más preferentemente, los disolventes de hilatura y los disolventes de extracción se recuperan y reciclan. El uso de un disolvente de hilatura reciclado se prefiere lo más específicamente ya que el disolvente recuperado en el procedimiento de extracción es muy puro y no está contaminado por oxígeno.

El procedimiento de hilatura de gel puede incluir estirar la fibra de disolución que sale de la hilera a una relación de estiramiento de alrededor de 1.1:1 a alrededor de 30:1 para formar una fibra de disolución estirada. El estiramiento del hilo de disolución dentro del espacio gaseoso entre la hilera y el baño de enfriamiento líquido está influenciado por la longitud del espacio gaseoso. Un espacio más largo puede conducir a un mayor estiramiento de los hilos de disolución dentro del espacio, por lo que esta variable se puede controlar según se desee si se desea más o menos estiramiento de la fibra de disolución. El procedimiento de hilatura de gel puede incluir estirar la fibra de gel en una o más etapas en una primera relación DR1 de alrededor de 1.1:1 a alrededor de 30:1. Se puede conseguir estirar la fibra de gel en una o más etapas a la primera relación de estirado DR1 haciendo pasar la fibra de gel a través de un primer conjunto de rodillos (rodillos). Preferentemente, el estiramiento de la fibra de gel a la primera relación de estiramiento DR1 se puede realizar sin aplicar calor a la fibra, y se puede realizar a una temperatura menor o igual a alrededor de 25°C.

Estirar la fibra de gel también puede incluir estirar la fibra de gel a una segunda relación de estiramiento DR2. El estiramiento de la fibra de gel a la segunda relación de estiramiento DR2 también puede incluir la retirada simultánea de disolvente de hilatura de la fibra de gel en un dispositivo de retirada de disolvente, a veces denominado lavadora, para formar una fibra seca. En consecuencia, la segunda etapa de estirado DR2 se puede realizar en el dispositivo de retirada de disolvente (por ejemplo, la lavadora). Se prefiere estirar en la lavadora, pero no es obligatorio. Preferentemente, la fibra de gel se estira a una segunda relación de estiramiento DR2 de alrededor de 1.5:1 a alrededor de 3.5:1, más preferentemente a alrededor de 1.5:1 a alrededor de 2.5:1, y lo más preferentemente a alrededor de una relación de estiramiento de 2:1.

El procedimiento de hilatura de gel también puede incluir estirar el hilo seco a una tercera relación de estiramiento DR3 en por lo menos una etapa para formar un hilo parcialmente orientado. Se puede estirar el hilo seco a la tercera relación de estiramiento, por ejemplo, haciendo pasar el hilo seco a través de un soporte de estiramiento. La tercera relación de estiramiento puede ser de alrededor de 1.10:1 a alrededor de 3.00:1, más preferentemente de alrededor de 1.10:1 a alrededor de 2.00:1. El estiramiento del hilo de gel y del hilo seco a las relaciones de estiramiento DR1, DR2 y DR3 se puede hacer en línea. En un ejemplo, el estiramiento combinado del hilo de gel y del hilo seco, que se puede determinar multiplicando DR1, DR2 y DR3, y se puede escribir como DR1 × DR2 × DR3:1 o (DR1) (DR2) (DR3) :1, en el que DR1 × DR2 × DR3:1 puede ser por lo menos alrededor de 5:1, preferentemente por lo menos alrededor de 10:1, más preferentemente por lo menos alrededor de 15:1, y lo más preferentemente por lo menos alrededor de 20:1. Preferentemente, el hilo seco se estira en línea al máximo hasta que la última etapa de estiramiento tiene una relación de estiramiento de menos de alrededor de 1.2:1.

Opcionalmente, la última etapa de estiramiento del hilo seco puede ir seguida de relajación de la fibra parcialmente

orientada de alrededor de 0.5 por ciento de su longitud a alrededor de 5 por ciento de su longitud.

Preferentemente, el estiramiento se realiza en los tres, los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos. Durante el procesamiento de los hilos, el estiramiento se realiza en por lo menos uno de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos en una o más etapas a una relación de estiramiento combinada (relación de estiramiento) de por lo menos alrededor de 10:1, en el que un estiramiento de por lo menos alrededor de 2:1 se aplica preferentemente a los filamentos sólidos para formar un hilo de PE de UHMW multifilamento de alta resistencia.

Se pueden llevar a cabo operaciones adicionales después del estirado, que incluyen el estirado adicional del hilo, como se describe en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. de propiedad común 2011/0266710, la patente de EE.UU. No. 6969553, la patente de EE.UU. No. 7370395 o la patente de EE.UU. No. 7344668.

Además de afectar al método de extracción de disolvente requerido, se ha encontrado que el tipo de disolvente de hilatura empleado también afecta al denier de las fibras estiradas resultantes. Como se usa aquí, el término "denier" se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por 9000 metros de fibra o hilo. El denier del hilo está determinado tanto por la densidad lineal de cada filamento que forma el hilo, es decir, el denier por filamento (dpf) como por el número de filamentos que forman el hilo. Generalmente, una vez que se han completado todas las etapas de estiramiento, las fibras/hilos de la invención tendrán un denier por filamento de alrededor de 1.4 dpf a alrededor de 2.5 dpf, más preferentemente de alrededor de 1.4 a alrededor de 2.2 dpf. Aunque se prefieren estos rangos bajos de dpf, los rangos más amplios pueden ser útiles, en los que el denier de hilo por filamento preferentemente varía de 1.4 dpf a alrededor de 15 dpf, más preferentemente de alrededor de 2.2 dpf a alrededor de 15 dpf, más preferentemente de alrededor de 2.5 dpf a alrededor de 15 dpf. Otros rangos útiles incluyen de alrededor de 3 dpf a alrededor de 15 dpf, de alrededor de 4 dpf a alrededor de 15 dpf, de alrededor de 5 dpf a alrededor de 15 dpf. Para obtener hilos que comprenden fibras que tienen un denier post-estiramiento por filamento tan bajo como 1.4 dpf, el disolvente de hilatura debe ser un disolvente de hilatura extraíble (es decir, un sistema de dos disolventes), no un disolvente de hilatura evaporable (es decir, un sistema de un disolvente). Esto se debe a que el denier del filamento debe ser relativamente bajo para que el disolvente de hilatura, por ejemplo, decalina, se evapore completamente a una velocidad razonable y comercialmente viable. Esto excluye específicamente la decalina como disolvente de hilatura si se desean hilos que comprenden filamentos de más de 2 dpf según los procedimientos descritos aquí, particularmente 2.2 dpf o más, más particularmente hilos que comprenden filamentos de 2.5 dpf o más. Los hilos que tienen un denier por filamento ≥ 2.5 dpf se fabrican lo más preferentemente usando aceite mineral como disolvente de hilatura.

Los hilos/fibras multifilamento de la invención incluyen preferentemente de 2 a alrededor de 1000 filamentos, más preferentemente de 30 a 500 filamentos, aún más preferentemente de 100 a 500 filamentos, y lo más preferentemente de alrededor de 100 filamentos a alrededor de 250 filamentos. Los hilos multifilamento resultantes de la invención que tienen los intervalos de dpf mencionados anteriormente para los filamentos componentes preferentemente tendrán un denier de hilo que varía de denier de alrededor de 50 a alrededor de 5000, más preferentemente de denier de alrededor de 100 a 2000 y lo más preferentemente de denier de alrededor de 150 a alrededor de 1000.

Colectivamente, las opciones anteriores se utilizan efectivamente en la primera realización de la invención para mantener la viscosidad intrínseca IV_0 del polímero de PE de UHMW de manera que la viscosidad intrínseca IV_f del hilo de PE de UHMW exceda del 90% con respecto a la IV_0 intrínseca y en la que la IV_f es mayor de 18 dl/g, más preferentemente por lo menos alrededor de 21 dl/g y lo más preferentemente es por lo menos alrededor de 28 dl/g.

