



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014020344-0 B1



(22) Data do Depósito: 14/02/2013

(45) Data de Concessão: 21/09/2021

**(54) Título:** FIO DE MULTIFILAMENTOS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (UHMW PE), COMPÓSITO, E PROCESSO PARA PRODUZIR UM FIO DE MULTIFILAMENTOS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (UHMW PE)

**(51) Int.Cl.:** D02G 3/02; D01F 6/04; D01D 5/06.

**(30) Prioridade Unionista:** 13/02/2013 US 13/766,112; 24/02/2012 US 61/602,963.

**(73) Titular(es):** HONEYWELL INTERNATIONAL INC..

**(72) Inventor(es):** THOMAS TAM; JOHN ARMSTRONG YOUNG; RALF KLEIN; MARK TALLENT; HENRY GERARD ARDIFF.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2013026124 de 14/02/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/126268 de 29/08/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 18/08/2014

**(57) Resumo:** FIBRA DE UHMWPE DE ALTA TENACIDADE E ALTO MÓDULO, E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO. Trata-se de processos para preparar filamentos e fios de multifilamentos de polietileno de ultra-alto peso molecular ("UHMW PE"), e dos fios e artigos por esses produzidos. Cada processo produz fios de UHMW PE tendo tenacidades de 45 g/denier a 60 g/denier ou mais com taxas de rendimento comercialmente viáveis.

FIO DE MULTIFILAMENTOS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (UHMW PE), COMPÓSITO, E PROCESSO PARA PRODUZIR UM FIO DE MULTIFILAMENTOS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (UHMW PE)

REFERÊNCIA CRUZADA PARA PEDIDO RELACIONADO

(0001) Esse Pedido reivindica o benefício do Pedido de Patente Provisório copendente dos Estados Unidos Nº. de Série US 61/602.963, depositado em 24 de fevereiro de 2012, cuja divulgação é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

FUNDAMENTOS

CAMPO TÉCNICO

(0002) Essa invenção se refere a processos para preparar filamentos e fios de multifilamentos de polietileno de ultra-alto peso molecular ("UHMW PE"), e a artigos produzidos a partir deles.

DESCRIÇÃO DA ARTE RELACIONADA

(0003) Fios de multifilamentos de poli(alfa-olefina) de ultra-alto peso molecular têm sido produzidos com propriedades de alta resistência, tais como tenacidade, módulo de elasticidade e energia à ruptura. Os fios são úteis em aplicações, que requerem absorção de impacto e resistência balística, como coletes, capacetes, placas de peito, assentos de helicóptero, escudos Spall, equipamentos desportivos de compósito, como caiques, canoas, bicicletas e barcos; e em linhas de pesca, velas, cabos, suturas e tecidos.

(0004) Poli(alfa-olefinas) de ultra-alto peso molecular incluem polietileno, polipropileno, poli(buteno-1), poli(4-metil-penteno-1), seus copolímeros, misturas e adutos com um peso molecular de pelo menos cerca de 300.000 g/mol. Muitas técnicas diferentes são conhecidas para a fabricação de

filamentos e fibras de alta tenacidade, formadas a partir destes polímeros. Fibras de polietileno de elevada tenacidade podem ser feitas por fiação de uma solução contendo polietileno de ultra-alto peso molecular. Partículas de polietileno de ultra-alto peso molecular são misturadas com um solvente adequado, em que as partículas são inchadas com, e dissolvidas pelo, solvente para formar uma solução. A solução é, então, submetida à extrusão através de uma fiaira para formar filamentos de solução, seguido de arrefecimento dos filamentos de solução para um estado de gel, para formar filamentos de gel, em seguida, removendo o solvente de fiação para formar filamentos sem solvente. Um ou mais dos filamentos de solução, dos filamentos de gel e dos filamentos sem solvente são esticados ou estirados para um estado altamente orientado, em uma ou mais fases. Em geral, esses filamentos são conhecidos, como filamentos de polietileno "fiados em gel". O processo de fiação de gel é desejável, porque permite evitar a formação de estruturas moleculares de cadeia dobrada e favorece a formação de estruturas de cadeia estendida, que transmitem, de forma mais eficiente, cargas de tensão. Filamentos fiados em gel também tendem a ter pontos de fusão mais elevados do que o ponto de fusão do polímero, a partir do qual eles foram formados. Por exemplo, polietileno de alto peso molecular, tendo um peso molecular de cerca de 150.000 a cerca de dois milhões, têm geralmente pontos de fusão no polímero a granel de 138°C. Filamentos de polietileno altamente orientados feitos destes materiais têm pontos de fusão de cerca de 7°C a cerca de 13°C mais elevados. Este ligeiro aumento no ponto de fusão reflete a perfeição cristalina e maior orientação cristalina dos filamentos, em comparação com o polímero a granel. Fios de

multifilamentos de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMW PE), fiados em gel, são produzidos, por exemplo, pela Honeywell International Inc..

(0005) Vários métodos para formar filamentos de polietileno fiados em gel foram descritos, por exemplo, nas Patentes Norte-americanas US 4.413.110; US 4.536.536; US 4.551.296; US 4.663.101; US 5.032.338; US 5.578.374; US 5.736.244; US 5.741.451; US 5.958.582; US 5.972.498; US 6.448.359; US 6.746.975; US 6.969.553; US 7.078.099; US 7.344.668 e na Publicação do Pedido de Patente Norte-americana US 2007/0231572, todas elas sendo aqui incorporadas por referência, na medida compatível com o presente documento. Por exemplo, as Patentes nos EUA US 4.413.110, US 4.663.101 e US 5.736.244 descrevem a formação de precursores do gel de polietileno e o esticamento dos xerogéis de baixa porosidade obtidos a partir dos mesmos para formar fibras de alta tenacidade e alto módulo. As Patentes Norte-americanas US 5.578.374 e US 5.741.451 descrevem o pós-esticamento de uma fibra de polietileno, que já tinha sido orientada por estiramento em uma determinada temperatura e relação de estiramento. A Patente dos EUA US 6.746.975 descreve fios de multifilamentos, com alta tenacidade e alto módulo, formados por soluções de polietileno, via extrusão através de uma fieira de múltiplos orifícios dentro de um fluxo de gás de fluxo cruzado, para formar um produto fluido. O produto fluido é gelificado, esticado e formado em um xerogel. O xerogel é, então, submetido a um estiramento em duas fases para formar os fios de multifilamentos desejados. A Patente dos EUA US 7.078.099 descreve fios de multifilamentos de polietileno, estirados, fiados em gel, tendo elevada perfeição de estrutura

molecular. Os fios são produzidos por um processo de fabricação melhorado e são estirados sob condições especializadas para obter fios de filamentos múltiplos, que têm um elevado grau de ordem molecular e cristalina. A Patente dos EUA US 7.344.668 descreve um processo para estirar fios de multifilamentos de polietileno fiados em gel, essencialmente isentos de diluente, em uma estufa com convecção de ar forçado, e os fios estirados assim produzidos. As condições de processo da relação de estiramento, taxa de esticamento, tempo de permanência, comprimento do forno e velocidade de alimentação são selecionadas em relação específica entre si, de modo a se obter uma maior eficiência e produtividade.

(0006) Apesar dos ensinamentos dos documentos anteriores, continua a haver a necessidade na arte de um processo para preparar fios de multifilamentos de UHMW PE, de alta tenacidade, com maior produtividade, que sejam adequados para fabricação em escala comercial. A resistência teórica do fio de UHMW PE é de cerca de 200 g/denier, com base no cálculo de ligações C-C. No entanto, fibras com tal tenacidade máxima não são presentemente exequíveis, devido a limitações de processabilidade do polímero de UHMW PE. Por exemplo, entende-se que fibras de UHMW PE possuindo elevadas tenacidades correspondam ao material de partida de UHMW PE tendo elevado peso molecular. Por conseguinte, a tenacidade da fibra de UHMW PE pode, teoricamente, ser aumentada, aumentando o peso molecular da matéria-prima de UHMW PE, a partir de qual, ela é fabricada. No entanto, aumentos no peso molecular do polímero conduzem a vários inconvenientes de processamento. Por exemplo, as fibras, tendo tenacidades elevadas, requerem um estiramento de fibra mais lento e mais cuidadosamente controlado, para

evitar a ruptura da fibra durante o esticamento. Tal estiramento mais lento da fibra é indesejável, contudo, uma vez que ele limita a produção de fibras e a viabilidade comercial do processo. Aumentos no peso molecular do polímero também requerem elevadas temperaturas e pressões de extrusão para processar o material de mais alto peso molecular, mas estas condições mais severas podem acelerar a degradação do polímero e limitar as propriedades atingíveis de tensão da fibra.

(0007) Devido a essas limitações, a fabricação de fios de UHMW PE de alta tenacidade, particularmente aqueles tendo uma tenacidade de fio de 45 g/denier ou superior, é uma tarefa desafiadora e extremamente lenta. Para ter certeza, qualquer arte relacionada abordando a fabricação de fibras de UHMW PE com uma tenacidade de 45 g/denier ou mais, como a Patente dos EUA US 4.617.233, refere-se a realizações, que não são capazes de ser convertidas para uma escala realista, comercialmente viável. Nenhum método da técnica relacionada é presentemente conhecido, que seja capaz de fabricar fios de UHMW PE possuindo uma tenacidade de 45 g/denier ou mais a uma taxa de rendimento comercialmente viável. Por conseguinte, continua a haver a necessidade na arte de um processo mais eficiente para produzir fios resistentes de UHMW PE com alta capacidade de produção. A presente invenção proporciona uma solução para este problema na técnica.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

(0008) A invenção proporciona um fio de multifilamentos de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMW PE) possuindo uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier, em que o referido fio é fabricado a partir de um polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 21 dl/g e uma

viscosidade intrínseca de fio que excede 90% em relação à viscosidade intrínseca do polímero de UHMW PE; em que as referidas viscosidades intrínsecas são medidas em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99.

(0009) A invenção também fornece um processo para produzir um fio de multifilamentos de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMW PE) possuindo uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier, em que o referido fio é fabricado a partir de um polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 21 dl/g e uma viscosidade intrínseca de fio, que excede 90% em relação à viscosidade intrínseca do polímero de UHMW PE; em que as referidas viscosidades intrínsecas são medidas em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99, o processo compreendendo:

- a) proporcionar uma mistura, que compreende um polímero de UHMW PE e um solvente de fiação, o referido polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 21 dl/g, medida em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99;
- b) formar uma solução a partir da referida mistura;
- c) passar a solução através de uma fieira para formar uma pluralidade de filamentos de solução;
- d) arrefecer os filamentos de solução a uma temperatura abaixo do ponto de gelificação do polímero de UHMW PE, para formar, assim, um fio de gel;
- e) remover o solvente de fiação do fio de gel para formar um fio a seco; e
- f) esticar, pelo menos, um dos filamentos de solução, dos filamentos de gel e dos filamentos sólidos em uma ou mais fases para formar um produto de fio tendo uma tenacidade maior

do que 45 g/d e em que o referido produto de fio tem uma viscosidade intrínseca que ultrapassa 90 % em relação à viscosidade intrínseca do polímero de UHMW PE; em que as referidas viscosidades intrínsecas são medidas em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D1601-99.

(00010) A invenção proporciona ainda um processo para produzir um fio de multifilamentos de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMW PE) possuindo uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier, que compreende:

a) proporcionar uma mistura, que compreende um polímero de UHMW PE e um solvente de fiação, o referido polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 35 dl/g, medida em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99;

b) formar uma solução a partir da referida mistura;

c) passar a solução através de uma fieira para formar uma pluralidade de filamentos de solução;

d) arrefecer os filamentos de solução a uma temperatura abaixo do ponto de gelificação do polímero de UHMW PE, para formar, assim, um fio de gel;

e) remover o solvente de fiação do fio de gel para formar um fio a seco; e

f) esticar, pelo menos, um dos filamentos de solução, dos filamentos de gel e dos filamentos sólidos em uma ou mais fases para formar um produto de fio tendo uma tenacidade maior do que 45 g/d, e em que o referido produto de fio tem uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 21 dl/g; em que as referidas viscosidades intrínsecas são medidas em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99.

(00011) É ainda fornecido um fio de multifilamentos de

polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMW PE) possuindo uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier, em que o referido fio é fabricado a partir de uma solução, que compreende UHMW PE e um solvente extraível, em que o referido UHMW PE compreende 6,5% ou menos em peso da referida solução, ditos fios tendo um denier por filamento de 1,4 dpf a 2,2 dpf.

(00012) O invento também inclui artigos, que compreendem os fios da invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

(00013) Para os fins da presente invenção, uma "fibra" é um corpo alongado, cuja dimensão de comprimento é muito maior do que as dimensões transversais de largura e espessura. As seções transversais de fibras para utilização na presente invenção podem variar amplamente, e elas podem ser de seção transversal circular, plana ou oblonga. Elas podem também ser de seção transversal de múltiplos lóbulos irregulares ou regulares, com um ou mais lóbulos regulares ou irregulares projetando-se a partir do eixo linear ou longitudinal do filamento. Assim, o termo "fibra" inclui filamentos, fitas, faixas e similares tendo seção transversal regular ou irregular. Tal como aqui utilizado, o termo "fio" é definido como um único cordão contínuo, que consiste de múltiplas fibras ou filamentos. Uma única fibra pode ser formada a partir de apenas um filamento ou de vários filamentos. Uma fibra formada a partir de apenas um filamento é aqui referida como uma fibra de "único filamento" ou uma fibra de "monofilamento", e uma fibra formada a partir de uma pluralidade de filamentos é aqui referida como uma fibra de "multifilamentos". A definição atual de fibras de multifilamentos também abrange fibras de pseudo-monofilamentos, que é um termo da arte que descreve fibras de multifilamentos

que são, pelo menos parcialmente, fundidas em conjunto e se parecem com fibras de monofilamentos.

(00014) Em geral, fibras tendo propriedades de elevada resistência à tensão são obtidas a partir de polietileno com elevada viscosidade intrínseca, mas em maiores viscosidades intrínsecas, a dissolução do polietileno pode necessitar de tempos de permanência mais longos, o que afeta a produtividade do processo de fabricação. Os processos aqui descritos identificam etapas para melhorar o processamento de polietilenos com maiores viscosidades intrínsecas, permitindo a fabricação de fios de alta tenacidade com taxas de rendimento comercialmente viáveis.

