

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) **JAPANESE PATENT
PUBLICATION (B2)**

(11) Patent Number Patent No.

2586213

(45) Date Issued: Feb. 26, 1997 (Heisei 9)

(24) Publication Date: Dec. 5, 1996 (Heisei 8)

(51) Int. Cl. ⁶	Ident. Code	Internal Ref. No.	FI		Basis for Classification
D01F	6/04		D01F	6/04	A
	6/46			6/46	C

Total No. of Claims: 4 (Total 5 pages)

(21) Application No.	JP H2-340956	(73) Patent Holder 999999999
(22) Date of Filing	Nov. 30, 1990 (Heisei 2)	Toyobo Co., Ltd. 2-2-8 Dojimahama, Kita-ku, Osaka
(65) Publication No.	JP H4-209817 A	(72) Inventor Yasuo Ohta c/o Toyobo Co., Ltd. Research Center
(43) Publication Date	July 31, 1992 (Heisei 4)	2-1-1 Katata, Otsu-shi, Shiga-ken
		(72) Inventor Hiroshige Sugiyama c/o Toyobo Co., Ltd. Research Center
		2-1-1 Katata, Otsu-shi, Shiga-ken
		(74) Agent Mitsuo Adachi, Patent Attorney (and one other)
		Examiner Masato Matsunawa
		(56) Reference Documents
		JP S64-38439 A (JP, A)
		JP H1-501611 A (JP, A)
		(Translation of PCT Application)

(54) [Title of Invention] **HIGH STRENGTH POLYETHYLENE FIBER HAVING CREEP RESISTANCE**

(57) [Scope of Patent Claims]

[Claim 1] A creep-resistant high strength polyethylene fiber, comprising of a polymer mainly composed of an ultra high molecular polyethylene having a viscosity average molecular weight of 500,000 or higher substantially and has a strength of 25 g/d or higher and a modulus of elasticity of 1580 g/d or higher, wherein the creep rate under a load of 50°C and 9 g/d is 5×10^{-6} sec⁻¹ or less.

[Claim 2] The polyethylene fiber according to claim 1, wherein a weight fraction of additives and residual solvent other than the polymer mainly composed of polyethylene is 1000 ppm or less.

[Claim 3] The polyethylene fiber according to claim 1 or 2, wherein the polymer mainly composed of polyethylene is composed of polyethylene alone or is a copolymer of ethylene with another α -olefin, or a blend of polyethylene and polyethylene copolymer.

[Claim 4] The polyethylene fiber according to any of claims 1 to 3,

wherein a g value obtained from a Hosemann plot (Hosemann Plot) of a (110) plane index obtained by wide angle X-ray measurement of the polyethylene fiber and higher order peak groups thereof is 0.035 or less.

[Detailed Description of Invention]

(Field of Industrial Applicability)

The present invention relates to a high strength polyethylene fiber having extremely superior creep resistance.

(Prior Art)

Attempts to obtain a polyethylene fiber having high strength and high modulus of elasticity by using so-called super high molecular weight polyethylene having a viscosity average molecular weight of several hundred thousand to several million as a raw material have been actively conducted in recent years, and polyethylene fibers having very high strength and modulus of elasticity have been developed (for example, see JP S56-15408 A and JP S55-107506 A).

Reasons why ultra high molecular weight polyethylene was first increased in strength as a flexible polymer material include that the primary structure thereof is extremely simple. However, polyethylene has a drawback in that it does not have a hydrogen bond between molecular chains and readily creeps. These drawbacks significantly limit the scope of application of polyethylene fiber in applications where long-term loads are applied.

Conventionally, as attempts to improve the creep resistance of polyethylene fibers, tests aimed to introduce crosslinking between molecular chains by thermal means or means such as electron beam irradiation, whether adding or not adding a crosslinking agent, but introducing crosslinking while maintaining high strength of polyethylene fibers remains extremely difficult, and thus creep resistance and high strength cannot both be accomplished.

Furthermore, JP S61-28911 A teaches that the creep resistance of polyethylene fiber was improved by post-drawing or heat treatment, but there were problems from the perspective of economics and productivity due to the extremely low-speed drawing and the complicated process.

(Problem to Be Solved by Invention)

As a result of diligent research, the present inventors discovered that there is little disorder in the crystal structure in polyethylene fiber and that creep resistance is more favorable the more scarce impurities other than polyethylene are, thereby completing the present invention.

Accordingly, an object of the present invention is to provide a high strength polyethylene fiber that has high strength and high modulus of elasticity and yet has extremely superior creep resistance that has never been achieved before, and a method for producing the same.

(Means for Solving Problem)

The present invention is a creep-resistant high strength polyethylene fiber, provided with a polymer mainly composed of ultra high molecular polyethylene having a viscosity average molecular weight of 500,000 or higher substantially and has a strength of 25 g/d or higher and a modulus of elasticity of 1580 g/d or higher, wherein the creep rate under a load of 50°C and 9 g/d is $5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ or less.

The present invention will be described in detail below.

Manufacturing fibers having high strength and high modulus of elasticity using ultra high molecular weight polyethylene substantially having a viscosity average molecular weight of 500,000 or more, which is a flexible polymer, hinges on how long and uniformly aligned the molecular chains are made, but in actuality, because the molecules of polyethylene are flexible in themselves, molecular chains are entangled with each other, and crystallization proceeds while remaining in a state such as molecular chain folding, and thus fiber manufacturing is difficult with conventional melt extrusion art.

