

435.306



PATENTE DE INVENCION

Ref: 13271.

Int. Cl.: D01D

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN FILAMENTO DE
POLIETILENO CON ELEVADO MODULO.

=====

Solicitante: NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION., entidad
norteamericana, residente en 66-74 Victoria Street,
London SW1, Inglaterra.

=====

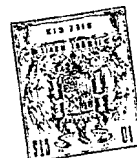
Esta invención se relaciona con un procedimien-
to para preparar ciertos materiales nuevos.

La demanda continua hacia filamentos y fibras
que posean un elevado módulo, se ha traducido en la
5 producción comercial de fibras de carbón que tienen un



módulo de $4,2 \times 10^{11}$ N/m², pero tales fibras son costosas, a causa de su método complejo de fabricación, en comparación con los filamentos y fibras hiladas a partir de polímeros orgánicos de alto peso molecular, tal como polietileno, polipropileno, poliamidas y poliésteres. Las solicitudes de patentes británicas Nos. 10746/73 y 46141/73 describen artículos conformados, en particular filamentos, películas y fibras, de polietileno de alta densidad, que tienen un módulo de Young (deformación por su propia carga) de por lo menos 3×10^{10} N/m², y en ciertos casos, superior a 5×10^{10} N/m², valores que son bastantes más elevados que aquellos de los artículos de polietileno de alta densidad que actualmente se encuentran en el comercio. Estos elevados valores alcanzan el valor teórico estimado para el polietileno de alta densidad, cristalino, de 24×10^{10} N/m². Según la solicitud de patente británica No. 10.746/73, se pueden obtener artículos conformados de polietileno de alta densidad, que tienen tales valores elevados para el módulo, a partir de polímeros que tienen un peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w) inferior a 200.000, un peso molecular promedio en número (\bar{M}_n) inferior a 20.000 y una relación \bar{M}_w/\bar{M}_n inferior a 8 cuando \bar{M}_n es superior a 10^4 , e inferior a 20 cuando \bar{M}_n es inferior a 10^4 . Los artículos conformados se obtienen enfriando el polímero desde una temperatura en o cercana a su punto de fusión a una velocidad de 1 a 15°C por minuto, seguido por estirado del polímero enfriado.

Se ha encontrado ahora que es posible producir artículos conformados, que tienen un elevado módulo, a partir de polietileno de alta densidad, mediante un proceso



en el cual el polímero se enfria a una velocidad bastante por encima de 15°C por minuto, seguido por estirado bajo condiciones controladas.

5 La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un filamento de polietileno, de elevado módulo, que comprende calentar polietileno de alta densidad a una temperatura por encima de su punto de fusión, extruir el polímero para formar un filamento, someter el filamento, inmediatamente después de la extrusión, a una
10 tensión bajo condiciones tales que el polímero se conforme sin orientación sustancial de sus moléculas, enfriar el filamento a una velocidad de enfriamiento superior a 15°C por minuto; y estirar el filamento con una elevada relación de estirado.

15 En esta memoria, el término polietileno de alta densidad significa un homopolímero sustancialmente lineal de etileno o un copolímero de etileno que contiene por lo menos 95 % en peso de etileno con una densidad de 0,85 a 1 g/cm³, medida por el método de la Norma Británica No. 2782(1.970) método 509B sobre una muestra preparada según
20 la Norma Británica 3412 (1.966) apéndice A y recogida según la Norma Británica No. 3412 (1.966) apéndice B (1), tal como, por ejemplo, la producida por polimerización de etileno en presencia de un catalizador de metal de transición. Los polímeros preferidos tienen un peso molecular
25 promedio en peso no superior a 200.000.

El polímero se calienta a una temperatura por encima de su punto de fusión, preferiblemente del orden de 150 a 320°C, más preferiblemente de 190 a 300°C, por
30 ejemplo 230 a 280°C, y puede extruirse a esa temperatura



por cualquier medio adecuado a través de una boquilla o hilera. Inmediatamente después de la extrusión se somete a tensión bajo condiciones tales que el polímero se conforme al ser estirado mientras que se encuentra caliente, sin orientación sustancial de sus moléculas, es decir, que el polímero retiene un bajo grado de birrefringencia. Preferiblemente, el polímero tiene una birrefringencia no superior a 3×10^{-3} .

