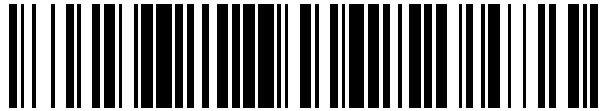


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 554**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2004 E 10190168 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 2287371**

54 Título: **Fibra de polietileno de alta resistencia**

30 Prioridad:

**12.12.2003 JP 2003414574**

**09.01.2004 JP 2004003564**

**26.03.2004 JP 2004092305**

**08.07.2004 JP 2004201430**

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

**07.03.2013**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)**

**Het Overloon 1**

**6411 TE Heerlen , NL**

72 Inventor/es:

**SAKAMOTO, GODO;**

**KITAGAWA, TOORU;**

**OHTA, YASUO;**

**FUKUSHIMA, YASUNORI y**

**MURASE, HIROKI**

74 Agente/Representante:

**FERNÁNDEZ PRIETO, Ángel**

**ES 2 397 554 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 polietileno de alta resistencia.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a multifilamentos de polietileno de alta resistencia aplicables a una gran variedad de campos de la industria, tales como tejidos de alto rendimiento para ropa deportiva y equipamiento de seguridad (por ejemplo, ropa de protección/antibalas, guantes de protección, etc.), productos de cuerda (por ejemplo, cabos de remolque, cabos de amarre, cabos de velero, cuerdas para construcción, etc.), productos trenzados (por ejemplo, sedales, cuerdas de persiana, etc.), productos de red (por ejemplo, redes de pesca, redes de protección de pelotas, etc.), materiales de refuerzo o telas no tejidas para filtros químicos, separadores de grasa, etc., lonas para tiendas de campaña, etc. y fibras de refuerzo para compuestos que se usan en artículos de deporte (por ejemplo, cascos, esquís, etc.), conos de altavoces, productos preimpregnados y armadura de hormigón.

15 **Antecedentes de la invención**

Se conoce que los multifilamentos de polietileno de alta resistencia obtenidos por medio del denominado "procedimiento de hilado en gel", que usan polietilenos de ultra alto peso molecular como materias primas, tienen una alta resistencia y un alto módulo de elasticidad jamás logrado en la técnica anterior y dichos multifilamentos de polietileno de alta resistencia ya se usan de manera extendida en distintos campos de la industria (véase el Documento de patente 1 y el Documento de patente 2).

Documento de patente 1: JP-B-60-47922 (1985)

Documento de patente 2: JP-B-64-8732 (1989)

Últimamente, los multifilamentos de polietileno de alta resistencia se usan de manera extendida, no sólo en los campos anteriores, sino también en otros campos y se exige, con insistencia, que sean más uniformes, más resistentes y tengan mayor módulo de elasticidad por cuanto se refiere al rendimiento necesario. En el documento JP 2003 064525 se describe una fibra de polietileno de alta resistencia que tiene un factor de desplazamiento Raman de  $\geq 2,0 \text{ cm}^{-1}/\%$ , una resistencia a la tracción de  $\geq 15 \text{ cN/dTex}$ , un factor de ensanchamiento de la banda Raman de  $\geq 1,5 \text{ cm}^{-1}/\%$  y un módulo de tracción de  $\geq 500 \text{ cN/dTex}$ . Esta fibra se produce mediante un procedimiento de hilado por fusión.

35 **Descripción de la invención**

**Problemas que se solucionarán con la invención**

Uno de los medios eficaces para satisfacer la gran variedad de demandas, que se ha descrito anteriormente, es disminuir al máximo los defectos interiores de los multifilamentos y, además, es necesario que los filamentos que constituyen un multifilamento sean uniformes. Con el procedimiento de hilado en gel convencional resulta difícil mantener las estructuras internas defectuosas de los filamentos a niveles lo suficientemente bajos y la resistencia de los filamentos que constituyen un multifilamento de este tipo varía ampliamente. Los inventores de la presente invención han deducido las causas de dichos inconvenientes como sigue.

Utilizando el procedimiento de hilado en gel convencional es posible una gran operación de estirado, de manera que el multifilamento resultante puede tener alta resistencia y alto módulo de elasticidad, con el resultado de que los filamentos que constituyen el multifilamento están tan cristalizados y ordenados en sus estructuras que no se pueden observar las largas estructuras periódicas de los mismos en la medición de la dispersión de rayos X de ángulo pequeño. No obstante, en los filamentos se forman estructuras defectuosas que no se pueden eliminar, como se describirá más adelante. La aglomeración de dichas estructuras defectuosas induce una amplia distribución de las tensiones dentro de los filamentos cuando se aplica una tensión a los filamentos. Las estructuras superficie-núcleo de los filamentos se consideran una de dichas estructuras defectuosas.

Los inventores de la presente invención han descubierto que lo más importante es mantener los tamaños de los cristales monoclinicos a un nivel inferior, a fin de mejorar la resistencia de los nudos de los filamentos. Si bien los motivos de esto no se pueden describir de manera evidente, se confirma a partir de la difracción de rayos X de los filamentos de polietileno resultantes, que se observan principalmente puntos de difracción procedentes de los cristales ortorrómbicos y que, además, se pueden observar ciertos picos procedentes de cristales monoclinicos. Como resultado de la investigación, se ha hallado que es importante inhibir el aumento de los tamaños de los cristales monoclinicos por debajo de un nivel determinado. Si bien no se pueden describir de manera precisa, los motivos de esto se entienden, en líneas generales, como sigue. Los inventores han hallado que, cuando soluciones de tipo filamento en un estado de xerogel, de las que se ha extraído un disolvente, se estiran mucho, los cristales monoclinicos tienden a aumentar relativamente más de tamaño, dado que la cantidad de moléculas del disolvente, que inhiben el aumento de los cristales monoclinicos, es reducida. Cuando dichos cristales monoclinicos han

aumentado hasta un tamaño que excede de un límite determinado, tienden a concentrarse tensiones entre los cristales monoclinicos y los cristales ortorrómbicos de un filamento, cuando se deforma el filamento, y dicha concentración es un punto de inicio para el deterioro del filamento. Por consiguiente, esto es poco aconsejable por cuanto se refiere a la resistencia de los nudos.

5 Además, los inventores han hallado una correlación entre la resistencia de los nudos, los tamaños de los cristales finos que constituyen un filamento, la orientación de dichos cristales y una variación de los parámetros estructurales anteriores hallada en algunas zonas del filamento. A fin de mejorar la resistencia de los nudos de un filamento, tanto microscópica como macroscópicamente, es ideal que el filamento se pueda doblar de manera flexible y arbitraria. En este sentido, es necesario inhibir al máximo la posibilidad de destruir la estructura fina de un filamento debido al doblado. Es necesario que la orientación y el tamaño de los cristales del filamento pueda ser lo mejor posible y lo más grande posible, respectivamente. No obstante, cristales demasiado grandes y orientación de los cristales demasiado buena inducen a un contraste demasiado elevado con el resto de regiones amorfas del filamento. Esto, por el contrario, reduce la resistencia de los nudos del filamento. Además, los inventores han hallado que es importante que el grado de los tamaños y de las orientaciones de los cristales en las zonas respectivas del filamento sea sustancialmente igual. Esto se debe a que la no uniformidad estructural en las zonas respectivas de la estructura fina del filamento, en particular, la no uniformidad estructural de la orientación y del tamaño de los cristales en las zonas adyacentes del filamento, permite que se concentren tensiones en dichas zonas sin uniformidad como punto de inicio, cuando se deforma el filamento, lo que da lugar a una reducida resistencia de los nudos.