Such molecular chain folding, molecular ends, and the like are present as amorphous portions, but when incorporated into a crystal, these become defects within the crystal. In recent years, a model in which the structure of a high strength polyethylene drawn product is a single layer system in which amorphous portions (defects) are localized in the crystal has become popular, and g values from Hosemann plots (Hosemann Plot) are used as a method for quantitatively describing disorder of such crystals.

Upon conducting a detailed investigation of the relationship between g value, other defects in the crystal and impurities other than polyethylene, and creep characteristics, the present inventors discovered that the greater the amount of disorder in the crystals or the greater the amount of impurities such as residual solvent and additives, the worse the creep resistance. Although the cause is not clear, it is presumed that disorder in the crystal causes weaker intermolecular force, promoting slip between molecular chains, or that displacement that causes this defect to move along with creep is the dominant cause.

From this perspective, as will be described below, a method was discovered for producing ultra high molecular weight polyethylene fibers that have more complete crystals than considered until now and that do not contain impurities, and a high strength polyethylene fibers having creep resistance that could not be obtained conventionally was successfully obtained. What is emphasized here is that the ultra high molecular weight polyethylene fiber according to the present invention not only has improved creep resistance, but also maintains the high strength and high modulus of elasticity inherent to ultra high molecular weight polyethylene fiber and is superior.

The polymer mainly composed of polyethylene used in the present invention may be polyethylene alone described below, a copolymer of ethylene and another α -olefin such as propylene, butene, or the like, or a blend of a polyethylene homopolymer and these polyethylene copolymers. Introduction of side chains such as methyl and ethyl into the main chain of a polymer is effective from the perspective of improving creep resistance, but when the side chains increase too much, the drawability during fiber production decreases significantly, and physical properties such as strength decrease significantly, which is not preferable.

Accordingly, from the perspective of high strength and high modulus of elasticity, which are objects of the present invention, side chain components introduced via a useable polyethylene copolymer or polyethylene copolymer mixed in as a blend are preferably not very bulky, such as methyl groups or ethyl groups, and the content ratio is preferably 1 or less per 1000 main chain carbons.

As described above, the polymer mainly composed of polyethylene used in the present invention must have a viscosity average molecular weight of 500,000 or more, preferably 1,000,000 or more, and more preferably 1,500,000 or more. This ultra high molecular weight is an essential requirement for the production of high strength polyethylene fibers, and this has an effect of reducing defects derived from molecular terminals by decreasing the number of molecular terminals via molecular weight increase.

As described above, manufacturing a high strength polyethylene fiber using a polymer mainly composed of ultra high molecular weight polyethylene is difficult with a normal melt spinning method, as mentioned above. Therefore, one example of an appropriate method for this is a method that is normally known as a "gel spinning method" using a solvent as disclosed in, for example, JP S55-107506 A and the like. According to this gel spinning method, to a certain extent, a polyethylene fiber having a strength of 25 g/d or more and a modulus of elasticity of 800 g/d or more can be obtained. However, it has a drawback that creep resistance is poor. This is because, as described above, defects and

impurities are present in the crystal of the fibers.

Therefore, it was discovered that the following is important in order to reduce defects and impurities in the fiber crystals as much as possible and improve creep resistance.

First, in order to obtain the polyethylene fiber having superior creep resistance according to the present invention, it was found that it is important that the amount of residual components other than the polymer mainly composed of polyethylene that are contained in the polyethylene fiber, specifically, the amount of solvent and additives, be 1000 ppm or less in terms of weight fraction. When the residual components exceed 1000 ppm, the creep resistance deteriorates significantly.

A gel spinning method is suited as the method for producing the polyethylene fiber according to the present invention, and thus a large amount of a solvent is inevitably used as described below. Therefore, the used solvent is the main residual component. When additives other than solvents are also used, the residual components must be 1000 ppm or less, including these. Such additives other than solvents include antioxidants that are added in order to prevent molecular weight reduction during the fiber manufacturing process. However, it was discovered that, in production of the polyethylene fiber of the present invention, when mixing and dissolving a mixture of solvent and polymer components, equivalent effects can be obtained without using antioxidants by reducing the heating atmosphere to a substantially oxygen-free state, specifically to a reduced pressure of 150 mmHg or less, in a screw extruder. Accordingly, an antioxidant is preferably not used. Furthermore, it is preferable that other normal additives be used as little as possible.

In the method of the present invention, as described above, a polymer mainly composed of polyethylene having a viscosity average molecular weight of 500,000 or more is used for spinning by a gel spinning method, and thus a mixture of the foregoing polymer components and solvent is used as a mixture of raw materials for spinning. The ratio of the polymer component to the solvent varies depending on the molecular weight of the polymer component and the type of the solvent used, but 95 to 80 parts by weight of the solvent is used with respect to 5 to 20 parts by weight of the normal polymer component.

As for solvents that can be used, it is essential to use a volatile solvent so that the ratio of the residual components, that is, the solvent component and additives, in the fiber that is ultimately formed is 1000 ppm or less, and it is favorable to use a solvent having a melting point lower than the melting point of the polymer component and a boiling point higher than the melting point of the polymer component by 15°C or more, and insofar as possible no greater than 15°C higher.

