**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

# CARTA PATENTE N.º PI 0418302-9

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0418302-9

(22) Data do Depósito : 01/01/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 21/07/2005

(51) Classificação Internacional : D01F 6/04; D01D 4/02

(54) Título : Processo para fabricação de fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho

(73) Titular : DSM IP Assets B.V., Sociedade Holandesa. Endereço: Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen, Holanda (NL).

(72) Inventor : JOSEPH ARNOLD PAUL MARIA SIMMELINK, Cientista. Endereço: Ceciliastraat 15 Sittard 6137 AH NL, Holanda. Cidadania: Holandesa.; JACOBUS JOHANNES MENCKE, Cientista. Endereço: Ambyerstraat Zuid 45 Maastricht 6226 AV, Holanda. Cidadania: Holandesa.; ROELOF MARISSEN, Cientista. Endereço: Koningstraat 55 Born 6121 HS, Holanda. Cidadania: Holandesa.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 02/09/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 2 de Setembro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

# PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE FIO DE MÚLTIPLOS FILAMENTOS DE POLIETILENO DE ALTO DESEMPENHO

A invenção se refere a um processo para fabricação de fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho compreendendo as etapas de:

a) fabricação de uma solução de polietileno de massa molar ultra-alta em um solvente;

b) fiação da solução através de uma placa de fiação contendo vários orifícios de fiação em uma fenda de ar para formar filamentos fluidos, enquanto aplicando uma razão de arrasto $DR_{fluido}$;

c) resfriamento dos filamentos fluidos para formar filamentos de gel contendo solvente;

d) remoção pelo menos parcial do solvente dos filamentos; e

e) arrasto dos filamentos em pelo menos uma etapa antes, durante e/ou após a remoção do solvente, enquanto aplicando uma razão de arrasto $DR_{sólido}$. A invenção se refere, adicionalmente, a uma placa de fiação possuindo orifícios fiação de geometria específica usados nos processos.

Tal processo é conhecido, por exemplo, da publicação de patente WO 01/73173 A1. Nessa parte experimentação dessa publicação, é descrito um processo para fabricação de fio de múltiplos filamentos (HPPE) de polietileno de alto desempenho compreendendo as etapas de:

a) fabricação de uma solução de massa a 12% de homopolímero de polietileno de massa molecular ultra-alta possuindo uma viscosidade intrínseca de 18 dl/g em óleo mineral;

b) fiação da solução através de uma placa de fiação contendo 16 orifícios de fiação em uma fenda de ar para formar filamentos fluidos, enquanto aplicando uma razão de arrasto $DR_{fluido}$ de até cerca de 34;

c) resfriamento dos filamentos fluidos em um banho de saturação de água para formar filamentos de gel contendo solvente;

d) remoção do solvente dos filamentos por extração com triclorotrifluoretano; e

e) arrasto dos filamentos em pelo menos duas etapas após remoção do solvente aplicação de uma razão de arrasto DRsólido de cerca de 16 a 66.

Um fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho significa um fio contendo pelo menos 10 filamentos fabricado de massa molar ultra-alta ou peso molecular ultra-alto, polietileno (UHPE) possuindo uma viscosidade intrínseca (IV, conforme medido na solução em decalina a 135°C) de pelo menos cerca de 4 dl/g, o filamento possuindo uma resistência a tensão de pelo menos 3,0 GPa e um módulo de tensão de pelo menos 100 GPa (doravante também simplesmente referido como resistência ou módulo). Tais fios HPPE possuem um perfil de propriedades que torna os mesmos um material interessante para uso em vários produtos semi-acabados e de uso final, como cordas e cordões, linhas de ancoramento, redes para pesca, equipamento esportivo, aplicações médicas e compósitos resistentes a balística.

Dentro do contexto da presente invenção, um fio de múltiplos filamentos é entendido como sendo um corpo alongado compreendendo vários filamentos individuais

possuindo dimensões de seção transversal muito menor que seu comprimento. Os filamentos são entendidos como sendo filamentos contínuos; isto é, sendo de comprimento virtualmente indefinido. Os filamentos podem ter seções transversais de várias formas irregulares ou geométricas. Os filamentos dentro de um fio podem ser paralelos ou emaranhados propriamente; o fio pode ser linear, torcido ou de outra forma separada de uma configuração linear.

Para uma operação comercialmente viável, é importante que um processo para fabricação de fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho possa ser operado continuamente, sem interrupções e com razão de desempenho alta, com um número alto de filamentos no fio conforme fiado. Para produção contínua de fio HPPE com qualidade constante, o processo preferivelmente possui uma janela de processamento relativamente ampla; isto é, a qualidade do fio prevaleceria em relação as alterações nas condições.

No WO 01/73173 A1 é indicado que no processo para fabricação de fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho, a razão de arrasto e a dimensão da fenda de ar são parâmetros importantes que determinam propriedades dos filamentos e fios. É ressaltado que para se obter um fio uniforme a fenda de ar preferivelmente seria de cerca de 3 mm, e que é essencial que a fenda de ar se mantenha constante; não havendo perturbação da superfície do banho de saturação. Uma desvantagem desse processo é que pequenas variações na razão de arrasto da fenda de ar e dimensão resultarão em instabilidades do processo. Mais especificamente, tais variações resultarão

em filamentos com resistência variada, o que pode resultar em super tensionamento de filamentos mais fracos durante as etapas de processamento subsequentes e assim no rompimento do filamento. Isso acontece, uma vez que os níveis de resistência indicados são alcançados e se a razão de arrasto máxima permissível for aplicada aos filamentos no estado sólido. A ruptura desses filamentos durante a produção reduz a qualidade e uniformidade do fio, por exemplo, ocorrência de lanugem nos fio e diminuição das propriedades de tensão do fio. Se muitos filamentos se romperem, o processo precisará ser interrompido e recomeçado, ou mesmo parar no caso de rompimento do fio.