Como se indicó anteriormente, en la invención, en lugar de hacer esfuerzos para mantener la viscosidad intrínseca IV_0 del polímero de PE de UHMW de manera que la viscosidad intrínseca IV_f del hilo de PE de UHMW exceda del 90% con respecto a la IV_0 intrínseca, se usa un polímero de PE de UHMW que tiene la viscosidad intrínseca IV_0 más alta que se puede obtener como material de partida y se permite que se degrade a niveles de IV que son más manejables para los procedimientos de estirado. Por ejemplo, se proporciona un polímero de PE de UHMW que tiene una IV_0 de por lo menos alrededor de 35 dl/g, más preferentemente una viscosidad intrínseca de por lo menos alrededor de 40 dl/g, aún más preferentemente una viscosidad intrínseca de por lo menos alrededor de 45 dl/g, y lo más preferentemente una viscosidad intrínseca de por lo menos alrededor de 50 dl/g, y se deja que se degrade a un hilo de IV_f de por lo menos alrededor de 21 dl/g, más preferentemente a un hilo de IV_f de por lo menos alrededor de 25 dl/g, aún más preferentemente a un hilo de IV_f de por lo menos alrededor de 30 dl/g, y lo más preferentemente a un hilo de IV_f de por lo menos alrededor de 35 dl/g, en el que dichas viscosidades intrínsecas se miden en decalina a 135°C de acuerdo con la ASTM D1601-99. Cuanto mayor sea la IV_f del hilo mayor es la tenacidad del hilo. Un hilo de PE de UHMW de la invención que tenga una IV_f de 40 dl/g o mayor tendrá una tenacidad de por lo menos alrededor de 55 g/denier, más específicamente una tenacidad de por lo menos alrededor de 60 g/denier.

En la tercera realización, los hilos que tienen una tenacidad de 45 g/denier a un denier por filamento de alrededor de 1 dpf a alrededor de 4.6 dpf, se fabrican a partir de una disolución de PE de UHMW de baja concentración que tiene menos del 5% en peso de PE de UHMW que está lo más preferentemente disuelto en un disolvente de hilatura de aceite mineral (u otro sistema de dos disolventes extraíble útil). Lo más preferentemente, la concentración de PE de UHMW en la disolución de PE de UHMW/disolvente de hilatura es de más del 3% en peso a menos del 5% en peso

de la disolución. Los hilos conseguidos según este procedimiento tienen una tenacidad de 45 g/denier o más, más preferentemente 50 g/denier o más, aún más preferentemente 55 g/denier o más, y lo más preferentemente una tenacidad de 60 g/denier o más. Dichos hilos tienen un denier preferido por filamento de más de 2 dpf, más preferentemente de 2.2 dpf o más, aún más preferentemente de 2.5 dpf o más, y lo más preferentemente de 2.5 dpf a 4.6 dpf. Los hilos de esta tercera realización no están limitados a una IV₀ de PE de UHMW específica o porcentaje de retención de IV₀. La realización del procedimiento de hilatura de gel a concentraciones tan bajas de PE de UHMW permite la fabricación de hilos parcialmente orientados a una velocidad de hilatura de hasta alrededor de 90 gramos/min/extremo del hilo.

Los procedimientos de hilatura de gel para todas las realizaciones descritas anteriormente consiguen la capacidad de producir hilos de PE de UHMW que tienen tenacidades de 45 g/denier y superiores a tasas de producción comercialmente viables como se define aquí. Sin embargo, se debe entender que aunque el procedimiento descrito aquí es capaz de producir tales hilos a dichas tasas, no es obligatorio que los hilos se procesen a dichas tasas. El procedimiento de fabricación también puede incluir enrollar el hilo parcialmente orientado como paquetes de fibra, o en un carrete, con bobinadoras. El bobinado se puede realizar preferentemente sin que se imparta torsión al hilo parcialmente orientado.

Se debe entender que todas las referencias aquí a la expresión "ultra alto" con respecto al peso molecular de las poliolefinas o polietilenos de la invención no pretenden ser limitantes en el extremo máximo de la viscosidad del polímero y/o del peso molecular del polímero. La expresión "ultra alto" solo pretende ser limitante en el extremo mínimo de la viscosidad del polímero y/o del peso molecular del polímero en la medida en que los polímeros útiles dentro del alcance de la invención se puedan procesar en fibras que tienen una tenacidad de por lo menos 45 g/denier. También se debe entender que aunque los procedimientos descritos aquí se aplican más preferentemente al procesamiento de polietileno de UHMW, son igualmente aplicables a todas las demás poli(alfa-olefinas), es decir, polímeros de PO de UHMW.

Las fibras descritas aquí se pueden usar para producir composites y materiales balísticos resistentes, y artículos balísticos resistentes de dichos composites y materiales. Para los propósitos de la presente descripción, los composites, artículos y materiales balísticos resistentes describen aquellos que exhiben excelentes propiedades contra proyectiles deformables, tales como balas, y contra la penetración de fragmentos, tales como metralla. El uso de las fibras descritas aquí particularmente proporciona composites balísticos resistentes formados de una o más capas de fibra o capas de fibra, comprendiendo cada capa hilos que tienen una tenacidad de por lo menos 45 g/denier o mayor. Los composites balísticos resistentes pueden comprender telas tejidas, telas no tejidas o telas tricotadas, en los que las fibras que forman dichas telas se pueden revestir opcionalmente con un material aglomerante polimérico. Una "capa de fibra" como se usa aquí puede comprender una sola capa de fibras orientadas unidireccionalmente, una pluralidad de capas consolidadas de fibras orientadas unidireccionalmente, una tela tejida, una pluralidad de telas tejidas consolidadas o cualquier otra estructura de tela que se haya formado a partir de una pluralidad de fibras, que incluye fieltros, esteras y otras estructuras que comprenden fibras orientadas al azar. Con respecto a esto, "consolidado" quiere decir que una pluralidad de capas o capas de fibra se fusionan conjuntamente, usualmente con un material aglomerante polimérico, para formar una sola capa unitaria. Una "capa" generalmente describe una disposición generalmente plana. Cada capa de fibra tendrá tanto una superficie superior externa como una superficie inferior externa. Una "sola capa" de fibras orientadas unidireccionalmente comprende una disposición de fibras que están alineadas en una matriz unidireccional, sustancialmente paralela. Este tipo de disposición de fibras también se conoce en la técnica como "unitape", "cinta unidireccional", "UD" o "UDT". Como se usa aquí, una "matriz" describe una disposición ordenada de fibras o hilos, que es exclusiva de telas tejidas y tricotadas, y una "matriz paralela" describe una disposición paralela coplanar ordenada, lado con lado, de fibras o hilos. El término "orientada" como se usa en el contexto de "fibras orientadas" se refiere a la dirección de alineación de las fibras más que al estiramiento de las fibras. El término "tela" describe estructuras que pueden incluir una o más capas de fibra, con o sin consolidación/moldeo de las capas y se pueden relacionar con un material tejido, un material no tejido o una combinación de los mismos. Por ejemplo, una tela no tejida formada a partir de fibras unidireccionales comprende típicamente una pluralidad de capas de fibra no tejida que se apilan unas sobre otras de una manera sustancialmente coextensiva y se consolidan. Cuando se usa aquí, una estructura de "capa única" se refiere a cualquier estructura fibrosa monolítica compuesta de una o más capas individuales o capas individuales que se han unido mediante técnicas de consolidación o moldeo en forma de una única estructura unitaria. El término "composite" se refiere a combinaciones de fibras, opcionalmente pero preferentemente con un material aglomerante polimérico.

