



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0717118-8 B1

(22) Data do Depósito: 06/09/2007

(45) Data de Concessão: 14/02/2017



(54) Título: FIO RESISTENTE A CORTE, UM PROCESSO PARA PRODUZIR O FIO E PRODUTOS CONTENDO O FIO

(51) Int.Cl.: D02G 3/44; D01F 1/10

(30) Prioridade Unionista: 17/10/2006 EP 06021680.1

(73) Titular(es): DSM IP ASSETS B.V.

(72) Inventor(es): ROELOF MARISSSEN; EVERT FLORENTINUS FLORIMONDUS DE DANSCHUTTER; ELISABETH MUELLER

**FIO RESISTENTE A CORTE, UM PROCESSO PARA PRODUZIR O FIO E
PRODUTOS CONTENDO O FIO**

A presente invenção refere-se a um fio resistente ao corte que contem filamentos e/ou fibras curtas, em que os
5 filamentos e/ou fibras curtas contêm um componente duro, e a um processo para a produção do fio e para a produção de produtos que o compreendem.

Já se tem conhecimento sobre fios resistentes ao corte e sobre vestimentas que os contêm. Os fios resistentes ao
10 corte podem ser utilizados em produtos de vestuário destinados a proteger as pessoas de serem feridas por cortes, e, por isso, podem ser dirigidos, por exemplo, às pessoas que trabalham na indústria da carne, na indústria de metal, e na indústria de madeira. Luvas, aventais,
15 calças, punhos, mangas de blusa, etc, são alguns exemplos desse tipo de vestimenta, e que podem ser confeccionados a partir dos fios.

Exemplos de fios adequados para esse propósito incluem fios que contêm filamentos de aramida do polietileno de
20 peso molecular ultra alto (UHMwPE) ou polibenzoxazolo.

A fim de elevar ainda mais a resistência de corte dos fios, foram propostos fios compósitos contendo fios únicos dos filamentos supramencionados e/ou fibras curtas, bem como um ou mais arames de metal. Esse tipo de fio, por
25 exemplo, é conhecido no documento EP-A-445872. Um traje que contem o fio apresenta uma maior resistência ao corte e, no entanto, em relação ao conforto de quem o estiver vestindo, ainda há espaço para melhorias. É muito importante que o traje demonstre confortabilidade, visto que as pessoas
30 envolvidas na indústria têm de usar os trajes por

consideráveis e longos períodos enquanto mantém uma alta produtividade. Se o traje não for confortável, as pessoas tendem a ficar fatigadas, e podem até mesmo privar-se de usá-lo. Isso aumenta o risco de acidentes e a ocorrência de
5 ferimentos.

No documento US 5,976,998, é apresentado um fio contendo filamentos poliméricos que, por sua vez, contém uma carga de partículas duras. É dito que as luvas produzidas a partir do fio são mais flexíveis, confortáveis
10 de vestir, e fáceis de limpar. A carga está presente em uma quantidade de peso de 0,05% a 20%. Um pó é utilizado geralmente como partícula de carga. Materiais semelhantes ao pó, como os que contêm plaquetas e agulhas, são também tidos como adequados.

É relatado como um problema o fato de as cargas com partículas grandes, no caso das partículas que tenham sido alongadas por um longo período de tempo, apresentarem problemas na passagem pelo espinerete, e também de terem um efeito negativo sobre as propriedades mecânicas dos
15 filamentos. Para os filamentos terem um *denier* na faixa de 1,5, a cerca de 15 dpf, as partículas devem ser filtradas ou peneiradas de tal forma que as partículas com mais de 6 microns sejam excluídas.

Esse é um problema comum em que o pó ou os materiais
25 semelhantes a ele, e que são adequados para serem utilizados como carga dura, possuem um tamanho amplo de distribuição de suas partículas. Assim, na maioria das vezes, as partículas muito grandes estão presentes e não podem passar pelo espinerete, causando, de todo modo,
30 problemas no que diz respeito às propriedades mecânicas do

fio. Isso significa que, em geral, é prudente que se coe o pó ou os materiais semelhantes a ele, mesmo que seja para o uso nos filamentos com diâmetros maiores.