Assim, existe uma necessidade de um processo para fabricação de fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho que possua alta estabilidade de processamento e que resulte no fio de múltiplos filamentos com propriedades de alta tensão e uniformidade.

De acordo com a presente invenção, é provido um processo onde na etapa b) uma razão de arrasto de fluido $DR_{fluido} = DR_{sp} \times DR_{ag}$ de pelo menos 50 é aplicada, onde $DR_{sp}$ é a razão de arrasto nos orifícios de fiação e $DR_{ag}$ é a razão de arrasto na fenda de ar, com $DR_{sp}$ sendo pelo menos 1 e $DR_{ag}$ maior que 1.

O processo, de acordo com a invenção, provê estabilidade de processamento aperfeiçoada em relação ao processo da técnica anterior e menos ruptura do filamento e assim resulta em fio de múltiplos filamentos HPPE de qualidade mais uniforme e aperfeiçoada. O fio HPPE de resistência muito alta pode ser fabricado de acordo com esse processo, sem aplicação de razão de arrasto máxima no

estado sólido, o que aumenta significativamente a janela de operação.

Outra vantagem do processo, de acordo com a invenção é aquela de que a razão de arrasto $DR_{sp}$ pode ser estabelecida por escolha da geometria dos orifícios de fusão, o que pode ser muito melhor controlado por arrasto na fenda de ar. Uma vantagem adicional é que a temperatura durante o arrasto nos orifícios de fiação pode ser melhor controlada que na fenda de ar. É também sabido que, mesmo que pequenas diferenças na temperatura de uma solução de polietileno afetam fortemente suas propriedades reológicas, e assim seu comportamento de arrasto. Ainda uma vantagem adicional é que a fenda de ar maior pode ser aplicada, sendo menos crítica às pequenas flutuações, por exemplo, resultando do movimento da superfície do banho de saturação. Essas vantagens se tornam mais aparentes com aumento do número de filamentos que estão sendo fiados. Preferivelmente, o número de orifícios de fiação na placa de fiação e assim o número de filamentos no fio conforme fiado é de pelo menos 50, 100, 150, 200 ou mesmo 300.

Uma placa de fiação é também denominada fiandeira na técnica e contém vários orifícios de fiação, também denominados orifícios, matrizes, aberturas, capilares ou canais. O orifício de fiação possui determinada geometria em seu comprimento e direções transversais, e é preferivelmente de seção transversal circular, porém também outras formas são possíveis, dependendo da forma desejada dos filamentos a serem obtidos. No presente pedido, o diâmetro significa o diâmetro efetivo; isto é, para orifícios de fiação conformados irregularmente ou não

circulares, a distância maior entre uma linha imaginária conectando os limites externos.

Dentro do contexto da presente invenção, a razão de arrasto maior que 1 é aplicada em um orifício de fiação, se as cadeias de polietileno na solução forem orientadas como resultado de um campo de fluxo alongado no orifício de fiação e a orientação assim obtida não for subsequente e substancialmente perdida como resultado de processos de relaxamento molecular. Tal orientação molecular e assim uma razão de arrasto maior que 1, resulta se a solução fluir através de um orifício de fiação possuindo uma geometria compreendendo uma zona de concentração, isto é, uma zona com uma diminuição gradual no diâmetro do diâmetro $D_0$ para $D_n$ com um ângulo cônico na faixa de 8-75°, e onde o orifício de fiação compreende uma zona de diâmetro constante com uma razão de comprimento/diâmetro $L_n/D_n$ de 0 a no máximo 25 a jusante de uma zona de contração. $L_n$ é o comprimento de uma zona com diâmetro constante $D_n$.

O ângulo cônico significa o ângulo máximo entre as tangentes das superfícies de parede opostas na zona de contração. Por exemplo, para uma contração cônica ou afunilada, o ângulo entre as tangentes é uma constante, isto é, o ângulo cônico; para uma zona de contração do tipo denominado trumpete, o ângulo entre as tangentes diminuirá com o aumento do diâmetro; considerando-se que para uma zona de contração do tipo copo de vinho, o ângulo entre as tangentes passará através de um valor máximo.

Em um ângulo cônico superior a 75°, instabilidades semelhantes a turbulência de fluxo são prováveis de ocorrer, o que não resultaria na orientação de alongamento

desejada das moléculas. Preferivelmente, o ângulo cônico é no máximo de 60°, em sua maioria de 50°, mais preferivelmente de no máximo 45°. Um ângulo cônico muito pequeno é menos eficaz na orientação das moléculas poliméricas, e resultaria em orifícios de fiação muito longos. Preferivelmente, o ângulo cônico é de pelo menos 10, mais preferivelmente pelo menos 12°, ou mesmo pelo menos 15°.

A razão de arrasto no orifício de fiação é representada pela razão de velocidades de fluxo da solução no diâmetro inicial ou seção transversal e no diâmetro final do orifício de fiação; que é equivalente à razão das respectivas áreas em seção transversal ou razão entre o quadrado dos diâmetros inicial e final no caso de orifícios cilíndricos, isto é $DR_{sp} = (D_0/D_n)^2$.

Preferivelmente, a razão de arrasto nos orifícios de fiação é pelo menos de 2, 5, 10, 15, 25, 40 ou mesmo de pelo menos 50, uma vez que a extensão e condições de arrasto podem ser bem controladas nos orifícios de fiação. Além disso, uma razão de arrasto maior no orifício de fiação, com razão de arrasto constante na fenda de ar, foi verificada como resultando em resistência a tensão maior do fio obtido. Em uma concretização especial, $DR_{sp}$ é maior que $DR_{ag}$ pela mesma razão.