Solvents that can be used change based on the molecular weight of the raw material polyethylene, but examples include decalin, tetralin, dichlorobenzene, naphthalene, mixtures thereof, and the like.

In principle, in the present invention, it is preferable to use a mixture composed of only the ultra high molecular weight polymer component and solvent described above as the spinning solution.

In the method of the present invention, a mixture containing the polymer component and solvent component described above is fed to a screw extruder under reduced pressure of 150 mmHg or less, and mixed and dissolved so as to become sufficiently uniform, extruded from a

spinning nozzle, the obtained gel-like undrawn yarn is heated to remove the solvent, and the undrawn yarn is drawn simultaneously with or subsequently to the heating.

The undrawn yarn obtained after extrusion is heated at 90°C or higher, preferably at 100 to 130°C in a heated oven for a residence time of 0.5 minutes or longer, and preferably for 0.7 minutes or longer. Furthermore, drawing may be performed to 3x or more, preferably 4x or more.

Note that removing the solvent when manufacturing polyethylene fiber using a mixture of a solvent and a polymer mainly composed of ultra high molecular weight polyethylene is disclosed, for example, in JP S58-5228 A, and the object of this invention is to improve operability of subsequent drawing processes, so residual solvent is not taken into consideration at all. Accordingly, no consideration has been given to improving creep resistance.

The polyethylene fiber of the present invention must have a structure having very little disorder in the crystal structure in the fiber in addition to having few residues, as described above. Examples of measurement methods that express crystal disorder include a (110) plane index obtained by wide-angle X-ray measurements described in X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. P. 424, L. E. Alexander, Robert E. Krieger Publishing Company. Inc., and the g value of a Hosemann plot (Hosemann Plot) of higher order peak groups. The fiber according to the present invention has a g value of 0.035 or less and has very little structural disorder, which is thought to be one of the causes of low creeping.

In order to create such a structure having little disorder, the most important factor is the melting condition in the screw, and it is necessary to select a screw rotation speed and temperature that sufficiently homogeneously mix so that the g value is 0.035 or less.

Furthermore, the concentration of the solution is important, and it is important that the fraction of the polymer component be 5 to 20 parts by weight, preferably 5 to 12.5 parts by weight. The higher the concentration, the more entanglement of the molecule increases, leading to defects in the crystal.

As described above, the present invention first gains excellent creep resistance through a synergistic effect where the residual weight fraction of other components in the formed polyethylene fiber is 1000 ppm or less and the g value according to the Hosemann plot is 0.035 or less.

That is, the polyethylene fiber according to the present invention has a strength of 25 g/d or higher and a modulus of elasticity of 1580 g/d or higher, which are conventional for ultra high molecular weight polyethylene fibers, and has excellent creep resistance in the form of a creep rate (CRV 50) of $5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ or less measured under load at 50°C and 9 g/d.

(Effect)

A high strength polyethylene fiber having excellent creep resistance can be obtained by keeping the residual components, particularly the solvent and additives, in fibers made from a polymer mainly composed of ultra high molecular polyethylene at 1000 ppm or less and by reducing the disorder of the crystal structure.

(Examples)

The present invention will be described below with reference to the present example. Note that the method for measuring creep rate and g value were as follows.

Method of measuring g value

The g value used in the present specification is measured using a method known as a Hosemann plot described in, for example, X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. P. 424, L. E. Alexander, Robert E. Krieger Publishing Company. Inc., and the method is as follows:

A wide-angle X-ray diffraction curve perpendicular to the fiber axis of a sample is measured using a wide-angle X-ray device for normal fiber measurement (for the method applied at this time, and in particular various corrections such as scattering angle, see, for example, "X-ray crystallography (overseen by Isamu Nita)" issued by Maruzen Co., Ltd.).

Integral widths B of the (110) and (220) peaks of the obtained scattering curves were found and defined as B₁₁₀ and B₂₂₀. However, because each B value includes a peak spread b specific to the device, they are corrected as follows (shown with B₁₁₀)

$$B_{110} = \sqrt{(B_{110}' - b^2)}$$

The square value of B thus corrected is plotted against the fourth power of a surface index (h). The g value can be calculated by the following equation from the slope and intercept of the straight line passing through both points.

$$B^2 = 1/a^2 \times (1/N^2 + \pi^4 g^4 h^4)$$

Here, B: integration width (degree)

a: Surface spacing of crystal lattice (degree⁻¹)

N: Number of repetitions of the lattice in the microcrystal

Creep rate

The creep rate used in the present specification can be determined by, for example, the method described in Journal Polymer Science, Vol. 22, Page 561 (1961). The method refers to strain rate when the change in the strain rate with respect to time becomes constant after a load is applied to a sample or when the change rate becomes a minimum, that is, deformation rate in a plateau creep (Plateau creep). In particular, for the creep rate (CRV 50) in the present specification, a load of 9 g/d is applied to a yarn sample adjusted to a temperature of 50°C. CRV 50 (sec⁻¹) is given by the following equation, where the length of the original sample is I₀ (cm), the length after 2 hours is I₁ (cm), and the length after 22 hours is I₂ (cm).