Un método conveniente para conformar el polímero consiste en mantenerlo, inmediatamente después de la extrusión, a una temperatura elevada, por ejemplo, pasándolo a través de una zona de un medio gaseoso caliente. Esto se puede conseguir durante la formación de filamentos por el proceso de hilatura en fundido, pasando los filamentos, según salen de la hilera, a través de un tubo que está calentado, por ejemplo, por elementos calefactores eléctricos, para calentar el aire dentro del tubo. La temperatura del medio gaseoso adyacente a la línea del hilo, no debe alcanzar un valor que cause la degradación del polímero. Este valor máximo de la temperatura dependerá de la naturaleza del polietileno, particularmente de si contiene o no estabilizadores u otros aditivos. Por otro lado, la temperatura del medio gaseoso adyacente a los filamentos, deberá ser suficientemente alta para mantener los filamentos a una temperatura en la cual la tensión aplicada a los filamentos no oriente a las moléculas poliméricas suficientemente para producir una birrefringencia superior a 3×10^{-3} . Preferiblemente, los filamentos, mientras pasan a través de la zona, se mantienen a una temperatura superior a su punto de fusión. La temperatura del medio gaseoso,



adyacente a los filamentos, puede ser constante en toda la zona, o puede variar de un extremo a otro de la misma. Preferiblemente, la temperatura disminuye en la dirección de transporte del filamento.

5 Preferiblemente, la zona del medio gaseoso caliente tiene una longitud mínima de 0,3 m. y el medio gaseoso adyacente a los filamentos extruidos se calienta a una temperatura de por lo menos 130°C si la zona tiene una longitud de como mínimo 0,9 m., o a una temperatura de por lo menos $(95 + \frac{105}{L})^{\circ}\text{C}$, en donde L es la longitud de la zona en metros, si la zona tiene una longitud inferior a 0,9 m. Tales condiciones aseguran que los filamentos permanezcan a una temperatura superior a su punto de fusión durante su paso a través de la zona.

15 La tensión se puede aplicar al polímero extruido mediante un dispositivo de avance, tal como un chorro de avance de fluido, un rodillo o juego de rodillos o un dispositivo de enrollado. La tensión aplicada no deberá ser excesiva, pero suficiente para proporcionar filamentos que tengan una birrefringencia no superior a 3×10^{-3} .

20 Después de abandonar la zona caliente, el polímero se enfría, por ejemplo, por enfriamiento natural durante su paso a través de aire, o mediante enfriamiento por contacto con un fluido, particularmente un líquido.

25 La velocidad de enfriamiento en aire se encuentra bastante por encima de 15°C por minuto y, mediante enfriamiento en un líquido, se pueden obtener velocidades de enfriamiento muy elevadas. La elevada velocidad de enfriamiento evita la cristalización excesiva del polímero lo cual afecta al

30 posterior estirado de los filamentos hilados. Preferible-



mente, el enfriamiento restringe el grado de cristalización de los filamentos de modo que su densidad no excede de un valor de $0,96 \text{ g/cm}^3$.

5 El polímero enfriado es estirado o bien inmediatamente, como en un proceso de estirado rotativo, o bien se puede almacenar en una forma conveniente y estirarse a continuación. Por ejemplo, el filamento hilado puede ser enrollado sobre una bobina antes de realizar el estirado. En el proceso de estirado, el filamento se estira con una alta relación de estirado. El módulo de un filamento obtenido 10 a una elevada relación de estirado, normalmente superior a 10, es principalmente una función de la relación de estirado, teniendo muy poco efecto la birrefringencia del filamento hilado. Con preferencia, la relación de estirado es de por lo menos 20. A medida que la relación de estirado se incrementa 15 por encima de 20, existe una tendencia a que disminuya la capacidad de servicio del proceso de estirado, por ejemplo, incrementa el número de roturas de la línea del hilo.