O orifício de fiação pode compreender adicionalmente uma zona de diâmetro constante $D_n$ a jusante de uma zona de contração, essa zona possuindo uma razão de comprimento/diâmetro $L_n/D_n$ de no máximo 25, preferivelmente no máximo 20, no máximo 15, 10 ou mesmo no máximo 5. O comprimento dessa zona pode também ser 0; tal zona

precisando estar presente no orifício de fiação. A vantagem dessa zona de diâmetro constante é uma estabilidade aperfeiçoada adicional do processo de fiação, porém seu comprimento seria limitado a fim de que a orientação molecular introduzida na zona de contração não seja substancialmente perdida.

É observado que no WO 01/73173 A1, é revelado um processo que aplica uma placa de fiação com orifícios de fiação possuindo ma zona de influxo afunilada com um ângulo cônico de cerca de 90°, conforme deduzido da figura 2 e com uma zona a jusante de diâmetro constante com uma razão de comprimento/diâmetro L/D superior a 10, preferivelmente superior a 25 ou 40 (40 e 100 nos exemplos). De acordo com a definição acima, a razão de arrasto nesse orifício de fiação conhecido seja de 1,0.

O diâmetro final do orifício de fiação pode variar, dependendo da razão de arrasto total e espessura desejada do filamento. Uma faixa apropriada é de 0,2 a 5 mm, preferivelmente o diâmetro final é de 0,3 a 2 mm.

Os orifícios de fiação podem também conter mais de uma zona de contração, cada uma seguida opcionalmente por uma zona de diâmetro constante. Em tal caso, aspectos semelhantes se referem a cada zona, conforme discutido acima.

Em uma concretização especial do processo de acordo com a invenção, os orifícios de fiação na placa de fiação compreendem, adicionalmente, uma zona de influxo de diâmetro constante de pelo menos $D_o$, e o comprimento $L_0$ com uma razão $L_0/D_0$ de pelo menos 5. A vantagem de tal zona é que as moléculas poliméricas na solução podem relaxar pelo

menos parcialmente, tal que, a pré-orientação originando dos campos de fluxo a montante pode diminuir ou desaparecer. Isso é especialmente vantajoso no caso de um número maior de orifícios de fiação, requerendo canais de alimentação complexos que podem resultar em casos de fluxo diferentes e graus de pré-orientação por orifício de fiação. Quanto mais longa essa zona de influxo, mais relaxamento ocorre, portanto, a zona de influxo preferivelmente possui um $L_0/D_0$ de pelo menos 10, 15, 20 ou mesmo 25. Deve ser observado que a velocidade de fluxo nessa zona é significativamente menor que após a passagem da zona de concentração e para o relaxamento ocorrer, um $L_0/D_0$ relativamente pequeno é suficiente. Acima de um determinado comprimento, um aumento adicional dificilmente possui efeito, porém tal zona de influxo longa resultaria em placas de fiação muito espessas que são mais difíceis de serem construídas e manuseadas. A zona de influxo assim preferivelmente possui um $L_0/D_0$ de no máximo 100, ou no máximo 75 ou 50. O comprimento ótimo depende de fatores como massa molar do polietileno, concentração e velocidades de fluxo.

Em uma concretização preferida do processo de acordo com a invenção, uma placa de fiação compreendendo pelo menos 10 orifícios de fiação, cada orifício de fiação cilíndrico possuindo uma zona de influxo de diâmetro constante $D_0$ com $L_0/D_0$ de pelo menos 10, uma zona de contração com ângulo cônico na faixa de 10-60° e uma zona de jusante de diâmetro constante $D_n$ com $L_n/D_n$ de no máximo 15 é aplicada, porém também qualquer outra combinação de concretizações preferidas indicadas sendo possível.

No processo de acordo com a invenção, os filamentos fluidos podem ser arrastados adicionalmente quando deixam o orifício de fiação, por aplicação de uma razão de coleta maior após resfriamento dos filamentos, que a razão de fluxo quando deixam o orifício de fiação. Esse estiramento aplicado antes da solidificação, mediante resfriamento é denominado razão de arrasto em $DR_{ag}$ de fenda de ar e é referido também na técnica anterior como arrasto a jusante. O $DR_{ag}$ pode ser de 1,0, se as razões de coleta se igualarem à razão de fluxo, porém a razão de arrasto é geralmente otimizada em combinação com o $DR_{sp}$ para alcançar um determinado $DR_{fluido}$ mínimo. Preferivelmente, a razão de arrasto na fenda de ar é de pelo menos 2, 5 ou pelo menos 10. A dimensão da fenda de ar parece não ser muito importante, embora ela seja preferivelmente mantida constante e a mesma para todos os filamentos e pode ser de alguns milímetros a vários centímetros. Se a fenda de ar for muito longa, os processos de relaxamento molecular podem anular parte da orientação obtida. Preferivelmente, a fenda de ar possui cerca de 5-50 mm de comprimento.