Los filamentos/fibras/hilos preparados según la invención están preferentemente por lo menos parcialmente revestidos con un material aglomerante polimérico, también conocido comúnmente en la técnica como material de "matriz polimérica", para formar un composite fibroso. Las expresiones "aglomerante polimérico" y "matriz polimérica" se usan indistintamente aquí. Estas expresiones se conocen convencionalmente en la técnica y describen un material que une las fibras, ya sea por sus características adhesivas inherentes o después de haber sido sometidas a condiciones de calor y/o presión bien conocidas. Tal como se usa aquí, un aglomerante "polimérico" o material de matriz incluye resinas y caucho. Tal material de "matriz polimérica" o "aglomerante polimérico" también puede proporcionar una tela con otras propiedades deseables, tales como resistencia a la abrasión y resistencia a condiciones ambientales perjudiciales, de modo que puede ser deseable revestir las fibras con dicho material aglomerante incluso cuando las propiedades de unión no son importantes, tal como con las telas

tejidas. Los materiales aglomerantes poliméricos apropiados incluyen tanto materiales elastómeros de bajo módulo de tracción como materiales rígidos de alto módulo de tracción. Como se usa aquí en todas partes, el término módulo de tracción quiere decir el módulo de elasticidad, que para los materiales aglomerantes poliméricos se mide mediante la ASTM D638. Un aglomerante de módulo bajo o alto puede comprender una variedad de materiales poliméricos y no poliméricos. Para los propósitos de esta invención, un material elastómero de bajo módulo tiene un módulo de tracción medido a alrededor de 6000 psi (41.4 MPa) o menos según los procedimientos de ensayo de la ASTM D638. Un polímero de bajo módulo preferentemente es un elastómero que tiene un módulo de tracción de alrededor de 4000 psi (27.6 MPa) o menos, más preferentemente alrededor de 2400 psi (16.5 MPa) o menos, aún más preferentemente 1200 psi (8.23 MPa) o menos, y lo más preferentemente es de alrededor de 500 psi (3.45 MPa) o menos. La temperatura de transición vítrea (T_g) del material elastómero de bajo módulo es preferentemente menor de alrededor de 0°C, más preferentemente menor de alrededor de -40°C, y lo más preferentemente menor de alrededor de -50°C. El material elastómero de bajo módulo también tiene una elongación en la rotura preferida de por lo menos alrededor de 50%, más preferentemente por lo menos alrededor de 100% y lo más preferentemente por lo menos alrededor de 300%.

Se puede utilizar una amplia variedad de materiales y formulaciones como aglomerante polimérico de bajo módulo. Los ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado, elastómeros de acrilonitrilo y butadieno, poli(isobutileno-co-isopreno), poliácridatos, poliésteres, poliéteres, fluoroelastómeros, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno, poliamidas (útiles con algunos tipos de fibra), acrilonitrilo butadieno estireno, policarbonatos, y combinaciones de los mismos, así como otros polímeros y copolímeros de bajo módulo curables por debajo del punto de fusión de la fibra. También son útiles las mezclas de diferentes materiales elastómeros, o mezclas de materiales elastómeros con uno o más termoplásticos.

Son particularmente útiles los copolímeros de bloques de dienos conjugados y monómeros vinilaromáticos. El butadieno y el isopreno son elastómeros de dieno conjugado preferidos. El estireno, el viniltolueno y el t-butilestireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Los copolímeros de bloques que incorporan poliisopreno se pueden hidrogenar para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómero hidrocarbonado saturado. Los polímeros pueden ser copolímeros de tres bloques simples del tipo A-B-A, copolímeros multibloque del tipo $(AB)_n$ ($n = 2-10$) o copolímeros de configuración radial del tipo $R-(BA)_x$ ($x = 3-150$); en los que A es un bloque de un monómero aromático de polivinilo y B es un bloque de un elastómero de dieno conjugado. Muchos de estos polímeros son producidos comercialmente por Kraton Polymers de Houston, Texas, y se describen en el boletín "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81. También son útiles las dispersiones de resina de copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) vendidas con la marca comercial PRINLIN® y disponible comercialmente en Henkel Technologies, con sede en Düsseldorf, Alemania. Los polímeros aglomerantes poliméricos convencionales de bajo módulo empleados en compuestos balísticos resistentes incluyen copolímeros de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno vendidos con la marca comercial KRATON® producida comercialmente por Kraton Polymers.

Aunque los materiales aglomerantes poliméricos de bajo módulo son preferidos para la formación de materiales de armadura flexibles, los materiales aglomerantes poliméricos de alto módulo son preferidos para la formación de artículos de armadura rígida. Los materiales rígidos de alto módulo generalmente tienen un módulo de tracción inicial mayor de 41.3 MPa (6000 psi). Los materiales aglomerantes poliméricos rígidos de alto módulo útiles incluyen poliuretanos (basados tanto en éter como en éster), epóxidos, poliácridatos, polímeros fenólicos/polivinilbutiral (PVB), polímeros de éster de vinilo, copolímeros de bloques de estireno-butadieno, así como mezclas de polímeros tales como de éster vinílico y ftalato de dialilo o fenolformaldehído y polivinilbutiral. Un material aglomerante polimérico rígido particularmente útil es un polímero termoendurecible que es soluble en disolventes saturados carbono-carbono tales como metiltilcetona, y que posee un alto módulo de tracción cuando se cura por lo menos a alrededor de 1×10^6 psi (6895 MPa) según se mide mediante la ASTM D638. Los materiales aglomerantes poliméricos rígidos particularmente útiles son los descritos en la patente de EE.UU. 6642159.

Las más específicamente preferidas son las resinas polares o polímeros polares, particularmente los poliuretanos dentro de la gama de materiales tanto blandos como rígidos a un módulo de tracción que varía de alrededor de 2000 psi (13.79 MPa) a alrededor de 8000 psi (55.16 MPa). Los poliuretanos preferidos se aplican como dispersiones acuosas de poliuretano que están lo más preferentemente, pero no necesariamente, libres de codisolvente. Tales incluyen dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano, dispersiones acuosas catiónicas de poliuretano y dispersiones acuosas no iónicas de poliuretano. Son particularmente preferidas las dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano; dispersiones acuosas de poliuretano alifático, y las más preferidas son las dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano alifático, todas las cuales son preferentemente dispersiones libres de codisolvente. Tales incluyen dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano basado en poliéster; dispersiones acuosas de poliuretano basado en poliéster alifático; y dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano basado en poliéster alifático, todas las cuales son preferentemente dispersiones libres de codisolvente. Tales también incluyen dispersiones acuosas de poliéter poliuretano aniónicas; dispersiones acuosas de poliuretano basado en poliéter alifático; y dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano basado en poliéter alifático, todas las cuales son preferentemente dispersiones libres de codisolvente. De manera similar, se prefieren todas las variaciones correspondientes (basado en poliéster; basado en poliéster alifático; basado en poliéter; basado en poliéter alifático, etc.) de dispersiones acuosas

catiónicas y acuosas no iónicas. La más preferida es una dispersión de poliuretano alifático que tiene un módulo al 100% de elongación de alrededor de 4.82 MPa (700 psi) o más, con un intervalo particularmente preferido de 4.82 MPa a alrededor de 20.7 MPa (de 700 psi a alrededor de 3000 psi). Las más preferidas son las dispersiones de poliuretano alifático que tienen un módulo al 100% de elongación de alrededor de 6.89 MPa (1000 psi) o más, y aún más preferentemente alrededor de 7.58 MPa (1100 psi) o más. Lo más preferido es una dispersión aniónica de poliuretano basado en poliéter alifático que tiene un módulo de 6.89 MPa (1000 psi) o más, preferentemente 7.58 MPa (1100 psi) o más. La rigidez, el impacto y las propiedades balísticas de los artículos formados a partir de los composites de tela de la invención se ven afectados por el módulo de tracción del revestimiento de polímero de aglomerante polimérico de las fibras.