Dessa forma, torna-se complicado a manipulação de pequenas partículas, devendo-se tomar medidas especiais para proteger a saúde dos trabalhadores quando houver perigo de inalação. Além disso, mesmo depois de coadas, as partículas ainda darão problemas no que diz respeito às propriedades mecânicas dos fios.

O objetivo dessa invenção é fornecer um fio resistente ao corte que contenha filamentos e/ou fibras curtas, e os filamentos e/ou fibras curtas contenham componentes duros para que o fio não apresente problemas como os mencionados acima.

De maneira surpreendente, esse objetivo pode ser alcançado se o fio compreender um componente duro cuja maior parte é composta de fibras duras com diâmetro médio de no máximo 25 microns.

Surpreendentemente, de acordo com a invenção, o fio é fácil de produzir.

De acordo com a invenção, o fio também apresenta uma aperfeiçoada resistência ao corte, boas propriedades mecânicas, além de ser flexível e fácil de limpar.

É muito surpreendente que resultados muitos bons sejam obtidos pelas fibras duras que podem ter até mesmo um comprimento que exceda em muitas vezes a espessura dos filamentos, enquanto que, no caso de se utilizarem partículas, as maiores causem problemas, como descrito no documento US 5.976.998.

Surpreendentemente, de acordo com a invenção, o uso do

fio é também muito apropriado em situações que requeiram resistência a objetos cortantes, como por exemplo, resistência a golpes desferidos com faca ou com picador de gelo.

5 Preferencialmente, de acordo com a invenção, as fibras duras dentro do fio possuem um diâmetro médio de no máximo 20 microns, mais preferencialmente de no máximo 15 microns, e mais preferencialmente ainda de no máximo 10 microns. No caso dos filamentos ou fibras curtas possuírem um diâmetro inferior no fio, a prioridade será dada às fibras duras e com diâmetros inferiores.

 Preferencialmente, pelo menos parte das fibras duras possuem uma proporção de aspecto média de pelo menos 3 microns, mais preferencialmente de pelo menos 6 microns, e 15 ainda mais preferencialmente de pelo menos 10 microns.

 A proporção de aspecto de uma fibra dura é a relação entre seu comprimento e diâmetro.

 O diâmetro e a proporção média das fibras duras podem ser facilmente determinados usando as imagens SEM. É 20 possível de se obter uma imagem SEM das fibras duras distribuídas e abertas sobre a superfície ao longo do diâmetro, efetuando sua medida em 100 posições por meio de uma seleção aleatória que, no cálculo de sua proporção, se obtém assim 100 valores. De acordo com a invenção, para se 25 obter a proporção de aspecto, é possível fazer uma imagem SEM de um ou mais filamentos dentro do fio, e medir o tamanho das fibras duras que aparecem em cima ou justamente abaixo da superfície dos filamentos. Preferencialmente, as imagens SEM são feitas com elétrons produzidos por 30 dispersão refletida, provendo um melhor contraste entre as

fibras duras e a superfície dos filamentos, ou fibras curtas.

De acordo com a invenção, as fibras duras do fio são extraídas de um material duro. Duro, no contexto da
5 invenção, significa no mínimo mais rígido do que os filamentos ou do que as próprias fibras curtas sem as fibras duras. Preferencialmente, o material que é usado para produzir as fibras deve ter a dureza de Moh's de no
10 mínimo 2,5, mais preferencialmente de no mínimo 4, e, mais preferencialmente ainda, de pelo menos 6. Bons exemplos de fibras duras adequadas incluem fibras de vidro, fibras minerais, ou fibras de metal.

