

(19) Japan Patent Office (JP) (11) Patent Application Publication No.
(12) JAPANESE UNEXAMINED PATENT S58-5228
APPLICATION PUBLICATION (A)

(51) Int. Cl.³ Ident. Code Internal Ref. No. (43) Publication Date January 12, 1983 (Showa 58)
B 29 D 7/24 7215-4F Number according to claims: 5
7/02 Examination Request: Not Yet
(Total 37 pages)

(54) PRODUCTION METHOD OF HIGH STRENGTH, HIGH MODULUS CRYSTALLINE THERMOPLASTIC ARTICLE, AND FIBER AS NEW PRODUCT

(21) Application No. S57-73297
(22) Date of Filing April 30, 1982 (Showa 57)
Priority Claim (32) April 30, 1981 (33) US (US)
(31) 259266
(32) March 19, 1982 (33) US (US)
(31) 359019
(32) March 19, 1982 (33) US (US)
(31) 359020

(72) Inventor KAVESH, Sheldon
16 N Pond Road, Whippany, New

Jersey 07981 United States of America
(72) Inventor PREVORSEK, Dusan Ciril
21 Harwich Road, Morristown, New Jersey 07960 United States of America
(71) Applicant Allied Corporation
(No street number) Columbia Road and Park Avenue, Morris Township, Morris County, New Jersey, United States of America
New Jersey 07960 United States of America
(74) Agent Patent Attorney: YUASA, Kyoza and 2 others

Specification

1. [Title of Invention]

PRODUCTION METHOD OF HIGH STRENGTH, HIGH MODULUS CRYSTALLINE THERMOPLASTIC ARTICLE, AND FIBER AS NEW PRODUCT

2. [Scope of Patent Claims]

1. A method for producing a high strength, high modulus thermoplastic article of substantially unfixed length, the method comprising steps of:

(a) forming a solution by dissolving a thermoplastic crystalline polymer selected from the group consisting of polyethylene, polypropylene, polyoxymethylene, polybutene-1, poly(vinylidene fluoride), and poly(4-methylpentene-1) in a first non-volatile solvent at a first concentration represented in a polymer weight per unit first solvent weight, at which time, the weight average molecular length of the thermoplastic polymer is 7×10^4 to 71×10^4 backbone atoms, and a solubility of the thermoplastic polymer in the first solvent at a first temperature is at least the first concentration;

(b) extruding the solution through an aperture, at which time, the temperature of the solution is at the first temperature or greater upstream fiber of the aperture, and the solution is substantially at the first concentration both upstream fiber and downstream fiber of the aperture;

(c) cooling the solution near and downstream fiber

of the aperture from to a second temperature at or below a temperature at which a rubbery gel is formed to form a gel of a substantially unfixed length containing the first solvent;

(d) using a second volatile solvent to extract the gel containing the first solvent by bringing such into contact for a time sufficient to form a gel containing the second solvent, at which time, the gel containing the second solvent contains substantially none of the first solvent and is of a substantially unfixed length;

(e) drying the gel containing the second solvent to form a xerogel of substantially unfixed length that does not contain the first or second solvent; and

(f) stretching at least one of

- (i) the gel containing the first solvent,
- (ii) the gel containing the second solvent and,
- (iii) the xerogel

at a total stretch ratio that is

(i) in the case of polyethylene, a stretch ratio sufficient to achieve a tenacity of at least 20 g/denier and a modulus of at least 600 g/denier,

(ii) in the case of polypropylene, a stretch ratio sufficient to achieve a tenacity of at least 10 g/denier and a modulus of at least 180 g/denier, and

(iii) in the case of polyoxymethylene, polybutene-1, poly(vinylidene fluoride), or poly(4-methylpentene-1), a stretch ratio of at least 10:1.

2. The method according to claim 1 of the Scope of Patent Claims, wherein a cross-section of the aperture is substantially circular, the gel containing the first solvent and the gel containing the second solvent are each gel fibers, the xerogel is a xerogel fiber, and the thermoplastic article is a fiber.

3. The method according to claim 1 or claim 2 of the Scope of Patent Claims, wherein the first temperature is 150°C to 250°C, the second temperature is -40°C to 40°C, a cooling rate from the first temperature and the second temperature is at least 50°C/min, and the first solvent is a hydrocarbon.

4. The method according to any of claim 1 to claim 3 of the Scope of Patent Claims, wherein a vapor pressure of the first solvent is less than 20 kPa at the first temperature, and the second solvent is non-flammable and has an atmospheric boiling point less than 80°C.

5. The method according to any of claim 1 to claim 4 of the Scope of Patent Claims, wherein an atmospheric boiling point of the second solvent is less than 50°C.

6. The method according to any of claim 1 to claim 5 of the Scope of Patent Claims, wherein the stretching step (f) is conducted in at least two stages.

7. The method according to any of claim 1 to claim 6 of the Scope of Patent Claims, wherein the thermoplastic crystalline polymer is polyethylene, and at least a portion of stretching is performed at a temperature of 120°C to 160°C.

8. The method according to claim 7 of the Scope of Patent Claims, wherein the stretching is performed in at least two stages, and the final stage is performed at a temperature of 135°C to 150°C.

9. A polyethylene fiber of substantially unfixed length, having a weight average molecular weight at least 500,000, a tenacity of at least 20 g/denier, a tensile modulus at least 500 g/denier, a creep value of no more than 5% (value measured at 10% of breaking load for 50 days at 23°C), a porosity of less than 10%, and a melting temperature of at least 147°C.

10. The polyethylene fiber according to claim 9 of the Scope of Patent Claims, having a tenacity of at least 30 g/denier and a tensile modulus of at least 1000 g/denier.

11. The polyethylene fiber according to claim 9 or 10 of the Scope of Patent Claims, having a tensile modulus of at least 1600 g/denier.

12. The polyethylene fiber according to claim 11 of the Scope of Patent Claims, having a tensile modulus of at least 2000 g/denier.

13. The polyethylene fiber according to claim 9, claim 10, claim 11, or claim 12 of the Scope of Patent Claims, having a weight average molecular weight of 2,000,000 to 8,000,000.

14. A polyethylene fiber of substantially unfixed length, having a weight average molecular weight of 1,000,000, a tensile modulus of at least 1600 g/denier, a melting point of at least 147°C, and an elongation-to-break of not more than 5%.

15. A polypropylene fiber of substantially unfixed length, having a weight average molecular weight at least 750,000, a tenacity of at least 8 g/denier, a tensile modulus of at least 160 g/denier, and a melting temperature of at least 168°C.

16. The polypropylene fiber according to claim 15 of the Scope of Patent Claims, having a tensile modulus of at least 220 g/denier.

17. The polypropylene fiber according to claim 15 or claim 16 of the Scope of Patent Claims, having a weight average molecular weight of 2,000,000 to 8,000,000.

18. A polyolefin gel fiber of substantially unfixed length, being 4 to 20 weight% solid polyethylene of a weight average molecular weight at least 500,000 or solid polypropylene of a weight average molecular weight of at least 750,000 and 80 to 90 weight% swelling solvent miscible with a high boiling point hydrocarbon and having an atmospheric boiling point less than 50°C.

3. [Detailed Description of Invention]

The present invention relates to a crystalline thermoplastic article, such as a fiber or a film, that has high tenacity, high elastic modulus, and high toughness value and to a method for producing such that includes a gel intermediate.

Methods for purifying high tenacity, high elastic modulus polyethylene fibers through progress from a dilute solution are taught in US Patent No. 4,137,394 (Meihuizen (Meihuizen), et al., 1979 and US Patent Application Serial No. 225,288 (filed January 15, 1981).

Other methods relating to the preparation of high tenacity fibers are taught in various recent publications by P. Smith (P. Smith), A. J. Pennings (A. J. Pennings), and collaborating researchers. German Publication 3,004,699 (August 21, 1980) by Smith, et al. teaches a method for first dissolving polyethylene in a volatile solvent, forming a gel filament by spinning the solution into string and cooling, and performing stretching and drying simultaneously on the gel filament to form a desired fiber.

In the methods taught by Smook, et al. as well as Kalb and Pennings, the filaments were non-homogenous and porous, and it was not possible to prepare unfixed length fibers by continuous stretching.

The present invention encompasses methods for producing thermoplastic shaped articles (fibers, films, or the like) of substantially unfixed length, composed of the following steps:

(a) forming a solution by dissolving a thermoplastic crystalline polymer selected from the group consisting of polyethylene, polypropylene, polyoxymethylene, polybutene-1, poly(vinylidene fluoride), and poly-4-methylpentene-1 in a first non-volatile solvent at a first concentration (represented in a polymer weight per unit first solvent weight), at which time, the weight average molecular weight of the thermoplastic polymer is 7×10^4 to 80×10^4 backbone atoms, and a solubility of the thermoplastic polymer in the first solvent at a first temperature is at least the first concentration;

UK Patent Application GB 2,051,667 A (P. Smith and P-J. Lemstra (P-J. Lemstra), January 21, 1981) discloses a method for spinning a polymer solution into string and stretching a filament at a stretch ratio relating to the polymer molecular weight and at a stretch temperature such that the elastic modulus of the filament at the used stretch ratio is at least 20 GPa. According to the indications in this application, stretching must be performed at the melting point of polyethylene or lower to obtain the high elastic modulus value needed. The stretch temperature is typically at most 135°C.

Kalb (Kalb) and Pennings, *Polymer Bulletin*, vol. 1, pp. 879-80 (1979) and *Polymer*, pp. 2584-90 (1980) as well as Smook (Smook), et al., *Polymer Bull.* Vol. 2, pp. 775-83 (1980) teach about methods for forming a gel by dissolving polyethylene in a non-volatile solvent (paraffin oil) and cooling the solution to room temperature. The gel is cut into flakes, supplying these to an extruder, and spinning into a string to form a gel filament. This gel filament is extracted using hexane, paraffin oil is removed, vacuum drying is performed, and then stretching is performed to form the desired fiber.

(b) extruding the solution through an aperture, at which time, the solution is at the first temperature or greater upstream fiber of the aperture and is substantially at the first concentration both upstream fiber and downstream fiber of the aperture;

(c) cooling the solution adjacent to downstream fiber of the aperture from to a second temperature at or below a temperature at which a rubbery gel is formed to form a gel of a substantially unfixed length containing the first solvent;

(d) using a second volatile solvent to extract the gel containing the first solvent for a sufficient contact time to form a gel containing the second solvent, containing substantially none of the first solvent and being of a substantially unfixed length;

(e) drying the gel containing the second solvent to form a xerogel (xerogel) of substantially unfixed length that does not contain the first or second solvent; and

(f) stretching at least one of

(i) the gel containing the first solvent,

(ii) the gel containing the second solvent and,

(iii) the xerogel

at a total stretch ratio that is

(i) in the case of polyethylene, sufficient to achieve a tenacity (tenacity) of at least 20 g/denier and an elastic modulus of at least 180 g/denier,

(ii) in the case of polypropylene, sufficient to achieve a tenacity of at least 10 g/denier and an elastic modulus of at least 180 g/denier, and

(iii) in the case of polyoxymethylene, polybutene-1, poly(vinylidene fluoride), or poly(4-methylpentene-1), at least 10:1.

The present invention also encompasses a polyethylene fiber of substantially unfixed length, having a weight average molecular weight at least 500,000, a tenacity of at least 20 g/denier, a tensile elastic modulus at least 500 g/denier, a creep value of no more than 5% (when measured at 10% of breaking load for 50 days at 23°C), a porosity of less than 10%, and a melting temperature of at least 147°C.

The present invention also encompasses a polyethylene fiber of substantially unfixed length, having a weight average molecular weight of 1,000,000, a tensile modulus of at least 1600 g/denier, a melting point of at least 147°C, and an elongation-to-break of not more than 5%.

FIG. 3 is a graph of values calculating the tenacity of polyethylene fibers prepared according to the present invention against as a function of stretch temperature and stretch ratio at a fixed polymer concentration of 4%.

FIG. 4 is a graph plotting the tenacity value of polyethylene fibers prepared according to the present invention against tensile modulus.

FIG. 5 is an overview diagram of a first method aspect of the present invention.

FIG. 6 is an overview diagram of a second method aspect of the present invention.

FIG. 7 is an overview diagram of a third method aspect of the present invention.

There is a wide variety of applications requiring highly load resistant elements with high tenacity, high modulus, high toughness, high dimensional stability and hydrolysis resistance, and high creep resistance under long-term loads.

For example, marine ropes and cables such as mooring ropes used to secure large tankers to loading and unloading stations and cables used to moor an exploratory drilling platform to an anchor below the water surface are made of materials such as nylon,

The present invention also encompasses a polypropylene fiber of substantially unfixed length, having a weight average molecular weight at least 750,000, a tenacity of at least 8 g/denier, a tensile elastic modulus of at least 160 g/denier, and a melting temperature of at least 168°C.

The present invention also encompasses a polyolefin gel fiber of substantially unfixed length, being 4 to 20 weight% solid polyethylene of a weight average molecular weight at least 500,000 or solid polypropylene of a weight average molecular weight of at least 750,000 and 80 to 96 weight% swelling solvent miscible with a high boiling point hydrocarbon and having an atmospheric boiling point less than 50°C.

FIG. 1 is a graph plotting the tenacity value of polyethylene fibers prepared according examples 3 to 99 of the present invention against a value calculated by the method shown in the examples. Numbers indicate overlapping points.

FIG. 2 is a graph of values calculating the tenacity of polyethylene fibers prepared according to the present invention against as a function of polymer concentration and stretch ratio at a fixed temperature of 140°C.

polyester, aramids (aramids), and copper, which are currently easily affected by hydrolysis and corrosive attacks from seawater. Accordingly, these mooring ropes and cables are produced while monitoring proper safety coefficients and are frequently replaced. Weight being extremely high and frequent replacement being required incur a significant operational and economic load.

The fiber and film of the present invention have high tenacity, an outstandingly high modulus, and excellent toughness, have dimensional stability and hydrolytic stability, and have abundant creep resistance under long-term loads.

The fiber and film of the present invention prepared according to the method of the present invention have all of these properties, which has not been achieved to this point, and accordingly, these are entirely novel and useful materials.

Other applications of the fiber and film of the present invention include pressure vessels, hoses, hoses, power transmission belts, sports facilities, and automobile parts, and fortification of thermoplastic resins, thermosetting resins, elastomers, and concrete used in building construction and the like.

Compared to fibers of prior art prepared by Smith, Lemstra, and Pennings in German Patent Publication 3,004,699, UK Patent 2,051,667, and other cited documents, the strongest fibers of the present invention have even higher melting points and even higher stickiness and have much larger moduli. Furthermore, the fibers of the present invention are more homogenous and have fewer pores than fibers of conventional art.

Compared to German Patent Publication 3,004,699 by Smith, et al., the method of the present invention has advantages in that it is possible to separate the steps of drying and stretching, and it is possible to carry out each step under its own optimal conditions, and thus adjustability and reliability are even more excellent. Smith and Lemstra describe in *Polymer Bulletin*, vol. 1, pp. 733-361 (1979) that when the stretch temperature is 143°C or lower, the relationship between tenacity or modulus and stretch ratio is not affected at all. As can be understood from the above, by keeping other factors constant and changing the stretch temperature, it is possible to partially adjust the properties of the fiber of the present invention.

The weight average molecular weight of polyethylene used is at least 500,000 (6 IV), preferably at least 1,000,000 (10 IV), and more preferably 2,000,000 (16 IV) to 8,000,000 (42 IV). The weight average molecular weight of polypropylene used is at least 750,000 (5 IV), preferably at least 1,000,000 (6 IV), more preferably at least 1,500,000 (9 IV) and most preferably between 2,000,000 (11 IV) and 8,000,000 (33 IV). The IV numbers represent intrinsic viscosity of the polymer in decalin at 135°C.

The advantages of the method of the present invention when compared to the methods taught in Smook, et al., *Polymer Bulletin*, Vol. 2, pp. 775-83 (1980) and the papers by Kalb and Pennings above are that the spun intermediate gel fibers have a uniform concentration, which concentration is identical to the concentration of the polymer solution during preparation. Advantages of being uniform in this way are explained by the fact that the fiber of the present invention is a package of unfixed length when continuously pulled. Furthermore, in contrast to the porosity of the dried gel fibers taught by Smook, et al. and by Kalb and Jennings being 23 to 65%, the porosity of the intermediate xerogel fiber of the present invention less than 10 volume%, which is preferable.

The crystalline polymer used in the present invention is a polyolefin such as polyethylene, polypropylene, or poly(methylpentene-1), or another polymer such as poly(oxymethylene) or poly(vinylidene fluoride). In the case of polyethylene, a favorable molecular weight (due to intrinsic viscosity) is 1 million to 10 million. This molecular weight corresponds to a weight average chain length of 3.6×10^4 to 3.6×10^5 monomer units or 7×10^4 to 7.1×10^5 carbons. Other polyolefins and poly(haloolefins) must also have similar backbone carbon chain lengths. For polymers such as poly(oxymethylene), the total chain length is preferably in the same general range, that is, 7×10^4 to 71×10^4 atoms, but this may be adjusted somewhat due to differences in bond angles between C-C-C and C-O-C.

The first solvent must be non-volatile under the processing conditions. This is necessary in order to maintain the concentration of solvent upstream fiber and through the aperture (die) substantially constant and to prevent non-uniformity in liquid content of the gel fiber or film containing the first solvent. The vapor pressure of the first solvent is preferably be no more than 20 kPa (1/5 of an atmosphere) at 175°C, or at the first temperature. Preferred first solvents for hydrocarbon polymers are aliphatic and aromatic hydrocarbons of the desired non-volatility and solubility in the polymer. The polymer may be present in the first solvent at a first concentration which is selected from a relatively narrow range, for example, 2 to 15 weight percent. The concentration range is preferably 4 to 10 weight percent and more preferably 5 to 8 weight percent. However, once chosen, the concentration must not vary adjacent the die or at other locations prior to cooling to the second temperature. Furthermore, the concentration must remain substantially constant over time (that is, a time corresponding to the length of the fiber or film).

The first temperature is chosen such that the polymer completely dissolves in the first solvent. The first temperature is the minimum temperature at any point between where the solution is formed and the die face, and must be greater than the gelation temperature for the polymer in the solvent at the first concentration. For polyethylene present in paraffin oil at 5 to 15% concentration, the gelation temperature is approximately 100 to 130°C; therefore, a favorable first temperature is 180°C to 250°C, more preferably 200 to 240°C. While the temperature is various temperatures equal to or greater than the first temperature at various points upstream fiber of the die face, excessive temperatures causative of polymer degradation must be avoided. To assure complete solubility, a first temperature is chosen whereat the solubility of the polymer exceeds the first concentration, and is typically at least 100% greater. The second temperature is chosen whereas the solubility of the polymer is much less than the first concentration. The solubility of the polymer in the first solvent at the second temperature is preferably no more than 1% of the first concentration. Cooling of the extruded polymer solution gel fiber from the first temperature to the second temperature must be performed at a rate sufficiently rapid to form a gel fiber which is of substantially the same polymer concentration as existed in the polymer solution. The rate at which the extruded polymer solution gel fiber

When an aperture having a rectangular cross section is used, then both gels will be gel films, the xerogel will be a xerogel film, and the final product will be a film. The width and height of the aperture are not critical, but a representative aperture is 2.5 mm to 2 mm in width (corresponding to film width) and 0.25 mm to 5 mm in height (corresponding to film thickness).

