

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 922**

51 Int. Cl.:

D01D 5/06 (2006.01)

D01F 6/30 (2006.01)

D01F 6/46 (2006.01)

D01F 6/04 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2016 PCT/EP2016/080569**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17102618**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2016 E 16808708 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3390704**

54 Título: **Fibra de baja deformación plástica**

30 Prioridad:

15.12.2015 EP 15200047

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

15.03.2021

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

ENGELS, TOM, ANTONIUS, PHILOMENA;

DE CREMER, GERT;

BERTHOUD, ROMAIN;

STEPANYAN, ROMAN;

ROOZEMOND, PETER;

OOSTERLINCK, FILIP, STEFAN, EMIEL y

SEVERN, JOHN, RICHARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 811 922 T3

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

DESCRIPCIÓN

Fibra de baja deformación plástica

5 La presente invención se refiere a un proceso para fabricar una fibra de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), la fibra que se puede obtener mediante tal proceso y diversos productos tales como cuerdas, redes, cadenas, dispositivos médicos, tejidos, laminados, artículos compuestos y artículos de resistencia balística que contienen dichas fibras de UHMWPE.

10 Durante las últimas décadas, muchos proyectos de investigación se han centrado en mejorar las propiedades de deformación plástica de las fibras sintéticas, ya que tales fibras son extremadamente adecuadas para una amplia gama de aplicaciones en las que el peso ligero y la resistencia son factores clave. Un ejemplo de fibras sintéticas son las fibras de UHMWPE, que cumplen exitosamente los requisitos de peso y resistencia. La casi inigualable resistencia de las fibras de UHMWPE en combinación con la resistencia ultravioleta, resistencia química, resistencia a cortes y abrasión, así como otras propiedades favorables son las razones por las que estas fibras encuentran casi inmediata utilización en el amarre de cuerdas, refuerzo de materiales compuestos, dispositivos médicos, redes de carga y similares.

15 Las fibras de UHMWPE tienen, sin embargo, un inconveniente que actúa como impedimento para su utilización óptima en aplicaciones de larga duración, este inconveniente está relacionado con su comportamiento de deformación plástica. Se ha observado que el modo de fallo final de un sistema que utiliza fibras de UHMWPE, en particular, de aquellos sistemas situados bajo una carga de larga duración, es ruptura o fallo debido a deformación plástica. Más recientemente, las propiedades de deformación plástica de fibras de UHMWPE se han mejorado exitosamente haciéndolas adecuadas para las aplicaciones anteriormente mencionadas y dando como resultado primeros productos comerciales optimizados para deformación plástica tales como el hilado de UHMWPE comercializado por DSM Dyneema, Países Bajos, con el nombre comercial de DM20.

20

Ejemplos de fibras de UHMWPE que tienen un buen comportamiento de deformación plástica y un proceso para producir las mismas se conocen a partir del documento EP 1.699.954; que describe fibras de UHMWPE que tienen 25 tasas de deformación plástica tan bajas como $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ según medición a 70 °C bajo una carga de 600 MPa y resistencias de tracción tan altas como 4,1 GPa.

30 La publicación internacional WO 2009/043597 también describe fibras de UHMWPE que tienen una buena combinación de tasa de deformación plástica y resistencia de tracción, por ejemplo, una tasa de deformación plástica de casi $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ según medición a 70 °C bajo una carga de 600 MPa, y una resistencia de tracción de al menos 4 GPa.

Las publicaciones internacionales WO 2012/139934 y WO 2014/187948 describen fibras de UHMWPE que tienen su vida útil sin deformación plástica sustancialmente aumentada, por ejemplo, hilados dados a conocer con una vida útil superior a 500 horas según medición a 70 °C bajo una carga de 600 MPa.

35 El documento US 2011/268967 A1 y la publicación internacional WO 2015/059280 A1 también describen procesos para la preparación de fibras de UHMWPE hiladas en gel.

40 Durante mucho tiempo se ha reconocido, entre otros, por los inventores del documento JP 6 280111, que la fabricación de fibras a partir de polímeros de UHMWPE ramificados podría producir fibras que tienen una buena resistencia a la deformación plástica. Se ha observado que se pueden conseguir unas buenas propiedades de deformación plástica mediante una suficiente longitud y cantidades de ramificaciones en el UHMWPE. Sin embargo, aumentar la longitud y cantidad de ramificaciones puede afectar negativamente el proceso de hilado de fibras. Además, el polímero de UHMWPE con altos niveles de comonomero es más complicado de producir y económicamente menos atractivos, mientras que la longitud y número de ramificaciones puede alterar la estructura de las fibras con efectos negativos en las propiedades de las fibras.

45 Un objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un proceso de hilado en gel de fibra de UHMWPE mejorado en donde no existan los problemas anteriormente mencionados o estén presentes en un menor grado, a la vez que se mantienen las propiedades de deformación plástica y resistencia a un nivel comercialmente interesante. Especialmente, el proceso de hilado en gel según la invención puede resultar más económico y lograr un equilibrio entre la cantidad de ramificaciones en el UHMWPE y las propiedades mecánicas de la fibra hilada en gel.

50 Por consiguiente, una realización de la invención proporciona un proceso para producir fibra de UHMWPE con deformación plástica optimizada que comprende las etapas de proporcionar una composición de UHMWPE que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de al menos 8 dl/g, un contenido (C_{BR}) de comonomero de al menos 0,05 ramificaciones de cadenas cortas por 1000 de carbono total (SCB/1000TC), una distribución ponderada de masa (C_{MAD}) del comonomero de al menos 0,05; disolver la composición de UHMWPE en un disolvente para formar una disolución polimérica que tenga una concentración de UHMWPE de entre 2 y 40 % en peso; hilar la disolución polimérica a través 55 de una placa matriz con múltiples orificios para formar fibras de disolución; enfriar la fibra de disolución por debajo de

80 °C para formar una fibra de gel; estirar la fibra en al menos 1 etapa para formar una fibra estirada; eliminar al menos una parte del disolvente antes, durante o después del estiramiento; mediante lo cual la relación de C_{MAD} a C_{BR} es superior a 1,0.