El rendimiento de estirado de los filamentos hilados se controla también mediante la temperatura de estirado. 20 Deberá suministrarse suficiente calor a los filamentos no estirados para permitir su estirado sin rotura, si bien cuando es elevado el trabajo del estirado, deberá disiparse el exceso de calor. Convenientemente, el estirado puede tener lugar en un fluido caliente, por ejemplo un chorro 25 o baño de fluido, especialmente un líquido, tal como, por ejemplo, glicerol, particularmente cuando se aplica un gradiente de tensión al polímero mediante el contacto con una superficie, tal como una pua de seguridad. Si se utiliza una 30 pua de seguridad, el estirado puede ocurrir sobre, e incluso



en alguna distancia más allá, la pua, en cuyo caso, la temperatura del polímero en la zona de estirado, más allá de la pua deberá ser controlada cuidadosamente para permitir que el estirado tenga lugar con la disipación de cualquier calor en exceso que surja del proceso de estirado. Para obtener la máxima relación de estirado posible y el módulo máximo, la temperatura del polímero, inmediatamente antes y después de la pua de seguridad, deberá controlarse adecuadamente, por ejemplo por ajuste de la temperatura del fluido. Preferiblemente, el estirado se realiza en un líquido. La temperatura del líquido nunca deberá exceder de un valor de 130°C, ya que en caso contrario los filamentos tienden a fundirse y se estiran por flujo lo cual no se traduce en la obtención de filamentos con un elevado módulo. Por otra parte, la temperatura del líquido no deberá descender por debajo de 90°C, ya que de otro modo el proceso de estirado llega a ser incapaz debido a un número excesivo de roturas en la línea del hilo.

Los filamentos hilados de polietileno que tienen un peso molecular promedio en peso no superior a 200.000, una birrefringencia no superior a 3×10^{-3} y una densidad no superior a 0,96 g/cm³, pueden estirarse a una temperatura del orden de 90 a 130°C, a una relación de estirado superior a 20 y a velocidades de estirado de por lo menos 60 m. por minuto. Convenientemente, la velocidad de estirado no deberá de exceder de Z metros por minuto, en donde Z viene dado por la fórmula:

$$Z = 60 \left[5-4 \sqrt{\frac{(130-T)^2}{41} + \frac{(X+5 \Delta \times 10^3 - 20)^2}{15}} \right]$$

en la cual T es la temperatura del fluido de estirado y es



del orden de 90 a 130°C. X es la relación de estirado y es por lo menos de 20, Δ es la birrefringencia del filamento hilado y no es superior a 3×10^{-3} .

5 Preferiblemente, el polietileno de alta densidad tiene un peso molecular promedio en peso de como mínimo 50.000 y convenientemente un peso molecular promedio en número del orden de 5.000 a 15.000. Incluso más convenientemente, el polímero tiene una relación de peso molecular promedio en peso \bar{M}_w a peso molecular promedio en número \bar{M}_n tal que para \bar{M}_n superior a 10^4 , \bar{M}_w/\bar{M}_n es inferior a 8, y para \bar{M}_n inferior a 10^4 , \bar{M}_w/\bar{M}_n es inferior a 20.

10 La invención se ilustra por los siguientes ejemplos: Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos A a E

15 Se hilan polímeros a un solo filamento utilizando una máquina de hilatura convencional, excepto que inmediatamente por debajo de la hilera, se sitúa un tubo eléctricamente calentado que tiene un diámetro interno de 50,8 mm. El filamento caliente que sale del tubo se enfría en un baño de agua a 20°C antes de ser enrollado. El filamento hilado se enrolla superficialmente sobre una bobina, disponiéndose la velocidad de enrollado de modo tal que se someta al filamento a una tensión suficiente para conformar el polímero al mismo tiempo que retiene un bajo grado de birrefringencia. Cuando se utiliza un tubo de 1,05 m. de longitud, el baño de enfriamiento se sitúa a 40,6 cm por debajo del tubo y cuando se emplea un tubo cuya longitud es de 0,39 m, el baño de enfriamiento se sitúa a 7,62 cm por debajo del tubo. La cantidad de polímero es ajustada para dar un hilo hilado de 200 dtex, teniendo el agujero de la hilera un diámetro de 0,0381 mm para todos los ejemplos, y siendo la temperatura de extrusión del

20

25

30



polímero de 190 a 200°C, a menos que se diga lo contrario.

Los filamentos hilados se estiran a la máxima relación de estirado posible en una sola etapa sobre una pua de 12,7 mm de diámetro sumergida en un baño de glicerol caliente. La relación de estirado máxima, obtenida con el bastidor del estirado, es de 30, siendo este valor inferior a la máxima relación de estirado posible para algunos de los filamentos. En la tabla 1, y con respecto al polietileno de alta densidad, se muestran otros detalles de las condiciones de los experimentos y del módulo de los filamentos estirado así obtenidos. Los valores de módulo anotados son los valores secantes al 0,5 % para una muestra de 10 cm estirada a una velocidad de 1 cm por minuto, a 20°C.