(00015) Uma taxa de rendimento "comercialmente viável" é um termo relativo, porque, nas resistências à tensão do fio de 45 g/denier e superiores, o elevado peso molecular da matéria-prima de UHMW PE requer um grande cuidado para evitar a ruptura da fibra durante a fabricação. O processamento mais lento de polímeros com elevado peso molecular conduz a taxas de rendimento reduzidas, de modo que, por exemplo, uma taxa de rendimento comercialmente viável para fibras de UHMW PE com 45 g/denier seja maior do que uma taxa de rendimento comercialmente viável para fios com 50 g/denier, 55 g/denier, ou 60g/denier. A este respeito, uma taxa de rendimento "comercialmente viável" contribui para o rendimento acumulado da taxa de fiação do fio parcialmente orientado, bem como da taxa de pós-estiramento dos fios parcialmente orientados. Tal como aqui utilizado, o termo "tenacidade" se refere à resistência à tensão, expressa em (gramas) força por unidade de densidade linear (denier) de um corpo de prova não tracionado. A tenacidade de uma fibra pode ser medida pelos métodos da ASTM

D2256.

(00016) Os processos de fiação de gel aqui descritos proporcionam a produção contínua em linha do fio parcialmente orientado a uma velocidade de fiação de cerca de 25 g/min/ponta de fio a cerca de 100 g/min/ponta de fio, dependendo da viscosidade intrínseca  $IV_0$  do polímero, e em que o fio parcialmente orientado pode ser beneficiamente pós-estirado a uma taxa de pelo menos 3,0 g/min/ponta de fio para fios de UHMW PE com 45 g/denier, pelo menos 1,5 g/min/ponta de fios de UHMW PE com 50 g/denier, pelo menos 0,8 g/min/ponta de fio para fios de UHMW PE com 55 g/denier e, pelo menos, 0,5 g/min/ponta de fio para fios de UHMW PE com 60 g/denier.

(00017) Processos convencionais de fiação de gel envolvem formar uma solução de um polímero e um solvente de fiação, passar a solução através de uma fieira para formar um fio de solução, que inclui uma pluralidade de filamentos (ou fibras) de solução, arrefecer o fio de solução para formar um fio de gel, remover o solvente de fiação para formar um fio sólido, essencialmente seco, e esticar, pelo menos um dentre o fio de solução, fio de gel e o fio seco. A formação da solução começa com a formação de uma pasta, que inclui o material de partida de polímero UHME PE e o solvente de fiação. O polímero de UHMW PE é, de preferência, fornecido em forma de partículas, antes da combinação com o solvente de fiação. Tal como foi discutido na Patente dos EUA N°. 5.032.338, o tamanho de partícula e distribuição do tamanho de partícula do polímero de UHMW PE em partículas pode afetar a extensão, em que o polímero de UHMW PE se dissolve no solvente de fiação durante a formação da solução, que deve ser fiada em gel. É desejável que o polímero de UHMW PE esteja completamente dissolvido na solução. Desse

modo, num exemplo preferido, o UHMW PE tem um tamanho médio de partícula de cerca de 100 microns ( $\mu\text{m}$ ) a cerca de 200  $\mu\text{m}$ . Em tal exemplo, prefere-se que até cerca de, ou pelo menos cerca de, 90% das partículas de UHMW PE tenham um tamanho de partícula, que esteja dentro de 40  $\mu\text{m}$  do tamanho médio das partículas de UHMW PE. Em outras palavras, até cerca de, ou pelo menos cerca de, 90% das partículas de UHMW PE têm um tamanho de partícula, que é igual ao tamanho médio de partícula mais ou menos 40  $\mu\text{m}$ . Em outro exemplo, cerca de 75% em peso a cerca de 100% em peso das partículas de UHMW PE utilizadas podem ter um tamanho de partícula de cerca de 100  $\mu\text{m}$  a cerca de 400  $\mu\text{m}$  e, de preferência, de cerca de 85% em peso a cerca de 100% em peso das partículas de UHMW PE têm um tamanho de partícula de cerca de 120  $\mu\text{m}$  a 350  $\mu\text{m}$ . Além disso, o tamanho das partículas pode ser distribuído em uma curva de tamanhos de partículas substancialmente de Gauss, centrados em cerca de 125 a 200  $\mu\text{m}$ . Prefere-se também que cerca de 75% em peso a cerca de 100% em peso das partículas de UHMW PE utilizadas tenham um peso molecular médio em peso de cerca de 300.000 a cerca de 7.000.000, mais preferivelmente, de cerca de 700.000 a cerca de 5.000.000. É também preferível que pelo menos cerca de 40% das partículas seja retida em uma peneira de malha N°. 80.

(00018) De preferência, o material de partida do polímero de UHMW PE tem menos de cerca de 5 grupos laterais por 1000 átomos de carbono, mais preferivelmente, menos de cerca de 2 grupos laterais por 1000 átomos de carbono, ainda mais preferencialmente, menos de cerca de 1 grupo lateral por 1000 átomos de carbono e, mais preferencialmente, menos de cerca de 0,5 grupos laterais por 1000 átomos de carbono. Grupos laterais podem incluir, mas não se limitam a, grupos alquila C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,

grupos alquila terminados com vinila, norborneno, átomos de halogêneo, carbonila, hidroxila, carboxila e epóxido. O UHMW PE pode conter pequenas quantidades, geralmente inferiores a cerca de 5 % em peso, de preferência, inferiores a cerca de 3% em peso, de aditivos, tais como antioxidantes, estabilizantes térmicos, corantes, solventes, promotores de fluxo etc..

(00019) O polímero de UHMW PE selecionado para utilização na primeira forma de realização do presente processo de fiação de gel tem, de preferência, uma viscosidade intrínseca em decalina a 135°C de pelo menos cerca de 21 dl/g, preferivelmente, maior de cerca de 21 dl/g. O polímero de UHME PE preferencialmente, tem uma viscosidade intrínseca de cerca de 21 dl/g a cerca de 100 dl/g, mais preferivelmente, de cerca de 30 dl/g a cerca de 100 dl/g, mais preferivelmente, de cerca de 35 dl/g a cerca de 100 dl/g, mais preferivelmente, de cerca de 40 dl/g a cerca de 100 dl/g, mais preferivelmente, de cerca de 45 dl até cerca de 100 g dl/g, mais preferivelmente, de cerca de 50 dl/g a cerca de 100 dl/g. Como aqui utilizado, todas as viscosidades intrínsecas referenciadas (IV) são medidas em decalina a 135°C.

(00020) De preferência, o material de partida de UHMW PE tem uma razão entre o peso molecular médio em peso e o peso molecular médio numérico ( $M_w/M_n$ ) de 6 ou menos, mais preferivelmente, de 5 ou menos, ainda mais preferivelmente, de 4 ou menos, ainda mais preferivelmente, de 3 ou menos, ainda mais de preferência, de 2 ou menos e, ainda mais de preferência, um proporção de  $M_w/M_n$  de cerca de 1.

(00021) O solvente de fiação selecionado para utilização no presente processo de fiação de gel pode ser qualquer solvente de fiação adequado, incluindo, mas não limitado a, um hidrocarboneto que tem um ponto de ebulição acima de 100°C à

pressão atmosférica. O solvente de fiação pode ser selecionado a partir do grupo, que consiste de hidrocarbonetos, tais como hidrocarbonetos alifáticos, ciclo-alifáticos e aromáticos; e hidrocarbonetos halogenados, tais como diclorobenzeno e suas misturas. Em alguns exemplos, o solvente de fiação pode ter um ponto de ebulição de pelo menos cerca de 180°C à pressão atmosférica. Nestes exemplos, o solvente de fiação pode ser selecionado a partir do grupo consistindo de hidrocarbonetos halogenados, óleo mineral, decalina, tetralina, naftaleno, xileno, tolueno, dodecano, decano, undecano, nonano, octeno, cis-deca-, trans-deca-hidronaftaleno, cera de polietileno com baixo peso molecular, e suas misturas. De preferência, o solvente é selecionado a partir do grupo, que consiste de cis-deca-, trans-deca-hidronaftaleno, decalina, óleo mineral e suas misturas. O solvente de fiação mais preferido é óleo mineral, tal como óleo mineral branco HYDROBRITE® 550 PO, comercialmente fornecido pela Sonneborn, LLC de Mahwah, Nova Jersey. O óleo mineral HYDROBRITE® 550 PO consiste de cerca de 67,5% de carbono parafínico a cerca de 72,0% de carbono parafínico e de cerca de 28,0% a cerca de 32,5% de carbono naftênico, como calculados de acordo com a norma ASTM D3238.

(00022) Os componentes da pasta podem ser fornecidos por qualquer maneira adequada. Por exemplo, a pasta pode ser formada por combinação do UHME PE e do solvente de fiação num tanque de misturação agitado, seguido por fornecimento do UHME PE e do solvente de fiação combinados a uma extrusora. Partículas de UHMW PE e de solvente podem ser continuamente alimentadas ao tanque de misturação, com a pasta formada sendo descarregada para a extrusora. O tanque de misturação pode ser aquecido. A pasta pode ser formada a uma temperatura, que é

inferior à temperatura, na qual o UHME PE irá derreter e, portanto, também abaixo da temperatura, na qual o UHME PE será dissolvido no solvente de fiação. Por exemplo, a pasta pode ser formada em temperatura ambiente, ou pode ser aquecida a uma temperatura de até cerca de 110°C. A temperatura e o tempo de permanência da pasta no tanque de misturação são, opcionalmente, de tal modo que as partículas de UHMW PE irão absorver, pelo menos, 5% em peso de solvente a uma temperatura abaixo daquela, na qual o UHMW PE será dissolvido. De preferência, a temperatura da pasta saindo do tanque de misturação é de cerca de 40°C a cerca de 140°C, mais preferivelmente, de cerca de 80°C a cerca de 120°C e, mais preferivelmente, de cerca de 100°C a cerca de 110°C.

(00023) Diversos modos alternativos de alimentação da extrusora são contemplados. Uma pasta de UHMW PE formada em um tanque de misturação pode ser alimentada para a tremonha de alimentação da extrusora sem presença de pressão. De preferência, uma pasta entra numa zona de alimentação selada da extrusora sob uma pressão positiva de, pelo menos, cerca de 20 kPa. A pressão de alimentação aumenta a capacidade de transporte da extrusora. Alternativamente, a pasta pode ser formada na extrusora. Neste caso, as partículas de UHMW PE podem ser alimentadas a uma tremonha de alimentação aberta da extrusora e o solvente ser bombeado para dentro da extrusora, em uma ou duas seções de tambor mais à frente na máquina.

(00024) Em ainda outro modo de alimentação alternativo, uma pasta concentrada é formada num tanque de misturação. Essa entra na extrusora, na zona de alimentação. Uma corrente de solvente puro, pré-aquecida a uma temperatura acima da temperatura de fusão do polímero, entra na extrusora, em várias

zonas mais à frente. Neste modo, uma parte da quantidade de calor do processo é transferida para fora da máquina de extrusão, e sua capacidade de produção é aumentada.

(00025) A extrusora, na qual a pasta é alimentada, pode ser qualquer extrusora adequada, incluindo, por exemplo, uma extrusora helicoidal dupla, tal como uma extrusora helicoidal dupla com engrenamento co-rotativo. Dispositivos convencionais, incluindo, mas não limitados a, um Misturador Banbury, também são substitutos adequados para uma extrusora. O processo de fiação de gel pode incluir extrusão da pasta com a extrusora, de modo a formar uma mistura, de preferência, uma mistura íntima, do polímero de UHMW PE e do solvente de fiação. A extrusão da pasta para formar a mistura pode ser feita a uma temperatura, que está acima da temperatura, na qual o polímero de UHMW PE será derretido. A mistura do polímero de UHMW PE e do solvente de fiação, que é formada na extrusora, pode ser, assim, uma mistura líquida de polímero de UHMW PE fundido e do solvente de fiação. A temperatura, na qual a mistura líquida de polímero de UHMW PE fundido e do solvente de fiação é formada na extrusora, pode estar compreendida entre cerca de 140°C e cerca de 320°C, de preferência, a de cerca de 200°C a cerca de 320°C e, mais preferencialmente, de cerca de 220°C a cerca de 280°C.

(00026) A produtividade dos processos inventivos e as propriedades dos artigos produzidos dependem, em parte, da concentração da solução de UHMW PE. As concentrações mais elevadas de polímero proporcionam o potencial para uma maior produtividade, mas também são mais difíceis de serem dissolvidas no solvente de fiação. Cada uma dentre a lama, mistura líquida e solução pode incluir UHMW PE numa quantidade

de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso da solução, preferencialmente, de cerca de 1% em peso a cerca de 30% em peso da solução, mais preferivelmente, de cerca de 2% em peso a cerca de 20% em peso da solução e, ainda mais preferivelmente, de cerca de 3% em peso a cerca de 10% em peso da solução. Nas formas de realização mais preferidas, a solução inclui UHMW PE numa quantidade de 6,5% ou menos em peso da solução (ou seja, o peso do solvente, mais o peso do polímero dissolvido), ou, mais particularmente, de 5,0% ou menos em peso da solução ou, ainda mais preferencialmente, de 4,0% ou menos em peso da solução. Mais preferencialmente, a solução compreende UHMW PE numa quantidade superior a 3% em peso a menos de 6,5% em peso da solução ou, mais particularmente, de mais de 3% em peso a menos de 5% em peso, com base no peso do polímero de UHMW PE, mais o peso do solvente.

(00027) Um exemplo de um método para processar a pasta através de uma extrusora é descrito na Publicação do Pedido de Patente dos EUA de propriedade conjunta 2007/0231572, que descreve que a capacidade de uma extrusora corresponde aproximadamente ao quadrado do diâmetro helicoidal. Um coeficiente de mérito para uma operação de extrusão é, por conseguinte, a proporção entre a taxa de rendimento de polímero e o quadrado do diâmetro helicoidal. Em pelo menos um exemplo, a pasta é processada, de modo a que a taxa de rendimento de extrusão do polímero de UHMW PE na mistura líquida do polímero de UHMW PE e solvente de fiação em fusão seja pelo menos a quantidade de  $2,0 D^2$  gramas por minuto (g/min), em que D representa o diâmetro helicoidal da máquina de extrusão, em centímetros. Por exemplo, a taxa de rendimento de extrusão do polímero de UHMW PE pode ser de  $2,5 D^2$  g/min ou mais,  $5 D^2$  g/min ou mais, ou  $10 D^2$  g/min ou mais. O

tempo médio de permanência numa extrusora pode ser definido como o volume livre da extrusora (de hélice menos cilindro) dividido pela taxa de rendimento volumétrica. Por exemplo, um tempo médio de permanência em minutos pode ser calculado, dividindo-se o volume livre em cm<sup>3</sup> pela taxa de rendimento em cm<sup>3</sup>/min.