5 Se ha observado que proporcionando una composición de UHMWPE con una relación de C_{MAD} a C_{BR} superior a 1,0 se podrían producir fibras con deformación plástica optimizada con un rendimiento de deformación plástica sustancialmente mejorado que los productos de la técnica anterior. De modo alternativo, se observó que se podían conseguir hilos con propiedades de resistencia y deformación plástica que coincidían con los de la técnica anterior proporcionando composiciones de UHMWPE con menores cantidades de ramificaciones de cadena corta (SCB). Los inventores suponen que el equilibrio de propiedades puede haber cambiado por un uso más eficaz de una cantidad inferior de ramificaciones de cadena corta de la composición de UHMWPE para conseguir un rendimiento mecánico igual.

15 Cuando una reducción de las ramificaciones de cadena corta en los procesos de la técnica anterior mejoraría la robustez de la producción, tal cambio también afectaría negativamente al rendimiento de deformación plástica de los hilos obtenidos. A la luz de la presente invención, se observó que el deterioro de las propiedades de deformación plástica resultante de la reducción general de SCB se puede compensar proporcionando una composición de UHMWPE que tenga una distribución ponderada de masa del comonomero mayor que el contenido de comonomero expresado en SCB/1000TC. Dicha característica de la composición de UHMWPE puede expresarse en términos menos científicos como una distribución no homogénea del comonomero a través del peso molecular, por lo que la concentración relativa del comonomero aumenta con el aumento del peso molecular de las cadenas de polietileno. La característica de la composición de UHMWPE se expresa en la distribución ponderada de masa del comonomero, C_{MAD} , y se determina mediante la Fórmula 1.

$$C_{MAD} = \frac{\int_0^{\infty} br(M) \cdot M \cdot \frac{dw}{dM} dM}{\int_0^{\infty} M \cdot \frac{dw}{dM} dM}$$

Fórmula 1

25 en donde $\frac{dw}{dM}$ es la distribución de peso molecular del UHMWPE; $br(M)$ es la distribución de comonomeros, expresada como el número de ramificaciones por 1000 de carbono total en las moléculas del UHMWPE, que tiene una masa M molar.

Los parámetros $\frac{dw}{dM}$ y $br(M)$ para una composición de UHMWPE pueden establecerse convenientemente como se proporciona en los Métodos.

30 La composición de UHMWPE proporcionada al proceso inventivo tiene una viscosidad intrínseca de al menos 8 dl/g, una concentración de ramificación de cadena corta (C_{BR}) de al menos 0,05 SCB/1000TC, una distribución ponderada de masa (C_{MAD}) del comonomero de al menos 0,05 y una relación C_{MAD} a C_{BR} superior a 1,0. Preferentemente, la relación C_{MAD} a C_{BR} es superior a 1,05, preferentemente superior a 1,1. Tal aumento de la relación a niveles más altos puede permitir una reducción adicional del contenido total de ramificación de la composición de UHMWPE de las fibras de la invención. El aumento de la relación se puede lograr ajustando tanto el C_{MAD} como el C_{BR} o una combinación de los mismos y dependerá de la mejora que se pretenda lograr.

35 Si bien existen diferentes medios para proporcionar composiciones de UHMWPE de acuerdo con el proceso inventivo, como producir una composición de UHMWPE correspondiente mediante un proceso de polimerización de etileno o una combinación de dichos procesos, los inventores identificaron que un medio adecuado para proporcionar el UHMWPE es que la composición de UHMWPE comprenda al menos 2 polímeros de UHMWPE diferentes, A y B. Se prefiere esta forma de proporcionar la composición de UHMWPE ya que no depende de la disponibilidad de un polímero de UHMWPE comercial adecuado que al leer saber y entender de los inventores no está siempre disponible, pero que se puede proporcionar seleccionando juiciosamente diferentes polímeros A y B de UHMWPE. Por diferente se entiende que los 2 polímeros de UHMWPE se diferencian entre sí por al menos una propiedad física o química, tal como peso molecular, concentración de comonomero, distribución de peso molecular. En una realización preferente, la composición de UHMWPE comprende polímero A de UHMWPE que tiene una IV de 8-40 dl/g y un C_{BR} inferior a 0,1 SCB/1000TC, preferentemente inferior a 0,05 SCB/1000TC, y/o un polímero B de UHMWPE que tiene una IV de 8-40 dl/g y un C_{BR} de 0,1 a 5,0 SCB/1000TC, más preferentemente de 0,2 a 2,5 SCB/1000TC e incluso más preferentemente de 0,3 a 1,5 SCB/1000TC. Tal combinación preferente de polímero A y B proporciona una composición de UHMWPE con C_{MAD} y C_{BR} respetando las características inventivas.

50 En una realización preferente adicional de la invención, la relación del IV del polímero A a la IV del polímero B es inferior a 1, preferentemente como máximo 0,9, más preferentemente como máximo 0,8, incluso más preferentemente como máximo 0,7 y lo más preferentemente como máximo 0,5. Al proporcionar los polímeros A y B con dicha relación

de IV específica, se puede mejorar aún más la robustez del proceso de producción de fibras con deformación plástica optimizada. Una forma alternativa de caracterizar la composición de UHMWPE de acuerdo con dicha realización preferente es que la distribución de peso molecular de la composición de UHMWPE puede mostrar bimodalidad expresada como un pico doble o al menos una desviación de la distribución monomodal típica como se describe, por ejemplo, la distribución de peso molecular gaussiana, log-normal o Schulz-Flory.

Los polímeros A y B de UHMWPE de la composición de UHMWPE pueden combinarse en cualquier relación entre sí, preferentemente la relación en peso del polímero A al polímero B está entre 0,02 y 50, preferentemente entre 0,05 y 20, más preferentemente entre 0,1 y 10 y más preferentemente entre 0,25 y 4. Los inventores identificaron que para relaciones de polímero A a polímero B que se desvían sustancialmente de los intervalos preferentes, solo se pueden observar pequeñas mejoras en el proceso o se requieren diferencias sustanciales entre el polímero A y B, por ejemplo, ramificación de cadena corta o IV.

La composición de UHMWPE y/o los polímeros A y B de UHMWPE pueden obtenerse mediante procesos de polimerización conocidos en la técnica. Preferentemente, los UHMWPE utilizados según la invención se obtienen mediante un proceso de polimerización en suspensión en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas a una temperatura de polimerización, mediante el cual el catalizador de polimerización puede ser un catalizador Ziegler (Z) o molecular (MC) caracterizado por su naturaleza de sitio único, a la que pertenecen los bien conocidos catalizadores de metaloceno. Preferentemente, el catalizador de polimerización de Ziegler utilizado es un catalizador basado en titanio para producir UHMWPE. Se describen ejemplos de catalizadores adecuados en la publicación internacional WO 2008/058749 o el documento EP 1 749 574 incluidos en el presente documento como referencia. Los catalizadores moleculares y los UHMWPE producidos con los mismos se describen, por ejemplo, en la publicación internacional WO2015/059280 incluida en el presente documento como referencia. Mientras que cada sistema catalítico individual puede proporcionar polímeros de UHMWPE con características y ventajas específicas para la presente invención, los inventores han identificado que se pueden lograr condiciones de procesamiento ventajosas seleccionando un polímero A producido por un catalizador ZN y un polímero B producido por un catalizador de sitio único. Por consiguiente, una realización preferente de la invención es un proceso en el que el polímero A es un polímero Z y el polímero B es un polímero MC.