Una distribución de la tensión que se produce en la estructura de un filamento se puede medir, por ejemplo, con el método de dispersión Raman, como indican Young et al. (*Journal of Materials Science*, 29, 510 (1994)). La banda Raman, es decir, una posición de vibración normal, se determina resolviendo una ecuación que consiste en la constante de la fuerza de las cadenas moleculares que componen el filamento y la configuración de la molécula (las coordenadas internas) (*Molecular Vibrations by E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, Dover Publications (1980)*). Por ejemplo, Wools et al. han descrito teóricamente este fenómeno como sigue: las moléculas del filamento se deforman a la vez que se deforma el filamento, de manera que, en consecuencia, la posición de vibración normal cambia (*Macromolecules*, 16, 1907 (1983)). Cuando hay una no uniformidad estructural, tal como aglomeración de defectos, en el filamento, las tensiones inducidas, previa deformación del filamento desde una parte exterior, son diferentes dependiendo de las zonas del filamento. Este cambio se puede detectar como un cambio en el perfil de la banda. Por lo tanto, la investigación de una relación entre la resistencia del filamento y un cambio en el perfil de la banda Raman, hallada cuando se aplica una tensión al filamento, posibilita determinar cuantitativamente una distribución de tensión inducida en el filamento. Es decir, como se describirá más adelante, un filamento con reducida no uniformidad estructural tiende a tomar un valor dentro de una región que incluye un factor de desplazamiento Raman. Un filamento de polietileno de alta resistencia obtenido por medio del "procedimiento de hilado en gel" que se ha descrito tiene una resistencia a la tracción muy alta debido a la muy buena orientación de su estructura, pero se rompe fácilmente con una tensión relativamente baja, así como la resistencia de los nudos del mismo, cuando se dobla el filamento. Cuando el filamento tiene además una estructura no uniforme en su dirección transversal, como una estructura superficie-núcleo, el filamento se rompe más fácilmente si está en una condición doblada. Como resultado de los minuciosos estudios llevados a cabo por los inventores, se ha hallado que un filamento con reducida no uniformidad estructural resiste a una condición de tracción mientras se está doblando. Es decir, en un filamento con reducida no uniformidad estructural, la proporción de la resistencia de los nudos con respecto a la resistencia a la tracción es mayor.

Por lo tanto, uno de los defectos de los multifilamentos de polietileno de alta resistencia obtenidos por medio del "procedimiento de hilado en gel" que se ha descrito es que los filamentos hilados desde orificios de tobera tienen resistencias variables dependiendo de sus condiciones después del hilado, en comparación con filamentos obtenidos con el procedimiento de hilado por fusión habitual o similares. Por lo tanto, existe el problema de que un multifilamento constituido por dichos filamentos contiene un filamento cuya resistencia es notablemente inferior, desde el punto de vista de la finura media del multifilamento. Cuando el multifilamento incluye un filamento de este tipo, que tiene una resistencia inferior a la resistencia media, ocasiona el siguiente inconveniente. Por ejemplo, si dichos multifilamentos se usan para un sedal, una cuerda, ropa de protección/antibalas o similares, cuyos tejidos se someten a abrasión, y si dichos tejidos están hechos de filamentos que tienen grosores variables, tienden a concentrarse tensiones en una parte más fina de dicho producto, de tal manera que el producto se rompe. Asimismo, en las etapas de fabricación correspondientes a un producto de este tipo, es probable que se produzcan problemas debido al corte de los filamentos, lo que tiene un efecto negativo en la productividad. Por lo tanto, la presente invención tiene la finalidad de proporcionar un multifilamento de polietileno de alta resistencia constituido por una pluralidad de filamentos con uniformidad excelente y que tienen una reducida variación de las resistencias de los monofilamentos, mediante la mejora de los problemas anteriores.

Los inventores de la presente invención han estudiado minuciosamente y han logrado el desarrollo de un multifilamento de polietileno de alta resistencia con una estructura interna uniforme, que consiste en una pluralidad de filamentos que tienen una reducida variación de las resistencias de los mismos. Con el procedimiento de hilado en gel ha sido difícil proporcionar estas características. Por consiguiente, la presente invención se logra como el resultado del desarrollo anterior.

**Medios para solucionar los problemas**

La presente invención proporciona lo siguiente.

- 5 1. Un multifilamento de polietileno de alta resistencia que tiene un factor de desplazamiento Raman de las tensiones no inferior a  $-5,0 \text{ cm}^{-1}$  (cN/dTex) y que se puede obtener a partir de un polietileno de alto peso molecular que tiene una viscosidad límite  $[\eta]$  no inferior a 5, en el que la viscosidad límite se determina por extrapolación de viscosidades específicas medidas en decalina a  $135^\circ$  usando un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde.
- 10 2. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según el punto 1, en el que dicho multifilamento tiene un tamaño de cristal del cristal monoclinico no superior a 9 nm.
- 15 3. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según el punto 2, en el que dicho multifilamento tiene una proporción de los tamaños de cristal procedentes de las difracciones (200) y (020) de un cristal ortorrómbico de 0,8 a 1,2, ambos inclusive.
4. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según el punto 1 ó 2, en el que dicho multifilamento tiene una resistencia media no inferior a 20 cN/dTex.
- 20 5. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según el punto 1 ó 2, en el que una retención de la resistencia de los nudos de los monofilamentos que constituyen el multifilamento de alta resistencia no es inferior al 40%.
- 25 6. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según el punto 1 ó 2, en el que CV, que indica una variación de las resistencias de los monofilamentos que constituyen el multifilamento de alta resistencia, no es superior al 25%.
7. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según el punto 1 ó 2, en el que dicho multifilamento tiene un alargamiento a la rotura del 2,5% al 6,0%, ambos inclusive.
- 30 8. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según el punto 1 ó 2, en el que cada uno de los filamentos que constituye el multifilamento tiene una finura no superior a 10 dTex.
9. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según el punto 1 ó 2, en el que el punto de fusión de los filamentos no es inferior a  $145^\circ\text{C}$ .

**35 Efecto de la invención**

La presente invención posibilita proporcionar un multifilamento de polietileno de alta resistencia y uniforme constituido por una pluralidad de filamentos, cada uno con los mínimos defectos internos posibles, que el procedimiento de hilado en gel convencional no puede lograr a un nivel lo suficientemente bajo, y con una reducida variación de las resistencias de los mismos.

40

**Mejores modos para llevar a cabo la invención**

A continuación, se describirá la presente invención más detalladamente.

45

Para obtener una fibra textil, según la presente invención, es necesario un procedimiento novedoso y se recomienda, como un ejemplo de un procedimiento de este tipo, el procedimiento siguiente que, de ningún modo, se debería considerar limitante del alcance de la presente invención. Es necesario que un polietileno de alto peso molecular, como materia prima para la fibra textil de la presente invención, tenga una viscosidad límite  $[\eta]$  no inferior a 5, preferentemente, no inferior a 8, aún más preferentemente, no inferior a 10. Cuando la viscosidad límite es inferior a 5, la fibra textil de alta resistencia resultante no puede tener una resistencia deseada que exceda de 20 cN/dTex.

50

Un polietileno de ultra alto peso molecular que se usará en la presente invención tiene varias unidades de, sustancialmente, etileno. El polietileno de ultra alto peso molecular puede ser un copolímero de etileno con una pequeña cantidad de otro monómero, tal como  $\alpha$ -olefina, ácido acrílico o su derivado, ácido metacrílico o su derivado, vinil-silano o su derivado, o similar; o el polietileno de ultra alto peso molecular puede ser una combinación de algunos de estos copolímeros, una combinación de un copolímero de este tipo con un homopolímero de etileno o una combinación de un copolímero de este tipo con un homopolímero de  $\alpha$ -olefina o similar. En particular, se prefiere el uso de un copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefina, tal como propileno, buteno-1 o similar, dado que, mediante el uso de un copolímero de este tipo, ramificaciones de cadena corta o larga están contenidas, en un grado determinado, en una solución de hilatura, lo que es aconsejable para la fabricación de la fibra textil de la presente invención, en particular, para un estirado e hilado estables. No obstante, un contenido muy elevado de un componente distinto de etileno dificulta el estirado de los filamentos. Por lo tanto, el contenido de otro componente no es superior al 0,2% en moles, preferentemente, no superior al 0,1% en moles por unidad de monómero, a fin de obtener filamentos que tienen alta resistencia y alto módulo de elasticidad. Naturalmente, el polietileno puede ser un homopolímero de

55

60

65

monómeros de etileno.