(00028) No contexto da presente invenção, são fornecidos três métodos alternativos para a produção de fios de UHMW PE com tenacidades de pelo menos 45 g/denier a taxas de rendimento comercialmente viáveis. Em uma primeira forma de realização, o referido fio é fabricado a partir de um polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca ( $IV_0$ ) de pelo menos cerca de 21 dl/g, mais preferivelmente, pelo menos cerca de 28 dl/g e, ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 30 dl/g, pelo qual essa  $IV_0$  é mantida durante o processo de fiação de gel, de tal modo que os fios assim fabricados tenham uma viscosidade intrínseca de fio ( $IV_f$ ), que seja superior a 90% em relação à viscosidade intrínseca do polímero de UHMW PE. Numa segunda forma de realização, o referido fio de UHMW PE é fabricado a partir de um polímero de UHMW PE possuindo uma maior  $IV_0$  do que no referido primeiro forma de realização, ou seja, uma viscosidade intrínseca  $IV_0$  de pelo menos cerca de 35 dl/g, mas em que a  $IV_f$  não é tão estreitamente controlada para limitar, de forma eficaz, a degradação do polímero durante o processamento de menos do que 10% da  $IV_0$ . Cada um desses métodos alternativos é eficaz para alcançar o objetivo de melhorar a capacidade de produção de fios com alta tenacidade. Numa terceira forma de realização, fios possuindo uma tenacidade maior do que 45 g/denier a um denier por filamento de 1,4 dpf a 2,2 dpf são fabricados a partir de uma solução de

UHMW PE de baixa concentração com menos de 6,5% de UHMW PE, de preferência, de mais do que 3% em peso a menos do que 6,5% em peso da solução, de modo a formar fios de 50 g/denier com um denier por filamento de 1,4 dpf a 2,2 dpf. Os fios dessa terceira forma de realização não se limitam a uma percentagem específica de retenção de IV<sub>0</sub> ou de IV<sub>0</sub> de UHMW PE.

(00029) A viscosidade intrínseca de um polímero é uma medida do peso molecular médio do polímero, e a tenacidade do fio de UHMW PE é dependente de uma medida do peso molecular do polímero de UHMW PE. Geralmente, quanto maior for o peso molecular de UHMW PE, tanto maior será a tenacidade do fio de UHMW PE. No entanto, as condições dos processos de fiação de gel convencionais têm uma tendência em degradar o polímero de UHMW PE, reduzindo o peso molecular do polímero, reduzindo viscosidade intrínseca IV<sub>0</sub> do polímero e reduzindo a tenacidade máxima possível do fio.

(00030) De acordo com a primeira forma de realização da invenção, melhorias de processo são feitas para minimizar a degradação do polímero e fabricar fios de maior tenacidade. Há muitas possibilidades durante cada etapa do processo de fiação de gel em várias fases para reduzir ou minimizar a degradação do polímero. Por exemplo, a fase inicial do processo de fiação de gel envolve a formação de uma solução de polímero de UHMW PE, de acordo com as etapas seguintes:

- 1) Formação de uma pasta, ou seja, de uma dispersão de partículas de polímero sólido num solvente capaz de dissolver o polímero;
- 2) aquecimento da pasta para fundir o polímero e para formar uma mistura no estado líquido sob condições de intensa misturação distributiva e dispersiva, a fim de, assim, reduzir

o tamanho do domínio de polímero fundido e de solvente na mistura para dimensões microscópicas; e

3) permitir tempo suficiente para ocorrer difusão do solvente no polímero e do polímero no solvente, para, assim, formar uma solução.

(00031) A limitação da degradação de polímero é possível durante cada uma dessas etapas para manter a IV<sub>0</sub> do polímero. Por exemplo, um estudo realizado por G. R. Rideal e outros, intitulado "A degradação térmica/ mecânica de polietileno de alta densidade", J. Poly. Sci., Symposium nº 37, 1-15 (1976), verificou que a presença de oxigênio durante o processamento do polímero promovia cisão da cadeia induzida por cisalhamento, mas que, sob azoto a temperaturas inferiores a 290°C, havia predominância de ramificação de cadeia longa e aumento da viscosidade. Assim, durante qualquer um desses estágios 1-3, por borbulhamento do solvente, é esperado que a mistura de polímero/ solvente e/ou a solução com azoto gasoso reduza ou elimine totalmente a presença de oxigênio e retenha a IV<sub>0</sub> do polímero. Numa forma de realização preferida, a pasta é borbulhada com azoto, de acordo com qualquer técnica, que é convencional na arte. O borbulhamento de azoto é, de preferência, conduzido de forma continua, como por borbulhar azoto continuamente através do tanque de pasta. O borbulhamento de azoto no tanque de pasta pode ocorrer, por exemplo, a uma taxa de cerca de 29 litros/minuto a cerca de 58 litros/minuto. Outros meios para reduzir ou eliminar a presença de oxigênio a partir da mistura e/ou solução de polímero/ solvente durante o processamento do polímero devem ser igualmente eficazes, tais como a incorporação de um antioxidante na mistura e/ou solução de polímero/ solvente. A utilização de um antioxidante é

ensinada na Patente dos EUA 7.736.561, que é de propriedade conjunta da Honeywell International Inc.. Nessa forma de realização, a concentração do antioxidante deve ser suficiente para minimizar os efeitos do oxigênio adventício, mas não tão alta como para reagir com o polímero. A proporção em peso entre o antioxidante e o solvente é, de preferência, de cerca de 10 partes por milhão até cerca de 1000 partes por milhão. Mais preferencialmente, a proporção em peso entre o antioxidante e o solvente é de cerca de 10 partes por milhão até cerca de 100 partes por milhão.

(00032) Antioxidantes úteis incluem, não exclusivamente, fenóis impedidos, fosfitos, aminas aromáticas e suas misturas. Antioxidantes preferidos incluem 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, tetraquis [metíleno (3,5-di-terc-butilhidroxihidrocinamato)] de metano, tris (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, octadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato, 1, 3,5-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-1, 3,5-triazina-2,4, 6 (1H, 3H, 5H) -triona, 2,5,7,8 tetrametil-2 (4', 8', 12'-trimetiltridecil) croman-6-ol, e suas misturas. Mais preferencialmente, o antioxidante é 2,5,7,8 tetrametil-2 (4', 8', 12'-trimetiltridecil) croman-6-ol, conhecido como Vitamina E, ou  $\alpha$ -tocoferol.

(00033) Outros aditivos podem também ser opcionalmente adicionados à mistura de polímero e solvente, tais como agentes de processamento, estabilizadores etc., como pode ser desejável manter o peso molecular e IV<sub>d</sub> do polímero.

(00034) A degradação do polímero pode ser também controlada durante estas fases iniciais 1-3, controlando a severidade do ambiente, no qual o polímero é processado. Por exemplo, a etapa 1 é normalmente realizada, através da formação de pasta num

tanque de misturação de pasta, enquanto que as etapas 2 e/ou 3 são frequentemente iniciadas ou totalmente realizadas numa extrusora sob condições de misturação e calor mais intenso em relação ao tanque de misturação de pasta. A redução do tempo de permanência do polímero na extrusora é desejada para minimizar a degradação do polímero. Por exemplo, a transformação da pasta de polímero em uma mistura íntima de um polímero fundido e de solvente, de preferência, com tamanhos de domínio de dimensões microscópicas, requer que a extrusora tenha suficientes capacidades de misturação distributiva e aquecimento.

(00035) A extrusora pode ser uma extrusora helicoidal única, ou ela pode ser uma extrusora helicoidal dupla sem engrenamento ou uma extrusora helicoidal dupla com engrenamento contrarotativo. Preferencialmente, a extrusora é helicoidal dupla com engrenamento co-rotativo, em que os elementos helicoidais da extrusora helicoidal dupla com engrenamento co-rotativo são preferencialmente, elementos condutores de avanço, de preferência, não incluindo segmentos de retro-misturação ou amassamento. Embora estas características de extrusão sejam eficazes para fundir o polímero e misturar o polímero fundido e solvente para formar uma mistura líquida, o intenso calor e a quantidade de cisalhamento no polímero são deletérios para o peso molecular do polímero. Para contornar este problema, enquanto ainda formando uma solução de polímero com eficiência, pode ser desejado iniciar a formação da mistura líquida de polímero/ solvente por aquecimento do tanque de pasta, permitindo assim a formação de algum produto fundido num ambiente mais favorável. Isto, por sua vez, irá reduzir o tempo de permanência do polímero na extrusora, reduzindo assim a degradação térmica e cisalhamento do polímero. Além de aumentar

o tempo de permanência do polímero no tanque de pasta, de preferência, em um tanque de pasta aquecido, a redução da temperatura de extrusão irá ajudar a criar a solução em um ambiente mais favorável.

(00036) Como também é conhecido a partir da publicação do Pedido de Patente dos EUA de propriedade conjunta 2007/0231572, o tempo de permanência da mistura na extrusora pode também ser limitado, por passar prontamente a mistura de polímero/solvente através da extrusora e para dentro de um vaso aquecido, onde o tempo restante necessário para o solvente e polímero serem completamente difundidos um no outro e formar uma solução uniforme e homogênea é fornecido. As condições de funcionamento, que podem facilitar a formação de uma solução homogênea, incluem, por exemplo, (1) aumentar a temperatura da mistura líquida do UHMW PE e do solvente de fiação a uma temperatura próxima ou acima da temperatura de fusão do UHMW PE, e (2) manter a mistura líquida na dita temperatura elevada durante um período de tempo suficiente, para permitir que o solvente de fiação se difunda no UHMW PE e o UHMW PE se difunda no solvente de fiação. Quando a solução estiver uniforme, ou suficientemente uniforme, a fibra final fiada em gel pode ter melhoradas propriedades, tal como aumento da tenacidade.

(00037) De preferência, o tempo médio de permanência na extrusora, definido como a razão entre o volume livre na extrusora e a taxa de rendimento volumétrico, é menor ou igual a cerca de 1,5 minutos, mais preferencialmente, inferior ou igual a cerca de 1,2 minutos e, ainda mais preferencialmente, menor ou igual a cerca de 1,0 minuto. No processo da primeira forma de realização da invenção, a viscosidade intrínseca do polietileno na mistura líquida é reduzida ao passar através da

extrusora helicoidal dupla numa quantidade de menos de 10%, ou seja, a partir de uma viscosidade intrínseca  $IV_0$  de polímero até uma viscosidade intrínseca  $IV_f$  do fio final entre  $0,9 IV_0 < IV_f \leq 1,0 IV_0$ . No processo da segunda forma de realização da invenção, a viscosidade intrínseca inicial do polietileno na mistura líquida é de pelo menos cerca de 35 dl/g e pode ser reduzida em uma quantidade maior do que 10%, ao passar através da extrusora helicoidal dupla, mas não a tal ponto que a viscosidade intrínseca  $IV_f$  do fio final seja inferior a 21 dl/g.

(00038) A mistura líquida de UHMW PE e solvente de fiação, que sai da extrusora, pode ser passada através de uma bomba, tal como uma bomba de deslocamento positivo, para dentro do vaso aquecido. Prefere-se que o vaso seja um tubo aquecido. O tubo aquecido pode ser um comprimento reto de tubo, ou pode ter dobras, ou pode ser uma bobina helicoidal. Ele pode compreender diferentes seções de comprimento e diâmetro, escolhidas de modo que a queda de pressão através do tubo não seja excessiva. Como a mistura de polímero/ solvente, que entra no tubo, é altamente pseudoplástica, prefere-se que o tubo aquecido contenha um ou mais misturadores estáticos para redistribuir o fluxo através da seção transversal do tubo a intervalos, e/ou para proporcionar dispersão adicional. O vaso aquecido é, de preferência, mantido a uma temperatura de pelo menos cerca de 140°C, de preferência, de cerca de 220°C a cerca de 320°C e, mais preferivelmente, de cerca de 220°C a cerca de 280°C. O vaso aquecido pode ter um volume suficiente para proporcionar um tempo de permanência médio da mistura líquida no vaso aquecido, para formar uma solução do UHMW PE no solvente. Por exemplo, o tempo de permanência da mistura de líquido no vaso

aquecido pode ser de cerca de 2 minutos a cerca de 120 minutos, de preferência, de cerca de 6 minutos a cerca de 60 minutos.

(00039) Num exemplo alternativo, o posicionamento e utilização do vaso aquecido e da extrusora podem ser invertidos para formar a solução de UHMW PE e solvente de fiação. Em tal exemplo, uma mistura líquida de UHMW PE e solvente de fiação pode ser formada num vaso aquecido, e pode, então, ser passada através de uma extrusora para formar uma solução que inclui o UHMW PE e o solvente de fiação.

(00040) Cada uma dessas etapas é destinada a maximizar a retenção de IV<sub>d</sub> do polímero, antes da extrusão da solução através de uma fieira para formar filamentos de solução. Outras oportunidades para retenção da viscosidade intrínseca existem no processamento pós-solução. Depois dos filamentos de solução serem formados, o processamento pós-solução inclui convencionalmente as etapas a seguir:

(00041) 4) Passar a solução assim formada através de uma fieira para formar filamentos de solução;

(00042) 5) passar os referidos filamentos de solução através de um curto espaço gasoso dentro de um banho líquido de témpera, em que os referidos filamentos de solução são rapidamente arrefecidos para formar filamentos de gel;

1) 6) remover o solvente dos filamentos do gel para formar filamentos sólidos; e

(00043) 7) esticar pelo menos um dos filamentos de solução, dos filamentos de gel e dos filamentos sólidos em um ou mais estágios. Tais como aqui utilizados, os termos fibras "estiradas" ou fibras "de estiramento" são conhecidos na arte, e também são conhecidos na arte como fibras "orientadas" ou "de orientação" ou fibras "esticadas" ou "de esticamento". Esses

termos são aqui utilizados alternadamente. O esticamento de filamentos sólidos inclui uma operação de pós-estiramento para aumentar a tenacidade do fio final. Veja, por exemplo, as Patentes Norte-americanas US 6.969.553 e US 7.370.395, e as Publicações de Pedidos de Patente nos EUA US 2005/0093200, US 2011/0266710 e US 2011/0269359, cada uma delas sendo aqui incorporada na medida compatível com o presente documento, que descrevem operações de pós-estiramento, que são realizadas em fios/ fibras parcialmente orientadas para formar fios/ fibras altamente orientadas de tenacidades mais elevadas. Esse pós-estiramento é normalmente realizado fora da linha, como um processo dissociado, utilizando equipamentos de esticamento em separado.