A razão de arrasto de fluido $DR_{fluido}$, sendo $DR_{sp}$ x $DR_{ag}$, que é aplicada aos filamentos fluidos é de pelo menos 50, preferivelmente pelo menos 100, 200 ou mesmo pelo menos 250. Foi verificado que tal razão de arrasto alta aplicada aos filamentos fluidos resulta em capacidade de arrasto aperfeiçoada do gel e filamentos secos ($DR_{sólido}$) e/ou na resistência a tensão aperfeiçoada do fio resultante. Foi verificado que um nível desejado, ou mesmo em uma resistência em tensão ótima é obtida já abaixo do máximo na razão de arrasto que pode ser aplicada aos filamentos no

estado sólido. Tal flexibilidade na razão de arrasto que pode ser aplicada é sinônima a estabilidade de processamento aperfeiçoada do processo, uma vez que reduz a alteração que um filamento (mais fraco) ao ser super estressado na razão de arrasto aplicada, e assim reduz a freqüência de rompimento do filamento. Esse efeito é provável de ser relacionado à homogeneidade de inter filamento resultante do arrasto aperfeiçoado nos filamentos fluidos no presente processo.

O polietileno de massa molar ultra-alta aplicado no processo de acordo com a invenção possui uma viscosidade intrínseca (IV, conforme medida na solução em decalina a 135°C) entre pelo menos 4 dl/g, preferivelmente entre 5 e 40, entre 8 e 35 ou 10 e 30, mais preferivelmente entre 15 e 25 dl/g. A viscosidade intrínseca é uma medida para massa molar (também denominada peso molecular) que pode ser mais facilmente determinada que os parâmetros de massa molar reais como $M_n$ e $M_W$. Existem várias relações empíricas entre IV e $M_W$, porém tal relação depende muito da distribuição de massa molar. Com base na equação $M_W = 5{,}37 \times 10^4 [IV]^{1{,}37}$ (vide EP 0504954 A1) e IV de 4 ou 8 dl/g seria equivalente a $M_W$ de cerca de 360 ou 930 kg/mol, respectivamente. Preferivelmente, UHPE é um polietileno linear com menos de uma cadeia lateral por 100 átomos de carbono e preferivelmente menos de uma cadeia lateral por 300 átomos de carbono, uma cadeia lateral ou ramificação geralmente contendo pelo menos 10 átomos de carbono. O polietileno linear pode conter, adicionalmente, até 5 mol% de um ou mais comonômeros, tais como, alcenos como propileno, buteno, penteno, 4-metilpenteno ou octeno.

Em uma concretização preferida, o UHPE contém uma quantidade menor de grupos relativamente pequenos como cadeias laterais, preferivelmente um grupo $C_1$-$C_4$ alquila. Foi verificado que uma determinada quantidade de tais grupos resulta em fios possuindo comportamento de rastejamento aperfeiçoado. Cadeias laterais muito grandes, ou uma quantidade maior de cadeias laterais, contudo, afeta negativamente o processamento e especialmente o comportamento de arrasto dos filamentos. Por esta razão, o UHPE preferencialmente contém cadeias laterais de metila ou etila, mais preferencialmente cadeias laterais de metila. A quantidade de tais cadeias laterais é preferencialmente no máximo 20, mais preferencialmente no máximo 10 por 1000 átomos de carbono.

O UHPE que é aplicado ao processo de acordo com a invenção pode conter, adicionalmente, quantidades pequenas, geralmente inferiores a 5% em peso de aditivos habituais, tais como, antioxidantes, estabilizantes térmicos, corantes, promotores de fluxo, etc. O UHPE pode ser de uma classificação polimérica simples, porém também uma mistura de duas ou mais classificações diferentes, por exemplo, diferindo em IV ou distribuição de massa molar e/ou número de cadeias laterais.

No processo de acordo com a invenção, qualquer um dos solventes conhecidos apropriado para fiação com gel de UHPE pode ser usado, por exemplo, cera parafina, óleo de parafina ou óleo mineral, querosene ou decalina. Foi verificado que o presente processo é especialmente vantajoso para solventes relativamente voláteis, como a decalina e várias classificações de querosene.

A solução de UHPE no solvente pode ser fabricada usando métodos conhecidos. Preferivelmente, um extrusor de fuso duplo é aplicado para constituir uma solução homogênea de UHPE/pasta de solvente. A solução é preferivelmente alimentada à placa de fiação em razão de fluxo constante com bombas dosadoras. A concentração da solução de UHPE pode variar entre limites amplos, uma faixa apropriada estando entre 3 e 25% de massa, com uma concentração mais baixa sendo preferida, quanto maior a massa molar do polietileno for. Preferivelmente, a concentração está entre 3 e 15% de massa para UHPE com IV na faixa de 15-25 dl/g.

A solução de UHPE é preferivelmente de composição substancialmente constante com o tempo, uma vez que isso aperfeiçoada adicionalmente a estabilidade de processamento e resulta em fio de qualidade mais constante com o tempo. Composição substancialmente constante significa que os parâmetros como composição química de UHPE e massa molar, concentração de UHPE na solução e composição química do solvente variam dentro de uma determinada faixa ao redor do valor escolhido.

O resfriamento dos filamentos fluidos nos filamentos de gel contendo solvente pode ser realizado com um fluxo de gás ou por saturação do filamento em um banho de resfriamento líquido, após passagem pela fenda de ar, o banho contendo preferivelmente um não solvente para a solução de UHPE. Se o gás de resfriamento for aplicado, a fenda de ar é o comprimento no ar antes dos filamentos serem solidificados. Preferivelmente, um banho de saturação de líquido é aplicado em combinação com uma fenda de ar, a vantagem sendo que as condições de arrasto são melhor

definidas e controladas que por resfriamento com gás. Embora denominada fenda de ar, a atmosfera pode ser diferente que a do ar; por exemplo, como resultado de um fluxo de gás inerte como nitrogênio ou como resultado de evaporação do solvente a partir dos filamentos. Preferivelmente, não existe fluxo de gás forçado ou apenas de razão de fluxo baixa.

