

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) **JAPANESE UNEXAMINED
PATENT APPLICATION
PUBLICATION (A)**

(11) Patent Application Publication No.
JP H11-21721

(43) Publication Date: January 26,
Heisei 11 (1999)

(51) Int. Cl. ⁶	Ident. Code	FI	
D 0 1 F 6/04		D 0 1 F 6/04	B
D 0 6 P 3/79		D 0 6 P 3/79	Z

Examination Request: Not Yet		Total No. of Claims: 3		OL	(Total 3 pages)
(21) Application No.	JP H9-179459	(71) Applicant	000003160 Toyobo Co., Ltd. 2-2-8 Dojima Hama, Kita-ku Osaka-city, Osaka		
(22) Date of Filing	July 4, Heisei 9 (1997)	(72) Inventor	Shosuke Nanri 2-1-1 Katata, Otsu-shi, Shiga-ken		
		(72) Inventor	c/o Toyobo Research Center Masumi Yabuuchi 2-1-1 Katata, Otsu-shi, Shiga-ken c/o Toyobo Research Center		

(54) [Title of Invention] **COLORED HIGH-STRENGTH POLYETHYLENE FIBER**

(57) [Summary]

[Problem] Provided is a colored high-strength polyethylene fiber that maintains high strength and high modulus of elasticity, has excellent weather resistance, and has sufficient fastness.

[Resolution Means] A high-strength polyethylene fiber which contains a pigment composed of a particle aggregate having an average particle diameter of 10 to 100 nm, has a strength of 2.0 GPa or more, and has an initial modulus of elasticity of 70 GPa or more.

[Scope of Patent Claims]

[Claim 1] A high-strength polyethylene fiber containing a pigment composed of a particle aggregate having an average particle diameter of 10 to 100 nm, having a strength of 2.0 GPa or more, and an initial modulus of elasticity of 70 GPa or more.

[Claim 2] The strong polyethylene fiber according to claim 1, wherein the particle aggregate is configured from 10 or fewer particles.

[Claim 3] The strong polyethylene fiber according to claim 1, wherein the pigment content is 0.01 to 2.50 wt%.

[Detailed Description of Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention relates to a colored high-strength polyethylene fiber. In further detail, the present invention relates to a high-strength polyethylene fiber suitable as a material for highly strong ropes, nets, fishing lines, protective goods, and clothing-approximating goods, which require aesthetics.

[0002]

[Conventional Art] Conventionally, taking advantage of their excellent properties such as strength, modulus of elasticity, and chemical resistance, high-strength polyethylene fibers have been widely used in fields such as ropes, fishing lines, cords, and high-performance clothing, for example uniforms, seatbelts, and safety belts. However, a colored high-strength polyethylene fiber having excellent light resistance and sufficient fastness has not been obtained at present, and therefore, uses of high-strength polyethylene fibers tend to be limited. In order to color a high-strength polyethylene fiber, there is a so-called “spin-dyeing method” of producing by mixing various dyes, pigments, or inorganic compounds such as carbon black and titanium oxide with a raw material polymer, or a method for obtaining a colored fiber by various dyeing techniques generally performed after forming the fiber. In the spin-dyeing method, because an inorganic compound or the like is added in the manufacturing process, the additive acts as a defect in the crystal formation process and the like for expressing high strength, and is a factor in strength reduction, and therefore becomes difficult to add at a high concentration. On the other hand, when a technique for dyeing fibers after formation is applied to high-strength polyethylene fibers, it has been difficult to obtain dyed goods or colored goods having sufficient fastness from a polyethylene having a very high degree of crystallinity and a simple structure.

[0003]

[Problem to be Solved by Invention] The present invention is the result of diligent research into the particle diameter, agglomeration state, and content of pigments that do not act as defects in the crystal formation process and the like for expressing high strength, and a method for obtaining a high-strength polyethylene fiber in which the colored high-strength polyethylene fiber has excellent light resistance and sufficient fastness.

[0004]

[Means for Solving Problem] That is, the present invention is a high-strength polyethylene fiber containing a pigment composed of a particle aggregate having an average particle

diameter of 10 to 100 nm, having a strength of 2.0 GPa or more, and an initial modulus of elasticity of 70 GPa or more. As specific aspects thereof, there is a strong polyethylene fiber described above wherein the particle aggregate is composed of 10 or fewer particles and the strong polyethylene fiber described above wherein a pigment content is 0.01 to 2.50 wt%.