$$CRV\ 50 = (I_2 - I_1)/(20 \times 3600 \times I_0)$$

Example 1

Five parts by weight of ultra high molecular weight polyethylene having a viscosity average molecular weight of 1,900,000 and 95 parts by weight of decalin were kneaded and dissolved using a screw extruder at a temperature of 210°C and 300 rpm, and extruded from an orifice having a diameter of 0.5. At this time, pressure from the mixing tank of the ultra high molecular weight polyethylene solution to the extruder was substantially maintained at 150 mmHg. The extruded filament was cooled by air flow, drawn at a draw rate of 30 m/minute, and drawn to 6x in an air oven adjusted to 100°C. In this case, the average residence time of the filament in the oven was 0.95 minutes. Note that the average residence time (Tr) is expressed by the following equation.

$$Tr = 2L/(V_0 + R \times V_0) \text{ (minutes)}$$

Here, L: oven length (m), V₀ feed rate (m/minute)

R: draw ratio

This yarn was continuously drawn to 5x in a heated atmosphere at a temperature of 100°C. The final winding rate was 100 m/minute. The strength of the obtained drawn yarn was 37 g/d, and the modulus of elasticity was excellent at 1580 g/d. Furthermore, as a result of analyzing the extract from the drawn yarn by a method such as gas chromatography, the remaining residual materials other than polyethylene were 55 ppm. The g value, creep rate, and solvent residual fraction are shown below in Table 2.

Comparative Examples 1 to 3 and Examples 2 and 3

A yarn was produced using the same manufacturing method as example 1, except that the number of screw revolutions and the melting temperature (screw temperature) of the melting were changed as shown in Table 1 below. However, when the final draw ratio was low, drawing was performed at a possible ratio. Note that paraffin wax (non-volatile) was used as the solvent in comparative example 2.

Table 1

Experiment No.	Screw Temp. (°C)	Screw Rotation Rate rpm	Drawable ratio	Strength (g/d)	Modulus of elasticity (g/d)
Example 1	170	100	15.0	23	890
Comparative Example 2	170	300	24.0	30	1210
Comparative Example 3	190	100	24.0	31	1220
Example 2	190	300	30.0	34	1630
Example 3	210	100	30.0	35	1620

Example 4

A yarn was produced by the same method as working example 1, except that 10 parts by weight of an ultra high molecular weight polyethylene with a viscosity average molecular weight of 1,900,000 and 90 parts by weight of decahydronaphthalene were used. The physical properties of the finished yarn were excellent at a strength of 35 g/d and a modulus of elasticity of 1720 g/d.

Comparative Example 4

A yarn was produced by the same method as working example 1, except that 30 parts by weight of an ultra high molecular weight polyethylene with a viscosity average molecular weight of 1,900,000 and 70 parts by weight of decahydronaphthalene were used. However, only drawing to 3x was possible during drawing in the second stage, but a drawn product having tensile strength of 31 g/d and modulus of elasticity of 1120 g/d as physical properties was obtained.

Comparative Example 5

A yarn was produced by the same method as example 1, other than using ultra high molecular weight polyethylene having a viscosity average molecular weight of 400,000. The physical properties of the yarn obtained were insufficient at a strength of 18 g/d and a modulus of elasticity of 800 g/d.

(5)

HIGH STRENGTH POLYETHYLENE
FIBER HAVING CREEP RESISTANCE

Comparative Example 6

A yarn was produced using the same polymer and polymer concentrations as example 1, and with nearly the same yarn-making conditions. However, an antioxidant (trade name "Yoshinox BHT": manufactured by Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd.) was added in an amount of 1 part by weight relative to the polymer when the polymer dope was created, and the polymer was placed in an atmosphere substantially similar to the natural atmosphere, from the doping until the screw feeding part. The physical properties of the fiber obtained were a strength of 39 g/d and a modulus of elasticity of 1623 g/d.

Comparative Example 7

An undrawn yarn was produced under the extrusion conditions of example 1 from a mixture of 15 parts by weight of ultra high molecular weight polyethylene having a viscosity average molecular weight of 1.9 million and 85 parts by weight of paraffin wax (melting point = 48 to 50°C). This undrawn yarn was drawn to 5x in a drawing tank of n-hexane while extracting paraffin. Subsequently, drawing was performed to 6x in an oven in an atmosphere of 143°C. The physical properties of the fiber obtained were a strength of 33 g/d and a modulus of elasticity of 1323 g/d.

Comparative Example 8

The method was the same as example 1, except that drawing was performed to 3x in one stage in an oven having a zone length of 50 m. The residence time Tr in the oven was 0.47 minutes.

The strength was 34 g/d, and the modulus of elasticity was favorable at 1390 g/d.

g value and creep rate

Table 2 shows the g values of the yarn produced in each example and comparative example, the residual fraction other than polyethylene obtained by the GC/MS method, and the creep rate under load at 50°C and 9 g/d. Thus, it can be seen that when the g value exceeds 0.03, the residual components exceed 1000 ppm, or when the dissolution and mixing are insufficient and the mixture does not form a uniform mixture, and the selected conditions are not favorable, the creep rate increases to an extreme degree.