The depth of the aperture (in the flow direction) must normally be at least 10 times the height of the aperture, preferably at least 15 times the height and more preferably at least 20 times the height.

Extraction using the second solvent is conducted such that the first solvent in the gel is replaced with the second solvent without significantly changing the gel structure. Some swelling or shrinkage of the gel may occur, but preferably the polymer does not substantially dissolve, coagulate, or precipitate.

is cooled from the first temperature to the second temperature must be at least 50°C per minute.

Partial stretching during cooling to the second temperature is not excluded from the present invention, but the total stretching during this stage must not exceed 2:1 and is preferably no more than 1.5:1. As a result of these factors, the gel fiber formed upon cooling to the second temperature is composed of a continuous net-shaped polymer highly swollen with solvent. The gel usually has regions of high polymer density and regions of low polymer density on a microscopic level but the solid polymer is generally free of large (500 nm or larger) voids.

When an aperture having a circular cross section (or other cross section lacking a major axis in the plane perpendicular to the flow direction more than 8 times the smallest axis in the same plane, such as an oval, Y-shaped, or X-shaped aperture) is used, then both gels will be gel fibers, the xerogel will be an xerogel fiber, and the final product will be a fiber. The diameter of the aperture is not critical, but a representative outer diameter (or other major axis) of the aperture is 0.25 mm to 5 mm. The length of the aperture in the flow direction must be at least 10 times the aperture diameter (or other similar major axis), preferably at least 15 times and more preferably at least 20 times the diameter (or other similar major axis).

When the first solvent is a hydrocarbon, suitable second solvents include hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons, chlorofluorinated hydrocarbons, and others, for example, pentane, hexane, heptane, toluene, methylene chloride, carbon tetrachloride, trichlorotrifluoroethane (TCTFE), diethyl ether, dioxane, and the like.

The most suitable second solvents are methylene chloride (boiling point of 39.8°C) and TCFE (boiling point of 47.5°C). Favorable second solvents are non-flammable volatile solvents having an atmospheric boiling point of 80°C or lower, more preferably 70°C or lower, and most preferably 50°C or lower. For extraction conditions, the first solvent must be removed until it is less than 1% of the total solvent in the gel.

A preferred combination of conditions is a first temperature of 150°C to 250°C, a second temperature of -40°C to 40°C, and a cooling rate from the first temperature to the second temperature of at least 50°C/minute. When the polymer is a polyolefin such as ultrahigh molecular weight polyethylene, the first solvent is preferably a hydrocarbon. The first solvent must be substantially non-volatile, one measure of which is that the vapor pressure thereof at the first

temperature is less than 1/5 of an atmosphere (20 kPa), and more preferably less than 2 kPa.

In choosing the first and second solvents, the desired primary difference relates to the volatility above. It is also favorable that solubility of the polymer in the second solvent at 40°C be lower than the solubility in the first solvent at 150°C.

Once the gel containing the second solvent is formed, it is then dried under conditions such that the second solvent is removed, and the solid network of polymer is left substantially intact. The material obtained by analogy to silica gels is called herein a "xerogel" ("xerogel"), which means a solid matrix corresponding to the solid matrix of a wet gel, with the liquid replaced by gas (for example, an inert gas such as nitrogen or by air). The term "xerogel" is not intended to mean any particular type of surface area, porosity, or pore size.

When comparing the xerogel of the present invention to corresponding dried gel fibers prepared

The xerogel fibers of the present invention are also novel compared to dry, unstretched fibers of UK Patent No. 2,051,667 and German Patent No. 3004699 and related articles by Smith and Lemstra. This difference is evidenced by the deleterious effect of stretching at 75°C or below or at 135°C or above on the Smith and Lemstra unstretched fibers. In comparison, stretching of the xerogel fibers of the present invention show beneficial rather than deleterious effects at room temperature and at 135°C and above (for example, see Examples 540 to 542 below). While the physical nature of these differences is not clear because of lack of information about Smith and Lemstra's unstretched fibers, it appears that one or more of the following characteristics of the present xerogel fibers must be lacking in Smith and Lemstra's unstretched fibers: (1) a crystalline orientation function less than 0.2, and preferably less than 0.1 as measured by wide angle X-ray diffraction; (2) microporosity less than 10% and preferably less than 3%; (3) a crystallinity index (crystallinity index) see P. H. Hermans and A. Weidinger, *Macromol-Chem*, vol. 44, p. 24 (1961)) as measured by wide angle X-ray diffraction of less than 80% and preferably less than 75%; (4) no detectable fraction of the triclinic crystalline form; and (5) a fraction variation (fraction variation) of the spherulite size across a diameter of the fiber less than 0.25.

Stretching of the gel fiber may be performed after cooling to the second temperature or during extraction or after extraction. Alternatively, stretching of the xerogel fiber or a combination of gel stretching and xerogel stretching may be performed. The stretching may be conducted in a single stage or in two or more

according to prior art, there are the following major structural differences. The dried xerogel of the present invention preferably contain less than ten volume percent pores compared to approximately 55 volumes in the Kalb and Pennings dried gel fibers and approximately 23 to 65 volumes in the Smook, et al. dried gel fibers. The xerogel fibers of the present invention have a surface area (by the B.E.T. technique) of less than 1 m²/g, as compared to 28.8 m²/g in a fiber prepared by the prior art method (see Comparative Example 1 and Example 2 below.)

stages. The first stage stretching is conducted at room temperature or at an elevated temperature. The stretching is preferably conducted in two or more stages, with the last of the stages being performed at a temperature of 120°C to 160°C, and the stretching is most preferably conducted in at least two stages, with the last of the stages being performed at a temperature of 135°C to 150°C. The Examples, and especially Examples 3 to 99 and 111 to 486, describe how the stretch ratios can be related to obtaining particular fiber properties.

The product polyethylene fibers produced in the present invention are a novel article in that they include fibers having a unique combination of the following properties: a modulus at least 500 g/denier (preferably at least 1000 g/denier, more preferably at least 1600 g/denier, and most preferably at least 2000 g/denier), a tenacity at least 20 g/denier (preferably at least 30 g/denier and more preferably at least 40 g/denier), a melting temperature of at least 147°C (preferably at least 149°C), a porosity of no more than 10% (preferably no more than 6%), and a creep value of no more than 5% (preferably no more than 3%) when measured a 10% of breaking load for 50 days at 23°C. The fiber preferably has an elongation to break of at most 7%. In addition, the fibers have high toughness and uniformity. These additional properties can be measured as work to break (work to break), which is preferable at least 7.5 GJ/m³. Furthermore, as indicated in Examples 3 to 99 and 111 to 489 below, trade-offs between various properties can be made in a controlled fashion in the method of the present invention.

The novel polypropylene fibers of the present invention also include a unique combination of properties previously unachieved for polypropylene fibers: a tenacity of at least 8 g/denier (preferably at least 11 g/denier and more preferably at least 13 g/denier), a tensile modulus at least 160 g/denier (preferably at least 200 g/denier), a main melting temperature at least 168°C (preferably at least 170°C) and a porosity less than 10% (preferably no more than 5%). The polypropylene fibers preferably also have an elongation to break of less than 20%.

Additionally, a novel class of fibers of the present invention is illustrated in schematic form in FIG. 5, wherein a stretching step F is conducted in two stages on the xerogel fiber subsequent to a drying step E. In FIG. 5, a first mixing vessel 10 is illustrated, the vessel being fed an ultrahigh molecular weight polymer 11 such as polyethylene of a weight average molecular weight of at least 500,000 and preferably at least 1,000,000 and a relatively non-volatile solvent 12 such as paraffin oil. The first mixing vessel 10 is equipped with an agitator 13. The residence time of the polymer and first solvent in the first mixing vessel 10 is a time sufficient to form a slurry containing some dissolved polymer and some relatively finely divided polymer particles, which slurry is removed in a pipe 14 to an intensive mixing vessel 15. The intensive mixing vessel 15 is equipped with helical agitator blades 16. The residence time and agitator speed in the intensive mixing vessel 15 are sufficient to convert the slurry into a solution. The temperature in the intensive mixing vessel 15, either because of external heating, heating of the slurry 14, heat generated by the intensive mixing, or a combination of the above, is sufficiently high that the polymer is completely dissolved in the solvent at the desired concentration (generally 6 to 10%). The solution from the intensive mixing vessel 15 is fed to an extrusion device 18. The extrusion device 18 has a

invention are polypropylene fibers having a modulus of at least 200 g/denier, preferably at least 220 g/denier.

The gel fibers containing the first solvent, gel fibers containing the second solvent, and xerogel fibers of the present invention are also novel produced articles distinguished from somewhat similar products described by Smook et al. and by Kalb and Pennings in that, compared to the volume porosities being 23% to 65%, they are of 10 or less.

In particular, the second gel fibers differ from comparable prior art materials in that they have a solvent with an atmospheric boiling point less than 50°C. As indicated by Examples 100 to 108 below, the uniformity and cylindrical shape of the xerogel fibers improves progressively as the boiling point of the second solvent declines. As also indicated in Examples 100 to 108 (see Table III), substantially tenacity of the fibers are higher when using trichlorotrifluoroethane (boiling point 47.5°C) as the second solvent than when using hexane (boiling point 68.7°C) as the second solvent under equivalent drying and stretching conditions. This improvement in final fibers should be directly attributed to the type of second solvent in the second gel fiber. Preferred such second solvents are halogenated hydrocarbons of the proper boiling point, for example, methylene chloride (dichloromethane) and trichlorotrifluoroethane, with the latter being most preferred.

barrel 19, and within the barrel is a screw 20 operated by a motor 22 to deliver the polymer solution at a reasonably high pressure to a gear pump and housing 23 at a controlled flow rate. A motor 24 is provided to drive a gear pump 23 and extrude the polymer solution, still hot, through a spinneret 25. The spinneret 25 contains many apertures, which may be circular, X-shaped, or, oval-shaped, or in any of a variety of shapes having a relatively small major axis in the plane of the spinneret when it is desired to form fibers, and having a rectangular or other shape with an extended major axis in the plane of the spinneret when it is desired to form films. The temperatures of the solution in the mixing vessel 15, in the extrusion device 18, and at the spinneret 25 must all equal or exceed a first temperature (for example, 200°C) chosen to exceed the gelation temperature (approximately 100 to 130°C for polyethylene in paraffin oil). The temperature may vary (for example, 220°C, 210°C, and 200°C) or may be constant (for example, 220°C) from the mixing vessel 15 to the extrusion device 18 to the spinneret 25. However, at all points, the concentration of polymer in the solution must be substantially the same. The number of apertures, and thus the number of fibers formed, is not critical, but convenient numbers of apertures are 16, 120, or 240.

From the spinneret 25, the polymer solution gel fiber passes through an air gap (air gap) 27 optionally enclosed and filled with an inert gas such as nitrogen and optionally provided with a flow of gas to facilitate cooling. A plurality of gel fibers 28 containing the first solvent pass through the air gap 27 and into a quench bath 30 so as to cool the fibers, both in the air gap 27 and in the quench bath 30, to a second temperature at which the solubility of the polymer in the first solvent is relatively low, such that most of the polymer precipitates as a gel material. While some stretching in the air gap 27 is permissible, it is preferably less than 2:1, and it is more preferable that the stretch ratio is much lower. One would naturally feel that the hot gel fibers being substantially stretched within the air gap 27 is extremely harmful to properties of the final fiber.

In a drying device 45, the second solvent is evaporated from the second gel fibers 41 forming substantially unstretched xerogel fibers 47, which are taken up on a spool 52.

When it is desired to operate the stretching line at a slower feed rate than the take up of the spool 52 permits the fibers are fed from the spool 52, or from a plurality of such spools, over a driven feed roll 54 and an idler roll 55 into a first heated tube 56, which may be rectangular, cylindrical, or another convenient shape. The tube 56 is heated sufficiently that the internal temperature to be is 120 to 140°C. The fibers are stretched at a relatively high draw ratio (for example, 10:1) so as to form partially stretched fibers, which are taken up by a driven roll 61 and an idler roll 62. From the roll 61 and the idler roll 62, the fibers are taken through a second heated tube 63 that is heated so as to be at somewhat higher temperature, for example, 130 to 160°C, and are then taken up by a driven take-up roll 65 and an idler roll 66. The rolls are operated at a speed sufficient that the stretch ratio in the heated tube 63 is a desired stretch ratio, for example, 2.5:1.

It is preferred that the quench liquid in the quench bath 30 be water. While the second solvent may also be used as the quench fluid (and the quench bath 30 may even be integral with a solvent extraction device 37 described below), it has been found in limited testing that such method of modification impairs fiber properties.

Rollers 31 and 32 in the quench bath 30 operate to feed the gel fiber through the quench bath, and preferably operate with little or no stretch. In the event that some stretching does occur across the rollers 31 and 32, some first solvent exudes out of the fibers and can be collected as a top layer in the quench bath 30. From the quench bath 30, the cool first gel fibers 33 pass to the solvent extraction device 37, where a second solvent having a relatively low boiling point, such as trichlorotrifluoroethane, is fed in through a pipe 38. The solvent outflow in pipe 40 contains the second solvent and substantially all of the first solvent brought in with the cool gel fibers 33, the first solvent being either dissolved or dispersed in the second solvent. Thus, second gel fibers 41 conducted out of the solvent extraction device 37 contain substantially only the second solvent, and relatively little of the first solvent. The second gel fibers 41 may have shrunk somewhat compared to the first gel fibers 33 but otherwise contain substantially the same polymer morphology.

The twice stretched fibers 68 produced in this first embodiment are taken up on a take-up spool 72.

With reference to the six process steps of the present invention, it can be seen that a solution forming step A is conducted in mixers 13 and 15. An extruding step B is conducted using devices 18 and 23, especially through the spinneret 25. A cooling step C is conducted in the air gap 27 and the quench bath 30. An extraction step D is conducted in the solvent extraction device 37. A drying step E is conducted in the drying device 45. A stretching step F is conducted in elements 52 to 72, especially the heated tubes 56 and 63. However, various other parts of the system may also perform some stretching, even at temperatures substantially below those of the heated tubes 56 and 63. Thus, for example, some stretching (for example, 2:1) may occur within the quench bath 30, within the solvent extraction device 37, within the drying device 45, or between the solvent extraction device 37 and the drying device 45.

A second embodiment of the present invention is illustrated in schematic form by FIG. 6. The solution forming and extruding steps A and B of the second embodiment are substantially the same as those in the first embodiment illustrated in FIG. 5. That is, the polymer and the first solvent are mixed in a first mixing vessel 10 and conducted as a slurry in the pipe 14 to the intensive mixing device 15. The solution operates to form a first solution hot solution of the polymer. The extrusion device 18 impels the solution under pressure through the gear pump and housing 23 and then through a plurality of apertures in spinneret 27. Hot gel fibers 28 pass through the air gap 27 and the quench bath 30 so as to form cool first gel fibers 33.

Fibers on the spool 52 are then taken up by a driven feed roll 61 and an idler roll 62 and passed through a heated tube 63, which operates at relatively high temperature of 130 to 160°C. The fibers are taken up by driven take up roll 65 and idler roll 66 operating at a speed sufficient to impart a stretch in heated tube 63 as desired, for example, 2.5:1. The twice-stretched fibers produced in the second embodiment are then taken up on the spool 72.

It will be appreciated that, when comparing the embodiment of FIG. 6 with the embodiment of FIG. 5, the stretching step F has been divided into two parts, with the first part conducted in heated tube 57 performed on the first gel fibers 33 prior to extraction (D) and drying (E), and the second part conducted in the heated tube 63, being conducted on xerogel fibers 48 subsequent to drying (E).

The third embodiment of the present invention is illustrated in FIG. 7, with the solution forming step A, extrusion step B, and cooling step C being substantially identical to the first embodiment of FIG. 5 and the second embodiment of FIG. 6. Thus, the polymer and the first solvent are mixed in the first

The cool first gel fibers 33 are conducted over the driven roll 54 and the idler roll 55 through a heated tube 57. The heated tube 57, in general, is longer than the first heated tube 56 illustrated in FIG. 5. The length of the heated tube 57 compensates, in general, for the higher velocity of fibers 33 in the second embodiment of FIG. 6 compared to the velocity of xerogel fibers (47) between the take-up spool 52 and the heated tube 56 in the first embodiment of FIG. 5. The fibers 33 are stretched through the heated tube 57 by a driven take-up roll 59 and an idler roll 60, so as to cause a relatively high stretch ratio (for example, 10:1). Stretched first gel fibers 35 are conducted into the extraction device 37.

In the extraction device 37, the first solvent is extracted out of the gel fibers by second solvent and the gel fibers 42 containing second solvent are conducted to a drying device 45. There, the second solvent is evaporated from the gel fibers, and stretched xerogel fibers 48 are taken up on the spool 52.

mixing vessel 10 and conducted as a slurry in the pipe 14 to the intensive mixing device 15, which operates to form a first solution hot solution of the polymer. The extrusion device 18 impels the solution under pressure through the gear pump and the housing 23 and then through a plurality of apertures in the spinneret 27. The hot gel fibers 28 pass through the air gap 27 and the quench bath 30 so as to form cool first gel fibers 33.

The cool first gel fibers 33 are conducted over the driven roll 54 and the idler roll 55 through the heated tube 57. The heated tube 57, in general, is longer than the first heated tube 56 illustrated in FIG. 5. The length of the heated tube 57 compensates, in general, for the higher velocity of the fibers 33 in the third embodiment of FIG. 7 compared to the velocity of the xerogel fibers 47 between the take-up spool 52 and the heated tube 56 in the first embodiment of FIG. 5. The first gel fibers 33 are now taken up by the driven roll 61 and the idler roll 62, which is operated such that the stretch ratio in the heated tube 57 is as desired, for example, 10:1.

From the rolls 61 and 62, the once-drawn first gel fibers 35 are conducted into a heated tube 64 that is heated in a different manner and are stretched by the driven take-up roll 65 and the idler roll 66. The driven roll 65 is operated sufficiently fast to draw the fibers in the heated tube 64 at the desired stretch ratio, for example, 2.5:1. to match the speed of once-drawn gel fibers 35 coming off of rolls 61 and 62, the line speed in the heated tube 64 is a relatively high speed, and thus the heated tube 64 in the third embodiment of FIG. 7 will, in general, be longer than the heated tube 63 in either the second embodiment of FIG. 6 or the first embodiment of FIG. 5. While the first solvent may exude from the fibers during stretching in the heated tubes 57 and 64 (collected at the exit of each tube), the first solvent is sufficiently non-volatile and thus does not evaporate in either of these heated tubes.