(00044) O processo para fornecer a solução de polímero de UHMW PE e solvente de fiação do vaso aquecido à fieira pode incluir passagem da solução de polímero de UHMW PE e solvente de fiação através de uma bomba dosadora, que pode ser uma bomba de engrenagem. A fibra de solução, que sai da fieira, pode incluir uma pluralidade de filamentos de solução. A fieira pode formar uma fibra de solução tendo qualquer número adequado de filamentos, incluindo, por exemplo, pelo menos cerca de 100 filamentos, pelo menos cerca de 200 filamentos, pelo menos cerca de 400 filamentos, ou pelo menos cerca de 800 filamentos. Em um exemplo, a fieira pode ter de cerca de 10 a cerca de 3000 orifícios de fiação, e a fibra de solução pode compreender entre cerca de 10 filamentos e cerca de 3000 filamentos. De preferência, a fieira pode ter de cerca de 100 a cerca de 2000 orifícios de fiação, e a fibra de solução pode compreender entre cerca de 100 filamentos e cerca de 2000 filamentos. Os orifícios de fiação podem ter uma entrada cônica, com o cone

tendo um ângulo incluído de cerca de 15 graus a cerca de 75 graus. De preferência, o ângulo incluído é de cerca de 30 graus a cerca de 60 graus. Além disso, na sequência da entrada cônica, os orifícios de fiação podem ter um capilar de furo reto, que se prolonga até à saída do orifício de fiação. O capilar pode ter uma proporção de comprimento para diâmetro de cerca de 10 a cerca de 100, mais preferivelmente, de cerca de 15 a cerca de 40.

(00045) À medida que os filamentos de solução passam através do espaço gasoso, eles permanecem vulneráveis à oxidação, se o espaço contiver oxigênio, tal como se o espaço estivesse preenchido com ar. Para minimizar a degradação do polímero e maximizar a IV<sub>f</sub> do fio, pode ser desejado preencher o espaço gasoso com azoto ou outro gás inerte, tal como argônio, para evitar qualquer oxidação. A limitação de comprimento do espaço gasoso também irá minimizar o potencial de oxidação, em particular, se o enchimento da abertura com um gás inerte for impraticável. O comprimento do espaço gasoso entre a fieira e a superfície do banho líquido de têmpera é, de preferência, de cerca de 0,3 cm a cerca de 10 cm, mais preferivelmente, de cerca de 0,4 cm a cerca de 5 cm. Se o tempo de permanência do fio de solução no espaço gasoso for menor de cerca de 1 segundo, o espaço gasoso pode ser preenchido com ar, caso contrário, o enchimento do espaço com um gás inerte é o mais preferido.

(00046) O líquido no banho de têmpera é, de preferência, selecionado dentre o grupo consistindo de água, etileno-glicol, etanol, isopropanol, um anti-congelante solúvel em água e suas misturas. De preferência, a temperatura do banho líquido de têmpera é de cerca de -35°C a cerca de 35°C.

(00047) Uma vez que os filamentos de solução são arrefecidos e transformados em filamentos de gel, o solvente de fiação deve ser removido. A remoção da solução de fiação pode ser realizada por qualquer método apropriado, incluindo, por exemplo, secagem, ou por extração do solvente de fiação com um segundo solvente tendo baixo ponto de ebulição, seguido por secagem. A técnica necessária para remover o solvente de fiação depende, principalmente, do tipo de solvente de fiação empregado. Por exemplo, um solvente de fiação de decalina pode ser removido por evaporação/ secagem, de acordo com técnicas, que são convencionais na arte. Por outro lado, um solvente de fiação de óleo mineral deve ser extraído com um segundo solvente. A extração com um segundo solvente é conduzida, de uma maneira a substituir o primeiro solvente no gel pelo segundo solvente, sem alterações significativas na estrutura do gel. Certa expansão ou contração do gel pode ocorrer, mas, de preferência, sem a ocorrência de substancial dissolução, coagulação ou precipitação do polímero. Quando o primeiro solvente é um hidrocarboneto, segundos solventes adequados incluem hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados, hidrocarbonetos clorofluorados e outros, tais como pentano, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno, cloreto de metileno, tetracloreto de carbono, triclorotrifluoroetano (TCTFE), éter dietílico, dioxano, diclorometano e suas combinações. Os segundos solventes com baixo ponto de ebulição preferidos são solventes voláteis não inflamáveis tendo um ponto de ebulição à pressão atmosférica inferior a cerca de 80°C, mais preferencialmente, abaixo de cerca de 70°C e, mais preferencialmente, abaixo de cerca de 50°C. Os segundos solventes mais preferidos são cloreto de metileno (B.P. =

39,8°C) e TCFE (B.P. = 47,5°C). Condições de extração devem remover o primeiro solvente para menos de 1% do total de solvente no gel. Após a extração, o solvente de extração pode ser removido da fibra através de evaporação/ secagem, para formar um fio/ fibra seca. A fibra seca inclui, de preferência, menos de cerca de 10 por cento em peso de qualquer solvente, incluindo solvente de fiação e qualquer segundo solvente, que é utilizado na remoção do solvente de fiação. De preferência, a fibra seca inclui menos de cerca de 5 por cento em peso de solvente e, mais preferivelmente, menos de cerca de 2 por cento em peso de solvente.

(00048) Um método preferido de extração utilizando um segundo solvente é descrito em detalhes na Patente dos EUA US 4.536.536 de propriedade conjunta, cuja divulgação é aqui incorporada por referência. Mais preferivelmente, os solventes de fiação e solventes de extração são recuperados e reciclados. O uso de um solvente de fiação reciclado é mais especificamente preferido, uma vez que o solvente recuperado no processo de extração é altamente puro e não contaminado por oxigênio.

(00049) O processo de fiação de gel pode incluir o estiramento da fibra de solução, que sai da fieira, a uma relação de estiramento de cerca de 1,1:1 a cerca de 30:1, para formar uma fibra de solução estirada. O esticamento do fio de solução no espaço gasoso entre a fieira e o banho líquido de têmpera é influenciado pelo comprimento do espaço gasoso. Um espaço mais longo pode conduzir a um maior esticamento dos fios de solução no interior do espaço, de modo que esta variável possa ser controlada, conforme desejado, se mais ou menos o esticamento da fibra de solução for desejado. O processo de fiação de gel pode incluir estirar a fibra de gel em uma ou mais fases, em

uma primeira relação de estiramento DR1 de cerca de 1,1:1 a cerca de 30:1. O estiramento da fibra de gel em uma ou mais fases na primeira relação de estiramento DR1 pode ser conseguido, fazendo passar a fibra de gel através de um primeiro conjunto de rolos. Preferencialmente, o estiramento da fibra de gel na primeira relação de estiramento DR1 pode ser conduzido, sem aplicar calor à fibra, e pode ser conduzido a uma temperatura inferior ou igual a cerca de 25°C.

(00050) O estiramento da fibra de gel pode também incluir o estiramento da fibra de gel a uma segunda relação de estiramento DR2. O estiramento da fibra de gel na segunda relação de estiramento DR2 também pode incluir a remoção simultânea do solvente de fiação da fibra de gel num dispositivo de remoção de solvente, por vezes referido como uma máquina de lavar, de modo a formar uma fibra seca. Por conseguinte, a segunda etapa de estiramento DR2 pode ser realizada no dispositivo de remoção de solvente (por exemplo, a máquina de lavar). O estiramento na máquina de lavar é preferível, mas não obrigatório. De preferência, a fibra de gel é estirada a uma segunda relação de estiramento DR2 de cerca de 1,5:1 a cerca de 3,5:1, mais preferivelmente, de cerca de 1,5:1 a cerca de 2,5:1 e, mais preferivelmente, a uma relação de estiramento de cerca de 2:1.

(00051) O processo de fiação de gel também pode incluir estirar o fio seco a uma terceira relação de estiramento DR3, em pelo menos uma etapa, para formar um fio parcialmente orientado. O estiramento do fio seco na terceira relação de estiramento pode ser realizado, por exemplo, pela passagem do fio seco através de um cavalete de estiramento. A terceira relação de estiramento pode ser de cerca de 1,10:1 a cerca de 3,00:1, mais

preferivelmente, de cerca de 1,10:1 a cerca de 2,00:1 o estiramento do fio de gel e do fio seco nas relações de estiramento DR1, DR2 e DR3 pode ser feito na linha. Em um exemplo, o estiramento combinado do fio de gel e do fio seco, que pode ser determinado por multiplicação de DR1, DR2 e DR3 e pode ser escrito como DR1xDR2xDR3:1 ou (DR1) (DR2) (DR3):1, em que DR1xDR2xDR3:1 pode ser pelo menos de cerca de 5:1, de preferência, pelo menos de cerca de 10:1, mais preferencialmente, pelo menos de cerca de 15:1 e, mais preferencialmente, pelo menos de cerca de 20:1. De preferência, o fio seco é maximamente estirado na linha, até que a última fase de estiramento seja a uma relação de estiramento de menos de cerca de 1,2:1. Opcionalmente, a última fase de estiramento do fio seco pode ser seguida por relaxação da fibra parcialmente orientada, de cerca de 0,5 por cento de seu comprimento a de cerca de 5 por cento de seu comprimento.

(00052) Preferencialmente, o esticamento é realizado em todos os três dos filamentos de solução, dos filamentos de gel e dos filamentos sólidos. Durante o processamento dos fios, o esticamento é realizado em pelo menos um dos filamentos de solução, dos filamentos de gel e dos filamentos sólidos em um ou mais estágios com uma relação de estiramento combinado (relação de estiramento) de pelo menos cerca de 10:1, em que um esticamento de pelo menos cerca de 2:1 é, de preferência, aplicado aos filamentos sólidos, de modo a formar um fio de UHMW PE com multifilamentos e alta resistência.

(00053) As operações adicionais de pós-estiramento, incluindo ainda o estiramento do fio, podem ser realizadas, como descrito no na Publicação do Pedido de Patente dos EUA de propriedade conjunta US 2011/0266710, Patente dos EUA US 6.969.553, Patente

dos EUA US 7.370.395 ou EUA US 7.344.668, cada uma das quais sendo aqui incorporada por referência, na medida compatível com o presente documento.

(00054) Além de afetar o método de extração de solvente necessário, verificou-se que o tipo de solvente de fiação utilizado também afeta o denier das fibras estiradas resultantes. Tal como aqui utilizado, o termo "denier" refere-se à unidade de densidade linear, igual à massa em gramas por 9000 metros de fibra ou fio. O denier do fio é determinado pela densidade linear de cada um dos filamentos que formam o fio, isto é, denier por filamento (dpf) e pelo número de filamentos que formam o fio. Geralmente, uma vez que todas as etapas de esticamento foram concluídas, as fibras/ fios da invenção terão um denier por filamento de cerca de 1,4 dpf a cerca de 2,5 dpf, mais de preferência, de cerca de 1,4 a cerca de 2,2 dpf. Embora estas baixas faixas de dpf sejam preferidas, faixas mais amplas podem ser úteis, em que o denier do fio por filamento, de preferência, varia de 1,4 dpf a cerca de 15 dpf, mais preferivelmente, de cerca de 2,2 dpf a cerca de 15 dpf, mais preferivelmente, de cerca de 2,5 dpf a cerca de 15 dpf. Outras faixas úteis incluem de cerca de 3 dpf a cerca de 15 dpf, de cerca de 4 dpf a cerca de 15 dpf, de cerca de 5 dpf a cerca de 15 dpf. A fim de obter fios que compreendem fibras com um denier de pós-esticamento por filamento tão baixo como 1,4 dpf, o solvente de fiação deve ser um solvente de fiação extraível (isto é, um sistema de dois solventes), e não um solvente de fiação evaporável (ou seja, um sistema de um solvente). Esta é a razão do denier por filamento precisar ser relativamente baixo, para que o solvente de fiação, por exemplo, decalina, evapore completamente a uma taxa razoável e comercialmente

viável. Isto exclui, especificamente, decalina como solvente de fiação, se fios compreendendo filamentos de mais de 2 dpf forem desejados, de acordo com os processos aqui descritos, em particular de 2,2 dpf ou maior, mais particularmente, fios compreendendo filamentos de 2,5 dpf ou maior. Os fios tendo um denier por filamento  $\geq$  2,5 dpf são, mais preferencialmente, fabricados usando óleo mineral como solvente de fiação.

(00055) Fios/ fibras de multifilamentos da presente invenção incluem, de preferência, de 2 a cerca de 1000 filamentos, mais preferencialmente, de 30 a 500 filamentos, ainda mais preferencialmente, entre 100 e 500 filamentos e, mais preferivelmente, de cerca de 100 filamentos a cerca de 250 filamentos. Fios de multifilamento resultantes do invento tendo as faixas de dpf acima recitada para os filamentos de componentes terão, de preferência, um denier de fio variando de cerca de 50 a cerca de 5000 denier, mais preferencialmente, de cerca de 100 a 2000 denier e, mais preferencialmente, de cerca de 150 a cerca de 1000 denier.

(00056) Coletivamente, as opções acima são utilizadas eficazmente na primeira forma de realização da invenção, para manter a viscosidade intrínseca  $IV_0$  do polímero de UHMW PE, para que a viscosidade intrínseca  $IV_f$  do fio de UHMW PE exceda 90% em relação à viscosidade intrínseca  $IV_0$  e em que a  $IV_f$  é superior a 18 dl/g, mais preferivelmente, pelo menos de cerca de 21 dl/g e, mais preferencialmente, pelo menos de cerca de 28 dl/g.