[0005] With respect to a high-strength polyethylene fiber colored while maintaining a sufficiently high strength, it is essential that the colorant contained in the fiber is composed of a pigment such as an organic pigment, inorganic pigment, and carbon black. This is because the pigment particles in the fiber are incorporated into the polyethylene crystal, and therefore migration to outside the fiber is suppressed, therefore it is thought that the pigment particles will be held stably.

[0006] In colored high-strength polyethylene fiber, the average particle diameter of the pigment, which is a particle aggregate dispersed in the cross-section of the fiber, is preferably in the range of 10 nm to 100 nm. This is because the particles of the pigment are of a diameter that does not act as a defect during orientated crystallization that occurs during the fiber formation process of the polyethylene and is thus incorporated into the crystal. That is, when the average particle diameter exceeds 100 nm, it acts as a defect during crystallization, and the colored high-strength polyethylene fiber obtained as a result thereof has low strength. On the other hand, migration occurs when the average particle diameter is less than 10 nm, which is not preferable.

[0007] The particle aggregate is preferably constituted of 10 or fewer particles. When more than 10 are used, the colored high-strength polyethylene fiber is hindered from expressing strength and stretchability and as a result, the colored high-strength polyethylene fiber has a low strength and stretchability. Between 1 and 8 particles are preferred.

[0008] In the high-strength polyethylene fiber colored while maintaining sufficiently high strength, the content of the pigment—which is a colorant contained in the fiber—is 0.01 to 2.50 wt%, preferably 0.10 to 2.00 wt%, a coloring effect cannot be demonstrated at less than 0.01 wt%, and when the content of the pigment exceeds 2.50 wt%, weather resistance of the high-strength polyethylene fiber is favorable but strength and initial modulus of elasticity are reduced.

[0009] The colored high-strength polyethylene fiber has a strength of at least 2.0 GPa or more, preferably 3.5 GPa or more, and has an initial modulus of elasticity of 70 GPa or more, preferably 80 GPa or more.

[0010] The strength and stretchability measurements were in accordance with JISL-1013 (1981). That is, using Tensilon manufactured by Orientek, the S-S curve was measured under conditions of a test length of 200 mm and a tension speed of 100 mm/min., the S-S curved line was measured using a tensile breaking strength and under the conditions of a test length of 200 mm and a tension speed of 100 mm/min., and the tensile breaking strength and tensile initial modulus of elasticity were calculated. The tensile initial modulus of elasticity was calculated from the maximum gradient near the origin of the curve.

[0011] The weather resistance was evaluated by $63\pm 3^{\circ}\text{C}$ of irradiation temperature, 150 hours of irradiation time, and 12 minutes of rainfall every 60 minutes in a Sunshine Super, long life, weather life, weather meter (WEL-SUN-HCH-B BR).

[0012] The distribution of pigment and the evaluation of particle diameter in a fiber cross-section were measured under the following conditions. The sample was embedded in epoxy resin and left to stand overnight at 60°C to cure. An ultrafine slice of about 70 nm thickness was prepared from the cured embedded sample using a diamond-equipped ultramicrotome manufactured by LKB. Processing was performed to improve cuttability of the slice, and the ultrathin slice was placed on a carbon vapor-deposited Formvar support film to be a sample for TEM observation. The TEM observation used JEM-2010 type TEM manufactured by JEOL. The magnification is 50,000 times.

[0013] As a technique for manufacturing the high-strength polyethylene fiber, a method for stretching gel filaments obtained by solution spinning an ultra-high molecular weight polyethylene solution as described in JP S55-107506 A and JP S56-154508 A is used. The present invention is also carried out in accordance with the techniques described in the aforementioned publications.

[0014] The present invention will be described below in detail using examples and comparative examples, but the present invention is not restricted to each example so long as the essentials thereof are not exceeded.

[0015]

[Examples]

(Example 1) A mixture of 10 wt% of ultra-high molecular weight polyethylene having a viscosity average molecular weight of 3,200,000 and 90 wt% of decahydronaphthalene was kneaded and dissolved using a screw extruder set to a temperature of 180°C to 220°C , extruded from an orifice of a 0.5 mm diameter and drawn at a drawing speed of 75 m/min., and then stretched four-fold in an oven under heated air (100°C). In this case, carbon black obtained by subjecting carbon black REGAL 330R (average diameter of agglomerates: 1.41 μm , Max 9.29 μm , Min 0.22 μm) manufactured by Cabot to fine pulverization processing was added as a colorant to the mixture of polyethylene and decahydronaphthalene at 0.05 wt% relative to decahydronaphthalene. By further stretching the obtained intermediate stretched product to 4.3 fold, a colored high-strength polyethylene fiber having a strength of 3.62 GPa and an initial modulus of elasticity of 129 GPa was obtained.

