



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **170293**

(13) **B**

(51) **Int C1⁵ D 01 F 6/04, C 08 J 5/18**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	882932	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	27.10.87, PCT/NL87/00029
(22) Inng. dag	30.06.88	(85) Videreføringsdag	30.06.88
(24) Løpedag	27.10.87	(30) Prioritet	31.10.86, NL, 8602745
(41) Alm. tilgj.	30.06.88		04.08.87, JP, 194856/87
(44) Utlegningsdato	22.06.92		

(71) Patentsøker	Dyneema VOF, Dr. Nolenslaan 119, NL-6136 GM Sittard, NL
(72) Oppfinner	Cornelis Wilhelmus Maria Bastiaansen, Sittard, NL Yasuo Ohta, Ohtsu-shi, Shiga-ken, JP Hiroshige Sugiyama, Ohtsu-shi, Shiga-ken, JP
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Frengangsmåte ved fremstilling av polyetylenartikler med høy strekkstyrke og strekkmodul, og med lav kryping, samt således erholdte artikler**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag** Polyetylenartikler med en høy slitstyrke over 2,0 GPa, en strekkmodul på over 70 GPa og en kryping under 3×10^{-7} sek.⁻¹ erholdes via termoreversibel gelatinering av en oppløsning av polyetylen med en Mv over 5×10^5 kg/kmol, etterfulgt av ultratrekking.

Som polyetylen kan anvendes en kopolymer eller en blanding inneholdende 2-20 lavere alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte ved fremstilling av artikler, slik som filamenter, bånd, filmer, rør, staver og profiler, fra polyetylen med høy molekylvekt, og som
5 utviser høy strekkstyrke og høy strekkmodul og liten kryping.

Det er kjent å fremstille artikler med høy strekkstyrke og strekkmodul, spesielt filamenter eller bånd, utgående fra
10 oppløsninger av polyetylen med høy molekylvekt, se eksempelvis US-A-4,344,908; 4,411,854; 4,422,993; 4,430,383 og 4,436,689. Ved disse kjente fremgangsmåter blir en halvfortynnet oppløsning av en lineær polyetylen med høy molekylvekt omdannet via eksempelvis spinning til en oppløsnings-
15 middelinneholdende artikkel, f.eks. et filament, som deretter omdannes til en artikkel med høy strekkstyrke og strekkmodul ved en termoreversibel gelatinering og trekking. Da det er funnet at styrken og strekkmodulen for den fremstilte artikkel tiltar med økende molekylvekt av det
20 anvendte polyetylen, vil man generelt utgå fra en polyetylen med en vektmidlere molekylvekt på minst 4×10^5 , spesielt minst 6×10^5 , og mere foretrukket over 1×10^6 .

Artikler erholdte ved disse kjente fremgangsmåter er funnet
25 å utvise en relativt høy kryping.

Det er forsøkt å senke denne kryping, eksempelvis ved bestråling med elektronstråler. Imidlertid viser det seg at strekkstyrken for artiklen avtok kraftig.

30 Det er også beskrevet, se EP-A-205,960, å forbedre kryppresistensen ved en etterstrekking eller varmebehandling. Imidlertid synes ikke dette å være en teknisk eller økonomisk løsning som følge av den meget langsomme strek-
35 king og kompliserte bearbeidningstrinn.

Foreliggende oppfinnelse tilveibringer artikler med høy strekkmodul, høy strekkstyrke og liten kryping, samt en

fremgangsmåte for fremstilling av slike artikler.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte ved fremstilling av polyetylenartikler med høy strekkstyrke, høy
5 strekkmodul og lav kryping, hvori et polyetylenråmateriale med en viskositet-midlere molekylvekt på minst 500.000 kg/kmol blandes med et oppløsningsmiddel eller en blanding av oppløsningsmidler for polyetylen som deretter omdannes til en formet, oppløsningsmiddelinnholdende artikkel ved
10 en temperatur over oppløsningspunktet, hvorefter denne artikkel avkjøles til å gi en gellignende artikkel, hvorefter den faste artikkel erholdt etter avkjøling trekkes ved en forhøyet temperatur, enten eller ikke etter fullstendig eller partiell fjerning av oppløsningsmidlet, og
15 fremgangsmåten er særpreget ved at polyetylenråmaterialet som anvendes inneholder 2-20 alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer.