The twice-stretched first gel fibers 36 are then conducted through the solvent extraction device 37, where the second volatile solvent extracts the first solvent out of the fibers. The second gel fibers, containing substantially only the second solvent, are then dried in the drying device 45, and the twice-stretched fibers 70 are then taken up on the spool 72.

It will be appreciated that, when comparing the third embodiment of FIG. 7 to the first two embodiments of FIGS. 5 and 6, the stretching step (F) is performed in the third embodiment, subsequent to the two stage cooling step C and prior to the solvent extracting step D.

The deformation and compression of the gel by the extruder screw caused exudation of paraffin oil from the gel. This liquid, being backed up in the extruder barrel, was mostly discharged from the hopper end of the extruder. At the exit end of the extruder, a gel fiber of approximately 0.7 mm diameter was collected at a rate of 1.6 m/min. The gel fiber contained 24 to 38 wt% polyethylene. The solid content of the gel fiber varied substantially with time.

The paraffin oil was extracted from the extruded gel fiber using hexane, and the fiber was dried under vacuum at 50°C. The dried gel fiber had a density of 0.326 g/cm³. Therefore, based on a density of 0.960 for the polyethylene constituent, the gel fiber consisted of 73.2 volume percent voids. The result of measurement of pore volume using a mercury porosimeter was a pore volume of 2.58 cm³/g. A B.E.T. measurement of surface area gave a value of

The method of the present invention will be further described by the examples below. In a first example, the prior art of Smook et. al. and the Kalb and Pennings articles are described.

Comparative Example 1

A glass vessel equipped with a PTFE paddle stirrer was charged with 5.0 wt% linear polyethylene (sold as Hercules UHMW 1900, 24 IV, approximately 4×10^6 molecular weight), 94.5 wt% paraffin oil (J. T. Baker, 345 to 355 Saybolt viscosity) and 0.5 wt% antioxidant (sold under the trademark Ionol).

The vessel was sealed under nitrogen pressure and heated to 150°C while agitating. The vessel and its contents were maintained under slow agitation for 48 hours. At the end of this period, the solution was cooled to room temperature. The cooled solution separated into two phases. These are a mushy (mushy) liquid phase containing 0.43 wt% polyethylene and a rubbery gel phase containing 8.7 wt% polyethylene. The gel phase was collected, cut into pieces, and fed into a 2.5 cm (one inch) Sterling (Sterling) extruder equipped with a 21/1 L/D polyethylene-type screw. The extruder was operated at 10 RPM and 170°C and was equipped with a conical single hole spinning die of 1 cm inlet diameter, 1 mm exit diameter, and 6 cm length.

28.8 m²/g.

The dried fiber was stretched in a nitrogen atmosphere within a hot tube of 1.5 meters length. Fiber feed speed was 2 cm/min. Tube temperature was 100°C at the inlet, increasing to 150°C at the outlet.

It was found that, because of filament non-uniformity, when stretching at stretch ratios exceeding 30/1 for periods exceeding 20 minutes, the filament broke, and it was not possible to continue.

The properties of the fiber prepared at 30/1 stretch ratio were as follows

Denier	99
Tenacity	23 g/d (denier)
Modulus	980 g/d
Elongation at break	3%
Work-to-break	6.5 x 10 ⁹ J/m ³ (6750 inch-lbs/cubic inch)

The following example describes the present invention

Example 2

An oil jacketed double helical (Helicone, Helicone[®]) mixer constructed by Atlantic Research Corporation (Atlantic Research Corporation) was charged with 5.0 wt% linear polyethylene (Hercules UHMW 1900, 17 IV, approximately 2.5×10^6 molecular weight) and 94.5 wt% paraffin oil (J. T. Baker, 345 to 355 Saybolt viscosity). The charge was heated while agitating at 20 rpm to 200°C under nitrogen pressure over a period of two hours. After reaching 200°C, agitation was maintained for an additional two hours.

The bottom discharge opening of the Helicone mixer was fitted with a single hole capillary spinning die of 2 mm diameter and 9.5 mm length. The temperature of the spinning die was maintained at 200°C.

Nitrogen pressure applied to the mixer and rotation of the blades of the mixer were used to extrude the charge through the spinning die. The extruded uniform solution filament was quenched to a gel state

by passage through a water bath located at a distance of 33 cm (13 inches) below the spinning die. The gel filament was wound up continuously on a 15.2 cm (6 inch) diameter bobbin at the rate of 4.5 meters/min.

The bobbins of gel fiber were immersed in trichlorotrifluoroethane (fluorocarbon 113 or "TCTFE") to exchange this solvent for paraffin oil as the liquid constituent of the gel. The gel fiber was unwound from the bobbins, and the fluorocarbon solvent was evaporated at 22 to 50°C.

The dried fiber was of 970 ± 100 denier. The density of the fiber was determined to be 950 kg/m^3 by the density gradient method. Therefore, based on a density of 960 kg/m^3 for the polyethylene constituent, the dried fiber contained one volume percent voids. The result of a B.E.T. measurement of the surface area gave was less than $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

The dried gel fiber was fed at 2 cm/min into a hot tube blanketed with nitrogen and maintained at 100°C at its inlet and 140°C at its outlet. The fiber was stretched continuously at 45/1 within the hot tube for a period of three hours, but no fiber breakage occurred. The properties of the stretched fiber are as follows.

Denier	22.5
Tenacity	37.6 g/d
Modulus	1460 g/d
Elongation	4.1 %
Work-to-break	$12.9 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ (12,900 inch-lbs/cubic inch)

Examples 3 to 99

A series of fiber samples was prepared following the procedures described in Example 2, but with variations introduced in the following material and method parameters.

- Polyethylene IV (molecular weight)
- Polymer gel concentration
- Stretch temperature
- Fiber denier
- Stretch ratio

The experiment results relating to the final fiber properties obtained are shown in Table I. Intrinsic viscosity values of the polymer were 24 in Examples 3 to 49 and 17 in Examples 50 to 99. The gel concentration was 2% in Examples 26 to 41, 4% in Examples 3 to 17, 5% in Examples 42 to 99 and 6% in Examples 18 to 25.

Table I

Example	Stretch temp. °C	Stretch ratio	Denier	Tenacity g/d	Modulus g/d	Elongation %	Work-to-break GJ/m ³
3	142	15.6	2.8	17.8	455.	6.7	9.4
4	145	15.5	2.8	18.6	480.	6.7	10.1
5	145	19.6	2.2	19.8	610.	5.2	8.1
6	145	13.0	3.4	13.7	350.	6.2	7.0
7	145	16.6	2.7	15.2	430.	5.7	6.6
8	144	23.9	1.8	23.2	730.	4.9	9.2
9	150	16.0	2.7	14.6	420.	5.0	5.8
10	150	27.3	1.6	21.6	840.	4.0	7.0
11	149	23.8	1.8	21.8	680.	4.6	8.0
12	150	27.8	1.6	22.6	730.	4.3	7.5
13	140	14.2	3.1	16.5	440.	5.3	7.1
14	140	22.0	2.0	21.7	640.	4.7	8.5
15	140	25.7	1.7	26.1	810.	4.7	10.2
16	140	3.4	5.6	11.2	224.	18.0	10.7
17	140	14.9	2.9	20.8	600.	5.6	10.0
18	145	19.5	1.17	16.4	480.	6.3	8.2

19	145	117	19.4	16.3	430.	6.1	7.7	39	140	215	10.3	16.1	619.	4.2	5.5
20	145	223	10.2	24.1	660.	5.7	11.2	40	140	368	6.0	23.8	875.	4.1	7.8
21	145	47.4	4.8	35.2	1230.	4.3	12.2	41	140	59.7	3.7	26.2	1031.	3.6	7.0
22	150	15.1	15.0	14.0	397.	6.5	6.5	42	145	13.4	25.0	12.9	344.	8.3	9.2
23	150	56.4	4.0	28.2	830.	4.4	10.6	43	145	24.4	13.7	22.3	669.	5.9	11.4
24	150	52.8	4.3	36.3	1090	4.5	15.2	44	145	25.2	13.3	23.2	792.	4.9	9.8
25	150	12.8	17.8	19.1	440.	7.2	11.3	45	145	33.5	10.0	29.5	1005.	4.9	11.8
26	143	10.3	2.14	8.7	178.	7.0	4.8	46	150	17.2	19.5	14.2	396.	5.6	6.8
27	146	18	120.0	2.1	22.	59.7	12.5	47	150	16.0	21.0	15.7	417.	7.2	9.5
28	146	3.2	69.5	2.7	3.7	40.5	11.2	48	140	11.2	30.0	13.1	316.	8.3	9.6
29	145	28.0	7.9	16.0	54.2	4.9	6.4	49	140	21.0	16.0	23.0	608.	6.0	12.4
30	145	50.2	4.4	21.6	725.	4.0	7.4	50	130	15.8	64.9	14.2	366.	6.0	6.8
31	145	30.7	7.2	22.7	812.	4.2	7.8	51	130	44.5	23.1	30.8	1122.	4.4	10.8
32	145	10.2	21.8	16.2	577.	5.6	8.7	52	130	24.3	42.4	26.8	880.	4.7	10.5
33	145	22.3	9.9	15.3	763.	2.8	4.0	53	130	26.5	38.8	23.6	811.	4.2	7.9
34	150	28.7	7.7	10.5	230.	8.4	7.4	54	140	11.0	93.3	14.5	303.	8.4	9.8
35	150	12.1	18.3	12.6	332.	5.2	5.5	55	140	28.3	36.3	24.7	695.	4.8	9.4
36	150	8.7	25.5	10.9	308.	5.9	5.5	56	140	43.4	23.7	30.3	905.	4.8	11.7
37	150	17.4	12.7	14.1	471.	4.6	5.3	57	140	18.4	55.9	19.7	422.	6.6	10.3
38	140	12.0	18.5	12.7	357.	7.3	8.1	58	150	15.7	65.5	12.8	337.	8.6	9.9

59	150	43.4	23.7	30.9	1210.	4.5	12.4	79	130	28.6	38.2	27.1	975.	4.5	10.5
60	150	33.6	30.6	28.9	913.	4.8	11.7	80	130	42.2	25.9	34.7	1200.	4.4	12.5
61	150	54.4	18.9	30.2	1134.	3.7	10.9	81	140	40.3	27.1	33.2	1260.	4.0	11.4
62	150	13.6	71.1	10.4	272.	12.2	12.0	82	140	58.7	18.6	35.5	1400.	4.0	10.8
63	150	62.9	15.4	30.5	1008.	4.0	11.5	83	145	47.9	22.8	32.1	1460.	4.0	10.0
64	150	26.6	36.4	20.4	638.	7.0	13.0	84	145	52.3	20.9	37.0	1500.	4.0	12.2
65	150	36.1	26.8	32.0	1081.	5.3	13.4	85	130	13.6	80.4	12.8	275.	8.0	8.7
66	150	52.0	18.6	34.0	1172.	4.1	12.6	86	130	30.0	36.4	24.8	768.	5.0	10.6
67	150	73.3	13.2	35.3	1314.	3.8	12.3	87	130	29.7	36.8	28.6	1005.	4.5	11.5
68	140	14.6	66.1	13.9	257.	14.9	18.1	88	140	52.0	21.0	36.0	1436.	3.5	12.1
69	140	30.1	32.1	28.5	933.	4.5	11.4	89	140	11.8	92.3	10.1	151.	18.5	18.3
70	140	45.6	21.2	35.9	1440.	3.9	8.8	90	140	35.3	31.0	29.8	1004.	4.5	10.3
71	140	43.0	22.5	37.6	1460.	4.1	12.8	91	140	23.4	46.8	26.6	730.	5.5	12.6
72	140	32.2	30.1	33.1	1170.	4.3	12.0	92	150	14.6	74.9	11.5	236.	11.0	11.2
73	140	57.3	16.9	39.6	1547.	3.8	13.4	93	150	35.7	30.6	27.4	876.	4.5	10.0
74	130	16.3	59.4	21.6	556.	5.5	10.6	94	150	31.4	34.8	27.0	815.	5.0	10.7
75	130	20.6	47.0	25.6	752.	5.3	12.0	95	150	37.8	28.9	29.8	950.	4.5	18.2
76	130	36.3	26.7	33.0	1144.	4.1	2.4	96	150	15.9	68.7	29.8	210.	10.0	8.2
77	130	49.4	19.6	30.4	1284.	3.8	1.6	97	150	30.2	36.2	24.0	799.	5.0	9.4
78	130	24.5	44.6	26.4	990.	4.5	9.7	98	150	36.1	30.3	28.2	959.	4.5	10.0
								99	150	64.7	16.9	32.1	1453.	3.5	8.6

In order to determine the relationships of properties of the fiber to the method and material parameters, the data in Table I was subjected to

statistical analysis by multiple linear regression. The regression equation obtained for fiber tenacity was as follows.

$$\text{強 力、} g/d = -8.47 + 2.00 \cdot SR + 0.49 \cdot IV +$$

$$0.0605 \cdot C \cdot SR$$

$$0.00623 \cdot T \cdot SR - 0.0156 \cdot IV \cdot SR$$

$$-0.00919 \cdot SR \cdot SR$$

where SR is stretch ratio

IV is polymer intrinsic viscosity in decalin at 135°C (dl/g)

C is polymer concentration in the gel, wt%, and

T is stretch temperature °C.

The statistics of the regression were:

Significance level = 99.9+%

Standard error of estimate = 3.0 g/d

A comparison between the observed tenacities and tenacities calculated from the regression equation is shown in FIG. 1.

FIGS. 2 and 3 are response surface contours for tenacity calculated from the regression equation on two important planes.

In the prior art publications of Pennings and coworkers, all fibers (prepared discontinuously) had moduli less than 121 GPa (1372 g/d). In the case of the present invention, continuous fiber examples No. 70, 71, 73, 82, 83, 84, 88 and 99 surpassed this level.

The fiber of example 71 was further tested for resistance to creep at 23°C under a sustained load of 10% of the breaking load. Creep is defined as follows.

$$\text{Creep } \% = 100 \times (A(s, t) - B(s)) / B(s)$$

where B(s) is the length of the test section immediately after application of load

A(s,t) is the length of the test section at time t after application of a load S

A and B are both functions of load, while A is also a function of time t.

For comparison, a commercial nylon tire cord (6 denier, 9.6 g/d tenacity) and a polyethylene fiber prepared in accordance with US Patent Application Serial No. 225,288 (filed January 15, 1981) by surface growth and subsequent hot stretching (10 denier, 41.5 g/d tenacity) were similarly tested for creep.

In the experiments of Examples 3 to 99, a correlation of modulus with spinning parameters was generally parallel to that of tenacity. A plot of fiber modulus versus tenacity is shown in FIG. 4.

It will be seen from the data, the regression equations, and the plots of the calculated and observed results that the method of the present invention enables substantial control to obtain desired fiber properties and that greater controllability and flexibility is obtained than by prior art methods.

Further, it should be noted that many of the fibers of these examples showed higher tenacities and/or modulus values than had been obtained by prior art methods. In the prior art methods of German Patent Publication No. 3,004,699 and UK Patent GB 2,051,667 A, all fibers prepared had tenacities less than 3.0 GPa (35 g/d) and moduli less than 100 GPa (1181 g/d). In the case of the present invention, fiber examples Nos. 21, 67, 70, 73, 82, 84 and 88 exceeded both of these levels, and other fiber examples surpassed on one or the other property.

The results of these tests are shown in Table II.

Table II

Creep resistance at 23°C
Load 10% of breaking load
Creep%

Time after applying load, days	Fiber of Example 71	Nylon tire cord for comparison	Polyethylene after surface growth and stretching
1	0.1	4.4	1.0
2	0.1	4.6	1.2
6	—	4.8	1.7
7	0.4	—	—
9	0.4	—	—
12	—	4.8	2.1
15	0.6	4.8	2.5
19	—	4.8	2.9
21	0.8	—	—
22	—	4.8	3.1
25	0.8	—	—
26	—	4.8	3.6
28	0.9	—	—

3 2	0.9	—	—
3 3	—	4.8	4.0
3 5	1.0	—	—
3 9	1.4	—	—
4 0	—	4.9	4.7
4 3	1.4	—	—
4 7	1.4	—	—
5 0	—	4.9	5.5
5 1	1.4	—	—
5 7	—	4.9	6.1
5 9	1.4 5	—	—

It will be seen that the fiber of Example 71 has 1.4% creep in 50 days at 23°C under the sustained load equal to 10% of the breaking load. Commercial nylon tire cord for comparison and the surface grown polyethylene fiber had 5% creep under similar test conditions.

The melting temperatures and the porosities of the

The individual level and combination of properties exhibited by the fibers of Examples 64, 70, and 71, that is, a tenacity of at least 30 g/d, a modulus in excess of 1000 g/d, and a creep (at 23°C and 10% of breaking load) of less than 3% in 50 days until a break at 7.5 GJ/m³, melting temperature of at least 147°C, and porosity less than 10% appears not to have been attained heretofore.

The following Examples describe the effect of the second solvent upon fiber properties.
Examples 100 to 108

Fiber samples were prepared as described in Example 2, but the following points were changed. The bottom discharge opening of the Helicone mixer was adapted to feed the polymer solution first to a gear pump and then to a single hole conical spinning die. The cross-section of the spinning die tapered uniformly at a 7.5° angle from an entrance diameter of 10 mm to an exit diameter of 1 mm. The gear pump speed was set to deliver 5.84 cm³/min of polymer solution to the die. The extruded solution filament was quenched to a gel state by passage through a water bath located at a distance of 20 cm below the spinning die. The gel filament was taken up continuously on bobbins at a rate of 7.3 meters/min.

S58-5228 A (15)

fibers of Examples 64, 70, and 71 were measured. Melting temperatures were measured using a DuPont 990 differential scanning calorimeter. Samples were heated in an argon atmosphere at the rate of 10°C/min. Additionally, the melting temperature was determined for the starting polyethylene powder from which the fibers of Examples 64, 70, and 71 were prepared.

Porosities of the fibers were determined by measurements of their densities using the density gradient technique and comparison with the density of a compression molded plaque prepared from the same initial polyethylene powder (the density of the compression molded plaque was 960 kg/m³).

Porosity was calculated as follows.

$$\text{Porosity } \% = \frac{960 - \text{fiber density (kg/m}^3\text{)}}{960}$$

Results were as follows.

Material	Melting point °C	Fiber density (kg/m ³)	Porosity
Polyethylene powder	138	—	—
Fiber of Example 64	149	982	0
Fiber of Example 70	149	976	0
Fiber of Example 71	151	951	1

The bobbins of gel fiber were immersed in multiple different solvents at room temperature to exchange with the paraffin oil as the liquid constituent of the gel. The solvents and their boiling points were as follows.