Em uma concretização preferida, os filamentos são saturados em um banho contendo um líquido de resfriamento, o líquido não sendo miscível com o solvente e que flui ao longo dos filamentos pelo menos no local onde os filamentos fluidos entram no banho de saturação. Dessa forma, o solvente exsudando dos filamentos, que pode grudar os filamentos nas etapas subsequentes, pode ser removido.

A remoção do solvente dos filamentos de gel pode ser realizada por métodos conhecidos, por exemplo, por evaporação de um solvente relativamente volátil, por uso de um líquido de extração ou por uma combinação de ambos os métodos.

O processo para fabricação de um fio de polietileno de acordo com a invenção compreende, adicionalmente, além do arrasto dos filamentos da solução, arrasto dos filamentos em pelo menos uma etapa de arrasto realizada nos filamentos semi sólidos ou de gel e/ou nos filamentos sólidos após resfriamento e pelo menos remoção parcial do solvente. Tipicamente, uma razão de arrasto de pelo menos 4 é aplicada. Preferivelmente, o arrasto é realizado em mais de duas etapas, e preferivelmente em temperaturas diferentes com um perfil crescente entre cerca de 120 e 155°C. Uma razão de arrasto de três etapas aplicada aos

filamentos (semi)sólidos é representado como $DR_{sólido}$ = $DR_{sólido1}$ x $DR_{sólido2}$ x $DR_{sólido3}$; isto é, composto de razões de arrasto aplicadas em cada etapa de arrasto.

Foi verificado que uma razão de arrasto $DR_{sólido}$ de até cerca de 35 pode ser aplicada, dependendo do $DR_{fluido}$ aplicado, para resultar no fio possuindo propriedades de tensão alta. Como um resultado da capacidade de arrasto aperfeiçoada dos filamentos no processo de acordo com a invenção, uma razão de arrasto abaixo da razão de arrasto máxima, preferivelmente na faixa de 10-30, é aplicada para obter um fio HPPE de múltiplos filamentos mostrando resistência a tensão máxima; com risco muito baixo de ocorrer rompimento do filamento. Nos processos conhecidos, as propriedades de tensão máximas são geralmente obtidas por aplicação da razão de arrasto máxima. A janela de processamento do presente processo é assim significativamente maior que aquela para o processo do estado da técnica.

Em uma concretização especial de acordo com a invenção, uma solução de 3-15% de massa de UHPE linear de IV 15-25 dl/g é fiada através de uma placa de fiação contendo pelo menos 10 orifícios de fiação em uma fenda de ar, os orifícios de fiação compreendendo pelo menos uma zona de concentração com um ângulo cônico na faixa de 10-60° e compreendendo uma zona de diâmetro constante $D_n$ com uma razão de comprimento/diâmetro $L_n/D_n$ menor que 10 a jusante da zona de contração, enquanto aplicando uma razão de arrasto de fluido $DR_{fluido}$ = $DR_{sp}$ x $DR_{ag}$ de pelo menos 100 e uma razão de arrasto $DR_{sólido}$ entre 10 e 30; porém também outras combinações dos ajustes de parâmetro fornecem bons

resultados.

A invenção também se refere a uma placa de fiação apropriada para fabricação de fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho compreendendo, pelo menos, 10 orifícios de fiação de geometria, e aspectos preferidos conforme definidos e descritos acima. O diâmetro menor dos orifícios de fiação na placa de fiação de acordo com a invenção pode variar, dependendo das condições de processamento, da mesma forma a razão de arrasto total desejada e propriedades de fio desejadas, como espessura do filamento. Uma faixa apropriada é de 0,2 a 5 mm, preferivelmente, o diâmetro menor é de 0,3 a 2 mm. A vantagem da placa de fiação é que, quando aplicada a um processo para fabricação de fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho permite um alto grau de arrasto nos filamentos fluidos e um processo de fiação estável com uma janela de processamento mais ampla; ambos na fiação dos filamentos fluidos e durante o arrasto dos filamentos (semi)sólidos, resultando em resistência aumentada e com maior consistência nas propriedades entre os filamentos individuais.

O fio HPPE obtido com o processo de acordo com a invenção é muito útil para fabricação de vários artigos semi-acabados e de fuso final para diferentes aplicações, como várias cordas e cordões, redes de pesca, equipamentos esportivos, aplicações médicas, e compósitos resistentes a balística. Cordas incluem especificamente cordas para carga pesada, para aplicação em operações da marinha e offshore, como manuseio de âncora, operações sísmicas, amarração de cordas de perfuração e plataformas de produção e reboque.

Os compósitos resistentes a balística podem se basear em tecidos tramados e não tramados fabricados de fio HPPE, um exemplo de tecido não tramado é um material de folha contendo camadas de filamentos orientadas unidirecionalmente.

A invenção é adicionalmente elucidada pelo exemplo que se segue e experimentos comparativos.

Métodos

- IV: a viscosidade intrínseca é determinada de acordo com PTC-179 (Hercules Inc. Rev. 29 de abril de 1982) a 135°C em decalina, o tempo de dissolução sendo de 16 horas, com DBPC como antioxidante em uma quantidade de 2 g/L de solução, por extrapolação da viscosidade, conforme medida em concentrações diferentes para concentração zero;

- Cadeias laterais: o número de cadeias laterais em uma amostra de UHMWPE é determinada por FTIR em uma película moldada de compressão de 2 mm de expressão, por quantificação da absorção em 1.375 $cm^{-1}$ usando uma curva de calibração com base nas medições de NMR (como por exemplo EP 0269151);

- Propriedades de tensão: resistência a tensão (ou resistência), módulo de tensão (ou módulo) e alongamento em ruptura são definidos e determinados em fios de múltiplos filamentos como especificado em ASTM D885M, usando um comprimento de calibre nominal da fibra de 500 mm, uma velocidade de cruzeta de 50%/minuto e grampos Instron 2714. Com base na curva de estresse-tensão medida, o módulo é determinado como o gradiente entre 0,3 e 1% de resistência. Para cálculo do módulo e resistência, as forças de tensão medidas são divididas pela titulação, conforme determinado

por pesagem de 10 metros de fibra; valores em GPa são calculados presumindo uma densidade de 0,97 g/cm³.