La rigidez, impacto y propiedades balísticas de los artículos formados a partir de los composites de tela de la invención están afectados por el módulo de tracción del polímero aglomerante polimérico que reviste las fibras. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4623574 describe que composites reforzados con fibra construidos con matrices elastómeras que tienen módulos de tracción inferiores a alrededor de 6000 psi (41.300 kPa) tienen propiedades balísticas superiores en comparación tanto con los composites construidos con polímeros de módulo más alto como también en comparación con la misma estructura de fibra sin un material aglomerante polimérico. Sin embargo, los polímeros de material aglomerante polimérico de bajo módulo de tracción también producen composites de menor rigidez. Además, en ciertas aplicaciones, particularmente aquellas en las que un composite debe funcionar tanto en modo antibalístico como estructural, se necesita una combinación superior de resistencia balística y rigidez. Por consiguiente, el tipo más apropiado de polímero aglomerante polimérico a usar variará dependiendo del tipo de artículo a formar a partir de los tejidos de la invención. Para conseguir un compromiso en ambas propiedades, un aglomerante polimérico apropiado puede combinar materiales tanto de módulo bajo como de módulo alto para formar un solo aglomerante polimérico.

Los métodos para aplicar un material aglomerante polimérico a fibras para impregnar por ello capas de fibra con el aglomerante son bien conocidos y fácilmente determinados por una persona experta en la técnica. El término "impregnado" se considera aquí que es sinónimo de "incrustado", "revestido" o aplicado de otro modo con un revestimiento polimérico en el que el material aglomerante se difunde en la capa de fibra y no está simplemente en una superficie de la capa. Se puede utilizar cualquier método de aplicación apropiado para aplicar directamente el material aglomerante polimérico a la fibra y el uso particular de un término como "revestido" no pretende limitar el método por el cual se aplica sobre los filamentos/fibras. Los métodos útiles incluyen, por ejemplo, pulverizar, extruir o revestir con rodillo polímeros o disoluciones de polímeros sobre las fibras, así como transportar las fibras a través de un polímero fundido o una disolución de polímero. Alternativamente, el material aglomerante polimérico se puede extruir sobre las fibras usando técnicas conocidas convencionalmente, tal como a través de una boquilla de rendija, o mediante otras técnicas tales como sistemas de huecograbado directo, sistemas de varilla Meyer y cuchilla de aire, que son bien conocidas en la técnica. Otro método consiste en aplicar un polímero puro del material aglomerante sobre las fibras, ya sea en forma líquida, de un sólido pegajoso o de partículas en suspensión o como un lecho fluidizado. Alternativamente, el revestimiento se puede aplicar como una disolución, emulsión o dispersión en un disolvente apropiado que no afecte negativamente a las propiedades de las fibras a la temperatura de aplicación. Por ejemplo, las fibras se pueden transportar a través de una disolución del material aglomerante polimérico para revestir sustancialmente las fibras y a continuación secar.

Generalmente, es necesario un revestimiento aglomerante polimérico para unir eficientemente, es decir, consolidar, una pluralidad de capas de fibra no tejida. El material aglomerante polimérico se puede aplicar sobre toda el área superficial de las fibras individuales o solo sobre un área superficial parcial de las fibras. Lo más preferentemente, el revestimiento del material aglomerante polimérico se aplica sobre sustancialmente toda el área superficial de cada fibra individual que forma una tela tejida o no tejida de la invención, revistiendo sustancialmente cada uno de los filamentos/fibras individuales que forman una capa de fibra o capa de fibra. Cuando las telas comprenden una pluralidad de hilos, cada filamento que forma una sola hebra de hilo se reviste preferentemente con el material aglomerante polimérico. Sin embargo, como es el caso con sustratos de tela tejida, las telas no tejidas también se pueden revestir con materiales poliméricos de aglomerante/matriz adicionales después de las etapas de consolidación/moldeo mencionadas anteriormente sobre una o más superficies de la tela, según lo desee una persona experta en la técnica. Los más preferidos son los métodos que revisten o encapsulan sustancialmente cada una de las fibras individuales y cubren la totalidad o sustancialmente la totalidad del área de la superficie de la fibra con el material aglomerante polimérico, en el que las fibras se revisten, impregnan, incrustan o aplican de otra manera con el revestimiento.

Cuando se revisten filamentos/fibras/hilos con un aglomerante polimérico, el revestimiento de aglomerante polimérico se puede aplicar de forma simultánea o secuencial a una pluralidad de fibras. Las fibras se pueden revestir antes de formar una tela o después de formar una tela. Por ejemplo, las fibras se pueden revestir en forma de una banda de fibras (por ejemplo, una matriz paralela o un fieltro) para formar una banda revestida, o se pueden revestir sobre por lo menos una matriz de fibras que no es parte de una banda de fibras para formar una matriz revestida. Las fibras también se pueden revestir después de ser tejidas en forma de una tela tejida para formar una tela tejida revestida. Con respecto a esto, generalmente no se requiere el revestimiento de capas de fibra tejida con un aglomerante polimérico, sino que las capas de fibra tejida se revisten preferentemente con un aglomerante polimérico cuando se desea consolidar una pluralidad de capas de fibra tejida en una estructura de capa única similar a la realizada al consolidar capas de fibras no tejidas. La invención no pretende estar limitada por la etapa en

la que se aplica el aglomerante polimérico a las fibras, ni por los medios usados para aplicar el aglomerante polimérico.

Cuando se usa un aglomerante, el peso total del aglomerante en un composite comprende preferentemente de alrededor de 2% a alrededor de 50% en peso, más preferentemente de alrededor de 5% a alrededor de 30%, más preferentemente de alrededor de 7% a alrededor de 20%, y lo más preferentemente de alrededor de 11% a alrededor de 16% en peso de las fibras más el peso del aglomerante. Un contenido de aglomerante más bajo es apropiado para telas tejidas/tricotadas, en las que un contenido de aglomerante polimérico mayor que cero pero menor de 10% en peso de las fibras más el peso del aglomerante es típicamente el más preferido, pero esto no pretende ser estrictamente limitante. Por ejemplo, las telas de aramida tejidas impregnadas con PVB fenólico a veces se fabrican con un mayor contenido de resina de alrededor de 20% a alrededor de 30%, aunque típicamente se prefiere alrededor de 12% de contenido. Ya sea un material de bajo módulo o un material de alto módulo, el aglomerante polimérico también puede incluir cargas tales como negro de humo o sílice, se puede diluir con aceites o se puede vulcanizar con azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curado por radiación, como es bien conocido en la técnica.

Los métodos para formar telas tejidas, telas no tejidas y telas tricotadas son bien conocidos en la técnica. Las telas tejidas se pueden formar usando técnicas que son bien conocidas en la técnica usando cualquier tejido de tela, como tejido liso, tejido de pata de gallo, tejido de cesta, tejido de satén, tejido de sarga, telas tejidas tridimensionales y cualquiera de sus distintas variaciones. El tejido liso es el más común, en el que las fibras se tejen juntas en una orientación ortogonal de 0°/90°, y es preferido. Más preferidas son las telas de tejido liso que tienen el mismo número de urdimbre y trama. En una realización, una sola capa de tela tejida tiene preferentemente de alrededor de 15 a alrededor de 55 extremos de fibra/hilo por pulgada (de alrededor de 5.9 a alrededor de 21.6 extremos por cm) en ambas direcciones de urdimbre y relleno, y más preferentemente de alrededor de 17 a alrededor de 45 extremos por pulgada (de alrededor de 6.7 a alrededor de 17.7 extremos por cm). Las fibras/hilos que forman la tela tejida tienen preferentemente un denier de alrededor de 375 a alrededor de 1300. El resultado es una tela tejida que pesa preferentemente de alrededor de 5 a alrededor de 19 onzas por yarda cuadrada (de alrededor de 169.5 a alrededor de 644.1 g/m²), y más preferentemente de alrededor de 5 a alrededor de 11 onzas por yarda cuadrada (de alrededor de 169.5 a alrededor de 373.0 g/m²).