Solvent	Boiling point °C
Diethyl ether	34.5
n-Pentane	36.1
Methylene fluoride	39.8
Trichlorotrifluoroethane	47.5
n-Hexane	68.7
Carbon tetrachloride	76.8
n-Heptane	98.4
Dioxane	101.4
Toluene	110.6

The solvent exchanged gel fibers were air dried at room temperature. After drying the gel fibers, transverse dimensions shrunk substantially in each case. Surprisingly, it was observed that the shape and surface texture of the xerogel fibers departed progressively from a smooth cylindrical form in approximate proportion to the boiling point of the ether had been dried was substantially cylindrical, whereas the fiber from which toluene had been dried was "C" shaped in cross-section.

The xerogel fibers prepared using TCTFE and n-hexane as second solvents were further compared by stretching each at 130°C, incrementally increasing stretch ratio until fiber breakage occurred. The tensile properties of the resulting fibers are as shown in Table III.

The xerogel fiber prepared using TCTFE as the second solvent can be stretched continuously to a stretch ratio of 49/1, whereas the xerogel fiber prepared using n-hexane could be stretched continuously only to a stretch ratio of 33/1. At maximum stretch ratio, the stretched fiber prepared using TCTFE second solvent was of 39.8 g/d tenacity, 1580 g/d modulus, and 9.6 G/m³ work to break. This compares to 32.0 g/d tenacity and 1140 g/d modulus obtained using n-hexane as the second solvent.

Following the procedures of Examples 3 to 99, an 8 wt% solution of isotactic polypropylene of 12.8 intrinsic viscosity (in decalin at 135°C), approximately 2.1×10^6 molecular weight was prepared in paraffin oil at 200°C. A gel fiber was spun at 6.1 meters/min. The paraffin oil was solvent exchanged with TCTFE and the gel fiber dried at room temperature. The dried fiber was stretched to 25/1 at a feed roll speed of 2 cm/min. Stretching was conducted in a continuous manner for one hour at 160°C.

Fiber properties were as follows.

Denier	105
Tenacity	9.6 g/d
Modulus	164 g/d
Elongation	11.5%
Work-to-break	9.2×10^9 J/m ³ (9280 inch-lbs/cubic inch)

Examples 111 to 486

A series of xerogel fiber samples was prepared as in Example 2, but a gear pump was used to control melt flow rate. Various changes were introduced in the following material and process parameters.

- Polyethylene IV (molecular weight)
- Polymer gel concentration
- Die exit diameter

Table III
Properties of xerogel fiber stretched at 130°C
Feed rate: 2.0 cm/min

Example	Second solution	Stretch ratio	Tenacity g/d	Modulus g/d	Work-to-break %
100	TCTFE	16.0	23.3	740	5.0 6.5
101	TCTFE	21.8	29.4	850	4.5 8.1
102	TCTFE	32.1	35.9	1240	4.5 9.1
103	TCTFE	40.2	37.4	1540	3.9 9.2
104	TCTFE	49.3	39.8	1580	4.0 9.6
105	n-hexane	24.3	28.4	1080	4.8 8.0
106	n-hexane	26.5	29.9	920	5.0 9.4
107	n-hexane	32.0	31.9	1130	4.5 8.7
108	n-hexane	33.7	32.0	1140	4.5 8.4

Example 110

d. Die included angle (conical orifice)

e. Spinning temperature

f. Melt flow rate

g. Distance to quench

h. Gel fiber take-up velocity

i. Xerogel fiber denier

Each of the xerogel fiber samples prepared was stretched in a hot tube of 1.5 meter length blanketed with nitrogen and maintained at 100°C at the fiber inlet and 140°C at the fiber outlet. Fiber feed rate into the hot tube was 4 cm/min (under these conditions, the actual fiber temperature was within 1°C of the tube temperature at distances 15 cm from the inlet). Each sample was stretched continuously at a series of increasing stretch ratios. The independent variables for these experiments are summarized below.

Polymer intrinsic viscosity (dL/g)

115-Examples 172-189, 237-241,

251-300, 339-371

155-Examples 111-126, 138-140,

167-171, 204-236,

242-243, 372-449, 457-459

17.7 -Examples 27-137, 141-166,
190-203, 244-250,
301-338

20.9-Examples 450-456, 467-486

Gen concentration

5 -Examples 127-137, 141-149, 167
-171, 190-203, 244-260,
274-276, 291-306, 339-371

6 -Examples 111-126, 138-140, 204
-236, 242-243, 372-418,
431-486

7 -Examples 150-166, 172-189, 237
-241, 261-273, 277-290,
307-338

Die diameter

Inches Millimeters

0.04 1 Examples 167-171, 237-
241, 244-260, 274
-276, 282-290,
301-306, 317-338,

Spinning temperature

180°C -Examples 172-203, 237-241,
301-322, 339-371

200°C -Examples 111-126, 138-140,
167-171, 204-236, 242
-243, 372-486

220°C -Examples 127-137, 141-166,
244-300, 232-338

Solution flow rate (cm³/min)

2.92 ± 0.02 -Examples 116-122, 135-145
150-152, 162-166,
172-173, 196-201,
214-222, 237, 240,
242-245, 251-255,
260-265, 277-284,
288-293, 301, 304-
306, 310-312, 318-
320, 347-360, 368-
370, 372, 395-397,
401-407, 412-414,

Inches Millimeters

S58-5228 A (17)

366-371 and 460-
466

0.08 2 Examples 111-166, 172-
236, 242, 243, 261
-273, 277-281,
291-300, 307-316,
339-365, 372-459,
及び 467-486

Die angle (degrees)

0° -Examples 127-137, 141-149, 261
-281, 307-316, 339-365,
419-430

7.5° -Examples 111-126, 138-140, 167
-171, 204-243, 251-260,
301-306, 317-338, 372-
418, 431-486

15° -Examples 150-166, 172-203, 244-
250, 282-300, 366-371

419-424, 450-459,
467-481

4.37 ± 0.02 -Examples 204-208, 230-236,
377-379, 408-411,

5.85 ± 0.05 -Examples 111-115, 123-134,
146-149, 153-161,
167-171, 180-195,
202-203, 209-213,
223-229, 238-239,
241, 256-259, 266-
276, 285-287, 294-
300, 302-303, 307-
309, 315-317, 321-
326, 335-338, 361-
367, 371, 373-376,
392-394, 398-400,
415-418, 431-433,
482-486

6.07 -Examples 339-346

8.76 -Examples 380-391

8.8 8	-Examples	2 4 6-2 5 0	4 6 7-4 8 6
11.7 1 ± 0.0 3	-Examples	4 3 4-4 3 7, 4 4 5- 4 4 9	2 2.5 5 7 2 3 0 7-3 1 2, 3 3 9-3 4 9
17.2 9	-Examples	4 3 8-4 4 0	2 3.6 6 0 0 1 1 1-1.1 5, 1 3 8-1 4 0
	Distance to quench		2 4.0 6 1 0 1 4 1-1 5 7, 1 7 4-1 8 2,
Inches	Millimeters	Examples	1 9 9-2 0 3, 2 0 9-2 2 1,
5.5	1 4 0	1 1 6-1 2 6	2 4 4-2 4 5, 2 8 7-2 9 2,
6.0	1 5 2	1 2 7-1 3 7, 1 5 8-1 6 6,	2 9 7-3 0 0, 3 0 3-3 0 6,
		1 7 2-1 7 3, 1 8 3-1 9 8,	3 1 9-3 2 2, 3 3 1-3 3 8,
		2 2 2-2 2 9, 2 4 0-2 4 3,	3 7 2, 3 9 2-3 9 4,
		2 4 6-2 5 9, 2 8 2-2 8 6,	4 1 2-4 1 8, 4 6 0-4 6 6
		2 9 3-2 9 6, 3 0 1, 3 0 2,	
		3 2 3-3 3 0, 3 6 6-3 6 8,	
		3 9 8-4 0 7, 4 1 9-4 3 0	
6.5	1 6 5	2 6 8-2 7 3, 2 7 7-2 8 1	
7.7	1 9 6	1 6 7-1 7 1	
13.0	3 3 0	4 5 0-4 5 3	
14.5	3 6 8	3 7 7-3 9 1	
15.0	3 8 1	2 3 0-2 3 6, 4 0 8-4 1 1,	
		4 3 1-4 4 9, 4 5 4-4 5 6,	

Under all of the varied conditions, the take-up velocity varied from 90 to 1621 cm/min, the xerogel fiber denier from 98 to 1613, the stretch ratio from 5 to 174, the tenacity from 9 to 46 g/denier, the tensile modulus from 218 to 1700 g/denier and the elongation from 2.5 to 29.4%.

The results of each Example producing a fiber of at least 30 g/denier (2.5 GPa) tenacity or at least 1000 g/denier (85 GPa) modulus are shown in Table IV.

Table IV

Example	Xerogel fiber denier	Properties of stretched fiber				Work-to-break (G J / m ³)
		Stretch ratio	Tenacity g / den	Modulus g / den	Elongation %	
1 1 3	1 5 9 9.	5 0.	3 1.	1 0 9 2.	4.0	1 2.
1 1 4	1 5 9 9.	5 7.	3 4.	1 3 5 6.	3.6	1 2.
1 1 5	1 5 9 9.	7 2.	3 7.	1 4 9 0.	3.5	1 3.
1 1 9	1 8 3 7.	6 3.	3 5.	1 2 5 7.	4.2	1 1.
1 2 2	1 2 8 9.	3 7.	3 2.	9 8 8.	4.5	1 4.
1 2 6	4 4 0.	4 1.	3 1.	1 0 5 1.	4.5	1 3.
1 2 8	1 2 6 0.	2 8.	3 1.	8 1 6.	5.5	1 6.
1 3 0	1 2 6 0.	3 3.	3 3.	9 8 1.	4.5	1 5.
1 3 1	1 2 6 0.	4 3.	3 5.	1 1 7 9.	4.0	1 4.
1 3 2	1 2 6 0.	4 0.	3 7.	1 2 6 1.	4.5	1 6.
1 3 3	1 2 6 0.	3 9.	3 0.	9 8 3.	4.0	1 1.
1 3 4	1 2 6 0.	5 3.	3 6.	1 3 1 3.	4.0	1 3.
1 3 5	2 8 2.	2 6.	2 9.	1 0 6 2.	3.5	1 0.
1 3 6	2 8 2.	2 6.	3 0.	1 0 3 4.	3.5	1
1 3 7	2 8 2.	3 7.	3 0.	1 2 6 1.	3.5	1 0.

Example	Xerogel fiber denier	Stretch ratio	Tenacity g / den	Modulus g / den	Elongation %	Work-to-break (G J / m ³)
1 4 0	1 6 8.	2 3.	2 6.	1 0 4 1.	3.5	9
1 4 5	5 6 8.	4 0.	3 0.	1 1 5 7.	4.0	1 2.
1 4 6	2 3 1.	2 1.	3 2.	7 6 3.	4.0	1 4.
1 4 7	2 3 1.	2 3.	3 6.	1 1 7 5.	4.2	1 6.
1 4 8	2 3 1.	2 2.	3 3.	1 1 3 1.	4.0	1 5.
1 4 9	2 3 1.	1 9.	3 1.	1 0 9 0.	4.0	1 3.
1 5 1	2 7 3.	3 1.	2 8.	1 1 1 7.	3.5	1 0.
1 5 7	1 4 4 4.	6 4.	2 9.	1 1 8 2.	3.0	1 0.
1 6 0	4 0 8.	3 5.	3 0.	1 1 2 4.	4.0	1 2.
1 6 4	1 3 8 5.	3 6.	3 2.	1 2 1 0.	4.0	1 2.
1 6 6	1 3 8 5.	3 9.	3 3.	1 1 6 8.	4.0	1 2.
1 6 8	3 4 4.	2 6.	3 0.	7 2 1.	5.0	1 3.
1 6 9	3 4 4.	4 0.	3 2.	1 1 8 8.	4.0	1 2.
1 7 0	3 4 4.	2 6.	3 0.	1 0 6 0.	4.0	9
1 7 1	3 4 4.	2 9.	3 1.	1 1 7 2.	4.0	1 1.
1 7 9	1 0 1 7.	6 8.	2 9.	1 1 7 9.	4.0	1 1.
1 8 2	3 5 2.	6 5.	3 3.	1 1 4 6.	3.7	1 3.

Example	Xerogel fiber denier	Stretch ratio	Tenacity g/den	Modulus g/den	Elongation %	Work-to-break (G J / m ⁵)
1 8 9	1 9 5 8.	4 4.	2 7.	1 0 5 0.	3.5	1 0.
1 9 5	8 8 5.	5 9.	3 1.	1 1 5 0.	4.0	1 1.
2 0 1	4 9 6.	3 3.	2 9.	1 0 8 2.	4.0	1 1.
2 0 6	8 4 6.	3 7.	3 1.	9 5 5.	4.5	1 2.
2 0 8	8 4 6.	6 3.	3 5.	1 2 5 9.	3.5	1 3.
2 1 2	3 6 8.	5 5.	3 9.	1 4 2 8.	4.5	1 7.
2 1 3	3 6 8.	4 9.	3 5.	1 3 1 1.	4.0	1 4.
2 2 0	1 2 0 0.	8 1.	3 4.	1 0 6 9.	4.0	1 3.
2 2 1	1 2 0 0.	6 0.	3 0.	1 0 0 1.	4.0	1 1.
2 2 7	1 6 0 7.	4 2.	3 0.	1 0 5 0.	4.0	1 2.
2 2 8	1 6 0 7.	4 7.	3 0.	1 1 1 4.	3.5	1 0.
2 2 9	1 6 0 7.	5 3.	3 5.	1 2 1 6.	4.0	1 3.
2 3 3	1 0 6 0.	3 4.	3 0.	9 1 4.	4.5	1 2.
2 3 5	1 0 6 0.	5 0.	3 7.	1 2 7 9.	4.1	1 4.
2 3 6	1 0 6 0.	7 4.	4 5.	1 5 4 1.	4.0	1 9.
2 4 5	1 8 3.	2 3.	2 6.	1 0 1 4.	4.0	1 1.
2 4 7	2 4 7.	1 6.	3 0.	1 0 0 5.	4.5	1 4.
2 4 8	2 4 7.	1 0.	3 0.	1 1 0 0.	4.0	1 1.

Example	Xerogel fiber denier	Stretch ratio	Tenacity g/den	Modulus g/den	Elongation %	Work-to-break (G J / m ⁵)
2 4 9	2 4 7.	1 1.	3 1.	1 1 3 2.	4.0	1 2.
2 5 0	2 4 7.	1 9.	3 7.	1 4 6 5.	3.8	1 5.
2 5 1	1 6 5.	3 4.	3 1.	1 0 3 2.	4.5	1 3.
2 5 2	1 6 5.	3 3.	3 1.	9 9 8.	4.5	1 3.
2 5 4	1 6 5.	4 1.	3 1.	1 1 1 6.	4.0	1 1.
2 5 5	1 6 5.	4 0.	2 9.	1 1 1 5.	4.0	1 0.
2 7 2	1 2 0 0.	4 1.	2 4.	1 1 2 2.	3.0	8.
2 7 3	1 2 0 0.	6 4.	2 7.	1 2 6 1.	2.5	7.
2 7 4	1 5 4.	2 7.	3 0.	8 5 4.	4.5	1 3.
2 7 5	1 5 4.	4 4.	3 2.	1 0 6 3.	4.5	1 2.
2 7 6	1 5 4.	3 8.	3 0.	1 0 5 4.	4.0	1 0.
2 8 0	2 9 1.	3 9.	3 0.	9 7 8.	4.0	1 2.
2 8 1	2 9 1.	4 3.	2 9.	1 0 7 2.	4.0	1 1.
2 8 4	2 5 4.	3 0.	3 2.	1 0 9 9.	4.5	1 4.
3 0 8	9 8 5.	2 7.	3 0.	9 0 0.	4.3	1 2.
3 0 9	9 8 5.	3 4.	3 5.	1 2 1 0.	3.8	1 2.
3 1 1	3 0 6.	3 0.	3 1.	9 9 0.	4.4	1 4.
3 1 2	3 0 6.	3 0.	3 2.	1 0 4 5.	4.0	1 5.

Example	Xerogel fiber denier	Stretch ratio	Tenacity g/den	Modulus g/den	Elongation %	Work-to-break (G J / m ³)
3 1 4	1 2 3 4.	4 5.	3 7.	1 3 2 0.	4.0	1 2.
3 1 5	3 4 4.	2 5.	3 0.	9 7 0.	4.0	1 1.
3 1 7	2 5 4.	2 9.	3 2.	1 2 7 0.	3.5	1 1.
3 2 0	1 9 0.	2 9.	3 0.	1 0 6 0.	4.0	1 2.
3 2 2	3 0 7.	2 5.	2 9.	1 0 3 0.	4.0	1 1.
3 2 3	3 4 0.	2 5.	3 4.	1 2 9 3.	4.1	1 5.
3 2 4	3 4 0.	2 3.	3 3.	9 9 6.	4.4	1 4.
3 2 5	3 4 0.	3 0.	3 7.	1 2 4 1.	4.1	1 5.
3 2 6	3 4 0.	3 5.	3 9.	1 4 8 0.	3.7	1 4.
3 2 7	3 7 3.	2 4.	3 0.	9 2 0.	4.5	1 4.
3 2 8	3 7 3.	2 7.	3 4.	1 0 8 0.	4.5	1 6.
3 2 9	3 7 3.	3 0.	3 6.	1 3 4 9.	4.0	1 4.
3 3 0	3 7 3.	3 5.	3 7.	1 3 7 7.	3.9	1 4.
3 3 2	2 1 8.	3 4.	3 5.	1 3 2 0.	3.9	1 4.
3 3 3	2 1 8.	3 0.	3 7.	1 3 6 4.	4.0	1 6.
3 3 4	2 1 8.	3 0.	3 1.	1 1 7 2.	3.9	1 2.
3 3 5	3 2 6.	2 6.	3 7.	1 2 6 0.	4.5	1 6.
3 3 6	3 2 6.	3 0.	3 9.	1 3 8 7.	4.2	1 6.