Table 2

Experiment No.	g Value	Creep Rate (sec^{-1})	Residual Fraction (ppm)	Symbol
Example 1	0.022	8.0×10^{-7}	55	○
Comparative Example 1	0.052	6.1×10^{-6}	55	×
Comparative Example 2	0.044	5.3×10^{-6}	60	×
Comparative Example 3	0.030	1.2×10^{-6}	35	○
Example 2	0.033	8.0×10^{-7}	45	○
Example 3	0.025	7.1×10^{-7}	37	○
Example 4	0.031	9.5×10^{-7}	55	○
Comparative Example 4	0.043	5.2×10^{-6}	45	×
Comparative Example 5	0.032	8.2×10^{-6}	55	×
Comparative Example 6	0.025	5.4×10^{-6}	1030	×
Comparative Example 7	0.031	3.2×10^{-5}	2210	×
Comparative Example 8	0.031	5.3×10^{-6}	1050	×



DECLARATION OF TRANSLATOR

I, Eric Vance, hereby declare as follows:

1. I personally prepared the attached translation from Japanese into English of the patent that is entitled “耐クリープ性を有する高強度ポリエチレン繊維” in Japanese and “HIGH STRENGTH POLYETHYLENE FIBER HAVING CREEP RESISTANCE” 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 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: 14-9-23



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) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2586213号

(45)発行日 平成9年(1997)2月26日

(24)登録日 平成8年(1996)12月5日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	6/04		D 0 1 F	A
	6/46		6/46	C

請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平2-340956	(73)特許権者	999999999 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
(22)出願日	平成2年(1990)11月30日	(72)発明者	大田 康雄 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋 紡績株式会社総合研究所内
(65)公開番号	特開平4-209817	(72)発明者	杉山 博茂 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋 紡績株式会社総合研究所内
(43)公開日	平成4年(1992)7月31日	(74)代理人	弁理士 安達 光雄 (外1名)
		審査官	松縄 正登
		(56)参考文献	特開 昭64-38439 (J P, A) 特表 平1-501611 (J P, A)

(54)【発明の名称】 耐クリープ性を有する高強度ポリエチレン繊維

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】実質的に粘度平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンを主成分とするポリマーからなり、強度が25g/d以上、弾性率が1580g/d以上のポリエチレン繊維において、50℃、9g/d荷重下でのクリープ速度が、 $5 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ 以下であることを特徴とする耐クリープ性高強度ポリエチレン繊維。

【請求項2】ポリエチレンを主成分とするポリマー以外の残留溶剤及び添加剤の重量分率が1000ppm以下である請求項1記載のポリエチレン繊維。

【請求項3】ポリエチレンを主成分とするポリマーが、ポリエチレンのみからなるか、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体、又はポリエチレンとポリエチレン共重合体とのブレンドである請求項1又は2記載のポリエチレン繊維。

【請求項4】ポリエチレン繊維の広角X線測定により得られる(110)面指数及びその高次ピーク群のホーゼマンプロット(Hosemann Plot)より得られるg値が0.035以下である請求項1～3の何れかに記載のポリエチレン繊維。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非常にすぐれた耐クリープ性を有する高強度ポリエチレン繊維に関する。

〔従来の技術〕

粘度平均分子量が数十万から数百万に達するようないわゆる超高分子量のポリエチレンを原料にして高強度、高弾性率を有するポリエチレン繊維を得ようとする試みは近年活発に行われており、非常に高い強度と弾性率を有するポリエチレン繊維が開発されている(例えば特開

昭56-15408号、特開昭55-107506号参照)。

超高分子量ポリエチレンが可撓性高分子材料として最初に高強度化された背景には、その一次構造が極めて単純であることが挙げられる。しかしながらポリエチレンは分子鎖間に水素結合を持たず、グリップし易いという欠点があつた。かかる欠点は長時間荷重がかかるような用途へのポリエチレン繊維の用途範囲を著しく限定していた。

従来ポリエチレン繊維の耐クリープ性を改良する試みとしては、架橋剤を添加し、又は添加せずに、熱的手段又は電子線照射等の手段によつて分子鎖間に架橋を導入しようとする検討が知られているが、ポリエチレン繊維の高強度を保持したまま架橋を導入することは非常に困難で、耐クリープ性と高強度を併立させることができないのが現状である。

また特開昭61-28911号には、後延伸又は熱処理することによつてポリエチレン繊維の耐クリープ性が改良されたと記載されているが、非常に低速な延伸と複雑な工程のため経済性、生産性の見地から問題があつた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者等は鋭意検討した結果、ポリエチレン繊維中の結晶構造中に乱れが少なく、かつポリエチレン以外の不純物が少ない程耐クリープ性が良好になるという事実を見出し、本発明を完成した。

従つて本発明の目的は高強度、高弾性率を有し、しかも今までにない非常に優れた耐クリープ性を有する高強度ポリエチレン繊維及びその製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は実質的に粘度平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンを主成分とするポリマーからなり、強度が25g/d以上、弾性率が1580g/d以上のポリエチレン繊維において、50℃、9g/d荷重下でのクリープ速度が、 $5 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ 以下である耐クリープ性高強度ポリエチレン繊維である。

以下詳細に本発明を説明する。

可撓性高分子である実質的に粘度平均分子量が50万以上の超高分子量ポリエチレンを用いて高強度、高弾性率を有する繊維を製造するには、いかに分子鎖を長く均一に引き揃えるかという点に集約されるが、実際にはポリエチレンの分子自体がフレキシブルであるため、分子鎖が互いに絡みあつたり、分子鎖の折れ畳み等の状態を内在したまま結晶化が進行するため、通常の溶融押し出し技術では繊維製造が困難である。

このような分子鎖の折り畳み及び分子末端等は非晶部として存在するが、これが結晶の中に取り込まれると結晶内の欠陥となる。近年高強度ポリエチレン延伸物特に繊維の構造について、結晶の中に非晶部(欠陥)が偏在する一層系であるとするモデルが一般化しつつあるが、このような結晶の乱れについて定量的に記述する方法と