Las estructuras de tela tricotada se fabrican según métodos convencionales, y son preferentemente estructuras tricotadas orientadas que tienen hilos incrustados rectos mantenidas en su lugar mediante puntadas tricotadas de denier fino. El revestimiento de telas tejidas o tricotadas con un aglomerante polimérico facilitará la unión de una pluralidad de capas de tela tejida/tricotada o la unión con otros composites tejidos/tricotados o no tejidos. Típicamente, el tejido o tricotado de telas se realiza antes de revestir las fibras con un aglomerante polimérico opcional, en el que las telas se impregnan posteriormente con el aglomerante. Se pueden interconectar múltiples telas tejidas o tricotadas entre sí usando métodos de tejido en 3D, tal como tejiendo hilos de urdimbre y trama en una pila de telas tejidas tanto horizontal como verticalmente. Una pluralidad de telas tejidas también se pueden unir entre sí por otros medios, tales como la unión adhesiva vía una película adhesiva intermedia entre telas, la unión mecánica mediante cosido/punzonado de telas conjuntamente en la dirección z, o una combinación de los mismos. Lo más preferentemente, un composite tejido de la invención se forma impregnando/revistiendo una pluralidad de capas individuales de tela tejida con un aglomerante polimérico seguido de apilar una pluralidad de las telas impregnadas unas sobre otras de una manera sustancialmente coextensiva, y a continuación uniéndolas en una estructura de una sola capa por consolidación a baja presión o moldeo a alta presión. Tal composite tejido incluirá típicamente de alrededor de 2 a alrededor de 100 de estas capas de tela tejida, más preferentemente de alrededor de 2 a alrededor de 85 capas, y lo más preferentemente de alrededor de 2 a alrededor de 65 capas de tela tejida. De nuevo, se aplican técnicas y preferencias similares para unir una pluralidad de telas tricotadas.

Un composite no tejido de la invención se puede formar por métodos convencionales en la técnica. Por ejemplo, en un método preferido para formar una tela no tejida, una pluralidad de fibras se disponen en por lo menos una matriz, estando dispuesta típicamente en forma de una banda de fibra que comprende una pluralidad de fibras alineadas en una matriz unidireccional sustancialmente paralela. En un procedimiento típico, los haces de fibras se suministran desde una fileta y se conducen a través de guías y una o más barras separadoras a un peine colimador. Esto es seguido típicamente por el revestimiento de las fibras con un material aglomerante polimérico. Un haz de fibras típico tendrá de alrededor de 30 a alrededor de 2000 fibras individuales. Las barras separadoras y el peine colimador dispersan y extienden las fibras agrupadas, reorganizándolas una al lado de la otra en una forma coplanar. La dispersión ideal de la fibra da como resultado que los filamentos individuales o las fibras individuales se coloquen una al lado de la otra en un solo plano de fibras, formando una matriz paralela sustancialmente unidireccional de fibras, sin fibras superpuestas entre sí. De manera similar a las telas tejidas, una sola capa de tela tejida tiene preferentemente de alrededor de 15 a alrededor de 55 extremos de fibra/hilo por pulgada (de alrededor de 5.9 a alrededor de 21.6 extremos por cm), y más preferentemente de alrededor de 17 a alrededor de 45 extremos por pulgada (de alrededor de 6.7 a alrededor de 17.7 extremos por cm). Una tela no tejida de 2 capas 0°/90° tendrá el mismo número de extremos de fibra/hilo por pulgada en ambas direcciones. Las fibras/hilos que forman las capas no tejidas también tienen preferentemente un denier de alrededor de 375 a alrededor de 1300.

A continuación, si las fibras están revestidas, el revestimiento se seca típicamente seguido de la formación con las fibras revestidas de una sola capa de una longitud y anchura deseadas. Las fibras no revestidas se pueden unir con

una película adhesiva, uniendo las fibras con calor, o cualquier otro método conocido, para formar por ello una sola capa. Varias de estas capas simples no tejidas se apilan a continuación una encima de la otra de manera coextensiva y se unen.

Lo más típicamente, las capas de tela no tejida incluyen de 1 a alrededor de 6 capas, pero pueden incluir tantas como de alrededor de 10 a alrededor de 20 capas según se desee para varias aplicaciones. Cuanto mayor sea el número de capas se traduce en una mayor resistencia balística, pero también mayor peso. Un composite no tejido incluirá típicamente de alrededor de 2 a alrededor de 100 de estas capas de tela, más preferentemente de alrededor de 2 a alrededor de 85 capas, y lo más preferentemente de alrededor de 2 a alrededor de 65 capas de tela no tejida.

Como se conoce convencionalmente en la técnica, se consigue una excelente resistencia balística cuando las capas de fibra individuales que se apilan coextensivamente unas sobre otras son de capas cruzadas de tal manera que las fibras orientadas unidireccionalmente en cada capa fibrosa se orientan en una dirección de fibra longitudinal no paralela con relación a la dirección de fibra longitudinal de cada capa adyacente. Lo más preferentemente, las capas de fibra son capas cruzadas ortogonalmente en ángulos de 0° y 90°, pero las capas adyacentes se pueden alinear en prácticamente cualquier ángulo entre alrededor de 0° y alrededor de 90° con respecto a la dirección de fibra longitudinal de otra capa. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco capas puede tener capas orientadas a 0°/45°/90°/45°/0° o en otros ángulos. Tales alineamientos unidireccionales rotados se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4457985; 4748064; 4916000; 4403012; 4623574; y 4737402. Típicamente, las fibras en capas adyacentes se orientarán en un ángulo de 45° a 90°, preferentemente de 60° a 90°, más preferentemente de 80° a 90° y lo más preferentemente a alrededor de 90° unas respecto de otras, donde el ángulo de las fibras en capas alternas es preferente y sustancialmente el mismo.

Los métodos para consolidar telas o capas de fibra son bien conocidos, tales como por los métodos descritos en la patente de EE.UU. 6642159. Cuando se forman composites de la invención, se usan condiciones convencionales en la técnica para unir las capas individuales en estructuras de composite de una sola capa. La unión no usando presión o usando baja presión a menudo se conoce en la técnica como "consolidación", mientras que la unión a alta presión a menudo se denomina "moldeo", pero estos términos frecuentemente se usan indistintamente. Cada pila de capas superpuestas de fibra no tejida, capas de tela tejida o capas de tela tricotada se une con calor y presión, o adhiriendo los revestimientos de capas de fibra individuales, para formar un elemento monolítico de una sola capa. La consolidación puede ocurrir vía secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El calor y/o la presión pueden no ser necesarios, ya que las fibras o las capas de tela pueden simplemente pegarse juntas, como es el caso en un procedimiento de estratificación en húmedo. La consolidación se puede realizar a temperaturas que varían de alrededor de 50°C a alrededor de 175°C, preferentemente de alrededor de 105°C a alrededor de 175°C, y a presiones que varían de alrededor de 5 psig (0.034 MPa) a alrededor de 2500 psig (17 MPa), durante de alrededor de 0.01 segundos a alrededor de 24 horas, preferentemente de alrededor de 0.02 segundos a alrededor de 2 horas.