En una realización preferente, la composición de UHMWPE utilizada en el proceso de la invención tiene un índice de polidispersidad (PDI), también comúnmente denominado distribución de peso molecular Mw/Mn, de al menos 2,5, preferentemente al menos 3,0, más preferentemente de 3,5 y lo más preferentemente al menos 4,0. Tal composición de UHMWPE preferente puede demostrar un procesamiento de hilado en gel aún más mejorado. Por PDI en el contexto de la presente solicitud se entiende la relación de Mw/Mn. Dado que puede haber enseñanzas contradictorias en la bibliografía sobre la forma de medir los valores de Mw y/o Mn para un UHMWPE, lo que da como resultado una discrepancia de la distribución del peso molecular, el PDI aquí entendido es el que se mide mediante la técnica SEC como se describe más adelante en la sección experimental. El PDI de la composición de UHMWPE utilizada en el proceso de la invención puede tener un límite superior de 50 como máximo.

Cuando la composición de UHMWPE se obtiene combinando al menos 2 polímeros A y B, los polímeros A y B individuales no están sujetos a las limitaciones anteriores. En una realización preferente de la invención, el polímero A tiene un PDI de al menos 2,5, preferentemente de al menos 3,0, más preferentemente de 3,5 y lo más preferentemente de al menos 4,0. En otra realización preferente de la invención, el polímero B tiene un PDI de como máximo 4,0, preferentemente de como máximo 3,5, más preferentemente de como máximo 3,0 y lo más preferentemente de como máximo 2,5. En una realización incluso preferente de la invención, el PDI del polímero A es mayor que el PDI del polímero B.

El comonomero presente en la composición de UHMWPE, el polímero A de UHMWPE y/o el polímero B de UHMWPE tiene al menos 4 átomos de carbono y dará como resultado ramificaciones de cadena corta (SCB) del UHMWPE. La naturaleza del comonomero no se limita específicamente a que comprende al menos un doble enlace C-C polimerizable. Preferentemente, el comonomero es uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en alfa-olefinas con al menos 4 átomos de carbono, olefinas cíclicas que tienen de 5 a 20 átomos de carbono y dienos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, más preferentemente el comonomero es uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno. Se obtuvieron buenos resultados con 1-buteno y 1-hexeno proporcionando ramificaciones de etilo y butilo a la composición de UHMWPE, más preferentemente al polímero B de UHMWPE.

Otra realización de la invención se refiere a la fibra de UHMWPE hilada en gel que se puede obtener mediante el proceso inventivo descrito en el presente documento. El UHMWPE de las fibras de la invención tendrá propiedades sustancialmente correspondientes a las propiedades de la composición de UHMWPE utilizada en el innovador proceso de preparación descrito anteriormente. No obstante, algunas o todas las propiedades de la composición de UHMWPE pueden no estar presentes a un nivel idéntico en el UHMWPE de la fibra de la invención debido al proceso químico, térmico y/o mecánico al que se sometió dicha composición de UHMWPE. La fibra hilada en gel según la invención comprende un UHMWPE que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de al menos 4 dl/g, un contenido de comonomero (C_{BR}) de al menos 0,05 SCB/1000TC, una distribución ponderada de masa (C_{MAD}) del comonomero de al menos 0,05,

por lo que la relación C_{MAD} a C_{BR} es superior a 1, preferentemente superior a 1,05, más preferentemente superior a 1,1 y lo más preferentemente superior a 1,2.

5 Por fibra se entiende en el presente documento un cuerpo alargado, por ejemplo, un cuerpo que tiene una longitud y dimensiones transversales, en donde la longitud del cuerpo es mucho mayor que sus dimensiones transversales. La fibra puede tener secciones transversales regulares o irregulares. La fibra también puede tener una longitud continua y/o discontinua. Preferentemente, la fibra tiene una longitud continua, siendo dicha fibra conocida en la técnica como filamento. El término fibra tal como se usa en el presente documento también puede incluir varias realizaciones que incluyen filamento, fibra cortada, cinta, tira y banda. En el contexto de la invención se entiende por hilo un cuerpo alargado que comprende una pluralidad de fibras.

10 Preferentemente, las fibras de UHMWPE y en particular aquellas hiladas a partir de composiciones de UHMWPE que tienen ramificaciones de etilo o butilo, tienen una tenacidad de al menos 25 cN/dtex, más preferentemente de al menos 32 cN/dtex, lo más preferentemente de al menos 38 cN/dtex. Preferentemente, las fibras de UHMWPE y en particular aquellas hiladas a partir de composiciones de UHMWPE que tienen ramificaciones de etilo o butilo, tienen un módulo elástico de al menos 1100 cN/dtex, más preferentemente de al menos 1200 cN/dtex, lo más preferentemente de al menos 1300 cN/dtex. Se observó que además de las excelentes propiedades de deformación plástica, las fibras de UHMWPE de la invención también tienen buenas propiedades de tracción.

20 Según la invención, las fibras de UHMWPE de la invención se obtienen mediante un proceso de hilado en gel, en la técnica dichas fibras también se denominan "fibras de UHMWPE hiladas en gel". Para la presente invención, por proceso de hilado en gel se entiende un proceso que comprende al menos las etapas de (a) disolver la composición en un disolvente para formar una disolución de polímero que tiene una concentración de UHMWPE de entre 2 y 40 % en peso, (b) hilar la disolución de polímero a través de una placa matriz de múltiples orificios para formar fibras de disolución, (c) enfriar la fibra de disolución por debajo de 80 °C para formar una fibra de gel, (d) estirar la fibra en al menos un paso para formar una fibra estirada y (e) eliminar al menos una parte del disolvente antes, durante o después del estirado. El proceso de hilado en gel puede contener opcionalmente más de una etapa de estirado en el que la fibra de gel y/o la fibra sólida se estiran con una cierta relación de estirado. Los procesos de hilado en gel son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en la publicación internacional WO 2005/066400; el documento EP 1.699.954 y en "Advanced Fiber Spinning Technology", Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 185573 182 7, estas publicaciones y las referencias citadas en las mismas se incluyen en el presente documento como referencia.