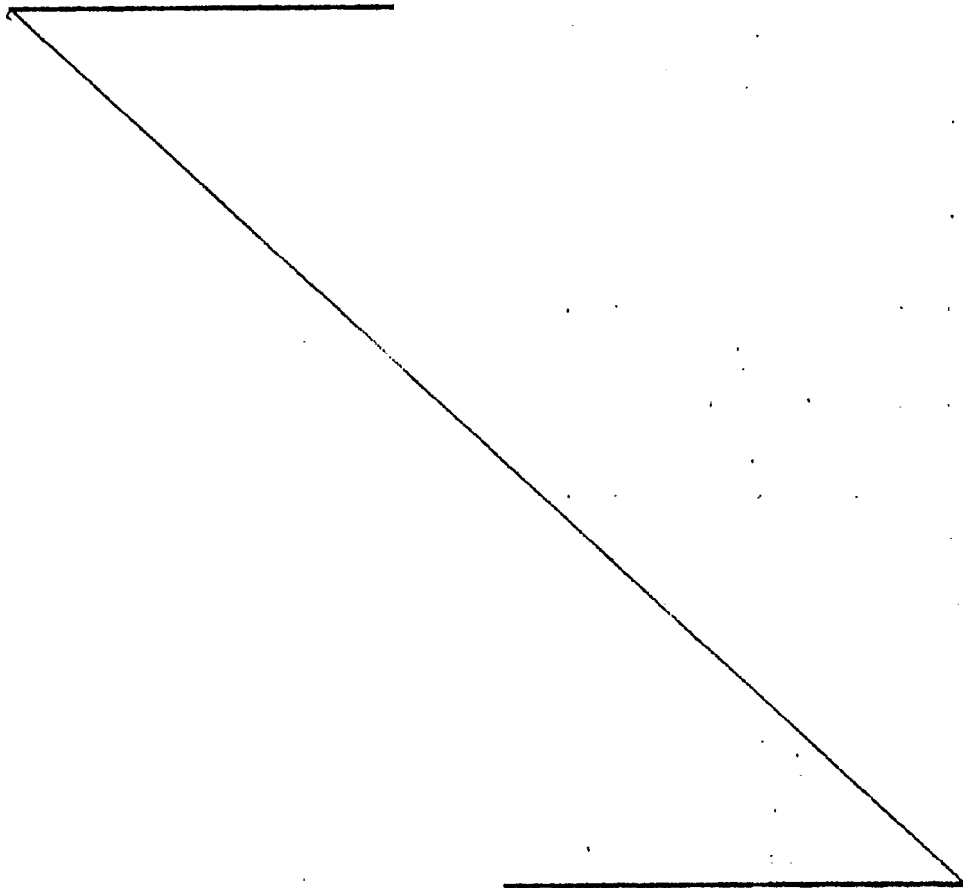




TABLA 1

Ejemplo	Polímero	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Longitud del tubo (metros)	Temperatura del tubo (°C)	Velocidad de enrollado (metros por minuto)	Birrefringencia ($\times 10^{-3}$)	Temperatura del baño de estirado	Velocidad de estirado (m/minuto)	Relación máxima del estirado	Módulo (g/dtex)
Comparativo A												
1	Polietileno de alta densidad				1,05	20	150	3,5	120	60	17	158
2						160	< 3,0	120	60	30 ¹	530	
3						206	1,1	120	60	30 ¹	480	
Comparativo B												
4	(Rigidex Grado 140/60)	68.000	13.400	5,1	1,05	290	150	< 3,0	120	60	2	-
Comparativo C						215	150	1,1	120	60	30	480
Comparativo D												
5.	Polietileno de alta densidad	127.000	6.100	21	1,05	160	150	< 3,0	120	300	3	-
Comparativo						324	25,2	< 3	120	60	25	280
Comparativo	(Rigidex Grado 9)	4			0,39	20	25,2	< 3	120	60	15	180

1 - Relación máxima de estirado obtenible, superior a 30

2 - Polímero muy degradado para su estirado

3 - Excesivas roturas en la línea de hilo durante el estirado.