I henhold til én utførelsesform av foreliggende oppfinnelse
20 anvendes en polyetylenkopolymer. I dette tilfelle anvendes fortrinnsvis en polyetylenkopolymer som har en viskositet-midlere molekylvekt på mere enn 6×10^5 , mere spesielt mere enn 8×10^5 , og mest foretrukket mere enn 1×10^6 kg/kmol og som fortrinnsvis inneholder 3-12 alkylsidekjeder pr. 1000
25 karbonatomer, hvilke sidekjeder fortrinnsvis inneholder 2 karbonatomer.

I henhold til en annen utførelsesform av foreliggende oppfinnelse anvendes en blanding av
30 (A) en polyetylen inneholdende mindre enn 2 alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer, og
(B) en polyetylen inneholdende minst 4 alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer,
idet både (A) og (B) har en viskositet-midlere molekylvekt
35 på minst 500.000 kg/kmol.

I dette tilfelle har både bestanddel (A) og (B) fortrinnsvis en viskositet-midlere molekylvekt på mere enn 6×10^5 ,

spesielt mere enn 8×10^5 og mest foretrukket 1×10^6 kg/kmol, idet blandingen av (A) og (B) fortrinnsvis inneholder 2,5-10 og mere foretrukket 4-7 alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer, hvilke sidekjeder fortrinnsvis inneholder
5 mere enn to karbonatomer.

Det er blitt funnet at når sidekjedene er for lange, eksempelvis 5, 6 eller flere karbonatomer, så minsker avtagelsen av krypingen og ytterligere nedsettes strekkstyrken og
10 strekkmodulen. Hvis det anvendes en blanding av polyetylen må mengden av sidekjeder i den bestanddel som inneholder flest sidekjeder være under 100, fortrinnsvis under 20 pr. 1000 karbonatomer.

15 Oppfinnelsen vedrører også artikler med nedsatt kryping, med strekkmoduler på minst 70 GPa og en strekkstyrke på minst 2,0 GPa, bestående av en etylenpolymer med en viskositet-
midlere molekylvekt på minst 500.000 kg/kmol, som inneholder 2-20 sidekjeder pr. 1000 karbonatomer, hvilke sidekjeder er
20 metyl- eller etylgrupper. Det er blitt funnet at artiklene i henhold til oppfinnelsen utviser en platåkrypehastighet, slik som definert i Polymer Vol. 19, aug. 1978, s. 969 (Wilding, M.A. et al.), som er 10-100 ganger mindre enn for artikler fremstilt av tilsvarende polyetylen men hoved-
25 sakelig uten noen sidekjeder.

Oppfinnelsen vedrører spesielt polyetylenartikler med en kryphastighet ikke overstigende 3×10^{-7} sek.⁻¹, (målt ved 50°C med en belastning på 0,75 GPa), fortrinnsvis ikke
30 overstigende 2×10^{-7} sek.⁻¹, og mere foretrukket ikke mere enn 1×10^{-7} sek.⁻¹, mens strekkstyrken spesielt overstiger 2,5 GPa, fortrinnsvis minst 3 GPa, og strekkmodulen til over 80 GPa.

35 Spesielt har artiklen i henhold til oppfinnelsen en "a" akse i krystallenhetscellen, målt med vidvinklet røntgenstråle ved 20°C og en fuktighet på 65 %, som ikke er mindre enn 7,45 Å.

Fortrinnsvis foreligger artiklene i form av filamenter, bånd eller filmer.

- 5 Ved foreliggende fremgangsmåte kan forskjellige oppløsningsmidler anvendes. Egnete oppløsningsmidler er eksempelvis halogenerte eller ikke-halogenerte hydrokarboner, slik som parafiner, parafinvokser, toluen, xylene, tetralin, dekalin, monoklorbenzen, nonan, dekan eller mineraloljefraksjoner. Åpenbart kan også blandinger av oppløsningsmidler anvendes.

- 15 Polyetylenkonsentrasjonen i oppløsningen kan variere, avhengig av oppløsningsmidlets natur og molekylvekten for polyetylenet. Spesielt når polyetylen med en meget høy molekylvekt anvendes, eksempelvis mere enn 2×10^6 , så er oppløsninger med en konsentrasjon på mere enn 50 vekt% vanskelige å håndtere på grunn av den høye viskositet som oppstår. På den annen side vil oppløsninger med en konsentrasjon på f.eks. mindre enn 0,5 vekt% være ufordelaktige ved at utbyttet er lavt og omkostningene for separasjon av oppløsningsmidlet og gjenvinning av dette vil bli høyt. Generelt blir det derfor anvendt en polyetylenoppløsning med en konsentrasjon på mellom 1 - 50 vekt%, mere spesielt 3-35 vekt%.