30 Según la invención, se utiliza un proceso de hilado en gel para fabricar las fibras de UHMWPE de la invención en donde, como se ha mencionado anteriormente, el compuesto de UHMWPE se utiliza para producir una disolución de UHMWPE, que posteriormente se hila a través de una hilera y se seca la fibra de gel obtenida para formar una fibra sólida.

35 La disolución de UHMWPE se prepara preferentemente con una concentración de UHMWPE de al menos 3% en peso, más preferentemente de al menos 5% en peso. Preferentemente, la concentración de UHMWPE en el disolvente está entre 3 y 25 % en peso, más preferentemente entre 5 y 15 % en peso. Preferentemente, la concentración está entre 3 y 25 % en peso para UHMWPE con una IV de la composición de UHMWPE en el intervalo de 8-40 dl/g, preferentemente 12-30 dl/g.

40 Para preparar la disolución de UHMWPE, se puede utilizar cualquiera de los disolventes conocidos adecuados para el hilado en gel del UHMWPE. Dichos disolventes también se denominan en este documento "disolventes de hilado". Los ejemplos adecuados de disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, p. ej. octano, nonano, decano y parafinas, incluidos sus isómeros; fracciones del petróleo; aceite mineral; queroseno; hidrocarburos aromáticos, p. ej., tolueno, xileno y naftaleno, incluidos derivados hidrogenados de los mismos, p. ej. decalina y tetralina; hidrocarburos halogenados, p. ej. monoclorobenceno; y cicloalcanos o cicloalquenos, p. ej. careno, flúor, camfeno, mentano, dipenteno, naftaleno, acenaftaleno, metilciclopentadieno, triciclododecano, 1,2,4,5-tetrametil-1,4-ciclohexadieno, fluorenona, naftindano, tetrametil-p-benzodiquinona, etilfluoreno, fluoranteno y naftenona. También se pueden utilizar combinaciones de los disolventes anteriormente mencionados para el hilado en gel de UHMWPE, aludiéndose también a la combinación de disolventes, por simplicidad, como disolvente. En una realización preferente, el disolvente de elección es no volátil a la temperatura ambiente, p. ej. aceite de parafina. También se halló que el procedimiento de la invención es especialmente ventajoso para disolventes relativamente volátiles a la temperatura ambiente tales como, por ejemplo, decalina, tetralina y grados de queroseno. En la realización más preferente, el disolvente de elección es decalina.

55 La disolución de UHMWPE se transforma en filamentos de gel al hilar dicha disolución a través de una placa matriz de múltiples orificios, también denominada, hilera. Por placa matriz de múltiples orificios se entiende en el presente documento una hilera que contiene preferentemente al menos 100, aún más preferentemente al menos 300, lo más preferentemente al menos 500 orificios de hilera. Preferentemente, la temperatura de hilado oscila entre 150 °C y 300 °C, más preferentemente dicha temperatura se elige por debajo del punto de ebullición del disolvente de hilado. Por ejemplo, si se utiliza decalina como disolvente de hilado, la temperatura de hilado es preferentemente a lo sumo 190 °C.

Los filamentos de gel formados al hilar la disolución de UHMWPE a través de la hilera pueden extruirse en un espacio de aire y luego en una zona de enfriamiento donde se enfrían por debajo de 80 °C para formar fibras de gel o filamentos de gel desde donde se recogen en un primer rodillo accionado. Preferentemente, los filamentos de gel se estiran en el espacio de aire. En la zona de enfriamiento, los filamentos de gel se enfrían preferentemente en un flujo de gas y/o en un baño de líquido.

Posteriormente a la formación de los filamentos de gel, dichos filamentos de gel se someten a una etapa de extracción con disolvente en donde el disolvente de hilado utilizado para fabricar la disolución de UHMWPE se elimina al menos parcialmente de los filamentos de gel para formar filamentos sólidos. El proceso de eliminación del disolvente se puede realizar mediante métodos conocidos, por ejemplo, mediante evaporación cuando se utiliza un disolvente de hilado relativamente volátil, p. ej. decalina o utilizando un líquido de extracción, p. ej. cuando se utiliza parafina como disolvente de hilado, o mediante una combinación de ambos métodos. Preferentemente, los filamentos de gel se estiran con una relación de estiramiento de preferentemente al menos 1,2, más preferentemente al menos 1,5, más preferentemente al menos 2,0.

Preferentemente, los filamentos sólidos también se estiran durante y/o después de dicha eliminación del disolvente. Preferentemente, el estiramiento de los filamentos sólidos se realiza en al menos una etapa de estiramiento con una relación de estiramiento de preferentemente al menos 4, más preferentemente al menos 7, incluso más preferentemente al menos 10. Más preferentemente, el estirado de filamentos sólidos se realiza en al menos dos etapas, incluso más preferentemente en al menos tres etapas.

La fibra o los hilos hilados en gel de la invención que comprenden las fibras hiladas en gel son fibras e hilos adecuados para aplicaciones típicas de fibras. Por tanto, una realización de la presente invención se refiere a un producto que comprende la fibra hilada en gel de la invención, preferentemente el producto se selecciona del grupo que consiste en hilos, cuerdas, cables, redes, tejidos y dispositivos de protección tales como artículos de resistencia balística.

Las fibras de UHMWPE de la invención tienen propiedades que las convierten en un material interesante para su uso en cuerdas, cordeles y similares, preferentemente cuerdas diseñadas para operaciones de servicio pesado como, por ejemplo, operaciones marinas, industriales y en alta mar. Las cuerdas de aparejo y las cuerdas utilizadas en aplicaciones deportivas tales como navegación a vela, escalada, kitesurf, paracaidismo y similares son también aplicaciones en las que las fibras de la invención pueden funcionar bien. En particular, se observó que las fibras de UHMWPE de la invención son particularmente útiles para operaciones de trabajo pesado a largo y ultra largo plazo.