4 - Temperatura de hilado, 200°C.

POOR QUALITY

TABLA 1

Ejemplo	Polímero	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Longitud del tubo (metros)	Temperatura del tubo (°C)	Velocidad (metros por
Comparativo A	Polietileno de alta densidad				1,05	20	1
1					1,05	160	1
2					1,05	206	1
3					1,05	260	1
Comparativo B	(Rigidex Grado 140/60)	68.000	13.400	5,1	1,05	290	1
4					1,05	215	1
Comparativo C	Polietileno de alta densidad	127.000	6.100	21	1,05	160	1
Comparativo D					1,05	160	1
5					0,39	324	25
Comparativo	(Rigidex Grado 9)	4			0,39	20	25

- 1 - Relación máxima de estirado obtenible, superior a 30
- 2 - Polímero muy degradado para su estirado
- 3 - Excesivas roturas en la línea de hilo durante el estirado.
- 4 - Temperatura de hilado, 200°C.

**POOR
QUALITY**



temperatura (°C)	Velocidad de enrollado (metros por minuto)	Birrefringencia ($\times 10^3$)	Temperatura del baño de estirado	Velocidad de estirado (m/minuto)	Relación máxima del estirado	Módulo (g/dtex)
0	150	3,5	120	60	17	158
0	150	< 3,0	120	60	30 ¹	530
5	150	1,1	120	60	30 ¹	480
0	150	< 3,0	120	60	30 ¹	420
0	150	< 3,0	120	60	2	-
5	150	1,1	120	60	30	480
0	150	< 3,0	135	60	3	-
0	150	< 3,0	120	300	3	-
4	25,2	< 3	120	60	25	280
0	25,2	< 3	120	60	15	180



Ejemplos 6-15 y ejemplos comparativos F-J

Se hila polietileno de alta densidad (BP Rigidex grado 140/60) a un hilo de cuatro filamentos utilizando una máquina de hilatura convencional e inmediatamente por debajo de la hilera se situa un tubo electricamente calentado que tiene un diámetro interno de aproximadamente 100 mm. Los filamentos calientes que salen del tubo se enfrían en un baño de agua a 20°C antes de enrollarse. El baño de enfriamiento se situa a 15,24 cm por debajo del final del tubo. La cantidad de polímero se ajusta para dar un hilo hilado de 500 decitex, teniendo los agujeros de la hilera un diámetro de 0,23 mm para todas las muestras. El hilo hilado se enrolla superficialmente sobre una bobina y se controla la tensión del filamento mediante la velocidad de enrollado de la bobina, como en los ejemplos 1 a 5.

El hilo hilado se estira en una sola etapa sobre una pua libremente rotacionable de 12,7 mm de diámetro, sumergida en un baño de glicerol caliente. En la tabla 2 se ofrecen otros detalles de las condiciones de la hilatura. Los valores de módulo anotados son los valores secantes al 0,5 % para una muestra de 50 cm alargada a una velocidad de 5 cm/minuto, a 20°C.

La muestra J se obtuvo por recocido del hilo hilado a 120°C, antes del estirado.

25 Ejemplo 16

Al igual que en los ejemplos 6-15, se hila polietileno de alta densidad (BP Rigidex grado 140/60), excepto que no se acopla ningún tubo por debajo de la hilera y los filamentos pasan a través de aire a temperatura ambiente hasta un baño de enfriamiento de agua, a 20°C, situado a 0,6 m.



por debajo de la hilera. El hilo se estira entonces como en los ejemplos 6-15.

Ejemplo 17 y ejemplo comparativo K

5 Hilo hilado como en los ejemplos 6-15, se estira en un recipiente de vapor de agua de 25,4 cm de longitud, suministrado con vapor de agua saturado a una presión de 0,7 kg/cm². El recipiente tiene orificios estrechos a través de los cuales se introduce el hilo y a través de los cuales abandona el recipiente, con el fin de mantener la presión del vapor de agua. En la trayectoria del hilo no se utiliza ninguna pua de seguridad.

10 Los ejemplos 6-9 y F muestran el efecto de la temperatura de estirado sobre el proceso de estirado. A medida que se reduce la temperatura, se reduce también la velocidad máxima de estirado para una relación de estirado determinada. Los ejemplos 6, 10 y 11 muestran el efecto que tiene la relación de estirado incrementada sobre la velocidad máxima de estirado. Los ejemplos G y 7 muestran el efecto combinado de la relación de estirado y temperatura de estirado, sobre la velocidad máxima.