- 30 Oppløsningene som skal anvendes kan fremstilles på forskjellige måter, eksempelvis for å suspendere fast polyetylen i oppløsningsmidlet etterfulgt av omrøring ved forhøyet temperatur eller ved å omdanne suspensjonen ved hjelp av en dobbeltskrue-ekstruder forsynt med blande- og transportende deler.

- 35 Ved foreliggende oppfinnelse kan omdannelsen av oppløsningen til en formet, oppløsningsmiddelinnholdende artikkel utføres på forskjellige måter, f.eks. ved spinning via en spinnedyse med en rund eller slisseformet dyse for henholdsvis å oppnå et filament eller et bånd eller ved

ekstrudering med en ekstruder, vanligvis forsynt med en profilert dyse.

5 Temperaturen under omdannelsen bør velges over oppløsningspunktet som naturligvis vil være avhengig av det valgte oppløsningsmiddel, konsentrasjonen, molekylvekten og den kjemiske sammensetning av polyetylenet og det anvendte trykk. Temperaturen er fortrinnsvis minst 90°C, spesielt minst 100°C. Naturligvis bør denne temperatur velges til å
10 ligge under spaltningstemperaturen for polyetylenet.

Om ønsket kan den oppløsningsmiddelinnholdende artikkel trekkes før kjøling, eksempelvis med et trekkforhold på 2-20.

15 Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen innbefatter avkjøling av den formete, oppløsningsmiddelinnholdende artikkel til under gelpunktet på en slik måte at i det vesentlige intet av oppløsningsmidlet fjernes under anvendelse av rask
20 kjøling, fortrinnsvis med luft og/eller et flytende kjølemedium, såsom vann. Gelpunktet vil naturligvis være delvis avhengig av oppløsningsmidlet, og vil generelt falle sammen med det tidligere nevnte oppløsningspunkt. Fortrinnsvis avkjøles artiklen til omgivelsestemperaturen.

25 Den således erholdte artikkel kan således trekkes. Imidlertid er det også mulig å fjerne i det minste en del av oppløsningsmidlet før trekking, f.eks. ved ekstraksjon med diklorethan.

30 Det er naturligvis også mulig å utføre trekkoperasjonen under slike betingelser at alt eller en del av oppløsningsmidlet som fremdeles er tilstede fjernes, eksempelvis ved å føre en gass igjennom eller ved å utføre trekkoperasjonen i
35 et ekstraksjonsmiddel.

Ved foreliggende oppfinnelse trekkes artiklene ved en forhøyet temperatur, f.eks. over glassovergangstemperaturen

og under spaltningstemperaturen for polyetylenet. Fortrinnsvis utføres trekkoperasjonen over 75°C. Denne trekking blir fortrinnsvis utført i flere trinn ved stigende temperaturer.

- 5 Det er blitt funnet at ved foreliggende fremgangsmåte kan høye trekkforhold anvendes. Generelt anvendes et trekkforhold på minst 10, fortrinnsvis minst 20, og mere spesielt minst 40. Naturligvis kan trekkforholdet være lavere hvis et høyt trekk pålegges før avkjøling.

10

Artiklene i henhold til oppfinnelsen er egnete for praktisk talt alle tekniske anvendelser, hvor styrke og stivhet er nødvendig og hvor vektinnsparing er fordelaktig.

- 15 Om ønsket kan mindre mengder additiver, stabilisatorer og lignende anvendes i eller på artiklene.

Oppfinnelsen skal belyses nærmere ved de etterfølgende eksempler.

20

Hver karakteristiske verdi som er anvendt i det etterfølgende ble bestemt ved de følgende metoder.

25

Viskositet-midlere molekylvekt

Ifølge ASTM D 2857 ble grenseviskositeten (η) bestemt basert på viskositetens avhengighet av konsentrasjonen for en dekalinoppløsning ved 135°C. (η) ble anvendt i den følgende formel for å beregne en viskositet-midlere molekylvekt.

$$M_v = 3,64 \times 10^4 \times (\eta)^{1,39}$$

Bestemmelse av styrke og forlengelse

- Bestemmelsen ble utført i henhold til JIS-1013, dvs. en S-S kurve ble bestemt under anvendelse av Tensilon (Toyo Bouldwin Company) hvor prøvestykkenes lengde var 200 mm og forlengelseshastigheten var 100 mm/min. for å beregne slitestyrken og slitemodul. Slitemodul ble beregnet fra den maksimale helning rundt origo for S-S kurven.