Example	Xerogel fiber denier	Stretch ratio	Tenacity g/den	Modulus g/den	Elongation %	Work-to-break (G J / m ³)
3 3 7	3 2 6.	4 2.	4 2.	1 4 5 4.	4.0	1 8.
3 3 8	3 2 6.	4 2.	3 7.	1 4 4 0.	3.9	1 5.
3 3 9	3 4 9.	5 5.	2 9.	1 3 3 0.	3.3	9.
3 4 5	3 4 9.	3 1.	2 9.	1 0 0 7.	4.5	1 4.
3 4 6	3 4 9.	5 1.	3 4.	1 1 6 5.	4.3	1 4.
3 5 7	7 7 2.	4 5.	3 1.	9 9 0.	4.4	1 6.
3 5 8	7 7 2.	5 1.	2 7.	1 3 5 6.	3.0	1 1.
3 5 9	7 7 2.	5 8.	3 2.	1 2 4 0.	3.7	1 2.
3 6 0	7 7 2.	5 9.	3 3.	1 2 2 3.	3.8	1 3.
3 6 4	2 9 3.	4 7.	3 8.	1 4 0 7.	4.5	1 7.
3 7 5	1 6 1 3.	5 0.	3 0.	9 6 0.	4.1	1 1.
3 7 9	7 9 1.	4 6.	3 2.	1 1 1 0.	3.9	1 2.
3 8 2	1 0 5 6.	6 8.	3 4.	1 2 8 0.	3.7	1 2.
3 8 3	9 2 1.	5 1.	3 1.	1 0 9 0.	4.0	1 4.
3 8 6	1 0 5 7.	8 9.	3 4.	1 2 5 0.	3.8	1 3.
3 8 7	9 8 4.	5 9.	3 3.	1 0 1 0.	4.3	1 4.
3 9 4	2 3 0.	2 9.	3 1.	9 8 2.	4.3	1 3.
4 0 0	4 2 7.	3 2.	3 0.	9 7 0.	4.1	1 2.

Example	Xerogel fiber denier	Stretch ratio	Tenacity g/den	Modulus g/den	Elongation %	Work-to-break (GJ/m ³)
4 0 5	1 5 8 5.	3 9.	3 3.	1 1 2 4.	3.6	2 4.
4 0 7	1 5 8 5.	1 7 4.	3 2.	1 0 4 0.	4.0	1 3.
4 1 8	1 3 7 0.	5 1.	3 3.	1 1 6 0.	3.7	1 1.
4 1 9	3 4 4.	2 3.	3 0.	1 1 7 0.	3.8	1 1.
4 2 1	1 1 9 3.	3 0.	3 1.	8 8 0.	4.6	1 4.
4 2 2	1 1 9 3.	3 9.	3 5.	1 2 2 0.	3.9	1 3.
4 2 3	1 1 9 3.	5 1.	3 4.	1 3 1 0.	3.4	1 1.
4 2 4	1 1 9 3.	5 0.	3 6.	1 3 9 0.	3.6	1 3.
4 2 6	1 3 1 5.	3 2.	3 0.	8 6 0.	4.4	1 2.
4 2 7	1 3 1 5.	4 2.	3 3.	1 1 6 0.	3.9	1 3.
4 2 8	1 3 1 5.	4 6.	3 4.	1 1 7 0.	3.8	1 3.
4 2 9	3 9 5.	1 9.	3 5.	8 4 0.	4.5	1 2.
4 3 0	3 9 5.	2 5.	3 1.	1 1 0 0.	3.9	1 3.
4 3 5	1 4 5 5.	3 6.	3 1.	9 2 0.	4.3	1 2.
4 3 6	1 4 5 5.	4 3.	3 1.	1 1 2 0.	3.6	1 1.
4 3 7	1 4 5 5.	5 1.	3 3.	1 0 6 0.	3.3	1 1.
4 4 0	1 3 1 6.	3 7.	3 2.	1 1 3 0.	4.0	1 3.
4 4 1	4 5 3.	3 1.	3 2.	9 9 0.	4.7	1 4.

Example	Xerogel fiber denier	Stretch ratio	Tenacity g/den	Modulus g/den	Elongation %	Work-to-break (GJ/m ³)
4 4 2	4 5 3.	4 9.	3 9.	1 3 2 0.	4.4	1 8.
4 4 3	4 5 3.	3 4.	3 3.	1 0 6 0.	4.4	1 3.
4 4 4	4 5 3.	5 5.	3 6.	1 4 1 0.	3.6	1 4.
4 4 6	4 0 2.	2 8.	3 0.	1 1 0 7.	4.0	1 1.
4 4 7	4 0 2.	2 2.	3 0.	8 7 0.	5.0	1 4.
4 4 8	4 0 2.	3 4.	3 6.	1 1 7 5.	4.3	8.
4 4 9	4 0 2.	3 8.	3 7.	1 2 5 6.	4.3	1 5.
4 5 1	4 6 1.	3 3.	3 3.	1 0 7 0.	4.4	1 4.
4 5 2	4 6 1.	3 8.	3 5.	1 1 3 0.	4.1	1 3.
4 5 3	4 6 1.	4 0.	3 5.	1 2 2 0.	3.7	1 2.
4 5 4	6 4.	1 4.	3 4.	1 0 8 0.	4.7	1 3.
4 5 5	6 4.	1 7.	3 5.	1 2 6 3.	3.4	1 1.
4 5 6	6 4.	2 6.	4 0.	1 4 5 3.	3.8	1 2.
4 6 0	2 6 8.	3 2.	3 5.	1 2 2 0.	4.3	1 5.
4 6 2	2 6 8.	2 9.	3 4.	1 1 0 0.	4.2	1 4.
4 6 3	2 6 8.	3 2.	3 4.	1 1 1 0.	4.1	1 6.
4 6 4	2 6 8.	4 3.	4 0.	1 3 9 0.	3.9	1 5.
4 6 5	4 2 0.	5 3.	4 1.	1 5 5 0.	3.7	1 6.

Example	Xerogel fiber denier	Stretch ratio	Tenacity g/den	Modulus g/den	Elongation %	Work-to-break (GJ/m ³)
4 6 6	4 2 0.	2 7.	3 1.	1 0 1 0.	4.0	1 2.
4 6 7	3 7 1.	2 4.	3 1.	9 6 0.	4.4	1 3.
4 6 8	3 7 1.	6 3.	4 5.	1 5 6 0.	3.9	1 7.
4 7 0	1 2 5 4.	4 0.	3 5.	1 1 0 0.	4.1	1 3.
4 7 1	1 2 5 4.	4 3.	3 7.	1 1 9 0.	4.0	1 4.
4 7 2	1 2 5 4.	4 5.	3 8.	1 3 2 0.	4.0	1 4.
4 7 3	1 2 5 4.	6 6.	3 9.	1 6 0 0.	3.5	1 3.
4 7 4	2 1 0.	4 4.	4 3.	1 7 0 0.	3.5	1 5.
4 7 5	2 1 0.	2 1.	3 4.	1 1 7 0.	4.0	1 2.
4 7 6	2 1 0.	2 7.	3 8.	1 4 2 0.	3.6	1 4.
4 7 9	1 2 2 7.	5 0.	3 4.	1 1 8 0.	4.1	1 4.
4 8 0	1 2 2 7.	4 8.	3 3.	1 1 4 0.	4.1	1 3.
4 8 1	1 2 2 7.	4 4.	3 5.	1 2 3 0.	4.1	1 4.
4 8 3	1 2 9 4.	2 9.	3 1.	1 0 0 0.	4.3	1 3.
4 8 4	1 2 9 4.	4 2.	3 6.	1 3 5 0.	3.7	1 4.
4 8 5	3 4 0.	2 6.	3 2.	1 1 6 0.	3.8	1 1.
4 8 6	3 4 0	1 8.	2 7.	1 0 2 0.	4.1	1 1

In order to determine the relationships of the fiber properties to the process and material parameters, all of the data from Examples 111 to 486, including those Examples listed in Table IV, were subjected to statistical analysis by multiple linear regression. The regression equation obtained for fiber tenacity was as follows.

$$\begin{aligned} \text{Tenacity } g/d = & 1.188 + 2.221 IV' + 1.147 C' + \\ & 1.948 TM' + 0.822 Q' - 1.167 L' \\ & - 2.438 DO' + 0.532 SR - 0.726 \\ & IV'DA' + 1.399 IV'TM' + 0.534 \\ & IV'L' + 0.046 IV'SR - 0.754 \\ & C'DA' - 0.391 C'Q' - 0.419 C'DO' \\ & - 1.327 D'TM' + 0.366 D'L' - \\ & 0.577 DA'TM' - 0.790 DA'Q' - \\ & 0.034 DA'SR - 0.049 TM'SR + \\ & 0.809 Q'L' - 0.313 Q'DO' - 0.344 \\ & (IV')^2 + 0.115 (L')^2 + 0.564 \\ & (DO')^2 - 0.00237 (SR)^2 \end{aligned}$$

where: IV' = (polymer IV, dL/g - 14.4)/3.1

C' = Gel concentration % - 6

TM' = (spinning temperature °C - 200)/20

Q' = (spin flow rate cc/min - 4.38)/1.46

L' = (distance to quench, in - 15)/9

DO' = $1.4427 \log (\text{xerogel fiber denier}/500)$

SR = stretch ratio (xerogel fiber denier/stretched fiber denier)

DA' = (die angle ° - 7.5)/7.5

D' = (die exit diameter inches - 0.06)/0.02.

The statistics of the regression are as follows.

F ratio (26.346) = 69

Significance level = 99.9+%

Standard error estimate = 2.6 g/denier.

These effects in the vicinity of the center of the experimental space may be summarized by considering the magnitude of change in the factor which is required to increase tenacity of 1 g/d. The results thereof are given below.

Factor	Factor change required to increase tenacity by 1 g/d	
I V	+ 1	d L/g
Concentration	+ 1	weight%
Spin temperature	+ 1 0	°C
Spin rate	± (saddle)	cc/min
Die diameter	- 0.0 1 0	inches
Die angle	- 2	degrees
Distance to quench	- 4	inches
Xerogel fiber denier	- 2 5	
Stretch ratio	+ 2 / 1	

Fiber tenacity increased by increasing polymer IV, increasing gel concentration, increasing spinning temperature, decreasing die diameter, decreasing distance to quench, decreasing xerogel fiber diameter, increasing stretch ratio, and 0° die angle (straight capillary).

It will be seen that the method of the present invention enables substantial control to obtain desired fiber properties and that greater controllability and flexibility is obtained than by prior art methods.

In these experiments, the effects of method

The porosities of these samples were substantially lower than in the prior art methods above.
Examples 487 to 583

In the following Examples of multi-filament spinning and stretching, polymer solutions were prepared as in Example 2. The solutions were spun through a 16 hole spinning die using a gear pump to control solution flow rate. The apertures of the spinning die were straight capillaries of length-to-diameter ratio of 25/1. In front of each capillary was a conical entry region of 60° included angle.

The multi-filament solution yarns were quenched to a gel state by passing through a water bath located at a short distance below the spinning die. The gel yarns were taken up on perforated dye tubes.
Examples 485 to 495

One stage "dry stretching" of multi-filament yarn

The taken up tubes of gel yarn were extracted using TCTFE in a large Soxhlet apparatus to exchange this solvent for paraffin oil as the liquid constituent of the gel. The gel fiber was untaken up from the tubes, and the TCTFE solvent was evaporated at room temperature.

S58-5228 A (24)

parameters upon fiber modulus generally paralleled the effects of these variables upon tenacity. Fiber modulus was correlated with tenacity as follows.
Modulus g/d = 42 (tenacity g/d) - 258

Significance of the correlation between modulus and tenacity was 99.99%. The standard error estimate of the modulus was 107 g/d.

It must be noted that many of the fibers of these Examples show higher tenacities and/or higher modulus than had been obtained by prior art methods.

The densities and porosities of several of the xerogel and stretched fibers were determined.

Example	Xerogel fiber		Stretched fiber	
	Density kg/m ³	Porosity %	Density kg/m ³	Porosity %
1 1 5	9 3 4	2.7	--	--
1 2 2	9 5 8	0.2	9 6 5	0
1 2 6	9 5 8	0.2	--	--
1 8 2	9 0 6	5.6	9 4 0	2.1

The dried xerogel yarns were stretched by passing the yarn over a low speed feed godet and idler roll, through a hot tube blanketed with nitrogen, and onto a second godet and idler roll driven at a higher speed. The stretched yarn was collected on a winder.

It was noted that some stretching of the yarn (approximately 2/1) occurred as it departed the feed godet and before it entered the hot tube. The overall stretch ratio, that is, the ratio of the surface speeds of the godets, is given below.

In Examples 487 to 495, the diameter of each hole of the 16 filament spinning die was 0.040 inch (one millimeter) the spinning temperature was 220°C, the stretch temperature (in the hot tube) was 140°C and the feed roll speed during stretching was 4 cm/min. In Examples 487 to 490, the polymer IV was 17.5, and the gel concentration was 7 weight%. In Examples 491 to 495, the polymer IV was 22.6. The gel concentration was 9 weight% in Example 491, 8 weight% in Examples 492 and 493, and 6 weight% in Examples 494 and 495. The distance from the die face to the quench bath was 7.52 cm (3 inches) in Examples 487, 488, 499, and 495 and 15.2 cm (6 inches) in Examples 490 to 493. The other spinning conditions and the properties of the final yarns were as follows.

Properties of yarn

Example	Spinning rate cc/min-filament	Gel fiber take-up rate cc/min	Stretch; ratio	Denier	Tenacity $\frac{g}{d}$	Modulus $\frac{g}{d}$	Elongation %	Work-to-break $\frac{GJ}{m^3}$
487	1.67	1176	3.5	41	36	1570	3.3	13
488	2.86	491	2.5	136	27	1098	3.7	10
489	2.02	337	2.5	132	29	1062	3.6	10
490	2.02	337	3.0	126	31	1275	3.5	11
491	1.98	162	2.5	151	33	1604	3.0	11
492	1.94	225	2.5	227	29	1231	3.3	11
493	1.94	225	3.0	143	34	1406	3.3	12
494	1.99	303	3.0	129	34	1319	3.4	12
495	1.99	303	3.5	112	35	1499	3.2	13

Examples 496 to 501

One stage "wet stretching" of multi-filament yarn

The taken up gel yarns still containing the paraffin oil were stretched by passing the yarn over a slow speed feed godet and idler roll, through a hot tube blanketed with nitrogen, and onto a second godet and idler roll driven at high speed. It was noted that some stretching of the yarn (approximately 2/1) occurred as it departed the feed godet and before it entered the hot tube. The overall stretch ratio, that is, the ratio of the surface speeds of the godets, is given below. The stretching caused substantially no evaporation of the paraffin oil (the vapor pressure of the paraffin oil is 0.001 atmospheres at 149°C). However, half of the paraffin oil content of the gel yarns was exuded during stretching. The stretched gel yarns were extracted with TCTFE in a Soxhlet apparatus, then untaken up and dried at room temperature.

In each of the Examples 496 to 501, the spinning temperatures was 220°C, the gel concentration was 6 weight% the distance from the spinning die to the water quench was 7.6 cm (3 inches).

In Examples 496 and 499 to 501, the diameter of

each hole of the spinning die was 0.1 cm (0.040 inches). In Examples 497 and 498, the hole diameters were 0.075 cm (0.030 inches). In Examples 496 and 494 to 501, the polymer IV was 17.5°C. In Examples 497 and 498 the polymer IV was 22.6. The other spinning conditions and properties of the final yarns were as follows.

Properties of yarn									
Example	Spinning rate cc/min-filament	Gel fiber take-up rate cm/min	Stretch temp.	Stretch, ratio	Denier	Tenacity $\frac{g}{d}$	Modulus $\frac{g}{d}$	Elongation %	Work-to-break $\frac{GJ}{m^5}$
496	2.02	313	140	2.2	206	25	1022	3.7	9
497	1.00	310	140	12.5	136	28	1041	3.6	9
498	1.00	310	140	15	94	32	1389	2.8	9
499	2.02	313	120	2.0	215	30	1108	4.5	14
500	2.02	313	120	2.25	192	30	1163	4.2	13
501	2.02	313	120	2.0	203	27	1008	4.2	11

Examples 502 to 533

In the following Examples, a comparison is made between alternative two stage modes of stretching the same initial batch of yarn. All stretching was done in a hot tube blanketed with nitrogen.

Example 502

Gel yarn preparation

The gel yarn was prepared from a 6 weight% solution of 22.6 IV polyethylene as in Example 2. The yarn was spun using a 16 hole x 0.075 cm (0.030 inch) die. Spinning temperature was 220°C, and spin rate was 1 cm³/min-filament. Distance from the die face to the quench bath was 3 inches (7.6 cm). Take-up speed was 308 cm/min. Nine rolls of 16 filament gel yarn was prepared.

“Wet-wet” (“WET-WET”) stretching

In this mode, the gel yarn containing the paraffin oil was stretched twice. In the first stage, three of the rolls of 16 filament gel yarns described in Example 502 above were combined and stretched together to prepare a 48 filament stretched gel yarn. The first stage stretching conditions were a stretch temperature of 120°C, a feed rate of 35 cm/min, and a stretch ratio 12/1. A small sample of the first stage stretched gel yarn was at this point extracted with TCTFE, dried and tested for tensile properties. The results are given below as Example 503.

The remainder of the first stage stretched gel yarn was re-stretched at a 1 m/min feed rate. Other second stage stretching conditions and physical properties of the stretched yarns are given below.

Example	Second stage stretch temp. °C	Second stage stretch ratio	Denier	Tenacity g/d
503	---	---	504	22
504	130	1.5	320	28
505	130	1.75	284	29
506	130	2.0	242	33
507	140	1.5	303	31
508	140	1.75	285	32
509	140	2.25	222	31
510	145	1.75	285	31
511	145	2.0	226	32

Example	Second stage stretch temp. °C	Second stage stretch ratio	Denier	Tenacity g/d
512	145	2.25	205	31
513	150	1.5	310	28
514	150	1.7	282	28
515	150	2.0	225	33
516	150	2.25	212	31

Example	Modulus g/d	Elongation %	Work-to-break GJ/m ³	Melting point* °C
513	1046	3.0	9	---
514	1254	2.9	8	---
515	1436	2.9	9	---
516	1621	2.6	8	152, 160

*Unstretched xerogel fibers melted at 138°C.

Example	Modulus g/d	Elongation %	Work-to-break GJ/m ³	Melting point* °C
503	614	5.5	12	147
504	1259	2.9	8	147
505	1396	2.6	8	150, 157
506	1423	2.8	9	---
507	1280	3.1	9	147
508	367	3.0	9	149, 155
509	1577	2.6	8	---
510	1357	3.0	9	---
511	1615	2.7	8	---
512	1583	2.5	8	151, 156

The measurement result of the density of the fiber of Example 515 was 980 kg/m³. The density of the fiber was therefore higher than the density of a compression molded plaque, and the porosity was substantially zero.

Examples 517 to 522

“Wet-dry” (“WET-DRY”) stretching

In this mode, the gel yarn was stretched once, then extracted with TCTFE, dried, and stretched again.

In the first stage, three of the rolls of 16 filament gel yarn described in Example 502 were combined and stretched together to prepare a 48 filament stretched gel yarn. The first stage stretching conditions were a stretch temperature of 120°C, a feed rate of 35 cm/min, and a stretch ratio of 12/1. The first stage stretched gel yarn was extracted with TCTFE in a Soxhlet apparatus, retaken up, and air dried at room temperature, then subjected to a second stage of stretching in the dry state at a feed rate of 1 m/min. Other second stage stretching conditions and physical properties of the stretched yarn are given below.