(00057) Como foi referido anteriormente, na segunda forma de realização da invenção, em vez de empregar esforços para manter a viscosidade intrínseca  $IV_0$  do polímero de UHMW PE, para que a viscosidade intrínseca  $IV_f$  do fio de UHMW PE exceda 90% em

relação à viscosidade intrínseca  $IV_0$ , um polímero de UHMW PE com a maior viscosidade intrínseca  $IV_0$  obtida é usado como material de partida e é permitido degradar a níveis de IV, que são mais manejáveis para processos de estiramento. Por exemplo, um polímero de UHMW PE possuindo uma  $IV_0$  de pelo menos cerca de 35 dl/g, mais preferencialmente, uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 40 dl/g, ainda mais de preferência, uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 45 dl/g e, mais de preferência, uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 50 dl/g, é fornecido e deixado degradar até um fio  $IV_f$  de pelo menos cerca de 21 dl/g, mais preferencialmente, até uma  $IV_f$  de fio de pelo menos cerca de 25 dl/g, ainda mais preferencialmente, a uma  $IV_f$  de fio de pelo menos cerca de 30 dl/g e, mais preferencialmente, a uma  $IV_f$  de fio de pelo menos cerca de 35 dl/g, em que as referidas viscosidades intrínsecas são medidas em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99. Quanto maior for a  $IV_f$  de fio, maior será a tenacidade do fio. Um fio de UHMW PE da invenção, possuindo um  $IV_f$  de 40 dl/g ou mais, tem uma tenacidade de, pelo menos, cerca de 55 g/denier, mais especificamente, uma tenacidade de, pelo menos, cerca de 60 g/denier.

(00058) Na terceira forma de realização, fios tendo uma tenacidade de 45 g/denier a um denier por filamento entre cerca de 1 dpf e cerca de 4,6 dpf, são fabricados a partir de uma solução de UHMW PE de baixa concentração com menos de 5% de UHMW PE por peso, que é, mais de preferência, dissolvida num solvente de fiação de óleo mineral (ou outro sistema útil de dois solventes extraíveis). Mais preferencialmente, a concentração de UHMW PE na solução de UHMW PE/ solvente de fiação é de mais de 3% em peso a menos de 5% em peso da

solução. Os fios obtidos, de acordo com esse processo, têm uma tenacidade de 45 g/denier ou superior, mais preferivelmente, 50 g/denier ou superior, ainda mais preferivelmente, 55 g/denier ou superior e, mais preferencialmente, uma tenacidade de 60 g/denier ou superior. Os referidos fios têm um denier preferido por filamento de mais de 2 dpf, de preferência, 2,2 dpf ou superior, ainda mais preferivelmente, de 2,5 dpf ou maior e, mais preferivelmente, de 2,5 dpf a 4,6 dpf. Os fios dessa terceira forma de realização não se limitam a uma percentagem de retenção de IV<sub>0</sub> ou IV<sub>0</sub> de UHMW PE específica. Realizar o processo de fiação de gel nestas baixas concentrações de UHMW PE permite a fabricação de fios parcialmente orientados a uma taxa de fiação de até cerca de 90 gramas/min /ponta de fio.

(00059) Os processos de fiação de gel para todas as formas de realização acima descritas alcançam a capacidade para produzir fios de UHMW PE tendo tenacidades de 45 g/denier e superior em taxas de rendimento comercialmente viáveis, como aqui definido. Deve ser entendido, contudo, que, embora o processo aqui descrito seja capaz de produzir tais fios nas referidas taxas, não é obrigatório que os fios sejam processados nessas taxas. O processo de fabricação pode incluir também o enrolamento do fio parcialmente orientado como embalagens de fibras, ou em um rolo, com espuladeiras. O enrolamento pode ser, preferencialmente, realizado sem torção transmitida ao fio parcialmente orientado.

(00060) Deve ser entendido que todas as referências aqui feitas ao termo "ultra-alto", no que diz respeito ao peso molecular das poliolefinas ou polietilenos da invenção, não se destinam a ser limitantes no limite máximo da viscosidade do polímero e/ou peso molecular do polímero. O termo "ultra-alto" se destina

apenas a ser limitante no limite mínimo de viscosidade do polímero e/ou peso molecular do polímero, na medida em que polímeros úteis dentro do âmbito da presente invenção sejam capazes de ser processados formando fibras com uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier. Também deve ser entendido que, embora os processos aqui descritos sejam mais preferencialmente aplicados ao tratamento de polietileno de UHMW, eles são igualmente aplicáveis a todas as outras poli (alfa-olefinas), por exemplo, polímeros de UHMW PO.

(00061) As fibras aqui descritas podem ser utilizadas para produzir compósitos e materiais resistentes balísticos, e artigos resistentes balísticos a partir dos ditos compósitos e materiais. Para fins do presente invento, compósitos, artigos e materiais resistentes balísticos descrevem aqueles, que exibem excelentes propriedades contra projéteis deformáveis, tais como balas, e contra a penetração de fragmentos, tais como estilhaços. A invenção proporciona particularmente compósitos resistentes balísticos formados a partir de uma ou mais camadas de fibras ou telas de fibras, cada camada/ tela compreendendo fios possuindo uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier ou superior. Os compósitos resistentes balísticos podem compreender tecidos tecidos, tecidos não-tecidos ou tecidos de malha, em que as fibras formando os referidos tecidos podem opcionalmente ser revestidas com um material ligante polimérico.

(00062) Uma "camada de fibras", tal como aqui utilizado, pode compreender uma única tela de fibras unidirecionalmente orientadas, uma pluralidade de telas consolidadas de fibras unidirecionalmente orientadas, um tecido tecido, uma pluralidade de tecidos tecidos consolidados ou qualquer outra

estrutura de tecido, que tenha sido formada a partir de um pluralidade de fibras, incluindo feltros, mantas e outras estruturas que compreendem fibras orientadas aleatoriamente. A respeito disso, "consolidado" significa que uma pluralidade de camadas ou telas de fibra é fundida em conjunto, geralmente, com um material ligante polimérico, para formar uma única camada unitária. Uma "camada" geralmente descreve um arranjo geralmente plano. Cada camada de fibras terá uma superfície de topo exterior e uma superfície inferior exterior. Uma "tela única" de fibras unidirecionalmente orientadas compreende um arranjo de fibras, que são alinhadas em uma matriz unidirecional, substancialmente paralela. Este tipo de arranjo de fibra também é conhecido na arte como um "unitape", "fita unidirecional", "UD" ou "UDT". Tal como aqui utilizado, uma "matriz" descreve um arranjo ordenado de fibras ou fios, que é exclusivo de tecidos tecidos e de malha, e uma "matriz paralela" descreve um arranjo ordenado, lado-a-lado, no mesmo plano paralelo de fibras ou fios. O termo "orientado", como utilizado no contexto de "fibras orientadas", refere-se à direção de alinhamento das fibras, ao invés do esticamento das fibras. O termo "tecido" descreve estruturas, que podem incluir uma ou mais telas de fibra, com ou sem consolidação/ moldagem das telas e pode dizer respeito a um material tecido, um material não tecido, ou uma combinação dos mesmos. Por exemplo, um tecido não-tecido formado a partir de fibras unidirecionais compreende normalmente uma pluralidade de camadas de telas de fibras não-tecidas, que são empilhadas umas sobre as outras de forma substancialmente co-extensiva e de consolidação. Quando aqui utilizado, uma estrutura "de camada única" refere-se a qualquer estrutura fibrosa monolítica constituída por uma ou

mais telas individuais ou camadas individuais, que foram fundidas por meio de técnicas de moldagem ou de consolidação formando uma única estrutura unitária. O termo "compósito" refere-se a combinações de fibras, opcionalmente, mas de preferência, com um material ligante polimérico.

(00063) Os filamentos/ fios/ fibras da presente invenção são, de preferência, pelo menos, parcialmente revestidos com um material ligante polimérico, comumente também conhecido na arte como um material de "matriz polimérica", para formar um compósito de fibras. Os termos "ligante polimérico" e "matriz polimérica" são aqui utilizados de modo indistinto. Esses termos são convencionalmente conhecidos na técnica e descrevem um material, que liga as fibras em conjunto, quer por via de suas características adesivas inerentes, ou depois de ser submetidas a condições de pressão e/ou de calor bem conhecidas. Tal como aqui utilizado, um material de matriz ou ligante "polimérico" inclui resinas e borrachas. Tal "matriz polimérica" ou material "ligante polimérico" também pode proporcionar um tecido com outras propriedades desejáveis, como resistência à abrasão e resistência a condições ambientais deletérias, por isso, pode ser desejável revestir as fibras com tal material ligante, mesmo quando suas propriedades de ligação não forem importantes, tal como acontece com tecidos tecidos.

(00064) Os materiais ligantes poliméricos adequados incluem materiais elastoméricos com baixo módulo de tensão e materiais rígidos com alto módulo de tensão. Como aqui utilizado, o termo módulo de tensão significa o módulo de elasticidade, que para materiais ligantes poliméricos é medido pela ASTM D638. Um ligante com baixo ou alto módulo de tensão pode compreender uma variedade de materiais poliméricos e não poliméricos. Para fins

deste invento, um material elastomérico de baixo módulo tem um módulo de tensão medido em cerca de 6000 psi (41,4 MPa) ou menos, de acordo com os procedimentos de teste da ASTM D638. Um polímero de baixo módulo é, de preferência, um elastômero tendo um módulo de tensão de cerca de 4000 psi (27,6 MPa) ou menos, mais preferivelmente, de cerca de 2400 psi (16,5 MPa) ou menos, ainda mais preferencialmente, de 1200 psi (8,23 MPa) ou menos e, mais preferencialmente, de cerca de 500 psi (3,45 MPa) ou menos. A temperatura de transição vítreia (Tg) do material elastomérico de baixo módulo é, de preferência, inferior a cerca de 0°C, mais preferencialmente, inferior a cerca de -40°C e, mais preferencialmente, inferior a cerca de -50°C. O material elastomérico de baixo módulo também tem um alongamento preferido à ruptura de pelo menos cerca de 50%, mais preferivelmente, de pelo menos cerca de 100% e, mais preferencialmente, de pelo menos cerca de 300%.

(00065) Uma ampla variedade de materiais e de formulações pode ser utilizada como um ligante polimérico de baixo módulo. Exemplos representativos incluem polibutadieno, poliisopreno, borracha natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polissulfureto, elastômeros de poliuretano, polietileno clorossulfonado, policloropreno, cloreto de polivinilo plasticizado, elastômeros de acrilonitrilo-butadieno, poli(isobutileno-co-isopreno), poliacrilatos, poliésteres, poliéteres, fluoroelastômeros, elastômeros de silicone, copolímeros de etileno, poliamidas (úteis com certos tipos de fibras), acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonatos e suas combinações, assim como outros polímeros e copolímeros de baixo módulo curáveis abaixo do ponto de fusão da fibra. Também

são úteis as misturas de diferentes materiais elastoméricos, ou misturas de materiais elastoméricos com um ou mais termoplásticos.

(00066) Particularmente são copolímeros em bloco de dienos conjugados e de monômeros aromáticos de vinilo. Butadieno e isopreno são elastômeros de dieno conjugado preferidos.

(00067) Estireno, tolueno de vinilo e t-butil estireno são monômeros aromáticos conjugados preferidos. Copolímeros em bloco incorporando poli-isopreno podem ser hidrogenados para produzir elastômeros termoplásticos tendo segmentos de elastômeros de hidrocarbonetos saturados. Os polímeros podem ser copolímeros em tri-bloco simples do tipo A-B-A, copolímeros em multi-blocos do tipo  $(AB)_n$  ( $n = 2-10$ ) ou copolímeros de configuração radial do tipo R-(BA)<sub>x</sub> ( $x = 3-150$ ); em que A é um bloco de um monômero aromático de polivinilo e B é um bloco de um elastômero de dieno conjugado. Muitos desses polímeros são produzidos comercialmente pela Kraton Polymers de Houston, TX e descritos no boletim "Borracha Termoplástica Kraton", SC-68-81. Também úteis são dispersões de resina de copolímero em bloco de estireno-isopreno-estireno (SIS), vendidas sob a marca registada PRINLIN® e comercialmente disponíveis na Henkel Technologies, com sede em Düsseldorf, Alemanha. Polímeros convencionais de ligantes poliméricos de baixo módulo, empregados em compósitos resistentes balísticos, incluem copolímeros em bloco de poliestireno-poli-isopreno-poliestireno vendidos sob a marca registrada KRATON®, produzida comercialmente pela Kraton Polymers.

(00068) Embora materiais ligantes poliméricos de baixo módulo sejam preferidos para a formação de materiais flexíveis de blindagem, materiais ligantes poliméricos de alto módulo são

preferidos para a formação de artigos rígidos de blindagem. Materiais rígidos de alto módulo têm geralmente um módulo de tensão inicial maior do que 6000 psi. Materiais ligantes poliméricos rígidos de alto módulo úteis incluem poliuretanos (à base de éter e éster), epóxides, poliacrilatos, polímeros fenólicos/ polivinílicos de butiral (PVB), polímeros de éster de vinilo, copolímeros em bloco de estireno-butadieno, bem como misturas de polímeros, tais como vinil éster e ftalato de dialilo ou de fenol-formaldeído e de polivinil butiral. Um material ligante polimérico rígido particularmente útil é um polímero termofixo, que é solúvel em solventes de carbono-carbono saturado, tais como metil etil cetona, e possuindo um módulo de elevada tensão, quando curado, de pelo menos cerca de  $1 \times 10^6$  psi (6895 MPa), conforme medido pela ASTM D638. Materiais ligantes poliméricos rígidos particularmente úteis são aqueles descritos na Patente dos EUA 6.642.159, cuja divulgação é aqui incorporada por referência.