Typer og mengder av sidekjeder

- Polyetylenpulver eller finpulveriserte støpte artikler ble oppløst i o-diklorbenzen ved 120°C slik at en 10 vekt% oppløsning ble erhalten. ¹³C NMR spektrum ved 75 MHz av denne oppløsning ble observert ved 120°C. Identifikasjon av signalene ble utført under henvisning til Makromol. Chem. 184, 569 (1983). Ytterligere ble forgreningsgraden uttrykt som forholdet mellom intensiteten av en topp avledet fra forgreningspunkter til det for metylentoppen i hovedkjeden.

Størrelse av "a" akse av en krystallenhetscelle

- Bestemmelse av et bredvinklet røntgenstrålespredningsmønster utføres f.eks. under anvendelse av en røntgenstrålegenerator (RU-3H type) (Rigaku Denki Company). Det ble anvendt et par kobberelektroder (Cu K α λ = 1,5418 Å) og en rørspenning på 45 kv og en rørstrømstyrke på 70 mA for bestemmelsen, som ble gjort monokromatisk ved hjelp av et nikkelfilter. En filamentprøve ble festet til en prøveholder på en slik måte at monofilamentene er parallelle med hverandre. Fortrinnsvis er tykkelsen 0,5 - 1,0 mm. Et bredvinklet røntgenstrålediffraksjonsmønster ble oppnådd ved å anordne fiberaksen av filamentene parallelle med hverandre slik at akse er

orientert til meridianretningen og størrelsen av "a" akse
av en krystallenhetscelle kan beregnes basert på spred-
ningsvinklen 2α ved diffraskjonstopp-posisjon på flaten
(200) av ekvitorialdiffraksjonskurven i henhold til den
5 følgende formel:

$$a = 2 \times \frac{\lambda}{2 \sin \alpha} (\text{\AA})$$

$$\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$$

- 10 (som korreksjon av spredningsvinklen og andre detaljer kan
det eksempelvis henvises til "X-sen Kessho Gaku", Isamu Nida
ed., publisert av Maruzen Kabishiki Kaisha).

Kryphastighet

- 15 Det anvendte begrep kryphastighet betyr en deformasjonsha-
stighet ved et trinn hvor forholdet mellom forandring i
forlengelse mot tid, etter pålegging av en belastning på
prøven, blir konstant eller i det minste blir hastighetsfor-
andringen minimal, dvs. platåkryp som eksempelvis er omtalt
20 i Journal of Polymer Science, 22, 561 (1984). Når lengden
av en prøve ved et visst tidpunkt (t sek.) er representert
med $l(t)$ (cm), kan kryphastigheten beregnes fra den
følgende formel

$$25 \text{ Kryphastighet} = \frac{l(t+a) - l(t)}{l_0 a} \quad (\text{sek}^{-1})$$

hvor l_0 er lengden (cm) av prøven uten pålagt belastning,
og a er en eventuell meget kort tidsperiode (sek.).

EKSEMPEL 1

En polyetylen med et Mv på ca. $1,6 \times 10^6$ kg/kmol innehol-
dende ca. 10 metylsidegrupper pr. 1000 C atomer ble suspen-
dert i xylen til en nominell konsentrasjon på 2 vekt%, og
5 etter tilsetning av en stabilisatorpakke og avluftning ble
polyetylenet oppløst ved 130°C . Deretter ble oppløsningen
helt i en rustfri stålbeholder og bråkjølt. Oppløsnings-
midlet ble avdampet ved romtemperatur og rester av opp-
løsningsmidlet ble ekstrahert med diklorethan. Den erholdte
10 tørre gelfilm ble kuttet og deretter ved en temperaturgra-
dient på $110\text{--}130^\circ\text{C}$ trukket gjennom et antall trinn til en
trekkforhold på 60. De trukne bånd hadde en E-modul på 85
GPa, en strekkstyrke på 2,0 GPa og en platåkrypehastighet
() ved romtemperatur og ved en belastning på 0,9 GPa på
15 10^{-8} sek. $^{-1}$.

EKSEMPEL 2

Frengangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt, men med et
polyetylen med en Mv på ca. $1,5 \times 10^6$ kg/kmol, og som hadde
20 4 metylsidegrupper pr. 1000 karbonatomer. De erholdte bånd
hadde en E-modul på 88 GPa, strekkstyrke på 2,1 GPa og en
platåkrypehastighet på 3×10^{-8} sek. $^{-1}$.