して、ホーゼマンプロット(Hosemann Plot)によるg値がある。

本発明者等は、このg値と他の結晶中の欠陥及びポリエチレン以外の不純物とクリープ特性との関係を詳細に調査したところ、結晶中の乱れが多い程又、残留する溶剤や添加剤などの不純物が多い程耐クリープ性が悪化するという事実を見出した。この原因は明らかでないが、結晶内の乱れがより弱い分子間力の原因となつて、分子鎖間のスリツプを促進するか、又はこの欠陥がクリープと共に移動するような転位が支配要因ではないかと推定される。

かかる観点から、以下に述べるように、今まで考慮されなかつた結晶がより完全となり、かつ不純物を含まない超高分子量ポリエチレンの繊維の製造方法を見出し、従来得られなかつた耐クリープ性を有する高強度ポリエチレン繊維を得ることに成功した。ここで強調されることは、本発明による超高分子量ポリエチレン繊維は、耐クリープ性が良くなつただけに留まらず、超高分子量ポリエチレン繊維が本来有する高強度、高弾性率を保持し、すぐれている点にある。

本発明で使用するポリエチレンを主成分とするポリマーは、後述するポリエチレン単独、又はエチレンと他の α -オレフィン例えばプロピレン、ブテン等との共重合体であつてもよく、ポリエチレンホモポリマーとこれらのポリエチレン共重合体のブレンドであつてもよい。ポリマーの主鎖中にメチル、エチル等の側鎖を導入することは、耐クリープ性向上という点では効果があるが、側鎖が増加しすぎると、繊維製造途中での延伸性が著しく低下し、強度等の物性が著しく低下するので好ましくない。

従つて本発明の目的である高強度、高弾性率という点から、使用しうるポリエチレン共重合体又はブレンドとして混入するポリエチレン共重合体により導入される側鎖成分は、メチル基、エチル基程度のあまり嵩高でないものが好ましく、含有率としては主鎖炭素1000当り1以下であるのが好ましい。

本発明で使用する前述した如きポリエチレンを主成分とするポリマーは、粘度平均分子量が50万以上、好ましくは100万以上、更に好ましくは150万以上であることが必要である。かかる超高分子量化は高強度ポリエチレン繊維を製造するに当つて不可欠の要件であり、このことは高分子量化により分子末端の低減により、分子末端由来の欠陥を少なくする効果を有する。

上述した如き超高分子量のポリエチレンを主成分とするポリマーを用いて高強度ポリエチレン繊維を製造するには、前述したとおり、通常の溶融紡糸法では製造困難である。このため一つの適切な方法として例えば特開昭55-107506号等に開示されているような、溶剤を用いた通常「ゲル紡糸法」として知られている方法がある。このゲル紡糸法によれば一応強度25g/d以上、弾性率800g/

d以上のポリエチレン繊維が得られる。しかしながら耐クリープ性が悪い欠点を有している。これは前述した如く、繊維の結晶内の欠陥や不純物が存在するためである。

このため繊維の結晶内の欠陥及び不純物をできるだけ減少させて、耐クリープ性を向上させるためには以下に示すことが重要であることを見出した。

第一に本発明による耐クリープ性にすぐれたポリエチレン繊維を得るには、ポリエチレン繊維中に含まれるポリエチレンを主成分とするポリマー以外の残留成分具体的には溶剤及び添加剤が、重量分率で1000ppm以下であることが重要であることが判った。残留成分が1000ppmを越えると耐クリープ性は著しく劣化する。

本発明によるポリエチレン繊維の製造法としてはゲル紡糸法が適していることから必然的に溶剤を後述する如く多量に使用する。このため残留成分としては使用した溶剤が主たるものである。溶剤以外の添加物も使用した場合には、これらも含めて残留成分を1000ppm以下にする必要がある。かかる溶剤以外の添加物には、繊維製造過程で分子最低下を防止するために加えられる酸化防止剤がある。しかしながら、本発明のポリエチレン繊維を製造するに際し、溶剤とポリマー成分の混合物を混合溶解するに当って、スクリー型押し出し機中で加熱雰囲気を実質的に無酸素状態、具体的には150mmHg以下の減圧にすれば酸化防止剤を使用しなくても同等の効果が得られることを見出した。従って酸化防止剤は使用しないのが好ましい。又その他の通常の添加剤もなるべく使用しないのが好ましい。

本発明の方法では、前述した如く粘度平均分子量が50万以上のポリエチレンを主成分とするポリマーを用い、ゲル紡糸法で、紡糸するため、紡糸要原料混合物として、上記ポリマー成分と溶剤の混合物を使用する。ポリマー成分と溶剤の割合は使用するポリマー成分の分子量と溶剤の種類によつて変化するが通常ポリマー成分5～20重量部に対して溶剤95～80重量部を使用する。

使用しうる溶剤としては、最終的に形成される繊維中の残留成分即ち溶剤成分及び添加剤の割合が前述した如く1000ppm以下になるようにするために揮発性の溶剤を用いることが必須であり、その融点がポリマー成分の融点より低く、その沸点がポリマー成分の融点より15℃以上高く、しかもなるべく15℃より大きく高くないものを使用するとよい。