(00069) Mais especificamente preferidas são resinas polares ou polímeros polares, especialmente poliuretanos dentro do intervalo de materiais macios e rígidos com um módulo de tensão variando de cerca de 2.000 psi (13,79 MPa) a cerca de 8.000 psi (55,16 MPa). Poliuretanos preferidos são aplicados como dispersões aquosas de poliuretano, que são, mais de preferência, mas não necessariamente, livres de co-solvente. Essas incluem dispersões aquosas aniónicas de poliuretano, dispersões aquosas catiônicas de poliuretano e dispersões aquosas não iônicas de poliuretano. Particularmente preferidas são dispersões aquosas aniónicas de poliuretano; dispersões aquosas de poliuretano alifático e, mais preferidas, são dispersões aquosas aniónicas de poliuretano alifático, todas

elas sendo, preferencialmente, dispersões livres de cossolvente. Essas incluem dispersões aquosas aniônicas de poliuretano à base de poliéster; dispersões aquosas de poliuretano alifático à base de poliéster; e dispersões aquosas aniônicas de poliuretano alifático à base de poliéster, todas elas sendo, preferencialmente, dispersões livres de cossolvente. Essas também incluem dispersões aquosas aniônicas de poliéster-poliuretano; dispersões aquosas de poliuretano à base de poliéter alifático; e dispersões aquosas aniônicas de poliuretano à base de poliéter alifático, todas elas sendo, preferencialmente, dispersões livres de cossolvente. Da mesma forma preferidas são todas as variações correspondentes (à base de poliéster, à base de poliéster alifático; à base de poliéter, à base de poliéter alifático etc.) de dispersões aquosas catiônicas e aquosas não iônicas. A mais preferida é uma dispersão de poliuretano alifático tendo um módulo a 100% de alongamento de cerca de 700 psi ou mais, com uma faixa particularmente preferida de 700 psi a cerca de 3000 psi. Mais preferidas são dispersões de poliuretano alifático com um módulo a 100% de alongamento de cerca de 1000 psi ou mais e, ainda mais preferencialmente, de cerca de 1100 psi ou mais. Mais preferida é uma dispersão de poliuretano alifático aniônico à base de poliéter tendo um módulo de 1000 psi ou mais, de preferência, 1100 psi ou mais. As propriedades de rigidez, impacto e balística dos artigos formados a partir de materiais compósitos de tecido do invento são afetadas pelo módulo de tensão do polímero ligante polimérico revestindo as fibras.

(00070) As propriedades de rigidez, impacto e balística dos artigos formados a partir de materiais compósitos de tecido do

invento são afetadas pelo módulo de tensão do polímero ligante polimérico revestindo as fibras. Por exemplo, a Patente dos EUA 4.623.574 descreve que os compósitos reforçados com fibras, construídos com matrizes elastoméricas possuindo módulos de tensão inferiores a cerca de 6.000 psi (41.300 kPa) têm superiores propriedades balísticas, em comparação com compósitos construídos com polímeros de módulo superior, e também em comparação com a mesma estrutura de fibra, sem um material ligante polimérico. No entanto, polímeros de material ligante polimérico como baixo módulo de tensão também proporcionam compósitos com menor rigidez. Além disso, em certas aplicações, particularmente aquelas em que um compósito deve funcionar nos modos anti-balístico e estrutural, é necessária uma combinação superior de rigidez e resistência balística. Assim, o tipo mais adequado de polímero ligante polimérico a ser utilizado irá variar, dependendo do tipo de artigo a ser formado a partir dos tecidos do invento. A fim de alcançar um compromisso em ambas propriedades, um ligante polimérico adequado pode combinar materiais de baixo módulo e de alto módulo, de modo a formar um único agente ligante polimérico.

(00071) Métodos para aplicar um material ligante polimérico a fibras para, assim, impregnar telas/ camadas de fibra com o ligante são bem conhecidos e facilmente determinados por um perito na arte. O termo "impregnado" é aqui considerado como sendo sinônimo de "incorporado", "revestido", ou de outro modo aplicado com um revestimento polimérico, em que o material ligante se difunde na tela/ camada de fibra e não fica simplesmente numa superfície da tela/ camada. Qualquer método adequado de aplicação pode ser utilizado para aplicar

diretamente o material ligante polimérico à fibra e o uso particular de um termo, tal como "revestido", não se destina a limitar o método, pelo qual ele é aplicado sobre os filamentos/fibras. Métodos úteis incluem, por exemplo, pulverização, extrusão ou revestimento por rolo de polímeros ou soluções de polímeros sobre as fibras, assim como o transporte das fibras através de uma solução de polímero ou de polímero fundido. Alternativamente, o material ligante polimérico pode ser extrudado sobre as fibras, utilizando técnicas convencionais conhecidas, tais como por meio de uma trefila com ranhura, ou por meio de outras técnicas, tais como sistemas de gravura direta, de haste Meyer ou de faca de ar, os quais são bem conhecidos na arte. Outro método é aplicar um polímero puro do material ligante sobre as fibras, quer como um líquido, um sólido pegajoso ou partículas em suspensão ou como um leito fluidizado. Como alternativa, o revestimento pode ser aplicado como uma solução, emulsão ou dispersão num solvente adequado, que não afete de forma adversa as propriedades das fibras na temperatura de aplicação. Por exemplo, as fibras podem ser transportadas através de uma solução do material ligante polimérico, para revestir substancialmente as fibras e, em seguida, secá-las.

(00072) Geralmente, é necessário um revestimento de ligante polimérico para fundir, de forma eficiente, isto é, consolidar, uma pluralidade de telas não-tecidas de fibra. O material ligante polimérico pode ser aplicado sobre toda a área da superfície das fibras individuais ou apenas sobre uma área de superfície parcial das fibras. Mais preferencialmente, o revestimento do material ligante polimérico é aplicado sobre substancialmente toda a área da superfície de cada fibra.

individual, formando um tecido tecido ou não-tecido da invenção, o revestimento de cada um dos filamentos/ fibras individuais formando substancialmente uma tela de fibra ou camada de fibra. Quando o tecido compreende uma pluralidade de fios, cada um dos filamentos formando um único cordão de fio é, de preferência, revestido com o material ligante polimérico. No entanto, como é o caso com substratos de tecidos tecidos, tecidos não-tecidos também podem ser revestidos com materiais adicionais de matriz/ ligante polimérico após as etapas de consolidação/ moldagem acima mencionadas sobre uma ou mais superfícies do tecido, como pode ser desejado por um perito na arte. Mais preferidos são os métodos que substancialmente revestem ou encapsulam cada uma das fibras individuais e cobrem a totalidade, ou substancialmente a totalidade, da área da superfície da fibra com o material ligante polimérico, em que as fibras são, deste modo, revestidas sobre, impregnadas com, embebidas em, ou de outro modo aplicadas com o revestimento.

(00073) Ao revestir filamentos/ fios/ fibras com um agente ligante polimérico, o revestimento ligante polimérico pode ser aplicado de forma simultânea ou sequencial a uma pluralidade de fibras. As fibras podem ser revestidas antes da formação de um tecido ou após a formação de um tecido. Por exemplo, as fibras podem ser revestidas, quando na forma de uma teia de fibras (por exemplo, uma matriz ou um feltro paralelo) para formar uma teia revestida, ou podem ser revestidas sobre pelo menos um conjunto de fibras, que não faz parte de uma teia de fibras para formar uma matriz revestida. As fibras também podem ser revestidas, depois de serem tecidas formando um tecido tecido, para formar um tecido tecido revestido. A este respeito, o revestimento das camadas de fibras tecidas com um ligante

polimérico, geralmente, não é necessário, mas camadas de fibras tecidas são, preferencialmente, revestidas com um ligante polimérico, quando for desejado consolidar uma pluralidade de camadas de fibras tecidas formando uma estrutura de uma única camada semelhante àquela realizada ao consolidar camadas de fibras não tecidas. O invento não se destina a ser limitado pelo estágio, no qual o ligante polimérico é aplicado às fibras, nem pelos meios usados para aplicar o ligante polimérico.

(00074) Quando um ligante é usado, o peso total do ligante em um compósito comprehende, de preferência, de cerca de 2% a cerca de 50% em peso, mais preferivelmente, de cerca de 5% a cerca de 30%, mais preferivelmente, de cerca de 7% a cerca de 20% e, mais preferivelmente, de cerca de 11% a cerca de 16% em peso das fibras mais o peso do ligante. Um menor teor de ligante é adequado para tecidos tecidos/ de malha, em que um teor de ligante polimérico maior do que zero, mas inferior a 10% em peso das fibras mais o peso do ligante é normalmente mais preferido, mas isto não tem a intenção de ser estritamente limitativo. Por exemplo, tecidos de aramida tecidos fenólicos/ impregnados com PVB são algumas vezes fabricados com um teor mais elevado de resina de cerca de 20% a cerca de 30%, embora o teor de cerca de 12% seja normalmente preferido. Quer o material seja de baixo módulo ou de alto módulo, o ligante polimérico pode também incluir materiais de enchimento, tais como negro de carbono ou sílica, pode ser expandido com óleos, ou pode ser vulcanizado por enxofre, peróxido, óxido de metal ou sistemas de cura por radiação, como é bem conhecido na arte.

(00075) Métodos para formar tecidos tecidos, tecidos não-tecidos e tecidos de malha são bem conhecidas na arte. Tecidos

tecidos podem ser formados, utilizando técnicas, que são bem conhecidas na arte, usando qualquer tecelagem de tecido, como tafetá, cetim turco, fundo de cesta, cetim leve, armação sarja, tecidos tecidos tridimensionais, e todas as suas diversas variações. Tafetá é a mais comum, onde as fibras são tecidas em uma orientação ortogonal a 0°/90°, e é a preferida. Mais preferidos são os tecidos de tafetá tendo um número igual de urdiduras e tramas. Numa forma de realização, uma única camada de tecido tecido tem, de preferência, de cerca de 15 a cerca de 55 pontas de fibra/ fio por polegada (cerca de 5,9 a cerca de 21,6 pontas por cm) em ambos os sentidos da urdidura e trama e, mais preferivelmente, de cerca de 17 a cerca 45 pontas por polegada (cerca de 6,7 a cerca de 17,7 pontas por cm). As fibras/ fios formando o tecido tecido, de preferência, têm um denier de cerca de 375 a cerca de 1300. O resultado é um tecido tecido pesando, de preferência, de cerca de 5 a cerca de 19 onças por jarda quadrada (cerca de 169,5 a cerca de 644,1 g/m<sup>2</sup>) e, mais preferivelmente, de cerca de 5 a cerca de 11 onças por jarda quadrada (cerca de 169,5 a cerca de 373,0 g/m<sup>2</sup>).

(00076) Estruturas de tecido de malha são fabricadas, de acordo com os métodos convencionais, e são, preferencialmente, estruturas orientadas de malha com fios retos embutidos mantidos no lugar por pontos de malha de denier fino. O revestimento de tecidos tecidos ou de malha com um ligante polimérico irá facilitar a fusão de uma pluralidade de camadas de tecido tecido/ de malha ou fusão com outros materiais compósitos tecidos/ de malha ou não tecidos. Normalmente, tecelagem ou malharia de tecidos é realizada, antes de revestir as fibras com um ligante polimérico facultativo, em que os tecidos são depois impregnados com o ligante. Vários tecidos

tecidos ou de malha podem ser interligados uns com os outros usando métodos de tecelagem 3D, como por tecelagem de fios de urdidura e de trama formando uma pilha de tecidos tecidos, tanto na horizontal como na vertical. Uma pluralidade de tecidos tecidos também pode ser unida entre si por outros meios, tais como ligação adesiva por meio de uma película adesiva intermediária entre tecidos, fixação mecânica por costura/ perfuração com agulha de tecidos entre si na direção-z, ou uma combinação dos mesmos. Mais preferencialmente, um compósito tecido da invenção é formado por impregnação/revestimento de uma pluralidade de camadas individuais de tecido tecidas com um ligante polimérico, seguido por empilhamento de uma pluralidade dos tecidos impregnados entre si de forma substancialmente co-extensiva e, em seguida, fusão da pilha formando uma estrutura de camada única, por consolidação a baixa pressão ou moldagem a alta pressão. Tal compósito tecido incluirá normalmente de cerca de 2 a cerca de 100 dessas camadas de tecido tecidas, mais preferencialmente, de cerca de 2 a cerca de 85 camadas e, mais preferencialmente, de cerca de 2 a cerca de 65 camadas de tecido tecidas. Mais uma vez, as técnicas e preferências semelhantes se aplicam à fusão de uma pluralidade de tecidos de malha.

(00077) Um compósito não tecido da invenção pode ser formado por métodos convencionais na arte. Por exemplo, num método preferido para formar um tecido não-tecido, uma pluralidade de fibras é disposta em pelo menos uma matriz, sendo normalmente disposta como uma teia de fibras que comprehende uma pluralidade de fibras alinhadas em uma matriz unidirecional, substancialmente paralela. Em um processo normal, feixes de fibras são fornecidos por uma gaiola e conduzidos através de

guias e uma ou mais barras distribuidoras para um pente colimador. Isto é normalmente seguido por revestimento das fibras com um material ligante polimérico. Um feixe de fibras típico terá de cerca de 30 a cerca de 2000 fibras individuais. As barras distribuidoras e o pente colimador dispersam e difundem as fibras empacotadas, reorganizando-as lado a lado em uma forma coplanar. O espalhamento ideal das fibras resulta em que os filamentos individuais ou fibras individuais sejam posicionados um ao lado do outro num único plano de fibras, formando uma matriz paralela de fibras, substancialmente unidirecional, sem que as fibras se sobreponham entre si. Semelhante a tecidos tecidos, uma tela única de tecido tecido tem, de preferência, de cerca de 15 a cerca de 55 pontas de fibra/ fio por polegada (cerca de 5,9 a cerca de 21,6 pontas por cm) e, mais preferivelmente, de cerca de 17 a cerca de 45 pontas por polegada (cerca 6,7 a cerca de 17,7 pontas por cm). Um tecido não-tecido de 2-telas a 0°/90° terá o mesmo número de pontas de fibra/ fio por polegada em ambas as direções. As fibras/ fios formando as telas não-tecidas também têm, preferivelmente, um denier entre cerca de 375 e cerca de 1300.

(00078) Em seguida, se as fibras forem revestidas, o revestimento é normalmente seco, seguido por formação das fibras revestidas em uma única tela de um comprimento e largura desejados. Fibras sem revestimento podem ser coladas entre si com uma película adesiva, por colagem das fibras entre si com calor, ou qualquer outro método conhecido, para, assim formar uma única tela. Várias dessas telas individuais não tecidas são, depois, empilhadas uma sobre as outras de forma co-extensiva e fundidas em conjunto.

(00079) Mais normalmente, camadas de tecido não-tecido incluem

de 1 a cerca de 6 telas, mas podem incluir tanto quanto cerca de 10 a cerca de 20 telas, como pode ser desejado para várias aplicações. Quanto maior for o número de telas, maior será a resistência balística, mas também maior será o peso. Um compósito não tecido incluirá normalmente de cerca de 2 a cerca de 100 dessas camadas de tecido, mais preferencialmente, de cerca de 2 a cerca de 85 camadas e, mais preferencialmente, de cerca de 2 a cerca de 65 camadas de tecido não tecido.