Preferencialmente, as fibras duras devem ser fibras fiadas. A vantagem de tais fibras é que o seu diâmetro tem
15 um valor muito constante, ou que está dentro de uma pequena variação. Por conta disso, de acordo com a invenção, não existe, ou existe somente um espalhamento muito limitado dentro das propriedades, como por exemplo, as propriedades mecânicas do fio. De acordo com a invenção, isso é
20 precisamente verdadeiro quando cargas relativamente altas de fibras duras são usadas no fio, proporcionando, dessa forma, um fio com excelente resistência ao corte.

Bons exemplos de tais fibras duras fiadas são vidros finos ou fibras minerais, fiados através de técnicas de
25 rotação bastante conhecidas por pessoas versadas na técnica.

É possível de se produzir as fibras duras enquanto filamentos contínuos que são posteriormente fresados formando fibras duras com o comprimento muito mais curto.
30 De acordo com a invenção, em uma alternativa para se

produzir o fio, os filamentos descontínuos podem ser produzidos através de fiação por jato, opcional e subsequentemente fresados e utilizados dentro dos filamentos, ou as fibras duras podem ser utilizadas com o mesmo comprimento com que são produzidas.

Em uma modalidade preferencial, as fibras de carbono são usadas como as fibras duras. Mais preferencialmente, as fibras de carbono são usadas com um diâmetro entre 3 e 10 microns, e mais preferencialmente entre 4 e 6 microns.

Os fios que contém filamentos que contém as fibras de carbono apresentam uma melhoria da condutividade elétrica, permitindo a descarga de energia estática.

De acordo com a invenção, o fio apropriado pode conter o volume de 0,1 - 20% de fibras duras, preferencialmente de 1 - 10% de volume, e mais preferencialmente ainda de 2 - 7% de volume.

O título dos filamentos e/ou fibras curtas do fio, de acordo com a invenção, é preferencialmente inferior a 15 dtex por filamento, mais preferencialmente inferior a 10 dtex, e ainda mais preferencialmente, inferior a 5 dtex. Isso acontece porque os trajes produzidos a partir de um fio como esse, além de não apresentarem uma boa resistência ao corte, são também muito flexíveis, proporcionando às pessoas que os vestem um alto nível de conforto.

De acordo com a invenção, todos os tipos de polímeros podem ser utilizados para a produção do fio resistente ao corte. Em geral, todos os polímeros que são utilizados para a produção do fio são considerados para uso. São possíveis de se utilizar no fio polímeros que são processados em um estado de fundição, como por exemplo, o nylon e o poliéster

termoplástico. Contudo, os polímeros que são utilizados preferencialmente são aqueles processados no fio como uma solução. Mais preferencialmente, os polímeros que proporcionam nos fios um alto nível de resistência ao corte
5 são aqueles produzidos a partir do polímero puro. Exemplos de tais polímeros incluem aramida, polibenzoxazol, e o polietileno UHMwPE.

De acordo com a invenção, desses polímeros, o polietileno UHMwPE é preferencialmente utilizado para a
10 produção do fio através do processo de fiação por gel.

O processo de fiação por gel está descrito nas publicações EP 0205960 A, EP 0213208 A1, US 4413110, GB 2042414 A, EP 0200547 B1, EP 0472114 B1 , WO 01/73173 A1 , e *Advanced Fiber Spinning Technology*, Ed. T. Nakajima,
15 Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 1-855-73182-7, e em referências citadas nessas publicações. O processo de fiação por gel é compreendido por incluir ao menos as etapas do processo de fiação de pelo menos um filamento a partir de uma solução de polietileno de peso molecular
20 ultra elevado em um solvente de fiação; arrefecer o filamento obtido para formar um filamento de gel; remover, pelo menos parcialmente, o solvente de fiação do filamento de gel; extrair o filamento pelo menos uma etapa de extração antes, durante, ou depois da remoção do solvente.