Como un procedimiento recomendado de la presente invención, un polietileno de alto peso molecular de este tipo se disuelve en un disolvente orgánico volátil, tal como decalina, tetralina o similar. El uso de un disolvente que sea sólido o no volátil a temperatura ambiente es desaconsejable, dado que se reduce mucho la eficacia de hilado. Esto se describe más adelante. Cuando se usa un disolvente volátil, el disolvente volátil, presente en la superficie de un filamento de tipo gel inyectado desde una hilera en la fase inicial de la etapa de hilado, se evapora ligeramente. Si bien no se ha confirmado de manera definitiva, el efecto de enfriamiento atribuido al calor latente junto con la evaporación del disolvente se considera que estabiliza el filamento hilado. La concentración del polietileno de ultra alto peso molecular es, preferentemente, no superior al 30% en masa, más preferentemente no superior al 20% en masa. Una concentración óptima se selecciona según la viscosidad límite  $[\eta]$  del polietileno de ultra alto peso molecular como la materia prima. En la etapa de hilado, preferentemente, la temperatura de la hilera se establece a una temperatura de 30°C por encima del punto de fusión del polietileno y por debajo del punto de ebullición del disolvente. Esto se debe a que la viscosidad del polímero es demasiado alta a temperaturas cercanas al punto de fusión del polietileno, lo que tiene como consecuencia que los filamentos resultantes no se puedan arrastrar rápidamente hacia arriba. Por otro lado, cuando la temperatura de la hilera es superior al punto de ebullición del disolvente, el disolvente hierve inmediatamente tras la inyección desde la hilera, lo que tiene como consecuencia que, con frecuencia, los filamentos resultantes se rompan justo por debajo de la hilera.

En este caso, se describirán los factores importantes del procedimiento para obtener filamentos uniformes según la presente invención. Uno de dichos factores es que un gas inerte de alta temperatura previamente rectificado se introduce individualmente en cada una de las soluciones inyectadas desde los orificios de una tobera. La velocidad del gas inerte es, preferentemente, no superior a 1 m/segundo. Cuando la velocidad del gas inerte es superior a 1 m/segundo, aumenta la velocidad de evaporación del disolvente, de manera que tiende a formarse una estructura no uniforme a lo largo de la dirección transversal del filamento resultante y, lo que es peor, el filamento se puede romper. La temperatura del gas inerte está, preferentemente, en un intervalo de  $\pm 10^\circ\text{C}$  de la temperatura de la tobera, más preferentemente,  $\pm 5^\circ\text{C}$  de la misma. La introducción individual del gas inerte en cada una de las soluciones de tipo filamento inyectadas posibilita homogeneizar las condiciones de enfriamiento de las soluciones de tipo filamento, de manera que se pueden obtener filamentos no estirados que tienen estructuras uniformes. Se pueden obtener los filamentos de polietileno de alta resistencia y uniformes deseados estirando uniformemente los filamentos no estirados anteriores que tienen las estructuras uniformes.

Otro factor es que los filamentos de tipo gel inyectados desde la hilera se enfrían rápida e uniformemente, si bien hay que prestar atención a una diferencia de velocidad entre el medio de enfriamiento y los filamentos de tipo gel. Preferentemente, la velocidad de enfriamiento es no inferior a 1.000°C/segundo, más preferentemente, no inferior a 3.000°C/segundo. Por cuanto se refiere a esta diferencia de velocidad, el valor integral de las diferencias de velocidad, es decir, la diferencia de velocidad acumulada es, preferentemente, no superior a 30 m/minuto, más preferentemente, no superior a 15 m/minuto. En las condiciones anteriores, se pueden obtener filamentos no estirados con una uniformidad excelente. En este sentido, la diferencia de velocidad acumulada se calcula con la siguiente ecuación:

$$\int (\text{la velocidad de la solución de tipo filamento} - \text{la velocidad del medio de enfriamiento en la dirección de arrastre del filamento})$$

Los filamentos de tipo gel se enfrían rápida y uniformemente para, de ese modo, obtener filamentos no estirados que tienen estructuras uniformes en las direcciones transversales. Cuando la velocidad de enfriamiento de los filamentos de tipo gel inyectados es inferior, las estructuras internas de los filamentos resultantes son no uniformes. En este caso, se hace una descripción de un multifilamento como ejemplo. Cuando las condiciones de enfriamiento correspondientes a los respectivos filamentos que constituyen un multifilamento son diferentes, se acelera la no uniformidad entre cada uno de los filamentos. Cuando la diferencia de velocidad, entre los filamentos arrastrados y el medio de enfriamiento, es elevada, una fuerza de rozamiento actúa entre los filamentos arrastrados y el medio de enfriamiento, lo que dificulta arrastrar los filamentos a una velocidad de hilado suficiente.

Para obtener una velocidad de enfriamiento adecuada, se recomienda usar, como medio de enfriamiento, un líquido que tenga un gran coeficiente de transmisión del calor. Sobre todo, se prefiere el uso de un líquido incompatible con el disolvente que se va a usar. Por ejemplo, preferentemente, se usa agua por su disponibilidad.

Para reducir la diferencia de velocidad acumulada, el siguiente procedimiento se considera efectivo, si bien no limita en modo alguno el alcance de la presente invención. Por ejemplo, se acopla un embudo al centro de una cubeta cilíndrica, a fin de permitir que un líquido y filamentos de tipo gel fluyan simultáneamente para, de ese modo, arrastrarlos juntos hacia arriba o se permite que los filamentos de tipo gel fluyan a lo largo de un líquido que cae en forma de cascada para de ese modo arrastrarlos juntos simultáneamente. Utilizando cualquiera de estos procedimientos se puede reducir la diferencia de velocidad acumulada en comparación con lo observado cuando los filamentos de tipo gel se enfrían usando un líquido en reposo.

Los filamentos no estirados resultantes se calientan y estiran para que sean varias veces más largos, a la vez que

5 se extrae el disolvente. Según el caso, los filamentos no estirados se estiran en varias fases a fin de obtener filamentos de polietileno de alta resistencia que tienen estructuras internas muy uniformes, como se ha descrito anteriormente. En este sentido, la velocidad de deformación del filamento, mientras se está estirando, se considera un parámetro importante. Cuando la velocidad de deformación del filamento es demasiado alta, lo que no es aconsejable, el filamento se rompe antes de lograr un factor de multiplicación suficiente para el estirado. Cuando dicha velocidad de deformación es demasiado baja, las cadenas moleculares del filamento se relajan mientras se está estirando el filamento. Por consiguiente, debido al estirado el filamento es más fino y más largo, sin embargo, tiene pocas propiedades físicas. Preferentemente, la velocidad de deformación del filamento es de  $0,005 \text{ s}^{-1}$  a  $0,5 \text{ s}^{-1}$ , más preferentemente, de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . La velocidad de deformación del filamento se puede calcular a partir del factor de multiplicación para estirar el filamento, de la velocidad de estirado y de la longitud de la sección de calentamiento de un horno. Es decir, la velocidad de deformación se puede determinar con la ecuación:

$$15 \quad \text{Velocidad de deformación (s}^{-1}\text{)} = (1 - 1 / \text{un factor de multiplicación}) \times \text{una velocidad de estirado / la longitud de una sección de calentamiento).}$$

Para obtener un filamento con una resistencia deseada, el factor de multiplicación para el estirado es no inferior a 10, preferentemente, no inferior a 12, aún más preferentemente, no inferior a 15.