Example	Second stage stretch temp. °C	Second stage stretch ratio	Denier	Elastic μ / d	Modulus μ / d	Elongation %	Work-to-break $G J / m^3$	Melting point* °C
5 1 7	130	1.25	390	22	1193	3.0	7	---
5 1 8	130	1.5	332	26	1279	2.9	7	150, 157
5 1 9	140	1.5	328	26	1291	3.0	8	---
5 2 0	140	1.75	303	27	1239	2.7	8	150, 159
5 2 1	150	1.75	292	31	1427	3.0	9	---
5 2 2	150	2.0	246	31	1632	2.6	8	152, 158

Examples 523 to 533

“Dry-dry” (“DRY-DRY”) stretching

In this mode, the gel yarn described in Example 502 was extracted with TCTFE, dried, then stretched in two stages. In the first stage, three of the rolls of 16 filament yarn were combined and stretched together to prepare a 48 filament stretched xerogel yarn. The first stage stretching conditions were a stretch temperature of 120°C, a feed rate of 35 cm/min, and a stretch ratio of 10/1. The properties of the first stage stretched xerogel yarn are given as Example 523 below. In the second stretch stage, the feed rate was 1 m/min. Other second stage stretching conditions and physical properties of the stretched yarns are given below.

Example	Second stage stretch temp. °C	Second stage stretch ratio	Denier	Tenacity $\frac{g}{d}$	Modulus $\frac{g}{d}$	Elongation %	Work-to-break $\frac{GJ}{m^3}$	Melting point* °C
523	—	—	892	21	564	4.3	9	146, 153
524	130	1.5	387	24	915	3.1	7	—
525	130	1.75	325	23	1048	2.3	6	150, 158
526	140	1.5	306	28	1158	2.9	8	—
527	140	1.75	311	28	1129	2.9	8	—
528	140	2.0	286	24	1217	2.3	6	150, 157
529	150	1.5	366	26	917	3.3	8	—
530	150	1.75	300	28	1170	3.0	8	—
531	150	2.0	273	31	1338	3.8	8	—
532	150	2.25	200	32	1410	2.2	8	—
533	150	2.5	216	33	1514	2.5	8	152, 156

(97)

The density of the fiber of Example 529 was measured to be 940 kg/m³. The porosity of the fiber was therefore 2%.

Examples 534 to 542

Multi-stage stretching of multi-filament yarn

In the following Examples, a comparison is made between two elevated temperature stretches and a three stage stretch with the first stage at room temperature. The same initial batch of polymer solution was used in these Examples.

Example 534

Unstretched gel yarn preparation

A 6 weight% solution of 22.6 IV polyethylene yarn was prepared as in Example 2. A 16 filament yarn was spun and taken up as in Example 502.

Example 535

Preparation of gel yarn stretched at room temperature

The unstretched gel yarn prepared as in Example 534 was led continuously from a first godet which set the spinning take-up speed to a second godet operating at a surface speed of 616 cm/min. In

Examples 540 to 542 only, the as-spun gel fiber was stretched at 2/1 at room temperature in-line with spinning. The once stretched gel fiber was taken up on tubes.

Examples 536 to 542

The 16 filament gel yarns prepared in Examples 534 and 535 were stretched twice at elevated temperature. In the first of such operations, the gel yarns were fed at 35 cm/min into a hot tube blanketed with nitrogen and maintained at 120°C. In the second stage of elevated temperature stretching the gel yarns were fed at 1 m/min and were stretched at 150°C. Other stretching conditions and yarn properties are given below.

Example	Room temperature stretch ratio	120°C stretch ratio	150°C stretch ratio	Total stretch ratio	Denier	Tenacity g/denier	Modulus g/denier	Elongation %	Work-to-break G J / m ³
536	—	8.3	2.25	18.7	128	23	1510	2.6	6
537	—	8.3	2.5	20.8	116	30	1630	3.0	9
538	—	8.3	2.75	22.8	108	30	1750	2.7	8
539	—	8.3	3.0	24.9	107	31	1713	2.6	8
540	2	6.8	2.0	27.2	95	30	1742	2.5	7
541	2	6.8	2.25	30.6	84	34	1911	2.5	8
542	2	6.8	2.5	34	75	32	1891	2.2	7

Examples 543 to 551

Polyethylene yarns of extremely large modulus

The highest experimental value reported for the modulus of a polyethylene fiber seems to be that from P. J. Barham (P. J. Barham) and A. Keller (A. Keller), *J. Poly. Sci.*, Polymer Letters ed. 17, 591 (1979). The value 140 GPa (1587 g/d) was measured by a dynamic method (dynamic method) at 2.5 Hz and 0.06% strain and is thought to be higher than would be the value expected from a similar measurement made by A.S.T.M. Method D2101 "Tensile Properties of Single Man Made Fibers Taken from Yarns and Tows" or by A.S.T.M. Method D2256 "Breaking Load (Strength) and Elongation of Yarn by the Single Strand Method". The latter methods were used in obtaining the data reported below.

The following Examples describe the preparation of novel polyethylene yarns of modulus exceeding 1600 g/d and in some cases of modulus exceeding

2000 g/d. Such polyethylene fibers and yarns were heretofore unknown. In the following Examples all yarns were made from a 22.6 IV polyethylene, 6 weight % solution prepared as in Example 2 and spun as in Example 502. All yarns were stretched in two stages. The first stage stretch was at a temperature of 120°C. The second stage stretch was at a temperature of 150°C. Several 16 filament yarn ends combined during stretching. Stretching conditions and yarn properties are given below.

Example	Feed - 1		Feed - 2		Number of Filaments	Tenacity g/denier	Modulus g/denier	Elongation %	Work-to-break G J / m ³
	cm/min	Stretch Ratio 1	cm/min	Stretch Ratio 2					
Wet - Wet									
5 4 3	2 5	1 5	1 0 0	2.2 5	4 8	3 9	1 8 4 3	2.9	—
5 4 4	3 5	1 2.5	1 0 0	2.5	6 4	3 1	1 9 5 2	2.6	8
5 4 5	3 5	1 0.5	1 0 0	2.7 5	4 8	3 1	1 7 8 9	2.4	9
5 4 6	1 0 0	6.4	2 0 0	2.8 5	4 8	2 7	1 6 6 2	2.5	8
Wet - Dry									
5 4 7	2 5	1 5	1 0 0	2.0	4 8	3 6	2 1 0 9	2.5	1 3
5 4 8	2 5	1 5	1 0 0	2.0	4 8	3 2	2 3 0 5	2.5	9
5 4 9	2 5	1 5	1 0 0	2.0	4 8	3 0	2 2 5 9	2.3	8
5 5 0	2 5	1 5	1 0 0	1.8 7	4 8	3 5	2 0 3 0	2.7	1 1
5 5 1	2 5	1 5	1 0 0	1.9 5	1 6	3 5	1 9 5 3	3.0	8

A DTA analysis and density measurements were performed on the yarns of Examples 548 and 550. The results, displayed below, were reported by Smith and Lemstra in *J. Mat. Sci.*, vol 15, 505 (1980). The broad single peaks at 145.5°C or less indicate two completely dissimilar, distinct melting points.

Example	Melt Temp.	Density	% Porosity
548	147.155°C	977 kg/m ³	0
550	149.156°C	981 kg/m ³	0

Examples 552 to 558

Polypropylene yarns of extremely large modulus
The highest reported experimental value for the modulus of a polypropylene material (fiber or other form) appears to be that from T. Williams (T. Williams), *J. Mat. Sci.*, 6, 537 (1971). Their value

relates to a solid state extruded billet and was 16.7 GPa (210 g/d). The following Examples describes the preparation of polypropylene continuous fibers with modulus exceeding 220 g/d and in some cases of modulus exceeding 250 g/d.

In the following Examples, all fibers were made from an 18 IV polypropylene, 6 weight % solution in paraffin oil prepared as in Example 2. In Examples 552 to 556, the fibers were spun with a single hole conical die of 0.1 cm (0.040") exit diameter and 7.5% angle. Solution temperature was 220°C. A melt pump was used to control solution flow rate at 2.92 cm³/min. Distance from the die face to the water quench was 7.6 cm (3 inches). The gel fibers were one stage wet stretched at 25 cm/min feed roll speed into a 1.5 m heated tube blanketed with nitrogen. The stretched fibers were extracted in TCTFE and air dried. Other spinning and stretching conditions as well as fiber properties are described below.

Gel fiber stretching

Example	Take-up speed	Stretch Temp °C	Stretch ratio	Denier	Tenacity g / d	Modulus g / d	Elongation %	Work-to-break G J / m ³
552	432	139	10	33	13.0	298	15.8	21
553	432	138	10	34	13.0	259	18.3	25
554	317	140	5	45	11.2	262	19.9	20
555	317	140	10	51	11.0	220	19.6	22
556	317	150	10	61	8.8	220	29.8	29

The fiber of Example 556 was determined by DTA to have a first melting temperature of 170 to 171°C, with higher order melting temperatures of 173°C, 179°C and 185°C. The melting point of this initial polymer was 166°C. The moduli of these fibers substantially exceed the highest previously reported values.

In Examples 557 and 558, the yarns were spun with a 16 hole x 1 mm (0.040 inch) capillary die. The solution temperature was 223°C, and the spinning rate was 2.5 cm³/min-filament. The distance from the die face to the water quench bath was 7.6 cm (3 inches). Take-up speed was 430 cm/min. The gel yarns were "wet-wet" stretched in two stages. The first stage stretching was at 140°C at a feed speed of 35 cm/min. The second stage stretching was at a temperature of 169°C, a feed speed of 100 cm/min and a stretch ratio of 1.25/1. Other stretching conditions as well as fiber properties are given below.

Example	First stretch ratio	Denier	Tenacity $\frac{g}{d}$	Modulus $\frac{g}{d}$	Elongation %	Work-to-break $\frac{GJ}{m^5}$
557	9.5	477	10	368	6.8	14
558	9.0	405	10	376	5.7	13

The moduli of these yarns very substantially exceed the highest previously reported values.

4. (Brief Description of the Drawing)

FIG. 1 is a graphic view of the tenacities of polyethylene fibers prepared accordingly to Examples 3-99 of the present invention versus calculated values therefore as indicated in the Examples. The numbers indicated multiple points.

FIG. 2 is a graphic view of the calculated tenacities of polyethylene fibers prepared according to the present invention as a function of polymer concentration and draw ratio at a constant temperature of 140°C.

FIG. 3 is a graphic view of the calculated tenacities of polyethylene fibers prepared according to the present invention as a function of draw temperature and draw (or stretch) ratio at a constant polymer concentration of 4%.

FIG. 4 is a graphic view of tenacity plotted against tensile modulus for polyethylene fibers prepared in accordance with the present invention.

FIG. 5 is a schematic view of a first process embodiment of the present invention.

FIG. 6 is a schematic view of the second process embodiment of the present invention.

FIG. 7 is a schematic view of a third process embodiment of the present invention.

Patent Applicant Allied Corporation

Patent Attorney YUASA, Kyoza
(and 2 others)
[ILLEGIBLE STAMP]