Las operaciones de trabajo pesado pueden incluir, además, entre otros, cables de grúa, cables para despliegue en aguas profundas o recuperación de herramientas, manejo de anclas, amarre de plataformas de soporte para generación de energía renovable en alta mar, amarre de plataformas de perforación petrolera en alta mar y plataformas de producción como plataformas de producción en alta mar y similares. Sorprendentemente, se observó que, para tales operaciones, y en particular para el amarre en alta mar, la instalación de cuerdas diseñados para ellas puede optimizarse, por ejemplo, las cuerdas se pueden instalar usando herramientas menos complejas o equipos de instalación más pequeños y livianos.

Las fibras de UHMWPE de la invención también son muy adecuadas para su uso como elemento de refuerzo, por ejemplo, en un revestimiento, para productos reforzados como mangueras, tuberías, recipientes presurizados, cables eléctricos y ópticos, especialmente cuando dichos productos reforzados se utilizan en entornos de aguas profundas donde el refuerzo es necesario para soportar la carga de los productos reforzados cuando cuelgan libremente. Por lo tanto, la invención también se refiere a un revestimiento y un producto reforzado que contiene elementos de refuerzo o que contiene dicho revestimiento, en donde los elementos de refuerzo o el revestimiento contienen las fibras de UHMWPE de la invención.

Más preferentemente, las fibras de UHMWPE de la invención se utilizan en aplicaciones en las que dichas fibras experimentan tensión estática o cargas estáticas y, en particular, tensión estática o cargas estáticas a largo y ultra largo plazo. Por tensión estática se entiende en el presente documento que la fibra en aplicación siempre o la mayor parte del tiempo está bajo tensión, independientemente de si la tensión está a un nivel constante (por ejemplo, un peso que cuelga libremente de una cuerda que comprende la fibra) o de un nivel variable (por ejemplo, si está expuesta a la expansión térmica o al movimiento de las ondas de agua). Ejemplos de aplicaciones en las que se encuentran tensiones estáticas son, por ejemplo, muchas aplicaciones médicas (por ejemplo, cables y suturas) pero también cuerdas de amarre y elementos de refuerzo de tensión, ya que la vida útil mejorada de la deformación plástica de las fibras presentes lleva a un rendimiento mejorado de estas y aplicaciones similares. Una aplicación particular de las fibras de UHMWPE de la invención es en cables de grúa donde el cable puede alcanzar una temperatura elevada como resultado de (1) temperaturas ambientales y/o (2) generación de calor interno debido a la fricción alrededor de las poleas de la grúa.

La invención se refiere además a artículos compuestos que contienen las fibras de UHMWPE de la invención. En una realización preferente, el artículo de material compuesto contiene al menos una monocapa que comprende las fibras de UHMWPE de la invención. El término monocapa se refiere a una capa de fibras, es decir, fibras en un plano. En

otra realización preferente, la monocapa es una monocapa unidireccional. El término monocapa unidireccional se refiere a una capa de fibras orientadas unidireccionalmente, es decir, fibras en un plano que están esencialmente orientadas en paralelo. En una realización aún más preferente, el artículo de material compuesto es un artículo compuesto de múltiples capas, que contiene una pluralidad de monocapas unidireccionales, la dirección de las fibras en cada monocapa estando preferentemente girada con un cierto ángulo con respecto a la dirección de las fibras en una monocapa adyacente. Preferentemente, el ángulo es de al menos 30°, más preferentemente de al menos 45°, incluso más preferentemente de al menos 75°, lo más preferentemente el ángulo es de aproximadamente 90°. Los artículos compuestos de varias capas demostraron ser muy útiles en aplicaciones balísticas, por ejemplo, chalecos antibalas, cascos, paneles de blindaje rígidos y flexibles, paneles para blindaje de vehículos y similares. Por tanto, la invención también se refiere a artículos de resistencia balística tal como los enumerados anteriormente que contienen las fibras de UHMWPE de la invención.

Las fibras de UHMWPE de la invención también son adecuadas para su uso en dispositivos médicos, por ejemplo, suturas, cables médicos, implantes, productos de reparación quirúrgica y similares. Por lo tanto, la invención se refiere además a un dispositivo médico, en particular a un producto de reparación quirúrgica y más en particular a una sutura y a un cable médico que comprende las fibras de UHMWPE de la invención.

También se observó que las fibras de UHMWPE de la invención también son adecuadas para su uso en otras aplicaciones como, por ejemplo, cadenas sintéticas, cintas transportadoras, estructuras de tensión, refuerzos de hormigón, hilos de pesca y redes de pesca, redes de tierra, redes de carga y cortinas, líneas de cometas, hilo dental, cuerdas de raqueta de tenis, lonas (p. ej., lonas para tiendas de campaña), telas no tejidas y otros tipos de telas, cintas, separadores de baterías, condensadores, recipientes a presión (p. ej., cilindros de presión, inflables), mangueras, cables umbilicales (costa afuera), cables eléctricos, ópticos de fibra y de señal, equipos automotrices, correas de transmisión de potencia, materiales de construcción de edificios, artículos resistentes a cortes y puñaladas y resistentes a incisiones, guantes protectores, equipos deportivos compuestos como esquís, cascos, kayaks, canoas, bicicletas y cascos y mástiles de botes, altavoces, aislamiento eléctrico de alto rendimiento, radomos, velas, geotextiles como esteras, bolsas y redes, y similares. Por tanto, la invención también se refiere a las aplicaciones enumeradas anteriormente que contienen las fibras de UHMWPE de la invención.

La invención también se refiere a un objeto alargado que comprende una pluralidad de fibras de UHMWPE de la invención, en donde dichas fibras están al menos parcialmente fusionadas entre sí. En una realización, dicho objeto alargado es un monofilamento. En una realización distinta, dicho objeto alargado es una cinta. Por fibras al menos parcialmente fusionadas se entiende en el presente documento que las fibras individuales se fusionan en múltiples ubicaciones a lo largo de su longitud y se desconectan entre dichas ubicaciones. Preferentemente, dichas fibras están completamente fusionadas entre sí, es decir, las fibras individuales están fusionadas entre sí en esencialmente toda su longitud. Preferentemente, la fusión se lleva a cabo comprimiendo al menos dicha pluralidad de fibras de UHMWPE a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de las fibras. La temperatura de fusión de las fibras se puede determinar mediante DSC usando una metodología tal como se describe en la pág. 13 de la publicación internacional WO 2009/056286. Los procesos de fusión de fibras de UHMWPE en monofilamentos y cintas son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones internacionales WO 2006/040190, WO 2009/056286 y WO 2013/131996. Se observó que, utilizando las fibras de la invención, se consiguieron monofilamentos y cintas con propiedades de deformación plástica optimizadas. Dichos productos eran adecuados para su utilización en aplicaciones como hilos de pesca; revestimientos; elementos de refuerzo; artículos antibalísticos como armaduras; piezas de automóvil y aplicaciones arquitectónicas como puertas.