20 El tamaño de cristal del cristal monoclinico es no superior a 9 nm, más preferentemente, no superior a 8 nm, específicamente, no superior a 7 nm. Cuando dicho tamaño de cristal es superior a 9 nm, tienden a concentrarse tensiones entre los cristales finos monoclinicos y los cristales finos ortorrómbicos de un filamento, previa deformación del filamento, y el filamento puede empezar a romperse a partir de un punto de concentración de este tipo.

25 La proporción de los tamaños de cristal procedentes de las difracciones (200) y (020) del cristal ortorrómbico es, preferentemente, de 0,8 a 1,2, más preferentemente, de 0,85 a 1,15, específicamente, de 0,9 a 1,1. Cuando la proporción del tamaño de cristal es inferior a 0,8 o cuando es superior a 1,2, los cristales tienden a aumentar de tamaño selectivamente en una dirección axial, cuando se tienen en cuenta las configuraciones de los cristales. Por consiguiente, los cristales finos presentes alrededor de dichos cristales que han aumentado selectivamente de tamaño colisionan entre sí, previa deformación del filamento. Por lo tanto, se concentran tensiones en dicha colisión y se rompe la estructura del filamento, lo que no es aconsejable.

30 El factor de desplazamiento Raman de las tensiones es no inferior a  $-5,0 \text{ cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ , más preferentemente, no inferior a  $-4,5 \text{ cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ , específicamente, no inferior a  $-4,0 \text{ cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ . Cuando el factor de desplazamiento Raman de las tensiones es inferior a  $-5,0 \text{ cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ , lo que no es aconsejable, puede producirse una posible distribución de la tensión debido a la concentración de tensiones.

35 La resistencia media del filamento es, preferentemente, no inferior a 20 cN/dTex, más preferentemente, no inferior a 22 cN/dTex, específicamente, no inferior a 24 cN/dTex. Cuando la resistencia media del filamento es inferior a 20 cN/dTex, un producto fabricado mediante el uso de dichos filamentos puede tener una resistencia insuficiente.

40 La retención de la resistencia de los nudos de cada uno de los filamentos que constituye el multifilamento de polietileno de alta resistencia es, preferentemente, no inferior al 40%, más preferentemente, no inferior al 43%, específicamente, no inferior al 45%. Cuando la retención de la resistencia de los nudos de los filamentos es inferior al 40%, se pueden dañar multifilamentos de dichos filamentos mientras se está fabricando un producto mediante el uso de los multifilamentos.

45 La CV, que indica una variación de las resistencias de los monofilamentos que constituyen el multifilamento de polietileno de alta resistencia, es, preferentemente, no superior al 25%, más preferentemente, no superior al 23%, específicamente, no superior al 21%. Cuando la CV es superior al 25%, un producto fabricado mediante el uso de dichos multifilamentos presenta una variación de la resistencia.

50 El alargamiento a la rotura es, preferentemente, del 2,5% al 6,0%, más preferentemente, del 3,0% al 5,5%, específicamente, del 3,5% al 5,0%. Cuando el alargamiento a la rotura es inferior al 2,5%, los filamentos se parten durante la fabricación de los multifilamentos, lo que da lugar a una reducida eficacia de operación. Cuando el alargamiento a la rotura exceda del 6,0%, un producto fabricado mediante el uso de dichos multifilamentos tendrá una influencia de deformación permanente que no se puede ignorar.

55 La finura de los filamentos es, preferentemente, no superior a 10 dTex, más preferentemente, no superior a 8 dTex, específicamente, no superior a 6 dTex. Cuando la finura de los filamentos es superior a 10 dTex, resulta difícil mejorar el rendimiento del multifilamento hasta las propiedades mecánicas iniciales durante la fabricación del mismo.

60 El punto de fusión de los filamentos es, preferentemente, no inferior a  $145^{\circ}\text{C}$ , más preferentemente, no inferior a  $148^{\circ}\text{C}$ . Cuando el punto de fusión de los filamentos no es inferior a  $145^{\circ}\text{C}$ , los filamentos pueden soportar una temperatura más elevada en una etapa que requiera calentamiento y esto se prefiere por cuanto se refiere a ahorro

en el tratamiento.

5 El multifilamento de polietileno de alta resistencia de la presente invención tiene alta resistencia y alto módulo de elasticidad y tiene una estructura interna uniforme, que presenta una reducida variación del rendimiento, sin posibilidad de que tenga partes localizadas debilitadas. Por lo tanto, el multifilamento de polietileno de alta resistencia de la presente invención se puede aplicar a tejidos de alto rendimiento para ropa deportiva y equipos de protección, tales como ropa de protección/antibalas y guantes de protección. La ropa de protección/antibalas se confecciona usando los novedosos multifilamentos de polietileno de alta resistencia de la presente invención como materia prima, que se pueden combinar con otras fibras conocidas. La ropa de protección/antibalas se confecciona con un material textil tejido a partir de los multifilamentos anteriores o con una lámina de una pluralidad de materiales de tipo lámina que cada uno tiene, en el mismo, los multifilamentos dispuestos a lo largo de una dirección e impregnados con una resina y que cada uno está laminado en el otro con los multifilamentos ortogonales unos respecto a otros. Los guantes de protección se confeccionan con los novedosos multifilamentos de polietileno de alta resistencia de la presente invención, que se pueden combinar con otras fibras conocidas según su diseño y función. Para dar funcionalidad a los guantes, los multifilamentos anteriores se pueden combinar con fibras de algodón o similares que tengan una propiedad de absorción de la humedad, a fin de absorber el sudor o, se pueden combinar con fibras de uretano muy elásticas para mejorar la comodidad de ajuste. Los multifilamentos se pueden mezclar con hilos de colores para proporcionar guantes de colores, de manera que sea difícil distinguir las manchas de los mismos o que los guantes resulten más modernos. Como procedimiento de combinación de los multifilamentos de polietileno de alta resistencia con otras fibras, se utiliza un proceso de entrelazado por medio de introducción de aire o un proceso Taslan. Distintos a estos, los filamentos se abren aplicando un voltaje y los filamentos abiertos se combinan con otras fibras. Si no, los filamentos simplemente se retuercen o trenzan o se recubren. Cuando los filamentos se usan como materias primas textiles, los filamentos se pueden combinar con otras fibras durante el hilado o los filamentos acabados e hilados se pueden combinar con otras fibras con cualquiera de los procedimientos de combinación anteriores.

30 Los multifilamentos de polietileno de alta resistencia de la presente invención se pueden aplicar a cuerdas, tales como cabos de remolque, cabos de amarre, cabos de velero y cuerdas para construcción, sedales, productos trenzados, tales como cuerdas de persiana, y productos de red, tales como redes de pesca, y redes de protección de pelotas. El multifilamento de polietileno de la presente invención tiene alta resistencia y alto módulo de elasticidad y tiene una estructura interna uniforme, que presenta una reducida variación del rendimiento, de manera que no hay posibilidad de que el multifilamento tenga partes localizadas debilitadas. Por lo tanto, el multifilamento de la presente invención se puede usar para cuerdas y sedales que necesitan tener alta resistencia en conjunto.