Cuando se calienta, es posible que se provoque que el revestimiento aglomerante polimérico se pegue o fluya sin fundir completamente. Sin embargo, en general, si se provoca que el material aglomerante polimérico se funda, se requiere relativamente poca presión para formar el composite, mientras que si el material aglomerante solo se calienta hasta un punto de adherencia, típicamente se requiere más presión. Como se conoce convencionalmente en la técnica, la consolidación se puede realizar en un conjunto de calandra, un estratificador de lecho plano, una prensa o en un autoclave. La consolidación también se puede realizar moldeando al vacío el material en un molde que se coloca al vacío. La tecnología de moldeo al vacío es bien conocida en la técnica. Más comúnmente, una pluralidad de bandas de fibra ortogonal se "pegan" conjuntamente con el polímero aglomerante y se hacen pasar a través de un estratificador de lecho plano para mejorar la uniformidad y resistencia de la unión. Además, las etapas de consolidación y aplicación/unión del polímero pueden comprender dos etapas separadas o una sola etapa de consolidación/estratificación.

Alternativamente, la consolidación se puede conseguir moldeando con calor y presión en un aparato de moldeo apropiado. Generalmente, el moldeo se realiza a una presión de alrededor de 50 psi (344.7 kPa) a alrededor de 5000 psi (34.470 kPa), más preferentemente de alrededor de 100 psi (689.5 kPa) a alrededor de 3000 psi (20.680 kPa), lo más preferentemente de alrededor de 150 psi (1.034 kPa) a alrededor de 1500 psi (10.340 kPa). El moldeo se puede realizar alternativamente a presiones más altas de alrededor de 5000 psi (34.470 kPa) a alrededor de 15000 psi (103.410 kPa), más preferentemente de alrededor de 750 psi (5.171 kPa) a alrededor de 5000 psi, y más preferentemente de alrededor de 6.89 MPa a alrededor de 34.5 MPa (de alrededor de 1000 psi a alrededor de 5.000 psi). La etapa de moldeo puede durar de alrededor de 4 segundos a alrededor de 45 minutos. Las temperaturas de moldeo preferidas varían de alrededor de 200°F (~93°C) a alrededor de 350°F (~177°C), más preferentemente a una temperatura de alrededor de 93.3°C a alrededor de 149°C (de alrededor de 200°F a alrededor de 300°F) y lo más preferentemente a una temperatura de alrededor de 93.3°C a alrededor de 138°C (de alrededor de 200°F a alrededor de 280°F). La presión bajo la cual se moldean las capas de fibra tiene un efecto directo sobre la rigidez o flexibilidad del producto moldeado resultante. Particularmente, cuanto mayor es la presión a la que se moldean, mayor es la rigidez y viceversa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, el grosor y la composición de las capas de fibra y el tipo de revestimiento de aglomerante polimérico también afectan directamente a la rigidez del composite.

Aunque cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas aquí son similares, cada procedimiento es diferente. Particularmente, el moldeo es un procedimiento discontinuo y la consolidación es un procedimiento generalmente continuo. Además, el moldeo típicamente implica el uso de un molde, tal como un molde conformado o un molde semejante a la matriz cuando se forma un panel plano, y no necesariamente da como resultado un producto plano. Normalmente, la consolidación se realiza en un estratificador de lecho plano, un conjunto de separaciones entre rodillos en calandras o como estratificación húmeda para producir telas de armadura corporal blandas (flexibles). El moldeo típicamente se reserva para la fabricación de armaduras duras, por ejemplo, placas rígidas. En cualquier procedimiento, las temperaturas, presiones y tiempos apropiados dependen generalmente del tipo de materiales de revestimiento de aglomerante polimérico, del contenido de aglomerante polimérico, del procedimiento usado y del tipo de fibra.

El grosor de cada tela/composite formado aquí corresponderá al grosor de las fibras individuales y al número de capas de fibra incorporadas en el composite. Por ejemplo, un composite de tela tejida/tricotada preferido tendrá un grosor preferido de alrededor de 25 μm a alrededor de 600 μm por capa, más preferentemente de alrededor de 50 μm a alrededor de 385 μm y lo más preferentemente de alrededor de 75 μm a alrededor de 255 μm por capa. Un composite de tela no tejida de dos capas preferido tendrá un grosor preferido de alrededor de 12 μm a alrededor de 600 μm , más preferentemente de alrededor de 50 μm a alrededor de 385 μm y lo más preferentemente de alrededor de 75 μm a alrededor de 255 μm . Aunque se prefieren tales grosores, se debe entender que se pueden producir otros grosores para satisfacer una necesidad particular y, sin embargo, estar dentro del alcance de la presente invención.

Después de la formación de las capas individuales o después de la consolidación de múltiples capas en un artículo consolidado de una sola capa, la capa de polímero se puede unir opcionalmente a cada una de las superficies externas de los composites vía métodos convencionales. Los polímeros apropiados para dicha capa de polímero incluyen no exclusivamente polímeros termoplásticos y termoendurecibles. Los polímeros termoplásticos apropiados se pueden seleccionar no exclusivamente del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, fluoropolímeros y copolímeros y mezclas de los mismos. De estos, se prefieren las capas de poliolefina. La poliolefina preferida es un polietileno. Los ejemplos no limitantes de películas de polietileno son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de densidad media (LMDPE), polietileno lineal de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno de alta densidad (HDPE). De estos, el polietileno más preferido es LLDPE. Los polímeros termoestables apropiados incluyen no exclusivamente alios termoendurecibles, aminos, cianatos, epoxis, fenólicos, poliésteres insaturados, bismaleimidas, poliuretanos rígidos, siliconas, ésteres de vinilo y sus copolímeros y mezclas, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. 6846758, 6841492 y 6642159. Como se describe aquí, una película de polímero incluye revestimientos de polímero. También son apropiadas como películas externas de polímero las redes termoplásticas discontinuas ordenadas y las telas o mallas discontinuas no tejidas. Los ejemplos son bandas adhesivas no tejidas activadas por calor, tales como bandas SPUNFAB®, disponibles comercialmente de Spunfab, Ltd, de Cuyahoga Falls, Ohio (marca registrada de Keuchel Associates, Inc.); bandas, redes y películas THERMOPLAST™ y HELIOPLAST™, disponibles comercialmente de Protechnic S.A. de Cernay, Francia, así como otros. Cualquier capa de polímero termoplástico es preferentemente muy delgada, que tiene grosores de capa preferidos de alrededor de 1 μm a alrededor de 250 μm , más preferentemente de alrededor de 5 μm a alrededor de 25 μm y lo más preferentemente de alrededor de 5 μm a alrededor de 9 μm . Las bandas discontinuas tales como las bandas no tejidas SPUNFAB® se aplican preferentemente con un peso base de 6 gramos por metro cuadrado (gsm). Aunque se prefieren tales grosores, se debe entender que se pueden producir otros grosores para satisfacer una necesidad particular y, sin embargo, estar dentro del alcance de la presente invención.

Las capas de película de polímero se unen preferentemente a la red consolidada de una sola capa usando técnicas de estratificación bien conocidas. Típicamente, la estratificación se realiza colocando las capas individuales unas sobre otras en condiciones de suficiente calor y presión para hacer que las capas se combinen en una película unitaria. Las capas individuales se colocan una sobre otra, y la combinación se hace pasar típicamente a través del hueco entre un par de rodillos de estratificación calentados mediante técnicas bien conocidas en la técnica. El calentamiento de la estratificación se puede realizar a temperaturas que varían de alrededor de 95°C a alrededor de 175°C, preferentemente de alrededor de 105°C a alrededor de 175°C, a presiones que varían de alrededor de 5 psig (0.034 MPa) a alrededor de 100 psig (0.69 MPa), durante de alrededor de 5 segundos a alrededor de 36 horas, preferentemente de alrededor de 30 segundos a alrededor de 24 horas. Si se incluyen, las capas de película de polímero comprenden preferentemente de alrededor de 2% a alrededor de 25% en peso de la tela total, más preferentemente de alrededor de 2% a alrededor de 17% en peso de la tela total y lo más preferentemente de 2% a 12%. El porcentaje en peso de las capas de película de polímero generalmente variará dependiendo del número de capas de tela incluidas. Además, aunque las etapas de consolidación y estratificación de capa de polímero exterior se describen aquí como dos etapas separadas, se pueden combinar alternativamente en una sola etapa de consolidación/estratificación vía técnicas convencionales en la técnica.