25 Nesse processo, de acordo com a invenção, qualquer um dos solventes adequados pode ser utilizado para o processo de fiação por gel do polietileno UHMWPE, doravante os chamados solventes passarem a ser designados por solventes de fiação. Exemplos adequados de solventes de fiação
30 incluem hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos como o

octano, nonano, decano e parafinas, incluindo seus isômeros; frações petrolíferas; óleo mineral; querosene; hidrocarbonetos aromáticos como o tolueno, xileno, e naftaleno, incluindo seus derivados hidrogenados como
5 decalina e tetralina; hidrocarbonetos halogenados tais como o monoclorobenzeno; cicloalcanos ou cicloalcanos tais como carena, fluorina, camfeno, mentano, dipenteno, naftaleno, acenaftaleno, metilciclopentadieno, triciclododecano, 1,2,4,5-tetrametil-1,4-ciclohexadieno, fluoreno,
10 naftindano, tetrametil-p-benzodiquinona, etilfluoreno, fluoranteno e naftenona. Além disso, no processo de fiação por gel do polímero UHMWPE, também podem ser utilizadas combinações entre os solventes de fiação enumerados acima; a essa combinação de solventes pode-se também atribuir,
15 simplesmente, a expressão solvente de fiação. Verifica-se que para o presente processo é especialmente vantajoso o uso de solventes relativamente voláteis como a decalina, tetralina, e algumas graduações de querosene. Na modalidade mais adequada, o solvente de escolha seria a decalina.

20 O solvente de fiação pode ser removido através dos processos de extração, de evaporação, ou pela combinação das rotas de extração e evaporação.

De acordo com a invenção, o polietileno UHMwPE, que é preferencialmente utilizado para a produção do fio, possui
25 uma viscosidade intrínseca (IV) de pelo menos 8 dl/g, como determinado de acordo com o método PTC-179 (Hercules Inc. Rev. Apr. 29, 1982) a 135 °C em decalina, com o tempo de dissolução de 16 horas, com o anti-oxidante DBPC em um montante de 2 g/l de solução, e a viscosidade sob
30 diferentes concentrações extrapolada para a concentração

zero.

A presente invenção também está relacionada a um processo de produção do fio por:

a) misturar os polímeros em pó ou polímeros granulados
5 e uma pluralidade de fibras duras,

b) fundir ou dissolver o polímero enquanto o polímero e uma pluralidade de fibras duras estiverem sendo misturados,

c)fiar um fio a partir da mistura obtida na etapa b).
10 O método preferencial envolve dissolver o polímero e subsequentemente fiar uma solução polimérica contendo as fibras.

Em outra modalidade preferencial, o processo compreende as etapas de:

15 a) fundir ou dissolver um polímero,
b) misturar a pluralidade de fibras duras com o polímero fundido ou com a solução polimérica,
c) fiar um fio da mistura obtida na etapa b).

O método preferencial envolve dissolver o polímero e
20 então fiar a solução polimérica contendo as fibras.

Mais preferivelmente, o processo a ser adotado para a produção do fio resistente ao corte para o filamento de polietileno UHMwPE, é o processo de fiação por gel, que compreende as etapas de:

25 a) misturar o pó do polietileno UHMwPE e uma pluralidade de fibras duras

b) dissolver o polietileno UHMwPE no solvente para obter uma massa semifluida de fibras duras na solução do polietileno UHMwPE

30 c) fiar uma massa semifluida formando um fio, que é

feito através do processo de fiação por gel.

Misturar como foi descrito na etapa a), pode se referir simplesmente à realização da mistura em um percussor. Em seguida, o equipamento padrão para a produção
5 do fio a partir do gel do polietileno UHMwPE poderá ser usado.