Furthermore, the particle diameter of the carbon black dispersed in the fiber cross-section was in the range of 10 nm to 50 nm, and the number of aggregated particles was 1 to 6. Furthermore, the evaluation results for the weather resistance of this fiber were excellent at grade 4 to 5, and the strength retention rate was 90%.

[0016] (Example 2) A high-strength polyethylene fiber was produced by the same method as in example 1, except that carbon black subjected to fine pulverization processing was added at 0.20 wt% relative to decahydronaphthalene. The obtained colored high-strength polyethylene fiber had a strength of 2.5 GPa and an initial modulus of elasticity of 90 GPa, and the evaluation results for the weather resistance of the fiber were grade 4 to 5.

[0017] (Example 3) A high-strength polyethylene fiber was produced by the same method as in example 1, except that carbon black subjected to fine pulverization processing was added at 0.25 wt% relative to decahydronaphthalene. The obtained colored high-strength polyethylene fiber had a strength of 1.9 GPa and an initial modulus of elasticity of 67 GPa. The evaluation results of the weather resistance were grade 4 to 5.

[0018] (Comparative Example 1) A high-strength polyethylene fiber was produced by the same method as in example 1, except that carbon black not subjected to colorant fine pulverization processing was added at 0.05 wt%. The fibers obtained were colored high-strength polyethylene fibers with a strength of 1.8 GPa and an initial modulus of elasticity of 60 GPa. Furthermore, the particle diameter of the carbon black dispersed in the fiber cross-section was in the range of 50 nm to 100 nm, and the number of aggregated particles was about 15 to 30. Furthermore, the evaluation results for the weather resistance of these fibers were unfavorable at grade 3. There was difficulty in spinnability, and an evaluable portion was used in the evaluation of the fibers.

[0019] (Comparative Example 2) Furthermore, spinning was attempted having carbon black not subjected to the above fine pulverization treatment added at 0.10 wt%, but spinning was not possible.

[0020]

[Effect of the Invention] According to the present invention, it is possible to provide a colored high-strength polyethylene fiber that maintains high strength and high modulus of elasticity, has excellent weather resistance, and has sufficient fastness.



DECLARATION OF TRANSLATOR

I, David Takata, hereby declare as follows:

1. I personally prepared the attached translation from Japanese into English of the patent that is entitled “着色された高強力ポリエチレン繊維” in Japanese and “COLORED HIGH-STRENGTH POLYETHYLENE FIBER” in English (also attached).
2. The attached translation is, to the best of my knowledge, a true, full and accurate translation of the attached Japanese document.
3. I am competent to perform this translation, because I have 2.5 years of experience as a professional Japanese-to-English patent translator.
4. I declare under the penalty of perjury under the laws of the United States that the foregoing is true and correct; and further declare that I am aware that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 1001 of Title 18 of the United States Code.

Dated: 1-12-24

David Takata
TRANSLATOR SIGNATURE

15 W. 37th Street 8th Floor
New York, NY 10018
212.581.8870
ParkIP.com

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21721

(43) 公開日 平成11年(1999) 1 月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 0 1 F 6/04

D 0 1 F 6/04

B

D 0 6 P 3/79

D 0 6 P 3/79

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平9-179459

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 7 月 4 日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

(72) 発明者 南利 昇祐

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 藪内 真澄

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 着色された高強力ポリエチレン繊維

(57) 【要約】

【課題】 高強力、高弾性率を維持した耐候性に優れ十分な堅牢度を持った着色された高強力ポリエチレン繊維を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が10～100nmの粒子集合体からなる顔料を含有する強度が2.0GPa以上、初期弾性率が70GPa以上である高強力ポリエチレン繊維。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が10～100nmの粒子集合体からなる顔料を含有する、強度が2.0GPa以上、初期弾性率が70GPa以上であることを特徴とする高強力ポリエチレン繊維。