35 Las cuerdas se fabrican a partir de los novedosos multifilamentos de polietileno de alta resistencia de la presente invención, que se han descrito anteriormente, que se pueden combinar con otras fibras conocidas. Las cuerdas se pueden recubrir con otro material, tal como una poliolefina de bajo peso molecular o una resina de uretano, según su diseño o función. Las cuerdas pueden tener estructuras con vueltas, tales como cuerdas con tres vueltas y cuerdas con seis vueltas, estructuras trenzadas, tales como cuerdas con ocho vueltas y cuerdas con doce vueltas o estructuras de doble trenzado (en las que una parte central está recubierta en espiral en su periferia exterior con hilos, hebras o similares). Se puede diseñar una cuerda ideal según el rendimiento y el uso final. Las cuerdas de la presente invención presentan menos deterioro del rendimiento atribuido a la absorción de humedad o a la absorción de agua. Además, las cuerdas de la presente invención tienen alta resistencia a pesar de los reducidos diámetros de las mismas, lo que hace que no se retuerzan, y se pueden almacenar fácilmente. Por lo tanto, las cuerdas de la presente invención son adecuadas para uso en una variedad de campos de la industria o en una variedad de usos civiles, tales como cuerdas de pesca, cabos de remolque, cabos de amarre, guindalezas, cabos de velero, cuerdas de alpinismo, cuerdas para agricultura y cuerdas para uso en obras civiles, construcciones, equipo eléctrico, trabajos de construcción, etc. En particular, las cuerdas de la presente invención son especialmente adecuadas para uso en barcos y en artículos náuticos relacionados con la pesca. Las redes se fabrican a partir de los novedosos multifilamentos de polietileno de alta resistencia de la presente invención, que se han descrito anteriormente, que se pueden combinar con otras fibras conocidas. Además, las redes confeccionadas con los multifilamentos de polietileno de alta resistencia se pueden recubrir con otro material, tal como una poliolefina de bajo peso molecular o una resina de uretano, de acuerdo con su diseño o función. Las redes pueden ser de nudos, sin nudos o de estructura Raschel. Se puede diseñar una red ideal de acuerdo con su función y su uso final. Las redes de la presente invención tienen texturas de red firmes y tienen resultados superiores en los ensayos de abrasión y fatiga a la flexión y, por lo tanto, se usan de manera adecuada en distintos campos de la industria y usos civiles, tales como redes de pesca (por ejemplo, redes de arrastre, redes fijas, redes de malla y redes de enmalle), redes para agricultura (por ejemplo, redes a prueba de animales o pájaros), redes de deportes (por ejemplo, redes de golf y redes de protección de pelotas), redes de seguridad y redes para uso en obras de ingeniería civil, equipo eléctrico y trabajos de construcción.

65 El multifilamento de polietileno de alta resistencia de la presente invención es mejor por cuanto se refiere a resistencia química, opacidad y resistencia a los agentes atmosféricos y, por lo tanto, se puede aplicar a materiales de refuerzo o a telas no tejidas para filtros químicos y separadores de baterías. Además, de los novedosos multifilamentos de polietileno de alta resistencia de la presente invención se pueden obtener fibras cortadas de polietileno de alta resistencia. Los filamentos de polietileno de la presente invención tienen alta resistencia y alto

módulo de elasticidad y tienen estructuras internas uniformes, presentando, por lo tanto, una reducida variación del rendimiento. Debido a su gran uniformidad, es difícil que, las telas no tejidas hechas de los mismos con el procedimiento húmedo, tengan puntos de succión en las mismas cuando se succiona la humedad de las telas no tejidas a presión reducida, dado que difícilmente se produce una variación de succión. Dichos puntos, cuando se forman, degradan la resistencia y la resistencia a la perforación de las telas no tejidas. La finura de una fibra sencilla cortada no tiene un límite específico y, normalmente, es de 0,1 a 20 dpf. La finura de una fibra sencilla cortada se puede seleccionar, de manera adecuada, según su uso final: por ejemplo, las fibras cortadas cuya finura de la fibra sencilla es mayor se usan como fibras de refuerzo para hormigón y cemento o telas no tejidas normales y las fibras cortadas cuya finura de la fibra sencilla es menor se usan en telas no tejidas de alta densidad para filtros químicos y separadores de baterías. La longitud de las fibras cortadas es, preferentemente, no superior a 70 mm, más preferentemente no superior a 50 mm. Fibras cortadas demasiado largas tienen tendencia a enredarse unas con otras y separarlas uniformemente resulta difícil. Los medios para cortar el multifilamento no están limitados y, por ejemplo, se usa una cortadora de tipo guillotina o una cortadora giratoria.

El multifilamento de polietileno de alta resistencia de la presente invención se puede aplicar a artículos de deporte, tales como lonas para tiendas de campaña o similares, cascos y esquís, conos de altavoces y fibras de refuerzo de compuestos para reforzar productos preimpregnados y hormigón. Los productos de hormigón reforzado con fibras de la presente invención se pueden obtener usando el novedoso multifilamento de polietileno de alta resistencia de la presente invención, que se ha descrito anteriormente, como fibras de refuerzo, dado que el multifilamento de polietileno tiene alta resistencia y alto módulo de elasticidad, tiene una estructura interna uniforme, presenta una reducida variación del rendimiento y, por lo tanto, no hay posibilidad de que haya partes localizadas debilitadas en el mismo. Por consiguiente, el multifilamento de la presente invención es mejor por cuanto se refiere a uniformidad de resistencia, resistencia a la compresión, resistencia a la flexión y tenacidad en conjunto y, por consiguiente, es excelente por cuanto se refiere a resistencia al impacto y durabilidad. Cuando se usan como fibras de refuerzo de lonas para tiendas de campaña, artículos de deporte, tales como cascos y esquís, conos de altavoces o productos preimpregnados, se pueden proporcionar productos de alta resistencia, dado que dichas fibras de refuerzo son muy uniformes y, por lo tanto, no tienen partes localizadas debilitadas en las mismas.

A continuación, se describen los procedimientos y condiciones para medir las características del multifilamento de la presente invención.

(Resistencia, Porcentaje de Alargamiento y Módulo de Elasticidad del Filamento)

Se midió la resistencia y el módulo de elasticidad del multifilamento de la presente invención como sigue, usando "Tensilon" (ORIENTECH): se extendió una muestra, con una longitud de 200 mm (es decir, la longitud entre mandriles), del multifilamento a una velocidad de alargamiento del 100%/minuto en una atmósfera de 20°C y a una humedad relativa del 65%, a fin de obtener una curva de tensión-deformación. Se calculó la resistencia (cN/dTex) y el porcentaje de alargamiento (%) a partir de una tensión y de un alargamiento en el punto de rotura y se calculó el módulo de elasticidad (cN/dTex) a partir de una tangente que formaba el mayor gradiente en el origen de la curva y alrededor del mismo. Cada uno de los valores era una media de los valores hallados obtenidos a partir de 10 mediciones.

(Resistencia del Monofilamento)

Se midió la resistencia y el módulo de elasticidad de un monofilamento usando 10 monofilamentos de muestra seleccionados arbitrariamente de un multifilamento. En el caso de un multifilamento que comprendía menos de 10 monofilamentos, se usaron como objetos de medición todos los monofilamentos.

De cada monofilamento con una longitud de, aproximadamente, 2 m, se cortó y pesó un metro del mismo y el peso se convirtió en términos de 10.000 m para medir la finura (dTex). En este sentido, se midió la longitud de dicho monofilamento (1 m) bajo una carga de, aproximadamente, una décima parte de la carga usada para la medición de la finura para, de ese modo, obtener una muestra con una longitud constante. El resto de dicho monofilamento se usó para medir la resistencia del mismo con el mismo procedimiento que el anterior. Se calculó la CV con la siguiente ecuación:

$$CV = \frac{\text{una desviación estándar de la resistencia de un monofilamento}}{\text{una media de las resistencias de los monofilamentos}} \times 100$$

(Retención de la Resistencia de los Nudos del Monofilamento)

Se midió la resistencia y el módulo de elasticidad de un monofilamento usando 10 monofilamentos de muestra seleccionados arbitrariamente de un multifilamento. En el caso de un multifilamento que comprendía menos de 10 monofilamentos, se usaron como objetos de medición todos los monofilamentos.