Sammenligningseksempel A

25 Frengangsmåten ifølge eksemplene 1 og 2 ble gjentatt,
bortsett fra at det ble anvendt et polyetylen med en Mv på
ca. $1,4 \times 10^6$ kg/kmol og 1 metylsidegruppe pr. 1000 kar-
bonatomer. De erholdte bånd hadde en E-modul på 90 GPa, en
strekkstyrke på 2,2 GPa og en platåkrypehastighet på $8 \times$
30 10^{-7} sek. $^{-1}$.

EKSEMPEL 3

Et polyetylen som beskrevet i eksempel 1 ble suspendert i
dekalin til en nominell konsentrasjon på 10 vekt% ved rom-
35 temperatur. Etter avluftning, vasking med nitrogen og
tilsetning av en stabilisator, ble suspensjonen omrørt og
innmatet i en ko-roterende dobbeltskrueekstruder (ZSK type
(Werner og Pfleiderer)), diameter 30 mm; L/D forhold = 27).

Denne ekstruder var forsynt med 2 x 30 mm skruer, bestående av alternerende fremførings- og elteelementer.

5 Ved romtemperatur ble suspensjonen innmatet til innførings-sonen (80°C) og ekstrudert ved 180°C ved en skruerhastighet på 200 omdr./min. med en oppholdstid på 3 min..

10 Den beholdte oppløsning ble spunnet, avkjølt i vann og ekstrahert i diklormetan, etterfulgt av trekking av gelfilamentene ved 120°C til et trekkforhold på 30.

De beholdte filamenter hadde en E-modul på 95 GPa, en strekkstyrke på 2,7 GPa og en platåkrypehastighet på 5×10^{-8} sek.⁻¹ ved 50°C og en belastning på 0,6 GPa.

15

Sammenligningseksempel B

Fremgangsmåten ifølge eksempel 3 med polyetylen med en Mv på $1,6 \times 10^6$ kg/kmol og mindre enn 1 metylsidegrupper pr. 1000 karbonatomer.

20

De beholdte filamenter hadde en E-modul på 110 GPa, en strekkstyrke på 3 GPa og en platåkrypehastighet på 10^{-6} sek.⁻¹.

25 EKSEMPEL 4

Pulvere av polyetylen (A) med en Mv på $1,9 \times 10^6$ og 1,2 metylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer i hovedkjeden bestemt ved høyoppløselig pulver NMR, og en polyetylen (B) med en Mv på $1,9 \times 10^6$ og 13,0 metylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer i hovedkjeden bestemt med den samme NMR ble blandet i vektforholdet 10 : 90. Deretter ble dekalin (90 vektdeler) blandet med den beholdte blanding (10 vektdeler) til å gi en oppslemning. Oppslemningen ble eltet og smeltet i en dobbeltskrueekstruder ved en temperatur på 230°C til å
35 ekstrudere et klart og jevnt oppløst materiale fra en åpning med en diameter på 0,5 mm.

Det ekstruderte oppløste materiale ble trukket ned med en

nedtrekningshastighet på 30 m/min. under avkjøling i en luftstrøm og deretter strukket med et strekkforhold på 5 ganger i en varmluftsovn. Følgelig var opptakshastigheten for det midlere strukkete materiale 150 m/min.. Deretter ble materialet strukket til et maksimalt trekkforhold på 3,2 ganger (følgelig var det totale trekkforhold 16,0 ganger) i en ovn med en lengde på 50 m i en oppvarmet atmosfære. Den trekkende opptakshastigheten i dette trinn var 100 m/min.

- 10 EKSEMPLENE 5, 6, 7, 8 og Sammenligningseksemlene C og D
 Ved å anvende de samme polymerer som beskrevet i eksempel 4 og utført på samme måte og under de betingelser som er beskrevet i eksempel 4, ble det fremstilt filamenter, bortsett fra at polymerblanderforholdet av den forgrenete polymer (B) til polymer (A) ble endret slik som vist i tabell 1, og det maksimale trekkforhold i to-trinns strekkingen ble endret som vist i tabell 1 for hvert eksempel (den endelige opptakshastighet var konstant 100 m/min.). Det var således en forskjell mellom de erholdte styrker for de ferdige støpte artikler.