La invención se explicará con más detalle mediante los siguientes ejemplos y el experimento comparativo, sin embargo, en primer lugar, se presentan los métodos utilizados para determinar los diversos parámetros utilizados anteriormente.

Métodos de medición:

- IV: la viscosidad intrínseca de un UHMWPE se determina según la norma ASTM D1601/2004 a 135 °C en decalina, mientras que se agita la mezcla durante 16 horas, con BHT (hidroxi-tolueno de butilo) como antioxidante en una cantidad de 2 g/l de disolución. La IV se obtiene extrapolando la viscosidad según se mide a diferentes concentraciones a la concentración cero.
- dtex: el título de las fibras (dtex) se midió pesando 100 metros de fibra. El dtex de la fibra se calculó dividiendo el peso en miligramos por 10;
- Propiedades de tracción de fibras e hilos: la resistencia a la tracción (o resistencia) y el módulo de tracción (o módulo) y la elongación de ruptura se definen y determinan en hilos multifilamento según se especifica en la norma ASTM D885M, utilizando una longitud de calibre nominal de la fibra de 500 mm, una velocidad de cruceta de 50 %/min y abrazaderas Instron 2714, del tipo "Fibre Grip D5618C". En base a la curva de esfuerzo-tensión medida, el módulo se determina como el gradiente entre 0,3 y 1% de tensión. Para el cálculo

del módulo y la resistencia, las fuerzas de tracción medidas se dividen por el título; los valores en GPa se calculan asumiendo una densidad UHMWPE de 0,97 g/cm³.

- 5 • Ramificación (C_{BR}), es decir, el número de ramificaciones de cadena corta, por ejemplo, cadenas laterales de etilo o butilo, por mil átomos de carbono totales ($SCB / 1000TC$): se determinó mediante FTIR en una película moldeada por compresión de 2 mm de espesor cuantificando la absorción a 1375 cm⁻¹ usando una curva de calibración basada en mediciones de RMN como en, por ejemplo, el documento EP 0 269 151 (en particular, pág. 4 del mismo).
- 10 • Las propiedades de deformación plástica se determinaron de acuerdo con la metodología descrita en el artículo "Predicting the Creep Lifetime of HMPE Mooring Rope Applications" de M. P. Vlasblom and R.L.M. Bosman - Proceedings of the MTS/IEEE OCEANS 2006 Boston Conference and Exhibition, realizada en Boston, Massachusetts del 15-21 de septiembre de 2006, Session Ropes and tension Members (miércoles 1:15 p.m. - 3:00 p.m.) y como se detalla más en la publicación internacional WO2009/043597, páginas 18 a 20.
- 15 • SEC-MALS: Las distribuciones de masa molecular (M_n , M_w , M_z , M_w/M_n) se midieron utilizando un cromatógrafo de exclusión de tamaño PL-210 acoplado a un detector de infrarrojos multibanda (IR5 PolymerChar) y un detector de dispersión de luz multiángulo (MALS) (longitud de onda de láser de 690 nm) de Wyatt (tipo DAWN EOS). Se utilizaron dos columnas PL-Mixed A. Se utilizó 1,2,4-triclorobenceno como disolvente, el caudal fue de 0,5 ml/min y la temperatura de medición fue de 160 °C. La recogida de datos y los cálculos se llevaron a cabo mediante el software Wyatt (Astra). El UHMWPE debe disolverse completamente en condiciones tales que se evite la degradación del polímero mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.
- 20 • La distribución del comonomero o la incorporación del comonomero sobre la masa molar, $br(M)$, se obtuvo a partir de los datos infrarrojos recogidos con el detector de infrarrojos IR5. Las técnicas de análisis y detección se describen por Ortin et al. (Journal of Chromatography A, 1257, 2012, 66-73). El detector contiene filtros de banda que permiten separar las señales de CH₃ y CH₂ durante la tanda cromatográfica y determinan el número de grupos metilo por mil carbonos totales sobre la distribución de masa molar. El detector está calibrado con estándares de calibración de ramificación de cadena corta de polietileno caracterizados por RMN. Los estándares son muestras con diferentes tipos de comonomeros (ramificaciones de etilo y butilo). Por motivos prácticos, si la distribución de comonomeros $br(M)$ de una muestra de polietileno estaba por debajo de la precisión de la medición de IR, se utilizó el siguiente procedimiento.
- 25
- 30

35 Primero, se sintetizó una muestra de polietileno de referencia, con una dosis de comonomero más alta durante la reacción y, de otro modo, condiciones de polimerización idénticas a la muestra bajo el alcance. El nivel de comonomero durante la síntesis de polímero de la muestra de referencia se eligió de modo que llevara a una distribución de comonomero $br_{ref}(M)$ bien detectable por el método de IR, como puede juzgar un experto en la técnica.

En segundo lugar, la ramificación en la muestra de referencia C_{BRref} y en la muestra bajo el alcance C_{BR} se midió mediante el método correspondiente, como se ha descrito anteriormente. Finalmente, la distribución de comonomeros $br(M)$ de la muestra bajo el alcance se calculó mediante la Fórmula 2

$$br(M) = br_{ref}(M) \cdot \frac{C_{BR}}{C_{BRref}}$$

Fórmula 2

- 40 • Distribución promedio de masa de comonomero (C_{MAD}):

Con el fin de caracterizar el grado en el que el comonomero se distribuye a través del peso molecular del polímero, se utilizó SEC-MALS con IR en línea para calcular un parámetro denominado distribución promedio de masa de comonomero, C_{MAD} . Su definición viene dada por la Fórmula 1

$$C_{MAD} = \frac{\int_0^{\infty} br(M) \cdot M \cdot \frac{dw}{dM} dM}{\int_0^{\infty} M \cdot \frac{dw}{dM} dM}$$

Fórmula 1

en donde $\frac{dw}{dM}$ es la distribución de peso molecular de la composición de UHMWPE, según se obtiene mediante, por ejemplo, SEC-IR; $br(M)$ es la distribución de comonómeros (incorporación de comonómeros sobre la masa molar), expresada como el número de ramificaciones por 1000 de carbono total en las moléculas de la composición de UHMWPE, que tienen una masa molar M , medida por SEC-IR.