20 Los ejemplos 12, 13, 14, H e I, muestran el efecto de la birrefringencia y de la longitud de abrigo y temperatura sobre la relación máxima de estirado, para una velocidad y temperatura de estirado fijas.

25 Los ejemplos 15 y J muestran el efecto de la densidad del hilo hilado.

El ejemplo 16 muestra la innecesidad del abrigo en el caso de que puede conseguirse en la hilatura la birrefringencia y la densidad correctas.

30 Los ejemplos 17 y K muestran el estirado con vapor de agua.

TABLA 2

Ejemplo	Temperatura de extrusión ° C	Longitud del tubo (metros)	Temperatura del tubo ° C		Velocidad de enrollado m/minuto	Densidad g/cm ³
			Parte superior	Fondo		
6)	260	0,9	240	180	150	0,938
7)						
8)						
9)						
9)						
F)						
10)	260	0,9	240	180	150	0,918
11)						
G)						
12)	265	0,6	250	200	300	0,940
H						
13						
	260	0,3	300	300	210	0,935
14						
I	290	0,9	300	300	210	0,935
15						
J	300	ningún tubo	230	195	150	-
16						
	260	0,9	230	195	150	-
17						
K	260	0,9	230	195	150	-
18						

Birrefringencia X 10 ³	Temperatura del baño de estirado °C	Velocidad estirado (m/min)	Relación de estirado	Módulo g/dtex
1,1	(125) (115) (105) (90) (80)	300) ² 165) 120) 72) 45)	20	26
	(125) (125) (115)	204 ² 63 ² 54 ²	25 30 30	380 470 470
	125	60	20 ¹	250
	125	60	<20 ¹	-
1,8	125	60	28 ¹	375
1,5	125	60	20 ¹	240
	125	60	<20 ¹	-
1,2	125	60	28 ¹	450
	125	60	<20 ¹	-
2,0	125	63	23 ¹	329
1,2	Valor de agua a 115	63	21 ¹	260
1,2		81	16,6 ¹	-

1 Relación máxima de estirado a las velocidades anotadas

2 Velocidad máxima de estirado a las relaciones de estirado anotadas.

TABLA 2

Ejemplo	Temperatura de extrusión ° C	Longitud del tubo (metros)	Temperatura del tubo ° C		Velocidad de enrollado m/minuto	Densidad g/cm ³	Bi ge X
			Parte superior	Fondo			
6) 7) 8) 9) F)	260	0,9	240	180	150	0,938	1,
10) 11) G)	260	0,9	240	180	150	0,938	1,
12)	265	0,6	250	200	300	0,940	3,
H	260	0,6	200	200	90	-	3,
13	265	0,6	300	250	150	-	1,
14	280	0,3	300	300	210	0,935	1,
I	260	0,3	150	150	150	-	2,
15	290	0,9	300	300	210	0,935	1,
J		0,9	300	300		0,963	1,
16	300	ningún tubo			90	0,939	2,
17	260	0,9	230	195	150	-	1,
K	260	0,9	230	195	150	-	1,

1 Relación máxima de estirado a las velocidades anotadas

2 Velocidad máxima de estirado a las relaciones de estirado anotadas.



dad	Birrefringencia x 10 ³	Temperatura del baño de estirado °C	Velocidad estirado (m/min)	Relación de estirado	Módulo g/dtex
3	1,1	(125 (115 (105 (90 (80	300) ² 165) 120) 72) 45)	20	26
3	1,1	(125 (125 (115	204 ² 63 ² 54 ²	25 30 30	380 470 470
0	3,0	125	60	20 ¹	250
	3,8	125	60	< 20 ¹	-
	1,8	125	60	28 ¹	375
5	1,5	125	60	20 ¹	240
	2,6	125	60	< 20 ¹	-
5	1,2	125	60	28 ¹	450
3	1,2	125	60	< 20 ¹	-
9	2,0	125	63	23 ¹	329
	1,2	Vapor de agua a	63	21 ¹	260
	1,2	115	81	16,6 ¹	-