Dichos composites también exhiben buena resistencia al pelado. La resistencia al pelado es un indicador de la resistencia de la unión entre las capas de fibra. Como regla general, cuanto menor es el contenido de polímero de matriz, menor es la resistencia de la unión, pero mayor es la resistencia a la fragmentación del material. Sin embargo, por debajo de una resistencia de unión crítica, el material balístico pierde durabilidad durante el corte del material y el ensamblaje de artículos, tales como un chaleco, y también da como resultado una durabilidad reducida

a largo plazo de los artículos. En la realización preferida, la resistencia al pelado de las telas de la invención en una configuración de tipo SPECTRA® Shield (0°, 90°) es preferentemente por lo menos alrededor de 0.83 kg/m² (alrededor de 0.17 lb/ft²), más preferentemente por lo menos alrededor de 0.92 kg/m² (alrededor de 0.188 lb/ft²), y más preferentemente por lo menos alrededor de 1.01 kg/m² (alrededor de 0.206 lb/ft²). Se ha encontrado que las mejores resistencias al pelado se consiguen para tejidos de la invención que tienen por lo menos alrededor del 11%.

Las telas tendrán una densidad de área preferida de alrededor de 20 gramos/m² (0.004 lb/ft² (psf)) a alrededor de 1000 gsm (0.2 psf). Las densidades de área más preferibles para las telas de esta invención variarán de alrededor de 30 gsm (0.006 psf) a alrededor de 500 gsm (0.1 psf). La densidad de área más preferida para los tejidos de esta invención variará de alrededor de 50 gsm (0.01 psf) a alrededor de 250 gsm (0.05 psf). Los artículos que comprenden múltiples capas individuales de tela apiladas una sobre otra tendrán además una densidad de área preferida de alrededor de 1000 gsm (0.2 psf) a alrededor de 40000 gsm (8.0 psf), más preferentemente de alrededor de 2000 gsm (0.40 psf) a alrededor de 30000 gsm (6.0 psf), más preferentemente de alrededor de 3000 gsm (0.60 psf) a alrededor de 20000 gsm (4.0 psf), y lo más preferentemente de alrededor de 3750 gsm (0.75 psf) a alrededor de 10000 gsm (2.0 psf).

Las telas se pueden usar en varias aplicaciones para formar una variedad de diferentes artículos balísticos resistentes usando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, las técnicas apropiadas para formar artículos balísticos resistentes se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4623574, 4650710, 4748064, 5552208, 5587230, 6642159, 6841492 y 6846758. Los composites son particularmente útiles para la formación de artículos de armadura flexibles y suaves, que incluyen prendas tales como chalecos, pantalones, sombreros u otras prendas de vestir y cubiertas o mantas, usadas por el personal militar para vencer una serie de amenazas balísticas, tales como balas blindadas de 9 mm (FMJ) y una variedad de fragmentos generados debido a la explosión de granadas de mano, proyectiles de artillería, dispositivos explosivos improvisados (IED) y otros dispositivos encontrados en misiones militares y de mantenimiento de la paz.

Como se usa aquí, la armadura "blanda" o "flexible" es una armadura que no conserva su forma cuando se somete a una cantidad significativa de tensión. Las estructuras también son útiles para la formación de artículos de armadura rígidos y duros. Por armadura "dura" se entiende un artículo, como cascos, paneles para vehículos militares o escudos protectores, que tiene suficiente resistencia mecánica para mantener la rigidez estructural cuando se someten a una cantidad significativa de tensión y es capaz de estar sin apoyos sin colapsar. Las estructuras se pueden cortar en una pluralidad de láminas discretas y apilar para formar un artículo o se les puede dar la forma de un precursor que posteriormente se usa para formar un artículo. Tales técnicas son bien conocidas en la técnica.

Se pueden formar prendas mediante métodos conocidos convencionalmente en la técnica. Preferentemente, se puede formar una prenda uniando los artículos balísticos resistentes de la invención con una prenda de vestir. Por ejemplo, un chaleco puede comprender un chaleco de tela genérico que está unido a las estructuras balísticas resistentes de la invención, por lo que las estructuras de la invención se insertan en bolsillos estratégicamente colocados. Esto permite la maximización de la protección balística, mientras se minimiza el peso del chaleco. Tal como se usa aquí, los términos "que se une" o "unido" se pretende que incluyan la unión, tal como cosiendo o adhiriendo y similares, así como el acoplamiento o la yuxtaposición no unida con otra tela, de modo que los artículos balísticos resistentes puedan opcionalmente ser fácilmente retirables del chaleco u otra prenda de vestir. Los artículos usados en la formación de estructuras flexibles como láminas flexibles, chalecos y otras prendas se forman preferentemente usando un material aglomerante de bajo módulo de tensión. Los artículos duros como cascos y armaduras se forman preferentemente, pero no exclusivamente, usando un material aglomerante de alto módulo de tracción.

Las propiedades de resistencia balística se determinan usando procedimientos de ensayo estándar que son bien conocidos en la técnica. En particular, el poder protector o resistencia a la penetración de un composite balístico resistente se expresa normalmente citando la velocidad de impacto a la que el 50% de los proyectiles penetran el composite mientras el 50% es detenido por el composite, también conocido como el valor V₅₀. Como se usa aquí, la "resistencia a la penetración" de un artículo es la resistencia a la penetración por una amenaza designada, tal como objetos físicos que incluyen balas, fragmentos, metralla y similares. Para composites de igual densidad de área, que es el peso del compuesto dividido por su área, cuanto mayor sea el V₅₀, mejor será la resistencia balística del composite.

La resistencia a la penetración para las amenazas designadas también se puede expresar mediante la absorción de energía específica ("SEAT") total del material balístico resistente. La SEAT total es la energía cinética de la amenaza dividida entre la densidad de área del composite. Cuanto mayor sea el valor de SEAT, mejor será la resistencia del composite a la amenaza. Las propiedades de resistencia balística de dichos artículos variarán dependiendo de muchos factores, particularmente del tipo de fibras usadas para fabricar las telas, del porcentaje en peso de las fibras en el material compuesto, de la idoneidad de las propiedades físicas de los materiales de revestimiento, del número de capas de tela que componen el composite y de la densidad de área total del composite.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo 1 (comparativo)

Se mezclaron un disolvente de hilatura y un polímero de PE de UHMW para formar una suspensión dentro de un depósito de suspensión que se calienta a 100°C. El polímero de PE de UHMW tenía una viscosidad intrínseca IV_0 de alrededor de 30 dl/g. Se formó una disolución a partir de la suspensión en un extrusor dispuesto a una temperatura del extrusor de 280°C y en un recipiente calentado dispuesto a una temperatura de 290°C. La concentración del polímero en la suspensión que entra en el extrusor era de alrededor de 8%. Después de formar una disolución de hilatura homogénea vía el extrusor y el recipiente calentado, la disolución se hiló a través de una hilera de 240 orificios, a través de un espacio de aire de 3.8 cm (1.5 pulgadas) de largo, y a un baño de enfriamiento con agua. Los orificios de la hilera tienen diámetros de orificio de 0.35 mm y relaciones de longitud/diámetro (L/D) de 30:1. El hilo de disolución se estiró en el espacio de aire de 3.8 cm (1.5 pulgadas) a una relación de estiramiento de alrededor de 2:1 y a continuación se enfrió en el baño de agua que tiene una temperatura del agua de alrededor de 10°C. El hilo de gel se estiró en frío con conjuntos de rodillos a una relación de estiramiento 3:1 antes de entrar en un dispositivo de retirada de disolvente. En el dispositivo de retirada de disolvente, en el que el disolvente se extrajo con un disolvente de extracción, la fibra de gel se estiró a una relación de estiramiento de alrededor de 2:1. El hilo seco resultante, que tenía una IV_i de hilo de 16 dl/g, fue estirado por cuatro conjuntos de rodillos en tres etapas para formar un hilo parcialmente orientado (POY) con una tenacidad de alrededor de 20 g/denier. El POY se estiró a 150°C dentro de un horno de 25 metros. La velocidad de alimentación del POY era de 6.7 metros/min y la velocidad de recogida era de alrededor de 30 m/min. La tenacidad del hilo altamente orientado (HOY) producido era de 45 g/d, con un módulo de alrededor de 1350 g/d.