使用しうる溶剤には、原料のポリエチレンの分子量によつて変化するが、例えばデカリン、テトラリン、ジクロルベンゼン、ナフタレン及びこれらの混合物等がある。

本発明では原則として、上述した超高分子量のポリマー成分と溶剤のみからなる混合物を紡糸原液として使用するのが好ましい。

本発明方法においては、上述したポリマー成分と溶剤

成分を含む混合物をスクリー型押し出し機に150mmHg以下の減圧下で供給し、その後充分均一になる様混合溶解し、紡糸ノズルより押し出した後、得られたゲル状未延伸糸を加熱することにより溶剤を除去し、上記加熱と同時に又はそれに引き続いて前記未延伸糸を延伸するのである。

上記押し出し後得られた未延伸糸の加熱は90℃以上、好ましくは100～130℃の加熱オーブン中では滞留時間0.5分以上好ましくは0.7分以上行う。又延伸は3倍以上好ましくは4倍以上行うとよい。

尚超高分子量のポリエチレンを主成分とするポリマーと溶剤の混合物を用いてポリエチレン繊維を製造するに当り、溶剤を除去することは例えば特開昭58-5228号に開示されているが、この発明の目的は、その後の延伸工程の操業性の向上を目的としており、残留溶剤については全く考慮されていない。従って耐クリープ性の向上については全く考慮されていない。

本発明によるポリエチレン繊維は上述したような残留物が少ないことに加えて繊維中の結晶構造が極めて乱れの少ない構造を有することが必要である。結晶の乱れを表現する測定法としては例えばX-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, P.424, L.E.Alexander, Robert E.Krieger Publishing Company, Inc.に記載された広角X線測定により得られる(110)面指数及びその高次ピーク群のホーゼマンプロット(Hosemann Plot)のg値がある。本発明による繊維はこのg値が0.035以下で非常に構造の乱れが少なく、これが低クリープ性の一因であると考えられる。

この様な乱れを少ない構造にするために、もつとも重要な要因は、スクリー内の溶解条件であり、g値が0.035以下になる様に充分均一混合するスクリー回転数及び温度を選択する必要がある。

また、溶液の濃度は、重要であり、ポリマー成分の分率5～20重量部好ましくは5～12.5重量部であることが重要である。高濃度になる程、分子のからみ合いが増加し、これが結晶内の欠陥となる。

本発明は前述した如く、形成されるポリエチレン繊維中の他の成分の残留重量分率を1000ppm以下及びホーゼマンプロットによるg値が0.035以下であることの相乗効果によつてはじめてすぐれた耐クリープ性を有するのである。

即ち本発明によるポリエチレン繊維は従来の超高分子量ポリエチレン繊維の有する25g/d以上の強度、1580g/d以上の弾性率を保有し、しかも50℃、9g/d荷重下で測定したクリープ速度(CRV 50)が $5 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ 以下であるすぐれた耐クリープ性を有する。

〔作用〕

本発明によれば超高分子ポリエチレンを主成分とするポリマーから作った繊維中の残留成分、特に溶剤及び添加剤を1000ppm以下にすること及び結晶構造を乱れの少

ないものにするることによつて、耐クリープ性にすぐれた高強度ポリエチレン繊維が得られる。

〔実施例〕

以下に本発例を挙げて本発明を説明する。尚g値及びクリープ速度の測定法は下記の如く行つた。

g値の測定方法

本明細書で使用するg値は、例えばX-Ray Diffract ion Methods in Polymer Science.P.424、L.E.Alexander、Robert E.Krieger Publishing Company.Inc.に記載されているホーゼマンプロットとして知られている方法で測定するが、その方法は以下の通りである：

通常の繊維測定用の広角X線装置を用いて試料の繊維軸に対して垂直方向の広角X線回折曲線を測定する（このとき適用する手法、特に散乱角等の各種補正については例えば丸善株式会社発行「X線結晶学（仁田勇監修）」参照）。

得られた散乱曲線の（110）及び（220）ピークの積分幅Bを求め、それぞれ B_{110} 及び B_{220} とする。但しこれらの各B値は、装置特有のピークの広がりbを含むため、下記の様に補正する（ B_{110} にて示す）

$$B_{110} = \sqrt{(B_{110}' - b^2)}$$

このように補正されたBの2乗した値を面指数（h）の4乗に対してプロットする。両点を通過する直線の傾きと切片から次式によりg値を算出することができる。
 $B^2 = 1a^2 \times (1/N^2 + \pi^4 g^4 h^4)$

ここでB:積分幅（degree）

a:結晶格子の面間隔（degree⁻¹）

N:微結晶内の格子の繰返し数

クリープ速度

本明細書で使用するクリープ速度は、例えばJournal Polymer Science第22巻、第561頁（1961年）に記載されている方法により求められる。その方法は、試料に荷重を加えてから時間に対しての歪率の変化が一定になつた時、或いはその変化率が最低になつた時の歪速度、即ち平坦部クリープ（Plateau creep）での変形速度をいう。

特に本明細書でのクリープ速度（CRV 50）とは、50℃の温度に調節した糸試料に9g/dの荷重を加える。元の試料の長さを I_0 （cm）、2時間後の長さを I_1 （cm）、22時間後の長さを I_2 （cm）とするとCRV 50（sec⁻¹）は次式で与えられる。

$$CRV\ 50 = (I_2 - I_1) / (20 \times 3600 \times I_0)$$

実施例 1

粘度平均分子量190万の超高分子量ポリエチレン5重量部及びデカリン95重量部を混合し、温度210℃、300rpmのスクリュー押し出し機で混練溶解し、直径0.5のオリフィスから押し出した。この時超高分子量ポリエチレン溶液の調合タンクから押し出し機に至るまでを実質的に150mmHgの圧力に保つた。押し出されたフィラメントは