De cada monofilamento con una longitud de, aproximadamente, 2 m, se cortó y pesó un metro del mismo y el peso se convirtió en términos de 10.000 m para medir la finura (dTex). En este sentido, se midió la longitud de dicho



monofilamento (1 m) bajo una carga de, aproximadamente, una décima parte de la carga usada para la medición de la finura para, de ese modo, obtener una muestra con una longitud constante. En el centro del resto de dicho monofilamento se formó un nudo y, posteriormente, se sometió a un ensayo de tracción durante el mismo procedimiento que en la medición de la resistencia del monofilamento. En este sentido, el nudo se formó según el procedimiento que se muestra en la Fig. 3 que se describe en el documento JIS L1013 y la dirección de anudamiento fue siempre igual que la dirección b que se muestra en la Fig. 3.

Retención de la resistencia de los nudos = una media de las resistencias de los nudos de los monofilamentos / una media de las resistencias de los monofilamentos X 100

(Viscosidad límite)

Se midieron las viscosidades específicas de soluciones diluidas de distintas maneras de decalina a 135°C con un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde y se trazaron las viscosidades resultantes respecto a las concentraciones de decalina en las soluciones. A continuación, se determinó la viscosidad límite desde un punto de extrapolación hasta el origen de una línea recta obtenida por la aproximación de los mínimos cuadrados de los gráficos. En esta medición, una muestra se dividió o cortó en trozos con longitudes de, aproximadamente, 5 mm y los trozos cortados se disolvieron, mientras se removían, mezclados con el 1% en masa en función del peso del polímero de un antioxidante ("Yoshinox" fabricado por Yoshitomi Seiyaku) a 135°C durante 4 horas para, de ese modo, preparar una solución de medición.

(Medición con Calorímetro de Barrido Diferencial)

Se usó un calorímetro de barrido diferencial DSC 7, fabricado por PerkinElmer. Se cortó una muestra en trozos con longitudes de 5 mm o inferiores y los trozos cortados (aproximadamente, 5 mg) se introdujeron en una cuba de aluminio y la cuba de aluminio con los trozos de muestra en su interior se calentó desde una temperatura ambiente hasta 200°C a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/minuto, con relación a una cuba de aluminio vacía del mismo tipo, para determinar un pico endotérmico. La temperatura del máximo de los picos de fusión que apareció en el lateral de menos temperatura de la curva obtenida se definió como un punto de fusión.

(Medición del Espectro de Dispersión Raman)

El espectro de dispersión Raman se midió como sigue. Como espectrómetro Raman se usó el System 1000, fabricado por Renishaw. Como fuente de luz, se usó láser de helio-neón (longitud de onda: 633 nm) y se colocó un filamento, con su eje en paralelo a la dirección de polarización para medición. Se dividió un multifilamento en monofilamentos y uno de los monofilamentos se pegó en una cartulina con un agujero rectangular (50 mm (vertical) x 10 mm (lateral)), de manera que el eje central más largo del agujero pudiera estar alineado con el eje del filamento y se adhirieron ambos extremos del filamento con un adhesivo epoxi (Araldite) y se dejó reposar durante 2 o más días. Posteriormente, el filamento colocado en la cartulina se acopló a una plantilla controlable con un micrómetro de longitud y la cartulina con el filamento en la misma se cortó con cuidado. A continuación, se aplicó una carga predeterminada al filamento y el filamento, sometido a la carga, se colocó en la platina del microscopio del aparato de dispersión Raman, a fin de medir el espectro Raman del mismo. En esta medición, se midió simultáneamente una tensión producida en el filamento y la deformación del filamento. En la medición Raman, se recopilaban datos del filamento en el modo estático, siempre que la resolución por un píxel fuera no superior a 1 cm<sup>-1</sup> en un intervalo de medición de 850 cm<sup>-1</sup> a 1.350 cm<sup>-1</sup>. Un pico usado para el análisis se tomó de una banda de 1.128 cm<sup>-1</sup> atribuida al modo de estiramiento simétrico de un enlace de C-C. Para determinar correctamente el centro de gravedad de la banda y la anchura de la línea (la desviación estándar de un perfil con su centro en el centro de gravedad de la banda y una raíz cuadrada del momento de segundo orden), se aproximó el perfil como una síntesis de dos funciones gaussianas, de manera que las curvas se pudieran ajustar satisfactoriamente. Se observó que, cuando el filamento se deformó, los picos de las dos funciones gaussianas no coincidían y que la distancia entre cada uno de los picos era mayor. Según la presente invención, la posición del pico de la banda no se tomó como un máximo del perfil de los picos y el centro de gravedad de los dos picos gaussianos se definió como la posición del pico de la banda. Esta definición se representó con la ecuación 1 (una posición del centro de gravedad, <x>). Se hizo un gráfico trazando las posiciones del centro de gravedad de la banda <x> y la tensión aplicada al filamento. El gradiente de la curva aproximada que pasaba a través del origen, que se obtuvo con el procedimiento de mínimos cuadrados de los gráficos resultantes, se definió como un factor de desplazamiento Raman de las tensiones.

$$\langle x \rangle = \int x f(x) dx / \int f(x) dx$$

$$f(x) = f_1(x - a) + f_2(x - b)$$

en la que f representa una función gaussiana.

[Procedimientos de Evaluación correspondientes a Tamaño de Cristal y Orientación]

El tamaño de cristal y la orientación de los cristales en el filamento se midieron con el procedimiento de difracción de

rayos X. Como fuente de rayos X, se usó una instalación de radiación a gran escala, SPring8, con un generador de haces, BL24XU. La energía del rayo X usado fue de 10 keV ( $\lambda = 1,2389$  angstroms). Rayos X extraídos a través de un ondulator se transformaron en luz monocromática por medio de un monocromador (el plano (111) de un cristal de silicio) y, posteriormente, se dirigieron a una posición de muestra, usando una placa de zonas de fase. El tamaño del foco se ajustó a un diámetro no superior a 3  $\mu\text{m}$ , tanto en la dirección vertical como en la horizontal. El filamento, usado como muestra, se colocó en una platina XYZ con su eje dirigido horizontalmente. Se midió la intensidad de dispersión Thomson con un detector de dispersión Thomson, acoplado de manera independiente, a la vez que se ajustaba con precisión la platina, y el punto con la máxima intensidad se estableció como el centro del filamento. La intensidad de los rayos X es muy alta y, por lo tanto, si el tiempo de exposición de la muestra es muy prolongado se daña la muestra. Debido a esto, el tiempo de exposición de la medición de difracción de rayos X se estableció en no más de 2 minutos. En las condiciones que se han descrito anteriormente, se irradió el filamento con un haz, desde su parte superficial hasta su parte central y en 5 o más zonas del mismo separadas a intervalos sustancialmente regulares, y se midieron los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las respectivas zonas del filamento. Se registraron los patrones de difracción de rayos X usando una placa de formación de imágenes fabricada por Fuji. Los datos de imagen registrados se leyeron usando un microlector fabricado por Fuji. Los datos de imagen registrados se transfirieron a un ordenador personal para seleccionar los datos relativos a la dirección ecuatorial y a la dirección acimutal y, a continuación, se evaluó la anchura entre las líneas. El tamaño de cristal (ACS) se calculó a partir de la anchura a media altura de banda  $\beta$  del perfil de difracción en la dirección ecuatorial, usando la siguiente ecuación [1]. El pico de difracción se identificó según el método de Bunn et al. (*Trans Faraday Soc.*, 35, 482 (1939)). Respecto al tamaño de cristal, se usó una media de los valores hallados obtenida con la medición en 5 o más puntos del filamento. La CV se calculó con la siguiente ecuación:

CV = la desviación estándar del tamaño de cristal / la media de los tamaños de cristal X 100

[Ecuación 1]       $ACS = 0,9\lambda/\beta \cos\theta$

En este caso,  $\lambda$  representa la longitud de onda del rayo X usado y  $\theta$  representa el ángulo de difracción.