Ejemplo 2 (referencia)

El ejemplo 1 se repite, excepto que el depósito de suspensión se burbujeó continuamente con un tubo que alimenta nitrógeno al depósito a un caudal de por lo menos alrededor de 2.4 litros/minuto. El nitrógeno se burbujeó debajo de la suspensión para eliminar por burbujeo tanto oxígeno como sea posible para evitar la degradación de la IV. El hilo POY preparado con este procedimiento tenía un incremento de IV de 4 dl/g (de 16 dl/g a 20 dl/g) en comparación con el Ejemplo 1, con una IV_0 de polímero de alrededor de 30 dl/g. Este hilo POY de alta IV se estiró a continuación vía el mismo procedimiento de estirado que en el Ejemplo 1 para producir un hilo HOY que tiene una tenacidad de alrededor de 50 g/d y un módulo de tracción de alrededor de 1620 g/d.

Ejemplo 3 (referencia)

Se preparó un hilo POY según el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que la concentración del polímero en la suspensión que entra en el extrusor era de alrededor de 5% en lugar de 8%. La menor concentración de polímero ayuda a mantener la IV durante el procedimiento de hilatura. La IV del hilo POY en este caso era de 21.2 dl/g.

Ejemplo 4 (referencia)

Se preparó un hilo POY como en el Ejemplo 2, excepto que la temperatura del extrusor se redujo de 280°C a 240°C. El hilo POY tenía una IV de 23.7 dl/g, un incremento de 8 dl/g con relación al Ejemplo 1. Este hilo POY de 23.7 dl/g se puede estirar a continuación según las condiciones de estiramiento de la patente de EE.UU. 7344668 para formar un hilo altamente orientado (HOY) que tiene una tenacidad mayor de 50 g/d y el módulo de tracción es mayor de 1650 g/d.

Ejemplo 5

Se prepara un hilo POY como en el Ejemplo 3 pero con un polímero de PE de UHMW que tiene una IV_0 inicial de 40 dl/g y con una concentración de polímero en la suspensión de alrededor de 3% en peso. El hilo POY preparado en estas condiciones es de alrededor de 30 dl/g. Este hilo POY de 30 dl/g se estira a continuación según las condiciones de estiramiento de la patente de EE.UU. 7344668 para formar un hilo altamente orientado (HOY) que tiene una tenacidad de 55 g/d y un módulo de tracción de alrededor de 1700 g/d.

Ejemplo 6 (referencia)

Se prepara un hilo POY como en el Ejemplo 4 pero las rpm del extrusor se reducen de 300 rpm a 220 rpm y se añade un aditivo tal como 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol para prevenir la degradación de IV. El hilo POY preparado de este modo tiene una IV de 35 dl/g. Este hilo POY de alta IV a continuación se estira según las condiciones de estiramiento de la patente de EE.UU. 7344668 para formar un hilo altamente orientado (HOY) que tiene una tenacidad de 60 g/d y un módulo de tracción de alrededor de 1850 g/d.

Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, las personas expertas en la técnica apreciarán fácilmente que se pueden realizar varios cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención como se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un hilo multifilamento de polietileno de ultra alto peso molecular (PE de UHMW) que tiene una tenacidad de por lo menos 45 g/denier, que comprende:
 - a) proporcionar una mezcla que comprende un polímero de PE de UHMW y un disolvente de hilatura, teniendo dicho polímero de PE de UHMW una viscosidad intrínseca de por lo menos alrededor de 35 dl/g medida en decalina a 135°C según la ASTM D1601-99;
 - b) formar una disolución de dicha mezcla;
 - c) hacer pasar la disolución a través de una hilera para formar una pluralidad de filamentos de disolución;
 - d) enfriar los filamentos de disolución a una temperatura por debajo del punto de gel del polímero de PE de UHMW para formar por ello un hilo de gel;
 - e) retirar el disolvente de hilatura del hilo de gel para formar un hilo seco; y
 - f) estirar por lo menos uno de los filamentos de disolución, los filamentos de gel y los filamentos sólidos en una o más etapas para formar un producto de hilo que tiene una tenacidad de más de 45 g/d, y en el que dicho producto de hilo tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos alrededor de 21 dl/g; en el que dichas viscosidades intrínsecas se miden en decalina a 135°C según la ASTM D1601-99, yen el que dicho procedimiento comprende además burbujear dicha mezcla y/o dicha disolución con nitrógeno durante las etapas a) y/o b).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el hilo se fabrica de una composición que comprende una mezcla de un polímero de PE de UHMW y un disolvente, en el que el polímero de PE de UHMW está presente en dicha mezcla en una cantidad de menos de 5% en peso basado en el peso del disolvente más el polímero de PE de UHMW.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero de PE de UHMW tiene una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número (M_w/M_n) de 3 o menos.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en la etapa a) se proporciona la mezcla a un depósito de suspensión y en el que dicho burbujeo de nitrógeno se realiza burbujear continuamente nitrógeno a través del depósito de suspensión.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el nitrógeno se burbujea a través del depósito de suspensión con un caudal de 29 litros/minuto a 58 litros/minuto.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además añadir un antioxidante a dicha mezcla y/o a dicha disolución.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero de PE de UHMW tiene una viscosidad intrínseca de 35 dl/g a 100 dl/g, preferentemente de 40 dl/g a 100 dl/g, más preferentemente de 45 dl/g a 100 dl/g, lo más preferentemente de 50 dl/g a 100 dl/g.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la viscosidad intrínseca del producto de hilo es por lo menos 28 dl/g.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de PE de UHMW proporcionado en la etapa a) tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 40 dl/g, y el producto de hilo tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 25 dl/g.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de PE de UHMW se proporciona en forma de partículas antes de la combinación con el disolvente, y en el que de 75% en peso a 100% en peso de las partículas de PE de UHMW tienen un tamaño de partícula de 100 µm a 400 µm.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dichas partículas tienen un tamaño medio de partícula de 100 µm a 200 µm.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente de hilatura tiene un punto de ebullición de por lo menos 180°C y se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburo halogenado, aceite mineral, decalina, tetralina, naftaleno, dodecano, undecano, cis-decahidronaftaleno, trans-decahidronaftaleno, cera de polietileno de bajo peso molecular, o una mezcla de los mismos, preferentemente en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en cis-decahidronaftaleno, trans-decahidronaftaleno, decalina, aceite mineral y mezclas de los mismos.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la disolución incluye PE de UHMW en una cantidad de más de 2% en peso a menos de 20% en peso de la disolución, preferentemente de 3% en peso a 10% en peso de la

disolución.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la disolución incluye PE de UHMW en una cantidad de más de 3% en peso a menos de 6.5% en peso basado en el peso de la disolución.

- 5 15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la disolución incluye PE de UHMW en una cantidad de más de 3% en peso a menos de 5% en peso basado en el peso del polímero de PE de UHMW más el peso del disolvente.