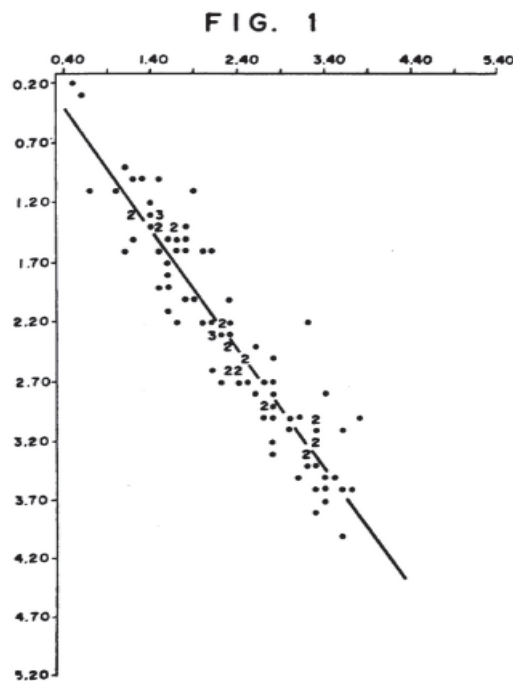


FIG. 2
140°C = stretch temperature
24 IV PE

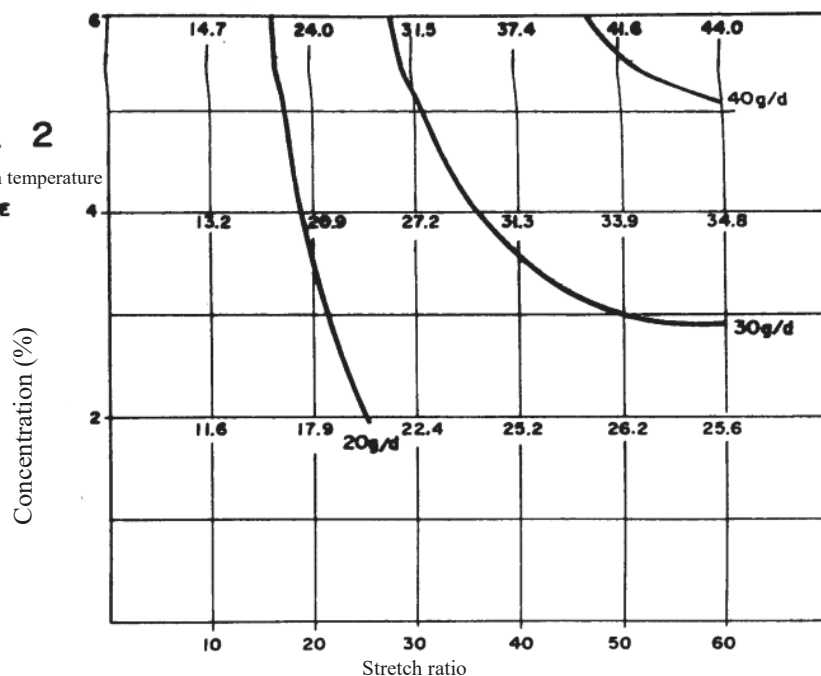


FIG. 3
Gel concentration 4%
24 IV

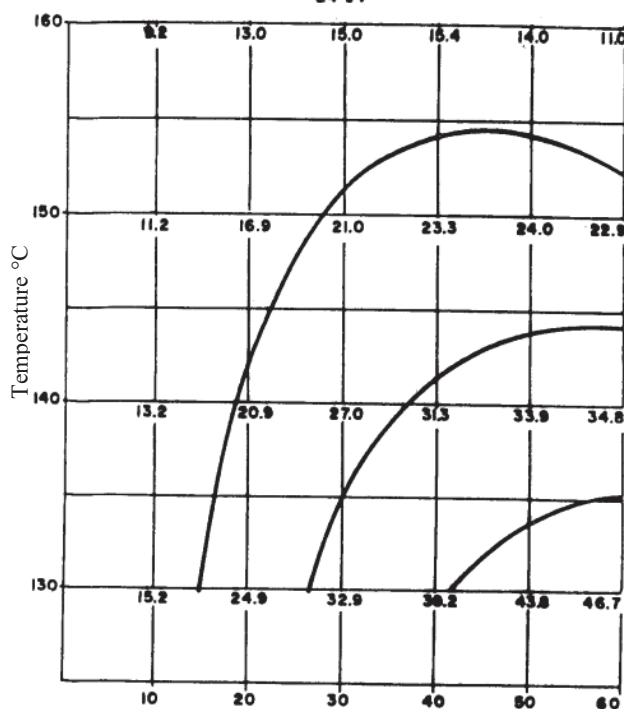


FIG. 4

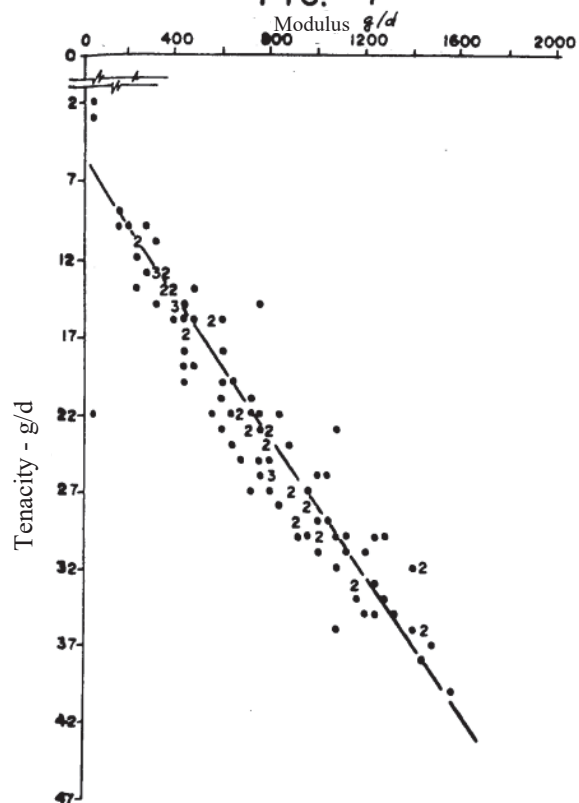


FIG. 5

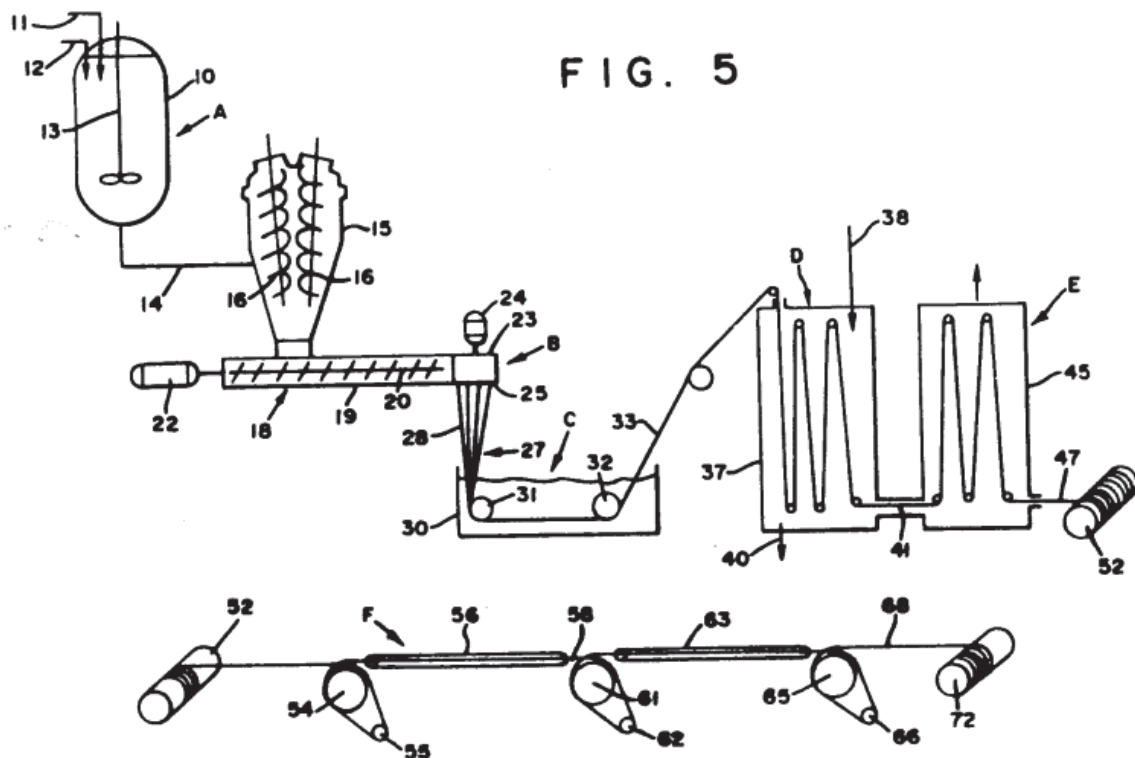


FIG. 6

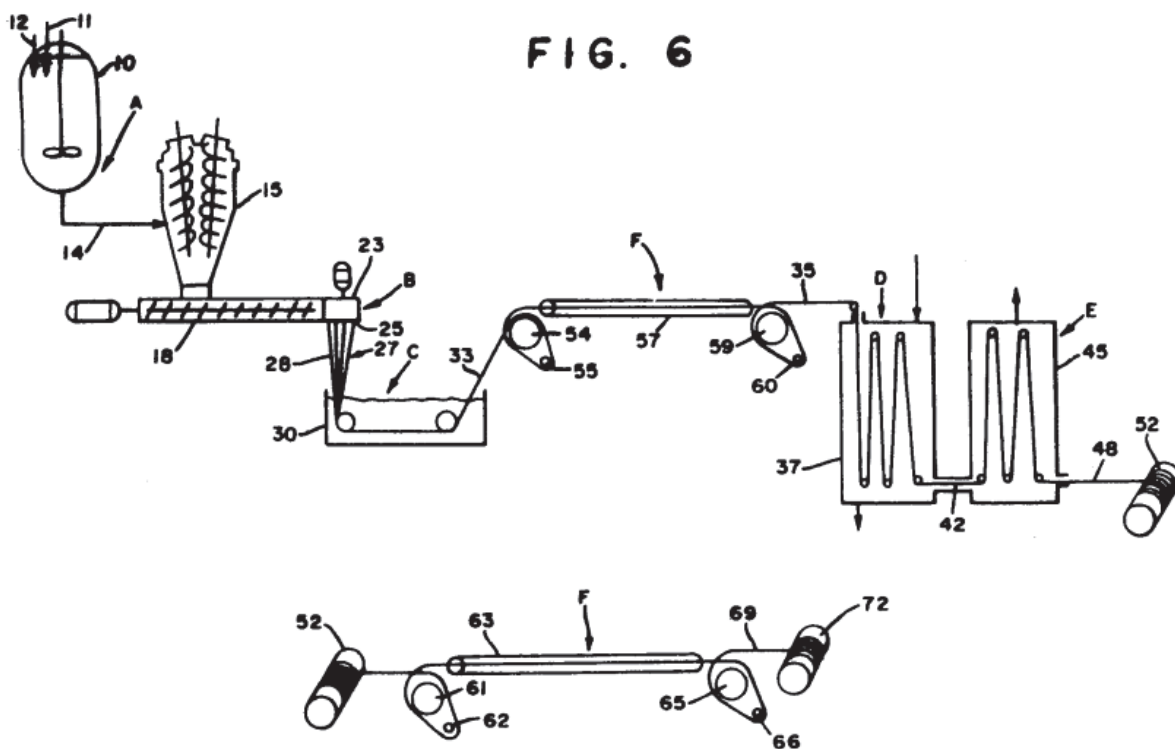
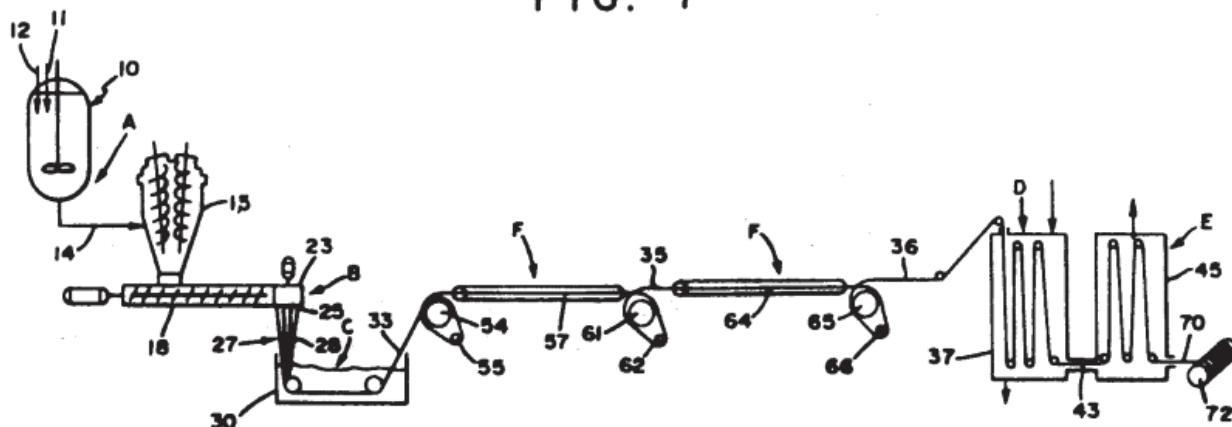


FIG. 7



Procedural Amendment (Method)

[Stamp: Approved]
[ILLEGIBLE]

Commissioner of Japan Patent Office

Kazuo Wakasugi

1. Indication of Case

Patent Application No. 73297 of 1982

2. Title of Invention
DesignPRODUCTION METHOD OF HIGH STRENGTH, HIGH
MODULUS CRYSTALLINE THERMOPLASTIC ARTICLE,
AND FIBER AS NEW PRODUCT

3. Amending Party

Relation to Case Applicant
Address

Name Allied Corporation

4. Agent

Address 206 Shin-Otemachi Building 2-2-1 Otemachi,
Chiyoda-ku, Tokyo-toName (2770) Patent Attorney: YUASA, Kyoza
[Stamp: Seal of Kyoza Yuasa,
Patent Attorney]

5. Date of Amendment Order July 27, 1982 (mailing date)

6. Subject of Amendment

Delete descriptive text [ILLEGIBLE] proper drawings (FIGS. 2 and 3)
[Stamp: Japan
Patent Office
8/11/1982]

7. Content of Amendment

As attached

[ILLEGIBLE]
Asakura]

FIG. 2

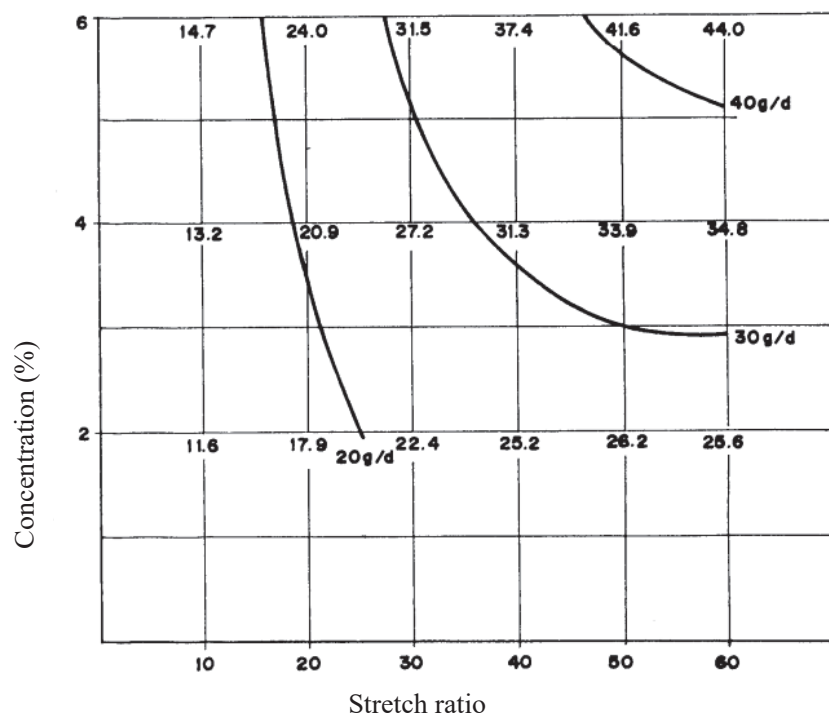
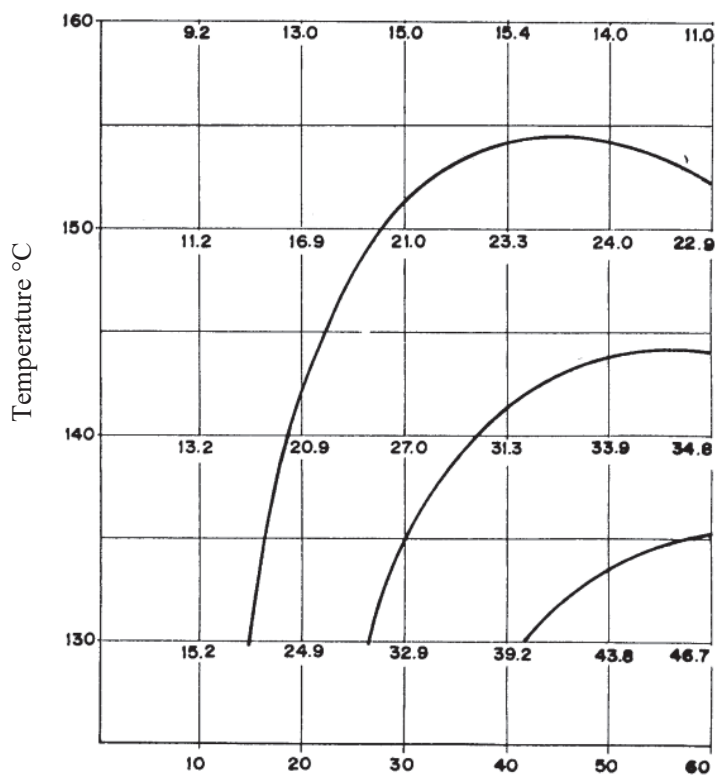


FIG. 3





DECLARATION OF TRANSLATOR

We, Eric Vance and Motomi To, hereby declare as follows:

1. We personally prepared the attached translation from Japanese into English of the patent that is entitled “高強力、高モジュラスの結晶性熱可塑物品の製造方法及び新規製品なる繊維” in Japanese and “PRODUCTION METHOD OF HIGH STRENGTH, HIGH MODULUS CRYSTALLINE THERMOPLASTIC ARTICLE, AND FIBER AS NEW PRODUCT “ in English (also attached).

2. The attached translation is, to the best of our knowledge, a true, full and accurate translation of the attached Japanese document.

3. We are competent to perform this translation, because we have six and one year of experience as professional Japanese-to-English patent translators.

4. We declare under the penalty of perjury under the laws of the United States that the foregoing is true and correct; and further declare that we are 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: 1/18/2024





TRANSLATORS SIGNATURE

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

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—5228

⑤ Int. Cl.³
B 29 D 7/24
7/02

識別記号

庁内整理番号
7215—4F

④ 公開 昭和58年(1983) 1月12日
発明の数 5
審査請求 未請求

(全 37 頁)

⑥ 高強力、高モジュラスの結晶性熱可塑物品の
製造方法及び新規製品なる繊維

⑪ 特 願 昭57—73297
⑫ 出 願 昭57(1982) 4月30日
優先権主張 ⑬ 1981年 4月30日 ⑭ 米国(US)
⑮ 259266
⑯ 1982年 3月19日 ⑰ 米国(US)
⑱ 359019
⑲ 1982年 3月19日 ⑳ 米国(US)
㉑ 359020

⑫ 発 明 者 シエルドン・カベツシュ
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州07981ホイツパニー・ノー

ス・ボンド・ロード16
⑫ 発 明 者 ダサン・シリル・プレボーセツ
ク
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州07960モーリスタウン・ハ
ーウィツチ・ロード21
⑬ 出 願 人 アライド・コーポレーション
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州モーリス・カウンティ・モ
ーリス・タウンシツプ・コロン
ビア・ロード・アンド・パーク
・アベニュー(番地なし)
⑭ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明 細 書

1. [発明の名称]

高強力、高モジュラスの結晶性熱可塑物品の製
造方法及び新規製品なる繊維

2. [特許請求の範囲]

1 a) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオ
キシメチレン、ポリブテン—1、ポリ(フッ化ビ
ニリデン)及びポリ(4—メチルペンテン—1)
からなる群から選択される熱可塑結晶性重合物を、
第1の非揮発性溶剤中に、第1溶剤単位重量当り
の重合物重量にて表現される第1濃度に溶解させ
て溶液を形成し、その際前記熱可塑性重合物の重
量平均分子長が 7×10^4 乃至 71×10^4 骨格炭素
であり且つ前記熱可塑性重合物の第1濃度に於け
る前記第1溶剤での溶解度が少くとも前記の第1
濃度であること、

b) 前記の溶液を孔から押出し、その際前記
溶液の温度は孔の上流にて前記第1濃度以上であ
り且つ前記溶液は孔の上流及び下流の双方に於て
実質的に第1濃度にあること、

c) 孔の近辺の下流にて該溶液をゴム状ゲル
形成温度以下の第2濃度に冷却し、実質的に不定
長の第1溶剤含有ゲルを形成すること、

d) 該第1溶剤含有ゲルを、第2の揮発性溶
剤にて、第2溶剤含有ゲルを形成する十分な時間
接触させて抽出し、その際第2溶剤含有ゲルが第
1溶剤を実質的に含有せず且つ実質的に不定長で
あること、

e) 該第2溶剤含有ゲルを乾燥し、第1及び
第2溶剤を含有せぬ実質的に不定長のキセロゲル
を形成すること、及び

f) (i) 第1溶剤含有ゲル、

(ii) 第2溶剤含有ゲル、及び

(iii) キセロゲル

の少くとも1つを、全延伸比が、

(i) ポリエチレンの場合には、強力が少く
とも20 g/デニール且つモジュラスが少くとも
600 g/デニールとなるのに十分な延伸比、

(ii) ポリプロピレンの場合には、強力が少
くとも10 g/デニール且つモジュラスが少くとも

も180g/デニールとなるのに十分な延伸比、及び 偏ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)又はポリ(4-メチルペンテン-1)の場合には少くとも10:1なる延伸比にて延伸すること、

の諸工程からなる、実質的に不定長の高強度、高モジュラスの熱可塑性形状物品を製造する方法。

2. 前記の孔の断面が実質的に円形であり、前記の第1溶剤含有ゲル及び第2溶剤含有ゲルが夫々ゲル繊維であり、前記キセロゲルがキセロゲル繊維であり、且つ、前記の熱可塑性物品が繊維である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記第1温度が150℃乃至250℃であり、前記第2温度が-40℃乃至40℃であり、前記第1温度から前記第2温度への冷却速度が少くとも50℃/分であり、且つ、前記第1溶剤が炭化水素である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

4. 前記第1溶剤の蒸気圧が前記第1温度で20kpa未満であり、前記第2溶剤が非引火性且

つ80℃未満の常圧沸点を有する、特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。

5. 前記第2溶剤の常圧沸点が50℃未満である、特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の方法。

6. 前記の延伸工程(f)を少くとも2段で行なう特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載の方法。

7. 熱可塑性結晶性重合物がポリエチレンであり、且つ延伸の少くとも1部を120℃乃至160℃の温度にて行なう、特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかに記載の方法。

8. 延伸を少くとも2段で行ない、最終段を135℃乃至150℃の温度にて行なう、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9. 重量平均分子量が少くとも500,000であり、且つ、少くとも20g/デニールの強力、少くとも500g/デニールの引張りモジュラス、5%以下のクリープ値(23℃にて50日間にわたる破断荷重の10%での測定値)、10%未満

の気孔率及び少くとも147℃の融点を有する、実質的に不定長のポリエチレン繊維。

10. 強力が少くとも30g/デニールで、引張りモジュラスが少くとも1000g/デニールである、特許請求の範囲第9項に記載のポリエチレン繊維。

11. 引張りモジュラスが少くとも1600g/デニールである特許請求の範囲第9項又は第10項に記載のポリエチレン繊維。

12. 引張りモジュラスが少くとも2000g/デニールである特許請求の範囲第11項に記載のポリエチレン繊維。

13. 重量平均分子量が2,000,000乃至8,000,000である特許請求の範囲第9項、第10項、第11項又は第12項に記載のポリエチレン繊維。

14. 重量平均分子量が少くとも1,000,000であり、且つ、少くとも1600g/デニールの引張りモジュラス、少くとも147℃の融点及び5%以下の破断伸びを有する、実質的に不定長のポリ

エチレン繊維。

15. 重量平均分子量が少くとも750,000であり、且つ、少くとも8g/デニールの強力、少くとも160g/デニールの引張りモジュラス及び少くとも168℃の融点を有する、実質的に不定長のポリプロピレン繊維。

16. 引張りモジュラスが少くとも220g/デニールである、特許請求の範囲第15項に記載のポリプロピレン繊維。

17. 重量平均分子量が2,000,000乃至8,000,000である、特許請求の範囲第15項又は第16項に記載のポリプロピレン繊維。

18. 重量平均分子量が少くとも500,000である固体ポリエチレン又は重量平均分子量が少くとも750,000の固体ポリプロピレンが4乃至20重量%であり、高沸点炭化水素と相溶性で且つ常圧沸点が50℃未満の膨潤性溶剤が80乃至90重量%である、実質的に不定長のポリオレフィン繊維。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、高強力、高弾性率及び高靱性値を有する繊維又はフィルム等の結晶性熱可塑性物品及びゲル中間体を含むそれらの製造方法に関する。

希釈溶液からの成長により高強度、高弾性率のポリエチレン繊維を調製する方法は、米国特許第4,137,394号(メイヒューゼン(Meihuizen)他、1979年)及び米国特許出願セリアル番号第225,288(1981年1月15日出願)に記載されている。

高強度繊維の調製に関する別法は、ビー、スミス(P. Smith)、エー、ジェー、ベニングス(A. J. Pennings)、及び共同研究者の最近の各種刊行物に記載されている。スミス他のドイツ公開公報第3,004,699号(1980年8月21日)には、ポリエチレンを先ず揮発性溶剤に溶解し、該溶液を紡糸・冷却してゲルフィラメントを形成し、最後に該ゲルフィラメントに延伸及び乾燥を同時に施して所望の繊維を形成する方法が記載されている。