【請求項2】 粒子集合体が10ヶ以下の粒子から構成されてなることを特徴とする請求項1記載の高強力ポリエチレン繊維。

【請求項3】 顔料の含有量が0.01～2.50wt%であることを特徴とする請求項1記載の高強力ポリエチレン繊維。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は着色された高強力ポリエチレン繊維に関する。さらに詳しくは本発明は高強力で且つ審美性が要求されるロープ、ネット、釣り糸、防護用品及び衣料近似品の素材として好適な高強力ポリエチレン繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、高強力ポリエチレン繊維は、その優れた強度、弾性率及び耐薬品性等の性質を生かしてロープ、釣り糸、コード、高機能衣料、例えばユニフォーム、シートベルト、安全ベルト等の分野で広く用いられてきた。しかし耐光性に優れ十分な堅牢度を持った着色された高強力ポリエチレン繊維は、現在得られておらず、従って高強力ポリエチレン繊維の用途が制限される傾向にある。高強力ポリエチレン繊維を着色するには原料ポリマーに、各種染料、顔料、あるいはカーボンブラック、酸化チタンなどの無機化合物を混合して製造されるいわゆる“原着法”や繊維を形成した後に一般に行われている各種染色の手法によって着色繊維を得る方法がある。原着法ではその製造工程で無機化合物等を添加するためにその添加物が高強力を発現するための結晶形成過程などに於いて欠陥として作用し、強度低下の要因となり、またそのため高濃度での添加が困難となる。一方、繊維を形成した後に染色する手法を高強力ポリエチレン繊維に適用しようとした場合、結晶化度が非常に高く、単純な構造をもつポリエチレンは、十分な堅牢度を持った染色物や着色物を得ることが困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は高強力を発現するための結晶形成過程などに於いて欠陥として作用しない顔料の粒径、凝集状態や含有量について、また着色された高強力ポリエチレン繊維が耐光性に優れ、十分な堅牢度をもつ高強力ポリエチレン繊維を得る方法について鋭意検討した結果なされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、平均粒子径が10～100nmの粒子集合体からなる顔料を含有する、強度が2.0GPa以上、初期弾性率が70

GPa以上であることを特徴とする高強力ポリエチレン繊維である。その具体的態様として粒子集合体が10ヶ以下の粒子から構成されてなることを特徴とする上記記載の高強力ポリエチレン繊維、及び顔料の含有量が0.01～2.50wt%であることを特徴とする上記記載の高強力ポリエチレン繊維である。

【0005】十分に高い強度を維持したまま着色された高強力ポリエチレン繊維について、該繊維中に含有された着色剤が有機、無機及びカーボンブラック等の顔料で構成されることが必須である。これは繊維中の顔料粒子がポリエチレンの結晶に取り込まれているため繊維外へのマイグレーションが押えられるため安定して保持されると考えられるからである。

【0006】着色された高強力ポリエチレン繊維において、該繊維の横断面に分散する粒子集合体である顔料の平均粒子径は10nmから100nmの範囲であることが望ましい。これはポリエチレンの繊維形成過程で生じる配向結晶化の際に顔料の粒子が欠陥として作用せず結晶に取り込まれる程度の粒径であるからである。即ち、平均粒径が100nmを越えると結晶化時に欠陥として作用し、その結果得られた着色高強力ポリエチレン繊維は強度の低いものとなる。一方、平均粒径が10nm未満であるとマイグレーションが生じ好ましくない。

【0007】また、該粒子集合体は10ヶ以下の粒子から構成されていることが好ましい。10ヶを越えると着色された高強力ポリエチレン繊維の強伸度発現の妨げとなり、その結果、着色された高強力ポリエチレン繊維は強伸度の低いものとなる。好ましくは1～8ヶである。

【0008】十分に高い強度を維持したまま着色された高強力ポリエチレン繊維において、該繊維中に含有される着色剤である顔料の含有率が0.01重量%から2.50重量%、好ましくは顔料の含有量が0.10重量%から2.00重量%である0.01重量%未満では着色の効果が発揮できず、2.50重量%を越えると高強力ポリエチレン繊維の耐候性は良好であるが、強度や初期弾性率が低下する。

【0009】ここで着色された高強力ポリエチレン繊維は少なくとも強度は2.0GPa以上、好ましくは3.5GPa以上、初期弾性率は70GPa以上、好ましくは80GPa以上であることが望ましい。

【0010】強伸度測定はJISL-1013(1981)に準じた。すなわち、オリエンテック社製テンシロンを用い試長200mm、引っ張り速度100mm/分の条件でS-S曲線を測定し、引張破断強度と用い試長200mm、引っ張り速度100mm/分の条件でS-S曲線を測定し、引張破断強度と引張初期弾性率を算出した。引張初期弾性率は曲線の原点付近の最大勾配より算出した。