Como el ángulo de orientación OA, se usó una anchura a media altura de banda de un perfil hallado mediante barrido de cada uno de los patrones de difracción bidimensional obtenido a lo largo de la dirección acimutal y se usó una media de las anchuras a media altura de banda como el ángulo de orientación. La CV se calculó con la siguiente ecuación:

CV = una desviación estándar del ángulo de orientación / la media de los ángulos de orientación X 100

[Procedimiento de Evaluación correspondiente a un Tamaño de Cristal del Cristal Monoclínico]

El tamaño de cristal se midió con el procedimiento de difracción de rayos X. Para las mediciones se usó un aparato Rint 2500, fabricado por Rigaku. Como fuente de rayos X se usó anticátodo de cobre. La potencia de funcionamiento fue de 40 kV y 200 mA. Se usó un colimador con una rendija de 0,5 mm. Se acopló un filamento a la mesa de muestreo y se barrió el tablero en la dirección ecuatorial y en la dirección meridional a fin de medir la distribución de intensidad de la difracción de rayos X del filamento. Como límites tanto vertical como lateral de la rendija receptora de luz se seleccionó  $1/2^\circ$ . El tamaño de cristal (ACS) se calculó a partir de la anchura a media altura de banda  $\beta$  del perfil de difracción, usando la ecuación de Scherrer [Ecuación 2].

[Ecuación 2]       $ACS = 0,9\lambda/\beta_0 \cos\theta$

siempre que       $\beta_0 = (\beta_2 - \beta_s) 0,5$

En esta ecuación,  $\lambda$  representa la longitud de onda del haz de rayos X usado,  $2\theta$  representa el ángulo de difracción y  $\beta_s$  representa la anchura a media altura de banda del haz de rayos X medida usando una muestra estándar.

El tamaño del cristal monoclínico se determinó a partir de la anchura entre las líneas en un punto de difracción procedente del plano (010) del cristal monoclínico y el ACS se calculó usando la ecuación de Scherrer. El pico de difracción se identificó según el método de Seto et al. (*Jap. J. Appl. Phys.*, 7, 31 (1968)). La proporción de tamaño del cristal ortorrómbico se determinó dividiendo el tamaño de cristal procedente de la difracción (200) entre el tamaño de cristal procedente de la difracción (020).

**(Ejemplos 1 a 3)**

Se preparó una mezcla de tipo pasta mezclando un polietileno de ultra alto peso molecular con una viscosidad límite de 21,0 dl/g y decahidronaftaleno en la proporción de 8:92 en masa. Esta mezcla se disolvió con una extrusora de doble husillo, equipada con un mezclador y un transportador, para obtener una solución transparente y homogénea. La solución se extruyó desde un orificio con un diámetro de 0,8 mm, con 30 agujeros dispuestos circularmente, a una velocidad de 1,8 g/minuto. Las soluciones extrudidas se pasaron a través de un tubo cilíndrico lleno de agua en flujo continuo, a través de una cámara de aire con una longitud de 10 mm, a fin de enfriarlas uniformemente. Los

filamentos de tipo gel resultantes se arrastraron a una velocidad de 60 m/minuto, sin extraer el disolvente. En este caso, la velocidad de enfriamiento de los filamentos de tipo gel fue de 9.669°C/segundo y la diferencia de velocidad acumulada de 5 m/minuto. A continuación, se estiraron los filamentos de tipo gel para que fueran tres veces más largos en un horno caliente en una atmósfera de nitrógeno, sin enrollarlos. Posteriormente, se enrollaron los filamentos estirados. A continuación, se estiraron los filamentos a 149°C con un factor de multiplicación de estirado modificado de varias maneras hasta el máximo de 6,5. En la Tabla 1 se muestran las propiedades físicas de los filamentos de polietileno resultantes.

#### (Ejemplos 4 y 5)

Una mezcla de tipo pasta de un polietileno de ultra alto peso molecular con una viscosidad límite de 19,6 dl/g (10% en masa) y decahidronaftaleno (90% en masa) se dispersó y disolvió con una amasadora de tipo husillo a 230°C y la solución resultante se introdujo en una hilera con un diámetro de 0,6 mm, que tenía 400 agujeros y estaba a 177°C, a una velocidad de extrusión de 1,2 g/min/agujero, mediante bombeo suave. Se obtuvieron filamentos de polietileno del mismo modo que en el Ejemplo 1, salvo que se aplicó uniformemente un gas nitrógeno a las respectivas soluciones de tipo filamento extrudidas, a una velocidad de 0,1 m/segundo, usando dispositivos de enfriamiento de tipo circular dispuestos de manera independiente justo debajo de las respectivas toberas, mientras se prestaba atención al flujo rectificado del gas nitrógeno, de manera que una cantidad mínima de decalina se evaporara de las superficies de los filamentos resultantes y que las soluciones de tipo filamento extrudidas anteriores pasaran a través de una cámara de aire en una atmósfera de nitrógeno. En este sentido, el factor de multiplicación del estirado durante la segunda etapa fue de 4,5 ó 6,0. La temperatura del gas nitrógeno usado para enfriar se controló a 178°C. La temperatura de la cámara de aire no se controló. En la Tabla 1 se muestran los valores de las propiedades físicas de los filamentos resultantes. Se observó que los filamentos tenían una uniformidad excelente y alta resistencia.

#### (Ejemplo Comparativo 1)

Una mezcla de tipo pasta de un polietileno de ultra alto peso molecular con una viscosidad límite de 19,6 dl/g (10% en masa) y decahidronaftaleno (90% en masa) se dispersó y disolvió con una amasadora de tipo husillo a 230°C y la solución resultante se introdujo en una hilera con un diámetro de 0,6 mm, que tenía 400 agujeros y estaba a 175°C, a una velocidad de extrusión de 1,6 g/min/agujero, mediante bombeo suave. Se aplicó, de la manera más uniforme posible, un gas nitrógeno controlado a 100°C a las soluciones de tipo filamento extrudidas, a una velocidad alta de 1,2 m/segundo, desde un orificio de alimentación de gas con forma de rendija dispuesto justo debajo de las toberas, mientras se prestaba atención al flujo rectificado del gas nitrógeno, a fin de evaporar de manera intensa la decalina de las superficies de los filamentos resultantes. Los residuos de decalina en las superficies de los filamentos se evaporaron, aún más, con un flujo de nitrógeno controlado a 115°C y los filamentos resultantes se arrastraron hacia arriba con un rodillo de tipo Nelson, a una velocidad de 80 m/minuto, instalado en el lateral descendente de las toberas. En este sentido, la longitud de la sección de enfriamiento fue de 1,0 m, la velocidad de enfriamiento de los filamentos de 100°C/segundo y la diferencia de velocidad acumulada de 80 m/minuto. Posteriormente, los filamentos resultantes se estiraron para que tuvieran una longitud 4,0 veces mayor, en un horno caliente a 125°C, y, posteriormente, se estiraron para que tuvieran una longitud 4,1 veces mayor, en un horno caliente a 149°C. Se pudieron obtener filamentos uniformes sin que se rompieran. En la Tabla 1 se muestran las propiedades físicas de los filamentos.

#### (Ejemplo Comparativo 2)

Se obtuvieron filamentos estirados del mismo modo que en el Ejemplo, salvo que se aplicó, de la manera más uniforme posible, un flujo de gas nitrógeno controlado a 50°C a las soluciones de tipo filamento extrudidas y a una velocidad de 0,5 m/segundo, desde una posición justo debajo del orificio, mientras se prestaba atención al flujo rectificado del gas nitrógeno para, de ese modo, obtener filamentos de tipo gel. La velocidad de enfriamiento de los filamentos fue de 208°C/segundo y la diferencia de velocidad acumulada de 80 m/minuto.