(00080) Tal como é convencionalmente conhecido na arte, uma excelente resistência balística é conseguida, quando telas de fibras individuais, que são coextensivamente empilhadas uma sobre a outra são cruzadas, de tal modo que as fibras unidirecionalmente orientadas em cada camada fibrosa sejam orientadas numa direção longitudinal não paralela da fibra, em relação à direção longitudinal da fibra de cada tela adjacente. Mais preferencialmente, as telas de fibras são cruzadas ortogonalmente em ângulos de 0°C e 90°, mas telas adjacentes podem ser alinhadas virtualmente em qualquer ângulo entre cerca de 0° e cerca de 90° em relação à direção longitudinal da fibra de outra tela. Por exemplo, uma estrutura não-tecida de cinco telas pode ter telas orientadas a 0°/45°/90°/45°/0° ou em outros ângulos. Estes alinhamentos unidirecionais girados são descritos, por exemplo, nas Patentes dos EUA US 4.457.985; US 4.748.064; US 4.916.000; US 4.403.012; US 4.623.574; e US 4.737.402, todas elas sendo aqui incorporadas por referência, na medida em que não sejam incompatíveis com o presente documento. Normalmente, as fibras em camadas adjacentes serão orientadas em um ângulo de 45° a 90°, de preferência, de 60° a 90°, mais preferivelmente, 80° a 90° e, mais preferencialmente, a cerca de 90° em relação à outra, onde o ângulo das fibras em

camadas alternadas é, de preferência, substancialmente o mesmo. (00081) Métodos para consolidar tecidos ou telas de fibra são bem conhecidos, tais como aqueles descritos na Patente dos EUA US 6.642.159. Ao formar compósitos da invenção, são utilizadas condições convencionais na técnica para unir as camadas/ telas individuais formando estruturas de compósitos de uma única camada. A fusão não usando pressão ou a baixa pressão é muitas vezes referida na arte como "consolidação", embora fusão de alta pressão seja muitas vezes referida como "moldagem", mas estes termos são frequentemente utilizados de modo alternativo. Cada pilha de telas sobrepostas de fibra não-tecida, camadas de tecido tecido ou camadas de tecido de malha é fundida sob calor e pressão, ou por adesão dos revestimentos de telas de fibras individuais, de modo a formar um elemento monolítico de uma só camada. A consolidação pode ocorrer através de secagem, resfriamento, aquecimento, pressão ou combinação desses. Calor e/ou pressão podem não ser necessários, dado que as camadas de tecido ou fibras podem apenas ser coladas uma na outra, como é o caso de um processo de laminação por via úmida. A consolidação pode ser realizada a temperaturas, que variam entre cerca de 50°C e cerca de 175°C, de preferência, de cerca de 105°C a cerca de 175°C, e a pressões que variam de cerca de 5 psig (0,034 MPa) a cerca de 2500 psig (17 MPa), durante cerca de 0,01 segundos a cerca de 24 horas, de preferência, de cerca de 0,02 segundos a cerca de 2 horas. Durante o aquecimento, é possível que o revestimento de ligante polimérico possa endurecer ou fluir, sem derreter completamente. No entanto, em geral, se o material ligante polimérico for levado a fundir, relativamente pouca pressão é necessária para formar o compósito, enquanto que se o material ligante for apenas

aquecido até um ponto de colagem, mas pressão é normalmente necessária. Tal como é convencionalmente conhecido na arte, consolidação pode ser realizada em uma unidade de calandragem, laminador retilineo, prensa ou numa autoclave. A consolidação pode ser também realizada por moldagem a vácuo do material num molde, que é colocado em um ambiente de vácuo. A tecnologia de moldagem a vácuo é bem conhecida na arte. Mais comumente, uma pluralidade de teias de fibras ortogonais é "colada" juntamente com o polímero ligante e passada através de um laminador retilineo para melhorar a uniformidade e a resistência da adesão. Além disso, as etapas de consolidação e aplicação/colagem do polímero podem compreender duas etapas separadas ou uma única etapa de consolidação/ lamação.

(00082) Alternativamente, a consolidação pode ser conseguida por moldagem sob pressão e calor, num aparelho de moldagem adequado. Geralmente, a moldagem é realizada a uma pressão de cerca de 50 psi (344,7 kPa) a cerca de 5000 psi (34.470 kPa), mais preferivelmente, de cerca de 100 psi (689,5 kPa) a cerca de 3000 psi (20.680 kPa), mais preferivelmente, de cerca de 150 psi (1.034 kPa) a cerca de 1.500 psi (10.340 kPa). Moldagem pode ser alternativamente realizada a pressões mais elevadas de cerca de 5.000 psi (34.470 kPa) a cerca de 15.000 psi (103.410 kPa), mais preferivelmente, de cerca de 750 psi (5.171 kPa) a cerca de 5.000 psi e, mais preferivelmente, de cerca de 1.000 psi a cerca 5.000 psi. A etapa de moldagem pode durar de cerca de 4 segundos a cerca de 45 minutos. As temperaturas preferidas de moldagem variam de cerca de 200°F (~93°C) a cerca de 350°F (~177°C), mais preferencialmente, a uma temperatura de cerca de 200°F a cerca de 300°F e, mais preferencialmente, a uma temperatura de cerca de 200°F a cerca de 280°F. A pressão, sob

a qual as camadas de fibra são moldadas, tem um efeito direto sobre a rigidez ou flexibilidade do produto moldado resultante. Particularmente, quanto maior for a pressão, na qual elas são moldadas, maior será a rigidez, e vice-versa. Além da pressão de moldagem, a quantidade, espessura e composição das telas de fibras e tipo de revestimento do ligante polimérico também afetam diretamente a rigidez do compósito.

(00083) Embora cada uma das técnicas de moldagem e de consolidação aqui descritas seja semelhante, cada processo é diferente. Particularmente, a moldagem é um processo em lotes e o processo de consolidação é geralmente contínuo. Além disso, moldagem envolve normalmente o uso de um molde, tal como um molde modelado ou um molde em forma de matriz correspondente, ao formar um painel plano, e não resulta, necessariamente, num produto plano. Normalmente, consolidação é feita em um laminador retilíneo, numa unidade de calandra com estreitamento, ou como uma lamação úmida para produzir tecidos macios (flexíveis) de blindagem. Moldagem é normalmente reservada para a fabricação de blindagem rígida, por exemplo, placas rígidas. Em qualquer processo, temperaturas, pressões e tempos adequados são geralmente dependentes do tipo de materiais de revestimento ligante polimérico, conteúdo de ligante polimérico, processo utilizado e do tipo de fibra.

(00084) A espessura de cada tecido/ compósito aqui formado irá corresponder à espessura das fibras individuais e ao número de telas/ camadas de fibra incorporadas ao compósito. Por exemplo, um compósito preferido de tecido tecido/ de malha terá uma espessura preferida de cerca de 25 µm a cerca de 600 µm por tela/ camada, mais preferivelmente, de cerca de 50 µm a cerca de 385 µm e, mais preferivelmente, de cerca de 75 µm a cerca de

255 µm por tela/ camada. Um compósito preferido de duas telas de tecido não-tecido terá uma espessura preferida de cerca de 12µm a cerca de 600µm, mais preferivelmente, de cerca de 50µm a cerca de 385µm e, mais preferivelmente, de cerca de 75µm a cerca de 255µm. Embora tais espessuras sejam preferidas, deve ser entendido que outras espessuras podem ser produzidas para satisfazer uma necessidade particular e ainda incidir no âmbito da presente invenção.

(00085) Após a formação das camadas individuais, ou após a consolidação de camadas múltiplas formando um artigo consolidado de camada única, a camada de polímero pode, opcionalmente, ser ligada a cada uma das superfícies exteriores dos compósitos, por meio de métodos convencionais. Polímeros adequados para a referida camada de polímero incluem, não exclusivamente, polímeros termoplásticos e termofixos. Polímeros termoplásticos apropriados podem ser, não exclusivamente, selecionados do grupo que consiste de poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, fluoropolímeros e co-polímeros e suas misturas. Dentre esses, camadas de poliolefinas são preferidas. A poliolefina preferencial é um polietileno. Exemplos não limitativos de películas de polietileno são polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de média densidade linear (LMDPE), polietileno de muito baixa densidade linear (VLDPE), polietileno de ultra-baixa densidade linear (ULDPE), polietileno de alta densidade (HDPE). Dentre esses, o mais preferido é o polietileno LLDPE. Polímeros termofixos apropriados incluem, não exclusivamente, alilas termofixas, aminoácidos, cianatos, epóxis, fenóis, poliésteres insaturados,

bismaleimidas, poliuretanos rígidos, silicones, ésteres de vinilo e seus copolímeros e misturas, tais como aqueles descritos nas Patentes dos EUA 6.846.758, 6.841.492 e 6.642.159, todas elas sendo aqui incorporadas por referência, na medida em que não sejam incompatíveis com o presente documento. Tal como aqui descrito, uma película de polímero inclui revestimentos de polímero. Também adequadas como películas exteriores de polímero são redes termoplásticas descontínuas ordenadas, e tecidos ou telas não tecidas descontínuas. Exemplos são teias adesivas não-tecidas, ativadas por calor, como teias SPUNFAB®, comercialmente disponíveis na Spunfab, Ltd, de Cuyahoga Falls, Ohio (marca registrada da Keuchel Associates, Inc.); teias, redes e películas THERMOPLAST™ e HELIOPLAST™, disponíveis comercialmente na Protechnic SA de Cernay, França, bem como outros. Quaisquer camadas de polímero termoplástico são, de preferência, muito finas, tendo espessuras preferidas de camada de cerca de 1 $\mu\text{m}$  a cerca de 250 $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente, de cerca de 5 $\mu\text{m}$  a cerca de 25 $\mu\text{m}$  e, mais preferivelmente, de cerca de 5 $\mu\text{m}$  a cerca de 9 $\mu\text{m}$ . Teias descontínuas, tais como teias não tecidas SPUNFAB®, são, de preferência, aplicadas com um peso básico de 6 gramas por metro quadrado (gsm). Embora tais espessuras sejam preferidas, deve ser entendido que outras espessuras podem ser produzidas para satisfazer uma necessidade particular e ainda incidir no âmbito da presente invenção.

(00086) As camadas de película de polímero são, preferencialmente, ligadas a uma rede consolidada de camada única, usando técnicas bem conhecidas de lamação. Normalmente, a lamação é realizada pelo posicionamento das camadas individuais umas sobre as outras, sob condições de

calor e pressão suficientes, para fazer com que as camadas se combinem formando uma película unitária. As camadas individuais são posicionadas umas sobre as outras e, em seguida, a combinação é normalmente passada através do estreitamento de um par de rolos de laminação aquecidos, por meio de técnicas bem conhecidas na arte. Aquecimento de laminação pode ser realizado a temperaturas variando de cerca de 95°C a cerca de 175°C, de preferência, de cerca de 105°C a cerca de 175°C, a pressões variando de cerca de 5 psig (0,034 MPa) a cerca de 100 psig (0,69 MPa), durante cerca de 5 segundos a cerca de 36 horas, de preferência, de cerca de 30 segundos a cerca de 24 horas. Se incluídas, as camadas de película de polímero compreendem, de preferência, de cerca de 2% a cerca de 25% em peso do tecido global, mais de preferência, de cerca de 2% a cerca de 17% por cento em peso do tecido global e, mais preferivelmente, de 2% a 12%. A percentagem em peso das camadas de película de polímero irá geralmente variar, dependendo do número de camadas de tecido incluídas. Além disso, embora as etapas de consolidação e laminação da camada polimérica exterior sejam aqui descritas como duas etapas separadas, elas podem ser alternativamente combinadas numa única etapa de consolidação/ laminação, por meio de técnicas convencionais na arte.

(00087) Os compósitos da invenção também exibem uma boa resistência à descamação. Resistência à descamação é um indicador de força de ligação entre as camadas de fibra. Como regra geral, quanto menor for o teor de polímero da matriz, mais baixa será a resistência da ligação, mas tanto maior será a resistência a fragmentos do material. No entanto, abaixo de uma força de união crítica, o material balístico perde durabilidade durante o corte de materiais e montagem de

artigos, tais como um colete, e também resulta em redução de durabilidade a longo prazo dos artigos. Na forma de realização preferida, a resistência à descamação para os tecidos da invenção, em uma configuração do tipo SPECTRA® Shield (0°, 90°), é, de preferência, de pelo menos cerca de 0,17 lb/pés<sup>2</sup>, mais preferencialmente, de pelo menos cerca de 0,188 lb/pés<sup>2</sup> e, mais de preferência, de pelo menos cerca de 0,206 lb/pés<sup>2</sup>. Verificou-se que as melhores resistências à descamação são obtidas para tecidos do invento tendo pelo menos cerca de 11%.

(00088) Os tecidos da presente invenção terão uma densidade de área preferida de cerca de 20 gramas/m<sup>2</sup> (0,004 lb/pés<sup>2</sup> (psf)) a cerca de 1000 gsm (0,2 psf). Densidades de área mais preferidas para os tecidos da presente invenção irão variar de cerca de 30 gsm (0,006 psf) a cerca de 500 gsm (0,1 psf). A densidade de área mais preferida para tecidos da presente invenção irá variar de cerca de 50 gsm (0,01 psf) a cerca de 250 gsm (0,05 psf). Os artigos do invento, que compreendem várias camadas individuais de tecido empilhadas umas sobre as outras, terão ainda uma densidade de área preferida de cerca de 1.000 gsm (0,2 psf) a cerca de 40.000 gsm (8,0 psf), mais preferencialmente, de cerca de 2.000 gsm (0,40 psf) a cerca de 30.000 gsm (6,0 psf), mais preferivelmente, de cerca de 3.000 gsm (0,60 psf) a cerca de 20.000 gsm (4,0 psf) e, mais preferivelmente, de cerca de 3.750 gsm (0,75 psf) a cerca de 10.000 gsm (2,0 psf).