【0011】耐候性の評価は、機台サンシャインスーパ、ロングライフ、ウェザーライフ、ウェザーメータ

(WEL-SUN-HCH-B BR) にて照射温度 $63 \pm 3^\circ\text{C}$ 、照射時間 150 Hr、降雨条件は 60 分周期 12 分降雨で評価した。

【0012】繊維断面の顔料の分布と粒子径の評価は以下の条件で測定した。試料をエポキシ樹脂に包埋し、 60°C で一晩放置して硬化させた。硬化後の包埋試料からダイヤモンドを装着した LKB 社製ウルトラミクロームを用いて厚さ約 70 μm の超薄切片を作製した。切片切削性改善のための処理を施して、超薄切片はカーボン蒸着したフォルムバル支持膜上に載せて TEM 観察用サンプルとした。TEM 観察は日本電子製 JEM-2010 型 TEM を用いた。倍率は 5 万倍である。

【0013】高強度ポリエチレン繊維を製造する手法としては、特開昭 55-107506 号公報や、特開昭 56-154508 号公報に記載されているような超高分子量ポリエチレンの溶液を溶液紡糸して得られるゲルフィラメントを延伸する方法が用いられている。本発明においても、上記の公報に記載されている手法に準じて行われる。

【0014】以下本発明を実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、各実施例に制約されるものではない。

【0015】

【実施例】

(実施例 1) 粘度平均分子量 320 万の超高分子量ポリエチレン 10 重量%と 90 重量%のデカヒドロナフタレンの混合物を、 $180^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ に温度設定したスクリュウ押出機により混練り溶解して直径 0.5 mm のオリフィスから押し出し 75 m/min の引取り速度で引取りその後加熱空気下 (100°C) のオープンで 4 倍の延伸を行った。なおその際、ポリエチレンとデカヒドロナフタレンの混合物に、着色剤としてキヤボット社のカーボンブラック REGAL 330R (凝集体の平均径が 1.41 μm 、Max 9.29 μm 、Min 0.22 μm) を微粉末化処理を施したカーボンブラックをデカヒドロナフタレンに対し 0.05 重量%を添加した。得られた中間延伸物をさらに 4.3 倍に延伸することによって、強度

3.62 GPa、初期弾性率 129 GPa の着色された高強度ポリエチレン繊維を得た。またこの繊維横断面に分散するカーボンブラックの粒子径は 10 nm から 50 nm の範囲にあり粒子の凝集個数は 1 ケから 6 ケであった。またこの繊維の耐候性の評価結果は 4-5 級と優れ、強度保持率は 90%あった。

【0016】(実施例 2) 微粉末処理を施したカーボンブラックをデカヒドロナフタレンに対し 0.20 重量%を添加した以外は実施例 1 と同法にて高強度ポリエチレン繊維を製造した。得られた着色された高強度ポリエチレン繊維の強度は 2.5 GPa、初期弾性率は 90 GPa であり、繊維の耐候性の評価結果は 4-5 級であった。

【0017】(実施例 3) 微粉末処理を施したカーボンブラックをデカヒドロナフタレンに対し 0.25 重量%を添加した以外は実施例 1 と同法にて高強度ポリエチレン繊維を製造した。得られた着色された高強度ポリエチレン繊維の強度は 1.9 GPa で初期弾性率は 67 GPa であった。また耐候性の評価結果は 4-5 級であった。

【0018】(比較例 1) 着色剤の微粉末処理が施されていないカーボンブラックを 0.05 重量%添加した以外は実施例 1 と同法にて高強度ポリエチレン繊維を製造した。得られた繊維は強度 1.8 GPa で、初期弾性率 60 GPa の着色された高強度ポリエチレン繊維であった。またこの繊維横断面に分散するカーボンブラックの粒子径 50 nm から 100 nm の範囲にあり粒子の凝集個数は約 15-30 ケほどであった。またこの繊維の耐候性評価結果は 3 級と良くなかった。紡糸性に難があり、上記繊維の評価は評価可能な部分を使用した。

【0019】(比較例 2) また、上記の微粉末処理を施さないカーボンブラックを 0.10 重量%添加して紡糸を試みたが紡糸不可であった。

【0020】

【発明の効果】本発明によると高強度、高弾性率を維持した耐候性に優れた十分な堅牢度を持った着色された高強度ポリエチレン繊維を提供することを可能とした。