N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe ha-
cerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a una solicitud de
Patente presentada en Inglaterra con el nº 09795/74 de
5 de marzo de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los bene-
10 ficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
siendo lo que constituye la esencia del referido invento
por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años
en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN
FILAMENTO DE POLIETILENO CON ELEVADO MODULO; caracterizán-
15 dose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de un fi-
lamento de polietileno con elevado módulo, caracterizado
porque comprende calentar polietileno de alta densidad
a una temperatura por encima de su punto de fusión, ex-
20 truir el polímero para formar un filamento, someter el
filamento inmediatamente después de la extrusión a una
tensión bajo condiciones tales que se conforme el fila-
mento sin orientación sustancial de sus moléculas, enfriar
el filamento a una velocidad de enfriamiento superior a
25 15°C por minuto y estirar el filamento a una elevada re-
lación de estirado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el polímero tiene un peso molecular
promedio en peso no superior a 200.000 y la tensión apli-
cada y el enfriamiento producen un filamento hilado que

129



tiene una birrefringencia no superior a 3×10^{-3} y una densidad no superior a $0,96 \text{ g/cm}^3$.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el filamento se estira a una elevada relación de estirado (X) de por lo menos 20 en un fluido a una temperatura T dentro de la gama de 90 a 130°C a una velocidad de estirado de por lo menos 60 metros por minuto pero no superior a Z metros por minuto, en donde

10
$$Z = 60 \left[5 - 4 \sqrt{\frac{(130-T)^2}{41} + \frac{(X + 5\Delta \times 10^3 - 20)^2}{15}} \right]$$

en cuya expresión Δ es la birrefringencia del filamento hilado, que no es superior a 3×10^{-3} , para dar un material que tiene un módulo secante al 0,5 % superior a 240 g/dtex.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se forma un filamento hilado que tiene una birrefringencia (Δ) no superior a 3×10^{-3} y una densidad no superior a $0,96 \text{ g/cm}^3$, por extrusión de un polietileno de alta densidad que tiene
20 un peso molecular promedio en peso no superior a 200.000; se somete la línea de hilo, mientras está caliente, a una tensión de estirado; se enfria el filamento a una velocidad superior a 15°C por minuto y se estira a continuación el filamento hilado en un fluido a una temperatura T dentro de la gama de 90 a 130°C a una relación de estirado
25 de X, en donde X es por lo menos 20, y a una velocidad de estirado de por lo menos 60 metros por minuto, pero no superior a Z metros por minuto, en donde:

30
$$Z = 60 \left[5 - 4 \sqrt{\frac{(130-T)^2}{41} + \frac{(X + 5\Delta \times 10^3 - 20)^2}{15}} \right]$$



para dar un filamento que tiene un módulo secante al 0,5 % superior a 240 g/dtex.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la extrusión del polímero, el polímero, tras salir del extruder, pasa a través de una zona de un medio gaseoso caliente de por lo menos 0,3 metros de longitud, estando calentado el medio gaseoso adyacente al filamento a una temperatura de por lo menos 130°C y de por lo menos $(95 + \frac{105}{L})^{\circ}\text{C}$,
10 en donde L es la longitud en metros de la zona, cuando la longitud de la zona es inferior a 0,9 metros.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la temperatura del medio gaseoso adyacente al filamento disminuye en la dirección de transporte del filamento a un valor de por lo menos 130°C y a por lo menos $(95 + \frac{105}{L})^{\circ}\text{C}$, en donde L es la longitud en metros de la zona, cuando la longitud de la zona es inferior a 0,9 metros.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de por lo menos 50.000.

25 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero tiene un peso molecular promedio en número del orden de 5.000 a 15.000.

30 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero tiene una relación de peso molecular promedio en peso \bar{M}_w a peso molecular promedio en número \bar{M}_n tal que para \bar{M}_n superior a 10^{-4} , \bar{M}_w/\bar{M}_n

pe



es inferior a 8, y para \bar{M}_n inferior a 10^4 , \bar{M}_w/\bar{M}_n es inferior a 20.

10.- Procedimiento según la reivindicación 5 6 6, caracterizado porque el medio gaseoso es aire.

5 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hilo hilado se estira en un líquido.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el líquido es glicerol.

10 13.- Procedimiento para la producción de un filamento de polietileno con elevado módulo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, - 5 MAR. 1975

NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION.

L. GOMEZ ACEBO Y MOREY
p. Firmado: L. GOMEZ ACEBO

129