- 5 Para fines prácticos, la integración en la Fórmula 1 se puede sustituir por una suma como se muestra en la Fórmula 3

$$C_{MAD} = \frac{\sum_{i=1}^N br(M_i) \cdot M_i \cdot w_i}{\sum_{i=1}^N M_i \cdot w_i}$$

Fórmula 3

donde w_i es la fracción en peso normalizada de la fracción de material con masa molar M_i en la composición de UHMWPE. La fracción en peso w_i se puede determinar, por ejemplo, mediante SEC-IR.

Las fórmulas 1 y 3 también son aplicables si se usa una mezcla de al menos dos polímeros A y B

$$C_{MAD} = \frac{X_A \cdot (\sum_{i=1}^N br(M_i) \cdot M_i \cdot w_i)_A + X_B \cdot (\sum_{i=1}^N br(M_i) \cdot M_i \cdot w_i)_B}{X_A \cdot (\sum_{i=1}^N M_i \cdot w_i)_A + X_B \cdot (\sum_{i=1}^N M_i \cdot w_i)_B}$$

Fórmula 4

- 10 donde X_A y X_B son las fracciones en masa de los polímeros A y B en la mezcla ($X_B = 1 - X_A$) y los subíndices A y B indican que las sumas correspondientes deben calcularse para el polímero A o el polímero B, respectivamente.

Si se mezclan más de dos polímeros (A, B, C, etc.), la Fórmula 4 toma la forma de la Fórmula 5

$$C_{MAD} = \frac{\sum_k X_k \cdot (\sum_{i=1}^N br(M_i) \cdot M_i \cdot w_i)_k}{\sum_k X_k \cdot (\sum_{i=1}^N M_i \cdot w_i)_k}$$

Fórmula 5

- 15 donde $k = A, B, C, \text{ etc.}$, X_k son las fracciones de masa del polímero k en la composición de UHMWPE y por lo que $\sum_k X_k = 1$.

Tanto la definición continua, Fórmula 1, como su versión específica, Fórmula 3, enfatizan la asimetría de la incorporación del comonómero en la parte de masa molar alta y baja de la distribución del peso molecular. De hecho:

- 20
- Si el comonómero se incorpora de forma homogénea, entonces $br(M)$ es constante en todo el intervalo de masas molares M y, por tanto, $C_{MAD} = C_{BR}$.
 - Si el comonómero está presente preferentemente en las moléculas de masa molar superiores, entonces $C_{MAD} > C_{BR}$.
 - Si el comonómero está presente preferentemente en las moléculas de masa molar inferiores, entonces $C_{MAD} < C_{BR}$.

25 Preparación de UHMWPE

UHMWPE polimerizado con catalizador molecular: se han sintetizado 7 polímeros de UHMWPE como homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con 1-buteno o 1-hexeno. El procedimiento de polimerización como se describe en la publicación internacional WO 2015/059280 con el catalizador molecular (MC) del Ejemplo 4 descrito en el presente documento. Los detalles de los polímeros I, III, IV, V, VII y VIII producidos se indican en la tabla 1.

- 30 UHMWPE polimerizado con catalizador Ziegler: Se han sintetizado 2 polímeros de UHMWPE de acuerdo con el proceso de preparación general descrito en la publicación internacional WO 2012/139934 con un catalizador Ziegler (Z) soportado. Los detalles de los polímeros II y VI producidos se muestran en la tabla 1.

Preparación de composiciones de UHMWPE

- 35 Antes del hilado en gel de las fibras, los polímeros de UHMWPE preparados se han mezclado mediante volteo y posterior dispersión en el disolvente de hilado para formar composiciones de UHMWPE. En el caso de mezclas de

polímeros, se ha establecido C_{BR} y C_{MAD} teniendo en consideración el C_{BR} y C_{MAD} de los polímeros individuales y su relación en peso en la composición.

Proceso de hilado en gel

- 5 Se utilizó un proceso tal como el descrito en la publicación internacional WO 2005/066401 para producir fibras de UHMWPE a partir de los polímeros o composiciones de UHMWPE descritos. En particular, la disolución de UHMWPE se extruyó con un ajuste de temperatura de 180 °C a través de una hilera que tenía 25 orificios de hilado en una atmósfera de aire que también contenía decalina y vapores de agua con una velocidad de aproximadamente 1,5 g/min por orificio.
- 10 Las hileras tenían una sección transversal circular y consistían en una disminución gradual del diámetro inicial de 2 mm a 0,8 mm con un ángulo de cono de 15° seguido de una sección de diámetro constante de 0,5 mm de longitud, introduciendo esta geometría específica de las hileras una relación de estirado en la hilera de 6,25.
- Desde la hilera, las fibras fluidas entraron en un espacio de aire y luego a un baño de agua, donde las fibras fluidas se tomaron a una velocidad 10 veces mayor que su velocidad en la salida de la hilera, introduciendo una relación de estirado en el espacio de aire de 10.
- 15 Las fibras fluidas se enfriaron en el baño de agua para formar fibras de gel, el baño de agua se mantuvo a aproximadamente 40 °C y en donde se proporcionó un flujo de agua con un caudal de aproximadamente 50 litros/hora perpendicular a las fibras que entraban en el baño. Del baño de agua, las fibras de gel se recogieron en un horno a una temperatura de 90 °C en donde se produjo una evaporación parcial del disolvente para formar fibras sólidas.
- 20 Las fibras sólidas se estiraron en un primer paso a aproximadamente 130 °C y en un segundo paso a aproximadamente 145 °C aplicando una relación de estiramiento de sólidos total durante cuyo proceso se evaporó la mayor parte del disolvente. La relación de estirado total de sólidos es el producto de las relaciones de estirado de sólidos utilizadas en el primer y segundo paso de estirado.
- Todas las muestras informadas se extrajeron para lograr un módulo de aproximadamente 1200 cN/dtex y una resistencia de aproximadamente 35 cN/dtex.
- 25 Las velocidades de deformación plástica de las fibras y las condiciones de medición (temperatura y carga) para los Experimentos Comparativos A a D y de los Ejemplos 1 a 3, se muestran en la Tabla 1. A partir de dicha tabla se puede observar que para un tipo de ramificación igual y una concentración de ramificación de cadena corta total comparable, las fibras de la invención tienen velocidades de deformación plástica sustancialmente aumentadas. Alternativamente, se puede observar que las fibras de la invención pueden alcanzar velocidades de deformación plástica similares en
- 30 una cantidad total sustancialmente menor de ramificaciones de cadena corta C_{BR} de la composición de UHMWPE.