Em outra modalidade preferencial, o processo de fiação por gel compreende as etapas de:

a) dissolver o pó do polietileno UHMwPE em um
10 solvente,

b) misturar uma pluralidade de fibras duras à solução obtida na etapa b), para obter uma mistura semifluida de fibras duras na solução do polietileno UHMwPE,

c) fiar a mistura semifluida formando um fio, de
15 acordo com o processo de fiação por gel. Equipamentos padrões podem ser utilizados nesse processo, preferencialmente uma extrusora de rosca dupla, em que na primeira parte o polímero seja dissolvido no solvente, e que, ao final da primeira parte, as fibras sejam
20 alimentadas à extrusora através de uma alimentação de abertura separada.

Também é possível cortar os fios obtidos nos processos mencionados acima em fibras curtas, e processar essas fibras curtas formando um fio.

25 Também incluídos no escopo da invenção estão os chamados fios compósitos e produtos contendo tais fios. Esses fios compósitos, por exemplo, contêm um ou mais fios únicos, que contêm filamentos e/ou fibras curtas, que contêm um elevado número de fibras duras, e um ou mais fios
30 únicos adicionais de vidro, de metal, de cerâmica, de arame

ou de tecido. De acordo com a invenção, um exemplo de fio compósito é um fio contendo um fio único, torcido em torno do centro, que consiste em um arame de metal.

5 Tecidos resistentes ao corte contendo o fio resistente ao corte, de acordo com a invenção, podem ser feitos através dos processos de malharia, tecelagem, ou por outros métodos que utilizem equipamento convencional. É também possível de se produzir Tecidos não-tecidos. Os tecidos que compreendem o fio, de acordo com a invenção, podem ter uma
10 resistência ao corte que é 20% mais alta do que do mesmo pano produzido a partir do fio que não contem as fibras duras, como foi mensurado pela empresa Ashland a partir do teste de desempenho de proteção ao corte. Preferencialmente, a resistência ao corte dos Tecidos deve
15 ser pelo menos 50% mais alta, mais preferencialmente, pelo menos 100% mais alta, e ainda mais preferencialmente, pelo menos 150% mais alta.

Os fios resistentes ao corte, de acordo com a invenção, podem ser apropriadamente utilizados em todos os
20 tipos de produto, bem como nos produtos de vestuário direcionados à proteção das pessoas contra o corte. Esses produtos de vestuário podem ser utilizados, por exemplo, pelas pessoas que trabalham na indústria de carne, na indústria de metal e na indústria de madeira. Alguns
25 exemplos desses trajes incluem luvas, aventais, calças, punhos, mangas, etc. Outra possibilidade de aplicação inclui cortinas laterais e toldos para caminhões, bagagens com lateral macia, estofamento comercial, cortinas para containers de companhias de cargas aéreas, caixas de
30 mangueira de incêndio, etc.

Surpreendentemente, de acordo com a invenção, os fios são também muito apropriados para o uso em produtos que são utilizados para a proteção contra ferimentos causados por instrumentos cortantes como a faca e o picador de gelo. Um exemplo deste tipo de produto é um colete protetor usado por oficiais de polícia.

De acordo com a invenção, esses fios serão preferencialmente alocados no lado da estrutura onde ela será primeiramente atingida pelo instrumento cortante utilizado no golpe.

Exemplos:

Experimento comparativo A

Um polietileno UHMWPE com um IV de 27.0 dl/g foi dissolvido em decalina, em uma concentração de 9 % em peso. A solução assim obtida foi fornecida à uma extrusora de rosca dupla que possui um diâmetro de rosca de 25mm, equipada com uma bomba de engrenagem. No trajeto, a solução foi aquecida a uma temperatura de 180 °C. A solução foi bombeada através do espinerete de 64 orifícios, cada orifício tendo 1 mm de diâmetro. Os filamentos assim obtidos foram extraídos no total com um coeficiente de 80, e secos em um forno de ar quente. Depois de secos, os filamentos foram colocados em um feixe de um só fio, e enrolados em uma bobina.

Subsequentemente, o fio foi tricotado formando um pano de 260 gramas por metro quadrado. O pano foi testado contra a resistencia ao corte, de acordo com o código ASTM 1790. A força de corte exigida foi calculada. Os resultados são apresentados na tabela 1.