Exemplo 1

Uma solução de 9% em peso de um polímero UHPE possuindo menos de 0,3 grupos laterais por 1.000 por átomos de carbono e uma IV de 19,8 dl/g em decalina, contendo uma razão de isômeros cis/trans entre 38/62 e 42/58, foi realizada, e extrusada com um extrusor de fuso duplo de 40 mm equipado com uma bomba de engrenagem a uma temperatura de ajuste de 180°C através de uma placa de fiação possuindo 390 orifícios de fiação em uma fenda de ar com uma razão de 2,2 g/min por orifício. Os orifícios de fiação tinham um canal cilíndrico inicial de 3,0 mm de diâmetro e L/D de 18, seguido por contração cônica com ângulo cônico de 60° em um canal cilíndrico de 1,0 mm de diâmetro e L/D de 10. Os filamentos da solução foram resfriados em um banho de água mantido a cerca de 40°C e com uma razão de fluxo de água de cerca de 5 cm/s perpendicular aos filamentos entrando no banho, e absorção a tal razão de modo que a razão de arrasto de 12 foi aplicada aos filamentos conforme fiados na fenda de ar de 20 mm. A razão de arrasto aplicada $RD_{fluido} - DR_{sp} \times DR_{ag} = 9 \times 12 = 108$.

Os filamentos subseqüentemente foram arrastados no arrasto de estado (semi)sólido em duas etapas, primeiro com um gradiente de temperatura de cerca de 110-140°C e então a cerca de 151°C; durante o qual processo a decalina evaporou dos filamentos. A razão de arrasto $DR_{sólido}$ foi aumentada em etapas, em vários experimentos consecutivos; até o processo perder a estabilidade para operar sem interrupções devido ao rompimento do fio durante 2 horas. Dados relevantes da

razão de arrasto e propriedades de tensão dos fios obtidos são mostrados na Tabela 1. Os resultados são também ilustrados na figura 1.

Experimento Comparativo A

Nessa série de experimentos, que foi de outra forma semelhante ao Exemplo 1, a razão de arrasto na fenda de ar de 15 mm foi abaixada para 4,4, resultando em um $DR_{fluido}$ de 40. A resistência a tensão medida para o $DR_{sólido}$ correspondente como no Exemplo 1 foi significativamente inferior e não mostrou nivelamento ou valor platô. Propriedades de tensão mais altas foram obtidas para as condições de processamento mais críticas, conforme pode ser visto dos dados da Tabela 1 e figura 1.

Exemplo 2

Esses experimentos foram realizados analogamente ao precedente, com as seguintes modificações: a placa de fiação tinha 390 orifícios com um canal de influxo de diâmetro de 3,5 mm e L/D = 18, uma zona de concentração com ângulo cônico de 60° e canal subsequente de diâmetro de 1,0 mm e L/D de 0, resultando em um $DR_{sp}$ de 12,25; a razão de arrasto na fenda de ar de 40 mm foi de 22,6. A razão de fiação da solução foi de 1,7 g/min por orifício. O fio com uma resistência de tensão de cerca de 4 GPa seria fabricado com razão de arrasto de estado sólido na faixa de cerca de 23-37 em um processo estável.

Exemplo 3

Analogamente aos experimentos acima, os fios de múltiplos filamentos foram fiados em uma razão de fiação de 2,2 g/min por orifício de fiação a partir de uma solução de decalina contendo 8% em peso de UHPE de IV 19,8 dl/g,

usando um extrusor de fuso duplo de 130 mm equipado com uma bomba de engrenagem, através de placas de fiação contendo 588 orifícios de fiação possuindo uma zona de influxo de diâmetro de 3,5 mm e L/D de 18, uma zona de contração cônica com ângulo cônico de 60°C e capilaridade subsequente com diâmetro de 0,8 mm e L/D de 10. A razão de arrasto nos orifícios de fiação foi assim de 19,1; a razão de arrasto na fenda de ar foi de 16,2. A razão de fluxo de água no banho de resfriamento foi de cerca de 6 cm/s. As propriedades de tensão dos fios como função da razão de arrasto aplicada nos filamentos sólidos são fornecidas na Tabela 1 e figura 1. A produção muito estável do fio de cerca de 4,1 GPa de resistência foi possível com $DR_{sólido}$ na faixa de 20-39.

Para comparação, dois pontos de dados do WO 01/73173 foram incluídos na figura 1; Ex. comparativo K e Ex. 1 foram realizados com $DR_{fluido} = DR_{ag} = 6$ e $DR_{sólido}$ 16 e 27, respectivamente, com outras condições sendo constantes.