Tabla 1

	Mn	Mw	PDI	Cat	ramificación	Co-mon.	Fracción	C _{BR}	C _{MAD}	C _{MAD} /C _{BR}	Tasa de deformación plástica	cond. de deformación plástica	
polimero	kg/mol	kg/mol	-	/1000C	% en peso	/1000C	MPa/°C						
Ejemplos													
1	I	1500	3400	2,2	MC	0,51	1-buteno	60					
	II	530	3300	6,2	Z	0		40	0,31	0,314	1,011	1.30E-08	600/50
2	III	1610	3990	2,5	MC	0,6	1-buteno	70					
	IV	190	960	4	MC	0		30	0,42	0,544	1,296	3.20E-05	600/90
3	V	1310	3120	2,4	MC	0,4	1-hexeno	70					
	IV	190	960	4	MC	0		30	0,28	0,354	1,263	9.00E-07	300/90
Ej. Comp.													
A	VI	595	3100	5,2	Z	0,7	1-buteno	100					
B	VI	595	3100	5,2	Z	0,7	1-buteno	100	0,7	0,441	0,630	2.60E-08	600/50
C	VII	38	110	2,9	MC	6,5	1-hexeno	10					
	II	530	3300	6,2	Z	0		90	0,65	0,025	0,038	6.00E-06	300/90
D	VIII	380	1100	2,9	MC	0,66	1-buteno	50					
	II	530	3300	6,2	Z	0		50	0,33	0,176	0,532	2.23E-07	600/50

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de una fibra de UHMWPE hilada en gel que comprende las etapas de
- proporcionar una composición de polietileno de peso molecular ultra alto que tiene
 - una viscosidad intrínseca (IV) de al menos 8 dl/g, determinada tal como se describe en los Métodos de medición en el presente documento;
 - un contenido (C_{BR}) de comonómeros de al menos 0,05 SCB/1000TC, determinado tal como se describe en los Métodos de medición en el presente documento; y
 - una distribución ponderada de masa (C_{MAD}) del comonómero de al menos 0,05 según:

$$C_{MAD} = \frac{\int_0^{\infty} br(M) \cdot M \cdot \frac{dw}{dM} dM}{\int_0^{\infty} M \cdot \frac{dw}{dM} dM}$$

- 10 en donde $\frac{dw}{dM}$ es la distribución de peso molecular de la composición de UHMWPE, según se obtiene mediante, por ejemplo, SEC-IR; $br(M)$ es la distribución de comonómeros, expresada como el número de ramificaciones por 1000 de carbono total en las moléculas de la composición de UHMWPE, teniendo una masa M molar, según medición por SEC-IR, y en donde el comonómero tiene al menos 4 átomos de carbono,
- 15 - disolver la composición en un disolvente para formar una disolución polimérica que tenga una concentración de UHMWPE de entre 2 y 40 % en peso;
- hilar la disolución polimérica a través de una placa matriz con múltiples orificios para formar una fibra de disolución
- enfriar la fibra de disolución por debajo de 80 °C para formar una fibra de gel;
- 20 - estirar la fibra en al menos una etapa para formar una fibra estirada; y
- eliminar al menos una parte del disolvente antes, durante o después del estirado, caracterizado por que la relación de C_{MAD} a C_{BR} es superior a 1,0.
2. El proceso de la reivindicación 1 en donde C_{MAD} a C_{BR} es superior a 1,05, preferentemente superior a 1,1.
3. El proceso según la reivindicación 1 o 2 en donde la composición de UHMWPE comprende al menos 2 polímeros A y B de UHMWPE distintos.
4. El proceso según la reivindicación 3 en donde el polímero A de UHMWPE tiene una IV de 8-40 dl/g, y un C_{BR} inferior a 0,1 SCB/1000TC y/o el polímero B de UHMWPE tiene una IV de 8-40 dl/g, y un C_{BR} de 0,1 a 5,0 SCB/1000TC.
5. El proceso según la reivindicación 3 o 4 en donde la relación de la IV del polímero A a la IV del polímero B es inferior a 1, preferentemente, como máximo 0,9, preferentemente, como máximo 0,8.
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 mediante el cual la relación de peso del polímero A al polímero B es de entre 0,02 y 50, preferentemente, entre 0,1 y 10.
7. El proceso según la reivindicación 6 mediante el cual la relación de peso del polímero A al polímero B es entre 0,25 y 4.
8. El proceso según la reivindicación 3 a 7 en donde el polímero A es un polímero catalizado por Ziegler y el polímero B es polímero de catalizador molecular.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el comonómero es uno o más monómeros seleccionado del grupo que consiste en alfa-olefinas con al menos 4 átomos de carbono, olefinas cíclicas que tienen de 5 a 20 átomos de carbono y dienos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno.
10. El proceso según la reivindicación 9, en donde el comonómero se selecciona del grupo que consiste en 1-buteno y 1-hexeno para proporcionar ramificaciones de etilo o butilo al polímero B de UHMWPE.

11. Una fibra de UHMWPE hilada en gel que se puede obtener mediante cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el UHMWPE de la fibra tiene
- una viscosidad intrínseca (IV) de al menos 4 dl/g,
- un contenido (C_{BR}) de comonomero de al menos 0,05 SCB/1000TC,
- 5 una distribución ponderada de masa (C_{MAD}) del comonomero de al menos 0,05, mediante la cual la relación de C_{MAD} a C_{BR} es superior a 1.
12. La fibra de UHMWPE hilada en gel de la reivindicación 11 en donde C_{MAD} a C_{BR} es superior a 1,05, preferentemente superior a 1,1.
13. La fibra de UHMWPE hilada en gel de la reivindicación 12 en donde C_{MAD} a C_{BR} es superior a 1,2.
- 10 14. La fibra de UHMWPE hilada en gel de cualquiera una de las reivindicaciones 11 a 13, en donde la fibra tiene una tenacidad de al menos 25 cN/dtex, más preferentemente de al menos 32 cN/dtex, lo más preferentemente de al menos 38 cN/dtex.
- 15 15. Un producto que comprende la fibra hilada en gel según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, preferentemente el producto se selecciona del grupo que consiste en hilados, cuerdas, cables, redes, tejidos y equipos de protección tales como artículos de resistencia balística o se selecciona del grupo que consiste en cadenas, dispositivos médicos, laminados y artículos de materiales compuestos.