T a b e l l 1

EKS.	POLYMER	BLANDEFØRHOLD	MAKSIMALT TREKKFØRHOLD
4	(A) and (B)	(A) : (B) = 10 : 90	16.0
5	(A) and (B)	(A) : (B) = 25 : 75	17.5
6	(A) and (B)	(A) : (B) = 50 : 50	20.0
7	(A) and (B)	(A) : (B) = 75 : 25	22.5
8	(A) and (B)	(A) : (B) = 90 : 10	24.0
C	(A)	(A) = 100	24.0
D	(B)	(B) = 100	10.0

I tabell 2 er vist de maksimale erholdte styrkeresultater for artiklene erholdt i eksemplene og sammenligningseksemplene og krypehastigheten ble bestemt ved 50°C ved en belastning på 0,75 GPa. I hvert eksempel utviste artiklen utmerkete høye egenskaper og overlegent bedre kryperesistens. Spesielt, f.eks. i tilfellet eksempel 6, var kryperesistensen ca. 1/20 sammenlignet med den for sammenligningseksempel C. Selv om kryphastigheten var lav under anvendelse av 100 % av en forgrenet polymer, slik som vist i Sammenligningseksempel D, så kunne det ikke erholdes filamenter med høy strekkstyrke.

T a b e l l 2

15

EKS.	STREKK- STYRKE (GPa)	ANTALL SIDEKJEDER (pr. 1000 C)	KRYPE- HASTIGHET (sek. ⁻¹)	STREKF- MODUL GPa
4	2.1	11.7	3.0×10^{-7}	68.0
5	2.8	10.1	1.0×10^{-7}	100.0
6	3.1	7.1	6.0×10^{-8}	104.5
7	3.2	3.9	1.1×10^{-7}	110.0
8	3.3	2.4	2.6×10^{-7}	113.6
C	3.45	1.2	1.2×10^{-6}	118.6
D	1.55	13.0	5.0×10^{-7}	59.0

P a t e n t k r a v

- 5 1. Fremgangsmåte ved fremstilling av polyetylenartikler med høy strekkstyrke og høy strekkmodul og lav kryping, hvor et polyetylenutgangsmateriale med en viskositet-midlere molekylvekt på minst 500.000 kg/kmol blandes med et
10 oppløsningsmiddel eller en blanding av oppløsningsmidler for polyetylen, omdannes til en formet, oppløsningsmiddelinnholdende artikkel ved en temperatur over oppløsningspunktet, hvilken artikkel avkjøles til å gi en fast gellignende artikkel, hvorefter denne faste artikkel erholdt etter avkjøling trekkes ved en forhøyet temperatur eventuelt etter
15 fullstendig eller delvis fjerning av oppløsningsmidlet, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polyetylenutgangsmateriale anvendes et som inneholder 2-20 alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer.
- 20 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polyetylenutgangsmateriale anvendes en polyetylenkopolymer.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at polyetylenet inneholder 3-12 alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polyetylenutgangsmateriale anvendes en blanding av
30 (A) polyetylen inneholdende mindre enn 2 alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer, og
(B) polyetylen inneholdende minst 4 alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer,
35 hvor både (A) og (B) har en viskositet-midlere molekylvekt på minst 500.000 kg/kmol.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen
inneholder 2,5-10 alkylsidekjeder pr. 1000 karbonatomer.

5 6. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1-5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at alkylsidekjeden
inneholder høyst 2 karbonatomer.

7. Artikler, såsom filamenter, bånd eller filmer,
10 k a r a k t e r i s e r t v e d en strekkmodul på minst
70 GPa og en strekkstyrke på minst 2,0 GPa, bestående av en
etylenpolymer med en viskositet-midlere molekylvekt på
minst 500.000 kg/kmol som inneholder 2-20 sidekjeder pr.
1000 karbonatomer, idet sidekjedene er metyl-eller etylgrup-
15 per.

8. Artikler ifølge krav 7,
k a r a k t e r i s e r t ved en platåkrypehastighet på
høyst 3×10^{-7} sek.⁻¹ (målt ved 50°C ved en belastning på
20 0,75 GPa), hvori "a" aksen for krystallenhetscellen i
artiklen målt med vidvinkel-røntgenstråler ved 20°C og en
fuktighet på 65 % i det minste er 7,45 Å.

9. Artikkel ifølge krav 7 eller 8,
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at polyetylenet er en
kopolymer eller en blanding av
(A) polyetylen inneholdende mindre enn 2 alkylsidekjeder
pr. 1000 karbontomer, og
(B) polyetylen inneholdende minst 4 alkylsidekjeder pr.
30 1000 karbonatomer,
idet både (A) og (B) har en viskositet-midlere molekylvekt
på minst 500.000 kg/kmol.