**Tabela 1**

| | $DR_{sólido1}$ | $DR_{sólido2}$ | $DR_{sólido}$ | Tenacidade | TS | Módulo | Alongamento em ruptura |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | *(cN/dtex)* | *(GPa)* | *(GPa)* | *(%)* |
| Ex. 1 ($DR_{fluido}$ = 108) | | | | | | | |
| | 4 | 1,0 | 4,0 | 15,2 | 1,47 | | |
| | 4 | 2,0 | 8,1 | 25,4 | 2,46 | 38 | 4,83 |
| | 4 | 3,1 | 12,3 | 31,2 | 3,03 | 81 | 3,81 |
| | 4 | 3,5 | 14,0 | 32,8 | 3,18 | 90 | 3,64 |
| | 4 | 3,7 | 14,9 | 33,4 | 3,24 | 99 | 3,41 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | 4,0 | 15,9 | 35,3 | 3,42 | 110 | 3,27 |
| | 4 | 4,3 | 17,2 | 35,2 | 3,41 | 117 | 3,24 |
| | 4 | 4,7 | 18,8 | 37,0 | 3,59 | 123 | 3,24 |
| | 4 | 5,0 | 20,0 | 37,4 | 3,63 | 129 | 3,20 |
| | 4 | 5,5 | 22,0 | 37,2 | 3,61 | 138 | 3,03 |
| Ex. 2 ($DR_{fluido}$ = 277) | | | | | | | |
| | 4 | 1,0 | 4,0 | 13,8 | 1,34 | 30 | 8,45 |
| | 4 | 3,5 | 14,0 | 33,4 | 3,24 | 78 | 3,91 |
| | 4 | 5,5 | 22,1 | 39,9 | 3,87 | 122 | 3,21 |
| | 4 | 5,9 | 23,6 | 40,7 | 3,95 | 125 | 3,09 |
| | 4 | 6,2 | 24,9 | 41,3 | 4,01 | 128 | 3,08 |
| | 4 | 6,3 | 25,2 | 41,8 | 4,05 | 130 | 2,94 |
| | 4 | 6,5 | 26,0 | 41,0 | 3,98 | 132 | 3,01 |
| | 4 | 6,7 | 26,8 | 41,2 | 4,00 | 133 | 2,98 |
| Ex. 3 ($DR_{fluido}$ = 309) | | | | | | | |
| | 4 | 1,0 | 4,0 | 14,4 | 1,40 | 25 | 8,05 |
| | 4 | 3,0 | 11,9 | 30,3 | 2,94 | 94 | 3,48 |
| | 4 | 4,2 | 16,6 | 37,9 | 3,68 | 130 | 3,32 |
| | 4 | 4,4 | 17,8 | 39,0 | 3,78 | 136 | 3,27 |
| | 4 | 5,1 | 20,6 | 40,7 | 3,95 | 154 | 3,29 |
| | 4 | 5,2 | 20,8 | 42,3 | 4,10 | 154 | 3,21 |
| | 4 | 5,4 | 21,4 | 42,2 | 4,09 | 154 | 3,18 |
| | 4 | 5,5 | 21,9 | 41,8 | 4,05 | 157 | 3,10 |
| | 4 | 5,9 | 23,4 | 42,0 | 4,07 | 164 | 3,04 |
| | 4 | 6,3 | 25,2 | 42,8 | 4,15 | 165 | 3,05 |
| | 4 | 6,7 | 26,8 | 41,8 | 4,05 | 168 | 3,00 |
| | 4 | 6,9 | 27,6 | 41,7 | 4,04 | 171 | 2,97 |
| | 4 | 7,3 | 29,2 | 40,5 | 3,93 | 173 | 3,01 |
| Exemplo Comparativo A ($DR_{fluido}$ = 40) | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5,5 | 1 | 5,5 | 12,3 | 1,19 | 20 | 9,04 |
| | 5,5 | 1,9 | 10,5 | 19,9 | 1,93 | 45 | 4,21 |
| | 5,5 | 4,7 | 25,9 | 32,7 | 3,17 | 113 | 3,25 |
| | 5,5 | 5,8 | 31,9 | 35,2 | 3,41 | 137 | 2,89 |

**REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para fabricação de fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho, compreendendo as etapas de:

a) fabricação de uma solução de polietileno de massa molar ultra-alta em um solvente;

b) fiação da solução através de uma placa de fiação contendo vários orifícios de fiação em uma fenda de ar para formar filamentos fluidos, ao mesmo tempo em que se aplica uma razão de arrasto $DR_{fluido}$;

c) resfriamento dos filamentos fluidos para formar filamentos de gel contendo solvente;

d) remoção, pelo menos parcial, do solvente dos filamentos; e

e) arrasto dos filamentos em pelo menos uma etapa antes, durante e/ou após a remoção do solvente, ao mesmo tempo em que se aplica uma razão de arrasto $DR_{sólido}$,

**caracterizado** pelo fato de que na etapa b) uma razão de arrasto de fluido $DR_{fluido} = DR_{sp} \times DR_{ag}$ de pelo menos 50 é aplicada, onde $DR_{sp}$ é a razão de arrasto nos orifícios de fiação e $DR_{ag}$ é a razão de arrasto na fenda de ar, com $DR_{sp}$ sendo superior a 1 e $DR_{ag}$ sendo pelo menos 1.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a placa de fiação contém pelo menos 100 orifícios de fiação.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o orifício de fiação possui uma geometria compreendendo uma zona de contração, com uma diminuição gradual no diâmetro do diâmetro $D_0$ a $D_n$, com um ângulo cônico na faixa de 8-75°, e em que o orifício de