#### (Ejemplo Comparativo 3)

Una mezcla de tipo pasta de un polímero de ultra alto peso molecular que comprendía un polímero (C) como componente principal y con una viscosidad límite de 10,6 (15% en masa) y cera de parafina (85% en masa) se dispersó y fundió con una amasadora de tipo husillo a 230°C y la solución resultante se introdujo en una hilera con un diámetro de 1,0 mm, que tenía 400 agujeros y estaba a 190°C, a una velocidad de extrusión de 2,0 g/minuto/agujero, mediante bombeo suave. Las soluciones de tipo filamento resultantes se pasaron a través de una cámara de aire con una longitud de 30 mm y, posteriormente, se sumergieron en una cubeta de hilera llena de n-hexano a 15°C. Tras la sumersión, los filamentos se arrastraron hacia arriba con un rodillo de tipo Nelson a una velocidad de 50 m/minuto. La velocidad de enfriamiento de los filamentos fue de 4.861°C/segundo y la diferencia de velocidad acumulada de 50 m/minuto. Posteriormente, los filamentos se estiraron con un factor de multiplicación de 3,0, en un horno caliente a 125°C, se estiraron aún más con un factor de multiplicación de 3,0, en un horno caliente a 149°C, y se estiraron una vez más con un factor de multiplicación de 1,5. Se pudieron obtener filamentos uniformes sin que se rompieran. En la Tabla 1 se muestran las propiedades físicas de los filamentos.

**(Ejemplo Comparativo 4)**

5 Filamentos enrollados que se obtuvieron en las mismas condiciones que en el Ejemplo Comparativo 1, antes de una etapa de estiramiento, se sumergieron en etanol durante 3 días para eliminar los residuos de decalina de los filamentos. Posteriormente, los filamentos se dejaron secar al aire durante 2 días para obtener filamentos de xerogel. Los filamentos de xerogel se estiraron con un factor de multiplicación de 4,0, en un horno caliente a 125°C, y, posteriormente, se estiraron más con un factor de multiplicación de 4,3, en un horno caliente a 155°C. Se pudieron obtener filamentos uniformes sin que se rompieran.

10

[Tabla 1] (Parte 1)

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Factor de multiplicación total		16,0	17,5	19,5	13,5	18,0
Finura	dTex	45	41	37	591	440
Finura / monofilamento	dTex	1,5	1,4	1,2	1,5	1,1
Resistencia	CN/dTex	38	42	49	43	47
Alargamiento a la rotura	%	4,2	4,1	4,0	4,2	4,2
Factor de desplazamiento Raman de las tensiones		-3,5	-3,4	-3,3	-3,4	-3,3
Retención de la resistencia de los nudos/ monofilamento	%	47,0	50,0	54,0	46,0	54,0
Variación de las resistencias de los monofilamentos	% de CV	21	22	23	15	16
Punto de fusión	°C	146,2	146,6	196,6	146,2	146,3
Tamaño de cristal	nm	22	25	27	30	19
Ángulo de orientación	°	2,1	1,6	1,1	3,1	1,9
CV de tamaño de cristal	% de CV	9,0	8,4	5,3	5,2	3,1
CV de ángulo de orientación	% de CV	9,1	8,2	5,1	5,5	2,2
Tamaño del cristal monoclinico	nm	5,9	7,1	8,3	3,2	4,1
Proporción de los tamaños de cristal		0,85	0,92	1,01	0,97	1,12

[Tabla 1] (Parte 2)

		Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4
Factor de multiplicación total		16,4	16,4	13,5	17,2
Finura	dTex	490	450	1.780	472
Finura / monofilamento	dTex	1,2	1,2	4,4	1,1
Resistencia	CN/dTex	29,2	30,1	28	27,3
Alargamiento a la rotura	%	3,4	3,4	3,3	3,1
Factor de desplazamiento Raman de las tensiones		-5,3	-5,1	-5,5	-5,7
Retención de la resistencia de los nudos/ monofilamento	%	43,0	44,0	38,0	41,0
Variación de las resistencias de los monofilamentos	% de CV	31	28	40	22
Punto de fusión	°C	145,6	146,0	148,0	149,1
Tamaño de cristal	nm	16	15	13	34
Ángulo de orientación	°	4,3	4,7	4,5	0,7
CV de tamaño de cristal	% de CV	11,0	12,2	13,6	12,4
CV de ángulo de orientación	% de CV	11,4	13,2	12,9	10,9
Tamaño de cristal monoclinico	nm	13,1	12,2	13,9	14,2
Proporción de los tamaños de cristal		0,67	0,73	0,76	1,31

15

**Aplicabilidad industrial**

Los filamentos de polietileno de alta resistencia según la presente invención tienen alta resistencia, alto módulo de elasticidad y estructuras internas uniformes. Por lo tanto, se pueden aplicar a una gran variedad de campos de la

5 industria, tales como tejidos de alto rendimiento para ropa deportiva, equipamiento de seguridad (por ejemplo, ropa de protección/antibalas, guantes de protección, etc.) y similares, productos de cuerda (por ejemplo, cabos de remolque, cabos de amarre, cabos de velero, cuerdas para construcción, etc.), sedales, cuerdas trenzadas (por ejemplo, cuerdas de persiana, etc.), productos de red (por ejemplo, redes de pesca, redes de protección de pelotas, etc.), materiales de refuerzo o telas no tejidas para filtros químicos, separadores de baterías, etc., lonas para tiendas de campaña, etc. y fibras de refuerzo para compuestos que se usan en artículos de deporte (por ejemplo, cascos, esquís, etc.), conos de altavoces, productos preimpregnados, hormigón, etc.

10 **Referencias citadas en la descripción**

La presente lista de referencias que cita el solicitante es sólo para comodidad del lector. La misma no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha prestado gran atención a la hora de recopilar las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP niega toda responsabilidad en este sentido.

15 **Documentos de patente citados en la descripción**

- JP 60047922 B [0003]
- JP 648732 B [0003]
- JP 2003064525 A [0004]

20 **Otras publicaciones citadas en la descripción**

- YOUNG et al. *Journal of Materials Science*, 1994, vol. 29, 510 [0009]
- E.B. WILSON; J.C. DECIUS; P.C. CROSS. *Molecular Vibrations*. Dover Publications, 1980 [0009]
- *Macromolecules*, 1983, vol. 16, 1907 [0009]
- BUNN et al. *Trans Faraday Soc.*, 1939, vol. 35, 482 [0042]
- SETO et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1968, vol. 7, 31 [0049]

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un multifilamento de polietileno de alta resistencia que tiene un factor de desplazamiento Raman de las tensiones no inferior a  $-5,0 \text{ cm}^{-1}$  (cN/dTex) y que se puede obtener a partir de un polietileno de alto peso molecular que tiene una viscosidad límite  $[\eta]$  no inferior a 5, en el que la viscosidad límite se determina por extrapolación de viscosidades específicas medidas en decalina a  $135^\circ\text{C}$  usando un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde.
- 10 2. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según la reivindicación 1, en el que dicho multifilamento tiene un tamaño de cristal del cristal monoclinico no superior a 9 nm.
3. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según la reivindicación 2, en el que dicho multifilamento tiene una proporción de los tamaños de cristal procedentes de las difracciones (200) y (020) de un cristal ortorrómbico de 0,8 a 1,2, ambos inclusive.
- 15 4. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho multifilamento tiene una resistencia media no inferior a 20 cN/dTex.
- 20 5. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según la reivindicación 1 ó 2, en el que una retención de la resistencia de los nudos de los monofilamentos que constituyen el multifilamento de alta resistencia no es inferior al 40%.
- 25 6. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según la reivindicación 1 ó 2, en el que CV, que indica una variación de las resistencias de los monofilamentos que constituyen el multifilamento de alta resistencia, no es superior al 25%.
7. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho multifilamento tiene un alargamiento a la rotura del 2,5% al 6,0%, ambos inclusive.
- 30 8. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según la reivindicación 1 ó 2, en el que cada uno de los filamentos que constituye el multifilamento tiene una finura no superior a 10 dTex.
9. El multifilamento de polietileno de alta resistencia según la reivindicación 1 ó 2, en el que el punto de fusión de los filamentos no es inferior a  $145^\circ\text{C}$ .