(00089) Os tecidos da presente invenção podem ser usados em várias aplicações, de modo a formar uma variedade de diferentes artigos resistentes balísticos utilizando técnicas bem conhecidas. Por exemplo, técnicas adequadas para a formação de artigos resistentes balísticos são descritas, por exemplo, nas

Patentes dos EUA US 4.623.574, US 4.650.710, US 4.748.064, US 5.552.208, US 5.587.230, US 6.642.159, US 6.841.492 e US 6.846.758, todas elas sendo aqui incorporadas por referência, na medida em que não sejam incompatíveis com o presente documento. Os compósitos são particularmente úteis para a formação de artigos de coletes leves flexíveis, incluindo peças de vestuário, como jaquetas, calças, chapéus, e outros artigos do vestuário, e capas e cobertores, usados por militares para enfrentar uma série de ameaças balísticas, como balas *Full Metal Jacket* (FMJ) de 9 milímetros e uma variedade de fragmentos gerados devido à explosão de granadas de mão, granadas de artilharia, dispositivos explosivos improvisados (IED) e outros desses dispositivos encontrados em missões militares e de manutenção da paz.

(00090) Tal como aqui utilizado, blindagem "macia" ou "flexível" é blindagem, que não retém seu formato, quando submetida a uma quantidade significativa de tensão. As estruturas também são úteis para formar artigos de blindagem rígida. Por blindagem "rígida" entende-se um artigo, tal como capacetes, painéis de veículos militares ou escudos de proteção, que têm resistência mecânica suficiente, de modo a que mantenham a rigidez estrutural, quando submetidos a uma quantidade significativa de tensão, e é capaz de ser independente sem romper. As estruturas podem ser cortadas em uma pluralidade de folhas separadas e empilhadas para a formação de um artigo, ou elas podem ser formadas como um precursor, que é posteriormente utilizado para formar um artigo. Tais técnicas são bem conhecidas na arte.

(00091) Vestuários do invento podem ser formados por meio de métodos convencionais conhecidos na arte. Preferencialmente,

uma peça de vestuário pode ser formada, por combinação dos artigos resistentes balísticos do invento com um artigo de roupa. Por exemplo, um colete pode compreender um colete de tecido genérico, que é unido com as estruturas resistentes balísticas do invento, pelo qual as estruturas da invenção são inseridas em bolsos estrategicamente colocados. Isto permite a maximização da proteção balística, enquanto minimizando o peso do colete. Tais como aqui utilizados, os termos "adjacente", ou "contíguo" destinam-se a incluir fixação, tais como por costura ou aderência e outros semelhantes, bem como um acoplamento ou justaposição não colada com outro tecido, de tal modo que os artigos resistentes balísticos possam ser, opcionalmente, removíveis do colete ou de outro artigo de vestuário. Artigos utilizados na formação de estruturas flexíveis, como folhas flexíveis, coletes e outras peças de vestuário, são, preferencialmente, formados a partir de utilização de um material ligante com baixo módulo de tensão. Artigos rígidos, tais como capacetes e blindagens, são, de preferência, mas não exclusivamente, formados usando um material ligante com elevado módulo de tensão.

(00092) Propriedades de resistência balística são determinadas, usando procedimentos de teste padrão, que são bem conhecidos na arte. Particularmente, a energia protetora ou a resistência à penetração de um compósito resistente balístico é normalmente expressa, pela citação da velocidade de impacto, na qual 50% dos projéteis penetram no compósito, enquanto 50% são parados pelo compósito, também conhecido como o valor  $V_{50}$ . Como aqui utilizado, a "resistência à penetração" de um artigo é a resistência à penetração por uma determinada ameaça, tal como objetos físicos, incluindo balas, fragmentos, estilhaços e

semelhantes. Para compósitos de mesma densidade de área, que é o peso do compósito dividido pela sua área, quanto maior for o  $V_{50}$ , melhor será a resistência balística do compósito.

(00093) A resistência à penetração para ameaças designadas também pode ser expressa pela absorção de energia específica total ("SEAT") do material resistente balístico. A SEAT total é a energia cinética da ameaça dividida pela densidade de área do compósito. Quanto maior for o valor SEAT, melhor será a resistência do compósito à ameaça. As propriedades de resistência balística dos artigos do invento irão variar, dependendo de muitos fatores, nomeadamente do tipo de fibras utilizadas para a fabricação dos tecidos, da percentagem em peso das fibras no compósito, da adequação das propriedades físicas dos materiais de revestimento, do número de camadas de tecido formando o compósito e da densidade total de área do compósito.

(00094) Os seguintes exemplos servem para ilustrar a invenção.

#### EXEMPLO 1

##### (COMPARATIVO)

(00095) Um solvente de fiação e um polímero de UHMW PE foram misturados para formar uma pasta dentro de um tanque de mistura, que é aquecida a 100°C. O polímero de UHMW PE tinha uma viscosidade intrínseca IV<sub>0</sub> de cerca de 30 dl/g. Uma solução foi formada a partir da pasta numa máquina de extrusão definida a uma temperatura de extrusão de 280°C e num vaso aquecido a uma temperatura definida de 290°C. A concentração do polímero na pasta penetrando na extrusora foi de cerca de 8%. Após a formação de uma solução homogênea de fiação através da extrusora e do vaso aquecido, a solução foi fiada através de uma fieira de 240 furos, através de um entreferro de 1,5

polegadas (3,8 cm) de comprimento, e em um banho de têmpora de água. Os orifícios da fieira têm diâmetros de orifício de 0,35 mm e proporções de comprimento/ diâmetro (L/D) de 30:1 O fio de solução foi esticado no entreferro de 1,5 polegadas a uma relação de estiramento de cerca de 2:1 e, em seguida, temperado no banho de água com uma temperatura de água de cerca de 10°C. O fio de gel foi esticado a frio com conjuntos de rolos em uma proporção de estiramento de 3:1, antes de entrar em um dispositivo de remoção de solvente. No dispositivo de remoção de solvente, em que o solvente foi extraído com um solvente de extração, a fibra de gel foi estirada uma proporção de estiramento de cerca de 2:1. O fio seco resultante, que tinha uma  $IV_f$  de fio de 16 dl/g, foi estirado por quatro conjuntos de rolos, em três fases, para formar um fio parcialmente orientado (POY), com uma tenacidade de cerca de 20 g/denier. O POY foi estirado a 150°C dentro de um forno de 25 metros. A velocidade de alimentação do POY foi de 6,7 m/min e a velocidade de enrolamento foi de cerca de 30 m/min. A tenacidade do fio altamente orientado (HOY) produzido foi de 45 g/d, com um módulo de cerca de 1350 g/d.

#### EXEMPLO 2

(00096) O Exemplo 1 é repetido, exceto que o tanque de mistura foi aspergido continuamente com um tubo alimentando azoto para dentro do tanque a uma velocidade de, pelo menos, cerca de 2,4 litros/minuto. O azoto foi aspergido sob a pasta, a fim de bolhar para fora a maior quantidade possível de oxigênio, para prevenir a degradação da viscosidade intrínseca (IV). O fio POY feito com este processo apresentou um aumento de 4 dl/g na viscosidade intrínseca (de 16 dl/g a 20 dl/g) em comparação com o Exemplo 1, com uma  $IV_0$  de polímero de cerca de 30 dl/g. Esse

fio POY com alta IV foi, então, estirado através do mesmo processo de estiramento, como no Exemplo 1, para produzir um fio HOY tendo uma tenacidade de cerca de 50 g/d e um módulo de tensão de cerca de 1620 g/d.

#### EXEMPLO 3

(00097) Um fio POY foi preparado, de acordo com o processo do Exemplo 2, exceto que a concentração do polímero na pasta entrando na extrusora foi de cerca de 5%, em vez de 8%. A concentração mais baixa de polímero ajuda a manter a IV durante o processo de fiação. A IV do fio POY, neste caso, foi de 21,2 dl/g.

#### EXEMPLO 4

(00098) Um fio POY foi preparado, como no Exemplo 2, exceto que a temperatura de extrusão foi reduzida de 280°C a 240°C. O fio POY tinha uma IV de 23,7 dl/g, um aumento de 8 dl/g em relação ao Exemplo 1. Esse fio POY de 23,7 dl/g pode ser, então, estirado, de acordo com as condições de estiramento da Patente dos EUA US 7.344.668, para formar um fio altamente orientado (HOY) possuindo uma tenacidade maior do que 50 g/d e o módulo de elasticidade é maior do que 1650 g/d.

#### EXEMPLO 5

(00099) Um fio POY é preparado, como no Exemplo 3, mas com um polímero de UHMW PE possuindo uma  $IV_0$  inicial de 40 dl/g e com uma concentração de polímero na pasta de cerca de 3% em peso. O fio POY feito sob estas condições é de cerca de 30 dl/g. Esse fio POY 30 dl/g é, então, estirado, de acordo com as condições de estiramento da Patente dos EUA 7.344.668, para formar um fio altamente orientado (HOY) possuindo uma tenacidade de 55 g/d e módulo de tensão de cerca de 1700 g/d.

#### EXEMPLO 6

(000100) Um fio POY é preparado, como no Exemplo 4, mas o número de rotações da extrusora é reduzido de 300 rpm para 220 rpm e um aditivo, tal como 2,5,7,8-tetrametil-2 (4',8',12' - trimetiltridecil) croman-6-ol é adicionado, para evitar a degradação da IV. O fio POY assim feito tem uma IV de 35 dl/g. Esse fio POY com elevada IV é, em seguida, estirado, de acordo com as condições de estiramento da Patente Norte-americana US 7.344.668, para formar um fio altamente orientado (HOY) possuindo uma tenacidade de 60 g/d e um módulo de tensão de cerca de 1850 g/d.

(000101) Embora a presente invenção tenha sido particularmente apresentada e descrita com referência às formas de realização preferidas, será rapidamente percebido pelos peritos na arte, que várias mudanças e modificações podem ser feitas, sem se afastar do espírito e âmbito da invenção. Pretende-se que as reivindicações sejam interpretadas para cobrir a forma de realização descrita, as alternativas que foram acima discutidas e todos os seus equivalentes.

- REIVINDICAÇÕES -

1. FIO DE MULTIFILAMENTOS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (UHMW PE), caracterizado pelo fato de possuir uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier, em que o referido fio é fabricado a partir de um polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 21 dl/g e uma viscosidade intrínseca de fio, que excede 90% em relação à viscosidade intrínseca do polímero de UHMW PE; em que as referidas viscosidades intrínsecas são medidas em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99.

2. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da viscosidade intrínseca do fio exceder 95% em relação à viscosidade intrínseca do polímero de UHMW PE.

3. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da viscosidade intrínseca do fio ser de pelo menos 21 dl/g.

4. COMPÓSITO, caracterizado pelo fato de ser formado a partir de uma pluralidade de fios, de acordo com a reivindicação 1.

5. PROCESSO PARA PRODUZIR UM FIO DE MULTIFILAMENTOS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (UHMW PE), caracterizado pelo fato de possuir uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier, em que o referido fio é fabricado a partir de um polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 21 dl/g e uma viscosidade intrínseca de fio, que excede 90% em relação à viscosidade intrínseca do polímero de UHMW PE; em que as referidas viscosidades intrínsecas são medidas em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99, o processo compreendendo:

a) proporcionar uma mistura, que compreende um polímero de UHMW PE e um solvente de fiação, o referido polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 21 dl/g, medida em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99;

b) formar uma solução a partir da referida mistura;

c) passar a solução através de uma fieira para formar uma pluralidade de filamentos de solução;

d) arrefecer os filamentos de solução a uma temperatura abaixo do ponto de gelificação do polímero de UHMW PE, para formar, assim, um fio de gel;

e) remover o solvente de fiação a partir do fio de gel para formar um fio a seco; e

f) esticar pelo menos um dos filamentos de solução, dos filamentos de gel e dos filamentos sólidos em uma ou mais fases para formar um produto de fio tendo uma tenacidade maior do que 45 g/d, e em que o referido produto de fio tem uma viscosidade intrínseca que ultrapassa 90% em relação à viscosidade intrínseca do polímero de UHMW PE; em que as referidas viscosidades intrínsecas são medidas em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D1601-99, e

em que referido processo compreender dispersar referida mistura e/ou referida solução com nitrogênio antes da etapa c).

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato do fio ser fabricado a partir de um polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca de 30 dl/g ou mais, e no qual o polímero de UHMW PE possui uma razão de peso molecular médio em peso para o peso molecular médio numérico ( $M_w/M_n$ ) de 3 ou menos.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato do fio ser fabricado a partir de uma composição, que compreende uma mistura de um polímero de UHMW PE e um solvente, em que o polímero de UHMW PE está presente na referida mistura numa quantidade de menos do que 5% em peso, com base no peso do solvente, mais o polímero de UHMW PE.

8. PROCESSO PARA PRODUZIR UM FIO DE MULTIFILAMENTOS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (UHMW PE), caracterizado pelo fato de possuir uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier, que compreende:

- a) proporcionar uma mistura, que compreende um polímero de UHMW PE e um solvente de fiação, o referido polímero de UHMW PE possuindo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 35 dl/g, medida em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99;
- b) formar uma solução a partir da referida mistura;
- c) passar a solução através de uma fieira, para formar uma pluralidade de filamentos de solução;
- d) arrefecer os filamentos de solução a uma temperatura abaixo do ponto de gelificação do polímero de UHMW PE, para formar, assim, um fio de gel;
- e) remover o solvente de fiação do fio de gel para formar um fio a seco; e
- f) esticar, pelo menos, um dos filamentos de solução, dos filamentos de gel e dos filamentos sólidos em uma ou mais fases para formar um produto de fio tendo uma tenacidade maior do que 45 g/d, e em que o referido produto de fio tem uma viscosidade intrínseca de pelo menos de 21 dl/g; em que as referidas viscosidades intrínsecas são medidas em decalina a 135°C, de acordo com a norma ASTM D 1601-99, e

em que referido processo compreende ainda dispersar referida mistura e/ou referida solução com nitrogênio antes da etapa c).

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato do fio ser fabricado a partir de uma composição, que consiste de uma mistura de um polímero de UHMW PE e um solvente, em que o polímero de UHMW PE está presente na referida mistura numa quantidade de menos do que 3,0% em peso, com base no peso do solvente, mais o polímero de UHMW PE.

10. FIO DE MULTIFILAMENTOS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR, caracterizado pelo fato dele ser formado a partir do processo, de acordo com a reivindicação 8, em que o dito fio tem uma tenacidade de pelo menos 45 g/denier e um denier por filamento de 1,4 dpf ou maior, e no qual o polímero de UHMW PE possui uma razão de peso molecular médio em peso para o peso molecular médio numérico ( $M_w/M_n$ ) de 3 ou menos.