fiação compreende uma zona de diâmetro constante com uma razão de comprimento/diâmetro $L_n/D_n$ de 0 a no máximo 25 a jusante de uma zona de contração.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o ângulo do cone é de 10 a 60°.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 3, **caracterizado** pelo fato de que a razão de arrasto nos orifícios de fiação é de pelo menos 5.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que a razão de arrasto nos orifícios de fiação é de pelo menos 10.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 e 5, **caracterizado** pelo fato de que o orifício de fiação compreende, adicionalmente, uma zona de diâmetro constante $D_n$ a jusante de uma zona de contração, essa zona possuindo uma razão de comprimento/diâmetro $L_n/D_n$ de no máximo 20.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que a razão $L_n/D_n$ é de no máximo 15.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, **caracterizado** pelo fato de que o orifício de fiação compreende, adicionalmente, uma zona de influxo de diâmetro constante de pelo menos $D_0$, com uma razão de $L_0/D_0$ de pelo menos 5.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que a razão de $L_0/D_0$ é de pelo menos 10.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10, **caracterizado** pelo fato de que a placa de fiação compreendendo pelo menos 10 orifícios de fiação, cada orifício de fiação cilíndrico possuindo uma zona de influxo de diâmetro constante $D_0$ com $L_0/D_0$ de pelo menos 10, uma zona de contração com ângulo cônico na faixa de 10-60° e uma zona a jusante de diâmetro constante $D_n$ com $L_n/D_n$ de no máximo 15 sendo aplicada.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10, **caracterizado** pelo fato de que a razão de arrasto de fluido $DR_{fluido}$ aplicada aos filamentos fluidos é de pelo menos 100.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11, **caracterizado** pelo fato de que uma solução de 3-15% de massa de UHPE linear de IV de 15-25 dl/g é fiada através de uma placa de fiação contendo pelo menos 10 orifícios de fiação em uma fenda de ar, os orifícios de fiação compreendendo pelo menos uma zona de concentração com um ângulo cônico na faixa de 10-60° e compreendendo uma zona de diâmetro constante $D_n$ com uma razão de comprimento/diâmetro $L_n/D_n$ menor que 10 a jusante da zona de contração, ao mesmo tempo em que se aplica uma razão de arrasto de fluido $DR_{fluido} = DR_{sp} \times DR_{ag}$ de pelo menos 100 e uma razão de arrasto $DR_{sólido}$ entre 10 e 30.

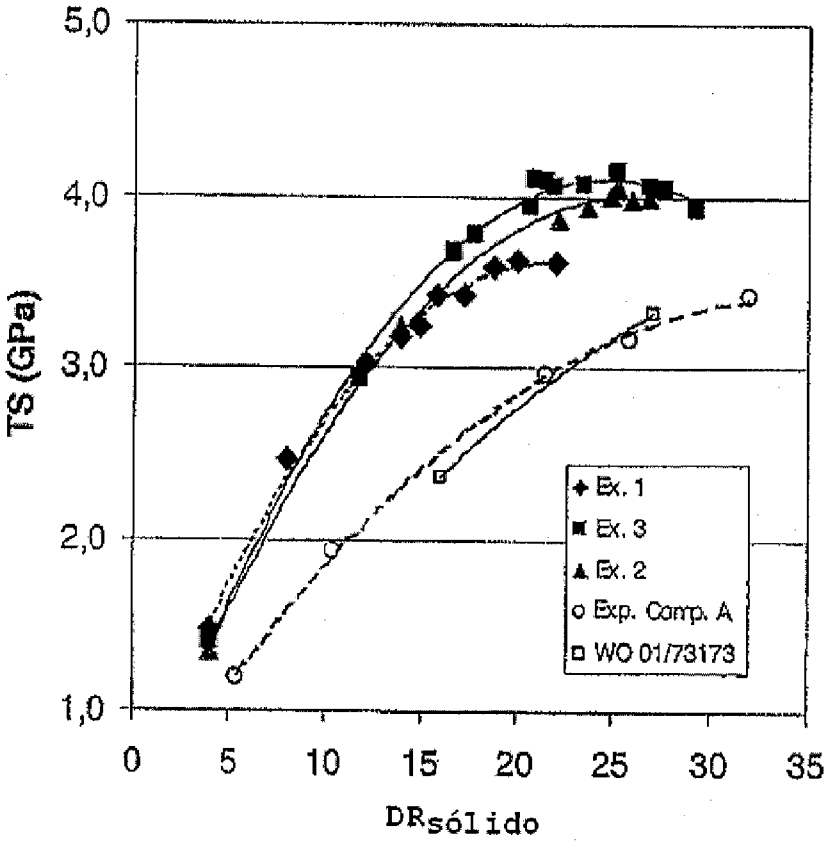

5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
TS (GPa)
0
5
10
15
20
25
30
35
DRsólido
Ex. 1
Ex. 3
Ex. 2
Exp. Comp. A
WO 01/73173

Fig. 1

# PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE FIO DE MÚLTIPLOS FILAMENTOS DE POLIETILENO DE ALTO DESEMPENHO

A invenção se refere a um processo para fabricação de fio de múltiplos filamentos de polietileno de alto desempenho compreendendo as etapas de fabricação de uma solução de polietileno de massa molar ultra-alta em um solvente; fiação da solução através de uma placa de fiação contendo vários orifícios de fiação em uma fenda de ar para formar filamentos fluidos, enquanto aplicando uma razão de arrasto $DR_{fluido}$; resfriamento dos filamentos fluidos para formar filamentos de gel contendo solvente; remoção pelo menos parcial do solvente dos filamentos; e arrasto dos filamentos em pelo menos uma etapa antes, durante e/ou após a remoção do solvente, enquanto aplicando uma razão de arrasto $DR_{sólido}$, onde a razão de arrasto $DR_{fluido} = DR_{sp} \times DR_{ag}$ de pelo menos 50 é aplicada, onde $DR_{sp}$ é a razão de arrasto nos orifícios de fiação e $DR_{ag}$ é a razão de arrasto na fenda de ar, com $DR_{sp}$ sendo superior a 1 e $DR_{ag}$ de pelo menos 1. A invenção se refere, adicionalmente, a uma placa de fiação possuindo orifícios fiação de geometria específica.