空気流で冷却し、30m/分の引き取り速度で引き取り、引き続いて100℃に調節した空気オープン中で6倍に延伸した。この場合オープン内でのフィラメントの平均滞留時間は0.95分であつた。尚平均滞留時間（Tr）は次式で表わされる。

$$Tr = 2L / (V_0 + R \times V_0) \text{ (分)}$$

ここでL:オープン長（m）、V₀:供給速度（m/分）

R:延伸倍率

この糸を引き続き温度100℃の加熱雰囲気下で5倍に延伸した。最終巻取速度は100m/分であつた。得られた延伸糸の強度は37g/d、弾性率は1580g/dと優れたものであつた。又この延伸糸からの抽出物もガスクロマトグラフィなどの方法により分析した結果、残留するポリエチレン以外の残留物は55ppmであつた。g値、クリープ速度、溶剤残留分率は後掲の表2に示す。

比較例1～3及び実施例2,3

溶解のスクリュー回転数及び溶解温度（スクリュー温度）を下表1の様に変えた他は実施例1と同じ製法を用いて糸を作成した。ただし、最終的な延伸倍率が低い場合は、可能な倍率で延伸を行つた。尚比較例2では溶剤としてパラフィンワックス（非揮発性）を使用した。

表 1

実験番号	スクリュー温度 (℃)	スクリュー回転数 rpm	延伸可能倍率	強度 (g/d)	弾性率 (g/d)
比較例 1	170	100	15.0	23	890
比較例 2	170	300	24.0	30	1210
比較例 3	190	100	24.0	31	1220
実施例 2	190	300	30.0	34	1630
実施例 3	210	100	30.0	35	1620

実施例 4

粘度平均分子量190万の超高分子量ポリエチレンを10重量部、デカヒドロナフタレンを90重量部とした他は、実施例1と同様の製法で糸を作成した。完成糸の物性は強度で35g/d、弾性率で1720g/dと優れたものであつた。

比較例 4

粘度平均分子量190万の超高分子量ポリエチレンを30重量部、デカヒドロナフタレンを70重量部とした他は、実施例1と同様の製法で糸を作成した。ただし、2段目の延伸では、3倍までしか延伸できなかったが物性としては31g/dの引張り強度と1120g/dの弾性率を有する延伸物が得られた。

比較例 5

粘度平均分子量40万の超高分子量ポリエチレンを用いた他は、実施例1と同様の製法で糸を作成した。得られた糸の物性としては、強度18g/d、弾性率800g/dと不十分なものであつた。

比較例 6

実施例1と同様のポリマー、ポリマー濃度および、ほぼ同様の製糸条件で糸を作成した。ただしポリマードーピング作成時にポリマーに対して1重量部の分量で酸化防止剤（商標名「ヨシノックスBHT」：吉富製薬株式会社製）を加え、ドーピングからスクリーン供給部に至るまでは、実質的に大気中雰囲気下に置いた。得られた繊維の物性は、強度39g/d、弾性率1623g/dであった。

比較例 7

粘度平均分子量190万の超高分子量ポリエチレン15重量部に対して、パラフィンワックス（融点=48~50℃）85重量部の混合物を実施例1の押し出し条件にて未延伸糸を作成した。この未延伸糸をn-ヘキサンの延伸槽中で、パラフィンを抽出しながら5倍に延伸した。引き続き143℃の雰囲気下のオープンにて6倍の延伸を行った。得られた繊維の物性は、強度33g/d、弾性率1323g/dであった。

比較例 8

ゾーン長50mのオープンにて3倍の1段延伸を行った。他は、実施例1と同様の方法にしたがった。オープンでの滞留時間 T_{rl} は0.47分であった。

強度は、34g/d、弾性率は1390g/dと良好であった。

g値及びクリープ速度

表2に、各実施例及び比較例で作った糸のg値、GC/MS法で求めたポリエチレン以外の残留分率及び50℃、9g/dの荷重下でのクリープ速度を示す。この様にg値が0.03を越えるか、残留成分が1000ppmを越えるかあるいは、溶解混合が不十分で均一混合物とならず、選択した条件が好ましくない場合は、クリープ速度が非常に大きくな

る事がわかる。

表 2

実験番号	g値	クリープ速度 (sec^{-1})	残留分率 (ppm)	記号
実施例 1	0.022	8.0×10^{-7}	55	○
比較例 1	0.052	6.1×10^{-6}	55	×
比較例 2	0.044	5.3×10^{-6}	60	×
比較例 3	0.030	1.2×10^{-6}	35	○
実施例 2	0.033	8.0×10^{-7}	45	○
実施例 3	0.025	7.1×10^{-7}	37	○
実施例 4	0.031	9.5×10^{-7}	55	○
比較例 4	0.043	5.2×10^{-6}	45	×
比較例 5	0.032	8.2×10^{-6}	55	×
比較例 6	0.025	5.4×10^{-6}	1030	×
比較例 7	0.031	3.2×10^{-5}	2210	×
比較例 8	0.031	5.3×10^{-6}	1050	×