Exemplo 1

Uma mistura seca foi produzida em um cilindro de fechamento, a mistura seca constituída em 5% em peso de fibras minerais, vendida sob o nome commercial RB215-Roxul(TM)1000 e 95% em peso do polietileno UHMWPE, tal como utilizados no experimento comparativo A. O diâmetro médio das fibras minerais foi de 5.5 microns. De acordo com a invenção, um fio foi produzido sendo extraído da mistura seca, do mesmo modo que o fio foi produzido no exemplo comparativo A.

Subsequentemente, o fio foi tricotado formando um pano de 260 gramas por metro quadrado. O pano foi testado quanto a resistencia contra o corte, de acordo com o código ASTM 1790. A força de corte exigida foi calculada. Os resultados são apresentados na tabela 1.

Exemplo 2

O exemplo 1 foi repetido. No entanto, a mistura seca consistia em 7% em peso de fibras minerais e em 93% em peso do polietileno UHMWPE.

Exemplo 3

O exemplo 1 foi repetido. No entanto, a mistura seca consistia em 9% em peso de fibras minerais e em 91% em peso do polietileno UHMWPE

Exemplo 4

O exemplo 1 foi repetido. No entanto, a mistura seca consistia em 11% em peso de fibras minerais e em 89% em peso do polietileno UHMWPE.

Exemplo 5

A mistura seca foi produzida em um cilindro de fechamento, a mistura seca consistindo em 7% em peso de fibras minerais, vendida sob o nome comercial RB215-

Roxul(TM) 1000 e 93% em peso do polietileno UHMWPE do modo como foi utilizado no experimento comparativo A. De acordo com a invenção, um fio foi produzido sendo ele extraído da mistura seca, do mesmo modo com que foi realizado no
5 experimento comparativo A.

Subsequentemente, o fio foi extraído com um coeficiente de 2.5 em temperatura elevada, e enrolados novamente em uma bobina.

Subsequentemente, o fio foi tricotado formando um pano
10 de 260 gramas por metros quadrados. O pano foi testado contra a resistencia ao corte, de acordo com o código ASTM 1790. A força de corte exigida foi calculada. Os resultados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1

Experimento completo/exemplo	Tenacidade [gram/denier]	ASTM 1790 força de corte [N]
A	18,9	5,2
1	17,9	7,9
2	14,9	8,2
3	14,0	8,6
4	13,8	10,8
5	28,0	8,0

REIVINDICAÇÕES

1. Fio resistente ao corte que contem filamentos e/ou fibras curtas, os filamentos e/ou fibras curtas contendo um componente duro para aprimorar a resistência ao corte do
5 fio, caracterizado pelo fato de que o componente duro é uma pluralidade de fibras duras que tem um diâmetro médio de, no máximo, 25 microns.

2. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o diâmetro médio das fibras duras é no
10 máximo de 20 microns.

3. Fio, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o fio compreende de 0,1 a 20% de volume de fibras duras.

4. Fio, de acordo com quaisquer das reivindicações de
15 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a proporção de aspecto de ao menos uma parte das fibras duras é de pelo menos 3.

5. Fio, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que as fibras
20 duras são produzidas sendo extraídas de um vidro, mineral ou metal.

6. Fio, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que as fibras duras são fibras fiadas.

25 7. Fio, de acordo com quaisquer das reivindicações de 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que um polietileno de peso molecular ultra alto é utilizado como polímero para produzir o fio.

8. Produto caracterizado pelo fato de que contem o
30 fio, de qualquer uma das reivindicações de 1, 2, 3, 4, 5, 6

ou 7.

9. Produto, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o produto é uma vestimenta para proteger as pessoas de serem cortadas.

5 10. Produto, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o produto é um produto utilizado para a proteção contra ferimentos causados por objetos cortantes.