ン油を除去して真空乾燥し、続いて延伸して所望の繊維を形成する。

スムーク他及びカルブ並びにベニングスの記載になる方法では、フィラメントは非均質、多孔性であつて、連続延伸で不定長繊維を調製することは不可であつた。

本発明は、以下の諸工程からなる実質的に不定長の熱可塑性形状物品(繊維又はフィルム等)の製造方法を包含する。

a) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)及びポリ-4-メチルペンテン-1からなる群から選択される熱可塑性結晶性重合物を、第1濃度(第1溶剤単位重量当りの重合物重量による)で第1の非揮発性溶剤に溶解して溶液を形成し、その際前記熱可塑性重合物の数平均分子量は 7×10^4 乃至 80×10^4 骨格原子であり、且つ、前記熱可塑性重合物の第1濃度に於ける前記第1溶剤への溶解度は少くとも前記の第1濃度であること、

英国特許出願GB第2,051,667号(ビー、

スミス及びビー、ジェー、レムストラ(P-J. Lemstra)、1981年1月21日)は、重合物溶液を紡糸し、重合物分子量に関連する延伸比にて、該使用延伸比でフィラメントの弾性率が少くとも20 GPaとなるような延伸温度にてフィラメントを延伸する方法を開示している。該出願の指摘するところによれば、必要な高弾性率値を得るためにはポリエチレンの融点以下で延伸せねばならない。延伸温度は一般に高々135℃である。

カルブ(Kalb)及びベニングス、Polymer Bulletin 第1巻第879-80頁(1979年) Polymer、第2584-90頁(1980年)並びにスムーク(Smook)他、Polymer Bull. 第2巻第775-83頁(1980年)は、ポリエチレンを非揮発性溶剤(パラフィン油)に溶解し、該溶液を室温まで冷却してゲルを形成する方法につき記載している。ゲルを片状に切断して押出機に供給し、紡糸してゲルフィラメントにする。該ゲルフィラメントをヘキサンで抽出してパラフィ

b) 前記溶液を孔を通して押出し、その際前記溶液は孔の上流にて前記第1濃度以上の濃度であり、且つ、孔の上・下流共実質的に第1濃度であること、

c) 孔の下流の隣接部にて該溶液を、ゴム状ゲル形成温度以下の第2濃度に冷却し、実質的に不定長の第1溶剤含有ゲルを形成すること、

d) 第1溶剤含有ゲルを第2の揮発性溶剤で十分な接触時間抽出し、実質的に第1溶剤を含有せず且つ実質的に不定長の第2溶剤含有ゲルを形成すること、

e) 該第2溶剤含有ゲルを乾燥し、実質的に不定長で第1及び第2溶剤を含有せぬキセロゲル(xerogel)を形成すること、

f) (i)第1溶剤含有ゲル、

(ii)第2溶剤含有ゲル、及び

(iii)キセロゲル

の少くとも1種を、

(i)ポリエチレンの場合には強力(tenacity)少くとも20 g/デニール及び弾性率少くとも

180g/デニールの達成に十分な、

(ii)ポリプロピレンの場合には強力少くとも10g/デニール及び弾性率少くとも180g/デニールの達成に十分な、

(iii)ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)又はポリ(4-メチルペンテン-1)の場合には少くとも10:1の全延伸比にて延伸すること。

本発明は、重量平均分子量が少くとも500,000であり、強力が少くとも20g/デニール、引張り弾性率が少くとも500g/デニール、クリープ値5%以下(破断荷重の10%にて50日間23℃で測定の場合)、気孔率10%未満、融点が少くとも147℃である実質的に不定長のポリエチレン繊維も包含するものである。

本発明は、重量平均分子量が少くとも1,000,000であり、引張り弾性率が少くとも1600g/デニール、融点が少くとも147℃、破断伸びが5%以下である実質的に不定長のポリエチレン繊維も包含する。

第3図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を一定重合物濃度4%での延伸温度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第4図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を、引張りモジュラスに対してプロットしたグラフである。

第5図は、本発明の第一方法態様の概要図である。

第6図は、本発明の第二方法態様の概要図である。

第7図は、本発明の第三方法態様の概要図である。

高強度、高モジュラス、高靱性、高度の寸法安定性及び加水分解安定性及び長期荷重下での高度の耐クリープ性の耐荷重性エレメントを必要とする用途は多岐にわたる。

例えば、大型タンカーを荷揚げ卸しステーションに固定するために用いられる係留ロープ及び深海掘削プラットフォームを水面下の錨に係留するために用いられるケーブル等の海洋ロープ及びケ-

本発明は、重量平均分子量が少くとも750,000であり、強力が少くとも8g/デニール、引張り弾性率が少くとも160g/デニール、融点が少くとも168℃である実質的に不定長のポリプロピレン繊維も包含する。

本発明は、重量平均分子量が少くとも500,000の固体ポリエチレン又は重量平均分子量が少くとも750,000の固体ポリプロピレンを4乃至20重量%含有し、高沸点炭化水素と相溶性で常圧に於ける沸点が50℃未満の膨潤剤を80乃至96重量%含有する実質的に不定長のポリオレフィン繊維も包含する。

第1図は、本発明の実施例3-99に従つて調製したポリエチレン繊維の強力値を、実施例に示す方法にて計算した値に対してプロットしたグラフである。数字は多重点を示す。

第2図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を、一定温度140℃での重合物濃度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

ブルは、現在海水による加水分解又は腐食攻撃を受け易いナイロン、ポリエステル、アラミド(aramids)及び鋼等の材料でできている。従つて斯かる係留ロープ及びケーブルは相当な安全係数をみて製作され且つ頻繁に交換されている。重量が非常に大となること及び頻繁に交換せねばならぬことは、操作上及び経済的にかなりの負担となつてゐる。

本発明の繊維及びフィルムは、高強度、卓越した高モジュラス及び優れた靱性を有し、寸法安定性及び加水分解安定性を有し且つ長期荷重下での耐クリープ性に富む。

本発明の方法に従つて調製された本発明の繊維及びフィルムはこれらの諸性質を併せ有するもので、これまで達成できなかったことであり、従つて全く新規且つ有用なる材料である。

本発明の繊維及びフィルムのその他の用途には圧力容器、ホース、動力伝達ベルト、スポーツ施設及び自動車部品、建物構築等に使用される熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー及びコン

クリートの強化がある。

ドイツ国特許公開第3.004.699号、英国特許第2.051.667号及びその他の引用文献に記載のスミス、レムストラ及びベニングスの調製になる先行技術の繊維と比較すると、本発明の最強の繊維は融点が一層高く、粘着性は一層大で、モジュラスははるかに大なるものである。更には本発明の繊維は従来技術繊維よりも均質であり、気孔も少ない。

スミス他のドイツ国特許公開第3.004.699号と比較すると、本発明の方法は、乾燥と延伸の工程が分離可能であり、各工程を夫々最適条件下にて遂行できる点で調節可能性及び信頼性が一層優れている利点を有する。スミス及びレムストラはPolymer Bulletin 第1巻第733-361頁(1979年)にて、延伸温度が143℃以下であると強力又はモジュラスと延伸比の関係は何等影響されないと説明している。以上から判るように、本発明の繊維の諸性質は他の因子を一定にして延伸温度を変更することにより部分的に調節

可能である。

スムーク他、Polymer Bulletin 第2巻第775-83頁(1980年)及び前記のカルブ並びにベニングスの論文に記載の方法と比較したときの本発明の方法の利点は、紡糸された中間のゲル繊維が均一の濃度を有し、この濃度が調製時の重合物溶液の濃度と同一なることである。この均一なることの利点は、本発明の繊維が連続延伸にて不定長のパッケージとなる事実にて説明される。更にはスムーク他及びカルブ並びにベニングスが記載の乾燥ゲル繊維の気孔率が23-65%であるのに対し、本発明の中間キセロゲル繊維の気孔率は好ましいことに10%容量未満である。

本発明に使用される結晶性重合物は、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリ(メチルペンテン-1)等のポリオレフィン、或いはポリ(オキシメチレン)又はポリ(フッ化ビニリデン)等その他の重合物である。ポリエチレンの場合、好適な分子量(極限粘度による)は100万乃至1000万の範囲である。この分子量は重量平均値長3.6

$\times 10^4$ 乃至 3.6×10^5 単量体単位或いは炭素数 7×10^4 乃至 7.1×10^5 に相当する。その他のポリオレフィン及びポリ(ハロオレフィン)の骨格炭素鎖長も同様でなければならない。ポリ(オキシメチレン)等の重合物に関しては、全鎖長が同一の一般的範囲すなわち 7×10^4 乃至 7.1×10^4 原子にあることが好ましいが、C-C-CとC-O-Cの結合角の違いのため若干調節されることもある。

使用ポリエチレンの重量平均分子量は少なくとも500,000(6IV)であり、好ましくは少なくとも1,000,000(10IV)、更に好ましくは2,000,000(16IV)乃至8,000,000(42IV)である。使用ポリプロピレンの重量平均分子量は少なくとも750,000(5IV)であり、好ましくは少なくとも1,000,000(6IV)更に好ましくは少なくとも1,500,000(9IV)であり、2,000,000(11IV)乃至8,000,000(33IV)が最適である。IV数はデカリン中135℃に於ける重合物の極限粘

度を表わす。

第1溶剤は処理条件下で非揮発性でなければならない。これは、溶剤濃度を孔(ダイ)中及びその上流で実質的に一定に維持し、第1溶剤含有ゲル繊維又はフィルムは液体含量が不均一とならないようにするために必要なことである。第1溶剤の蒸気圧は175℃或いは第1温度で20 kpa(1/5気圧)以下なることが好ましい。炭化水素重合物に対する好適第1溶剤は、所望の非揮発性を有し且つ該重合物に対し所望の溶解度を示す脂肪族及び芳香族炭化水素である。重合物は第1溶剤中に、比較的狭い範囲例えば2乃至15重量パーセントから選択される第1濃度で存在する。該濃度範囲は4乃至10重量パーセントなることが好ましく、5乃至8重量パーセントが更に好適である。但し一たん選択したならば、第2温度に冷却する前にダイ近傍その他の場所で濃度を変更してはならない。またこの濃度はある程度の時間(すなわち繊維又はフィルムの長さに対応する時間)にわたってほぼ一定に留る必要がある。

第1温度は、重合物が第1溶剤中に完全に溶解するように選択される。第1温度は溶液形成箇所とダイ表面の間の温度のうちの最低温度であり、第1濃度で溶剤中に存する重合物のゲル化温度よりも大でなければならない。パラフィン油中に5-15%濃度で存在するポリエチレンのゲル化温度は約100-130℃であり、従つて好適第1温度は180℃乃至250℃であり、200-240℃になることが更に好ましい。温度はダイ表面の上流の各点で第1温度以上の各種温度となるが、重合物を分解させるような温度の高温は避けねばならない。完全溶解を確実にするためには、重合物の溶解度が第1濃度を超えるような第1温度が選択されるが、代表的には少くとも100%大である。第2温度は、重合物の溶解度が第1濃度よりはるかに小となるように選択される。第2温度に於ける第1溶剤中重合物の濃度は、第1濃度の1%以下なることが好ましい。押し出し重合物を第1温度から第2温度にする冷却は、重合物溶液中の重合物濃度と実質的に同一の重合物濃

度のゲル繊維を形成するために十分急速なる速度でなされねばならない。押し出し重合物を第1温度から第2温度に冷却する速度は少くとも50℃/分でなければならない。

第2温度への冷却時の部分的延伸は本発明から除外されるものではないが、この段階での全面的延伸は通常2:1を超えてはならず、1.5:1以下なることが好ましい。これら諸因子の結果として、第2温度に冷却することにより形成されるゲル繊維は、溶剤で高度に膨潤された連続の網状重合体からなる。このゲルは通常、顕微鏡的レベルでの重合物高密度域及び重合物低密度域を有するが、一般に固体重合物中に大(500 μ 以上)空隙域を有することはない。

円形断面(或いは長円形、Y型又はX型の孔等流れ方向に垂直な面内にその最小軸の8倍を超える主軸を有さぬその他の断面)の孔を用いる場合、両ゲル共ゲル繊維に、キセロゲルはキセロゲル繊維に熱可塑性物品は繊維になるであろう。孔の直径は限界的ではないが、代表的な孔の外径(或いは

その他の主軸)は0.25 μ 乃至5 μ である。流れ方向に於ける孔の長さは通常少くとも孔径(或いはその他の類似主軸)の10倍でなければならない、少くとも15倍であることが好ましく、更に好ましくは直径(或いはその他の類似主軸)の少くとも20倍である。

長方形断面の孔を用いる場合、両ゲル共ゲルフィルムに、キセロゲルはキセロゲルフィルムに、熱可塑性物品はフィルムになるであろう。孔の幅及び高さは限界的でないが、代表的孔は幅2.5 μ 乃至2 μ (フィルム幅に対応して)、高さ0.25 μ 乃至5 μ (フィルム厚みに対応して)である。

孔の深さ(流れ方向に於ける)は通常は孔の高さの少くとも10倍でなければならない、高さの少くとも15倍であることが好ましく、更に好ましくは高さの少くとも20倍である。

第2溶剤による抽出は、ゲル構造を著しく変化させることなく第2溶剤にてゲル中の第1溶剤を置換するように行なわれる。ゲルは若干膨潤又は収縮を起すが、重合物が実質的に溶解、凝固或

いは沈殿せぬことが好ましい。

第1溶剤が炭化水素である場合の好適第2溶剤には、炭化水素、塩素化炭化水素、塩フッ化炭化水素その他が包含され、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、塩化メチレン、四塩化炭素、三塩化三フッ化エタン(TCTFE)、ジエチルエーテル及びジオキサン等である。

最適第2溶剤は塩化メチレン(沸点39.8℃)及びTCTFE(沸点47.5℃)である。好適第2溶剤は、常圧沸点が80℃以下、更に好ましくは70℃以下、最適には50℃以下の不燃・揮発性溶剤である。抽出条件は第1溶剤をゲル中全溶剤の1%未満にまで除去するものでなければならない。

諸条件の好適組合せは第1温度150℃乃至250℃、第2温度-40℃乃至40℃及び第1温度-第2温度間の冷却速度少くとも50℃/分である。重合物が超高分子量ポリエチレン等のポリオレフィンである際には、第1溶剤は炭化水素が好ましい。第1溶剤は実質的に非揮発性でなけ

ればならず、その一尺度は第1温度でのその蒸気圧が1/5気圧(20kpa)未満、更に好ましくは2kpa未満となることである。

第1及び第2溶剤の選択に際し、所望の主たる差異は前記の揮発性に関するものである。重合物の40℃に於ける第2溶剤への溶解度が、150℃に於ける第1溶剤への溶解度より小なることも好適である。

一たん第2溶剤含有ゲルが形成されると、第2溶剤を除去して実質的に完全な固体網状重合物を残すような条件で乾燥される。シリカゲルとの類比により得られる材料を本願では「キセロゲル」(xerogel)と称するが、これは湿ゲルの固体マトリックスに対応して液体をガス(例えば酸素又は空気等の不活性ガス)にて置換した固体マトリックスを意味する。「キセロゲル」なる用語は表面積、気孔率又は孔径の特定の型のものを意味するものではない。

本発明のキセロゲルを先行技術に従つて調製した対応する乾燥ゲル繊維と比較すると、以下に述

べる主たる構造差異がある。本発明の乾燥キセロゲルの気孔率は、カルブ及びペニングスの乾燥ゲル繊維の気孔率が約55容量であり、スムーク他の乾燥ゲル繊維の気孔率が23-65容量であるのに対し、好ましいことに10容量パーセント未満である。本発明のキセロゲル繊維の表面積(B.E.T法による)は、先行技術の方法にて調製した繊維のそれが28.8 m^2/g であるのに対し、1 m^2/g 未満である。(以下の比較例1及び実施例2を参照されたい。)

本発明のキセロゲル繊維は、英国特許第2,051,667号及びドイツ国特許公開第3,004,699号の乾燥・未延伸繊維及びスミスとレムストラによる関連物品と対比しても新規である。この差異はスミス及びレムストラの未延伸繊維を75℃以下又は135℃以上にて延伸したとき有害な影響が現われることにより証明される。これに対し本発明のキセロゲル繊維を室温及び135℃以上で延伸すると有害と云うよりむしろ有益と云える効果を示す。(例えば以下の実施例

540-542を参照されたい。)これらの差異の物理的本性はスミス及びレムストラの未延伸繊維に関する情報が欠除しているため明らかでないが、本発明キセロゲル繊維の以下に述べる諸特性の1以上がスミス及びレムストラの未延伸繊維には欠けているためであると思われる。(1)広角X線回折にて測定した結晶配向関数が0.2未満、好ましくは0.1未満であること。(2)微小孔の気孔率が10%未満、好ましくは3%未満であること。(3)広角X線回折にて測定した結晶化指数(crystallinity index、ビー、エツチ、ヘルマンズ(P.H. Hermans)及びエー、ワイディング(A-Weidinger)、Macromol-Chem第44巻第24頁(1961年)を参照されたい。)が80%未満、好ましくは75%未満であること。(4)三斜晶形態が検出不可量であること。(5)繊維の径を横切る球晶の大きさの部分偏差(fraction variation)が0.25未満であること。

ゲル繊維の延伸は、第2温度に冷却したあと、或いは抽出中又は抽出後に行なわれる。別法とし

てキセロゲル繊維の延伸、或いはゲル延伸とキセロゲル延伸の組合せも行なわれる。該延伸は一段又は二段以上にて行なわれる。第1段延伸は室温又は昇温下にて行なわれる。延伸を2段以上で行ない、最終段を120℃乃至160℃の温度で行なうことが好ましく、延伸を少なくとも2段で行ない、最終段を135℃乃至150℃の温で行なうことが最も好ましい。実施例、特に実施例3-99及び111-486は、延伸比が特定の繊維性質を得ることに如何に関係するかを説明するものである。

本発明にて製造されるポリエチレン繊維製品は、以下の諸性質を独得の組合せで有する繊維を含む点で新規な物品である。少なくとも500g/デニール(好適には少なくとも1000g/デニール、更に好適には少なくとも1600g/デニール、最適には少なくとも2000g/デニール)のモジュラス、少なくとも20g/デニール(好適には少なくとも30g/デニール、更に好適には少なくとも40g/デニール)の強力、少なくとも147℃(好適には少く

とも149℃)の融点、10%以下(好ましくは6%以下)の気孔率及び破断荷重の10%を23℃で50日間かけて測定した際のクリープ値が5%以下(好適には3%以下)。繊維の破断時の伸びは高々7%であることが好ましい。更に該繊維は高度の靱性及び均一性を有する。これらの付加的諸性質は破断までの仕事(work to breakとして測定可能であり、少くとも7.5ギガジュール/m²なることが好ましい。更に下記実施例3-99及び111-489に示すように、各種性質間の値の置き換えは、本発明の方法では、調節された方式で実施可能である。

本発明の新規プロピレン繊維も、これまでのプロピレン繊維では達成されなかつた以下の諸性質を独得の組合せで含むものである。少くとも8g/デニール(好適には少くとも11g/デニール、更に好適には少くとも13g/デニール)の強力、少くとも160g/デニール(好適には少くとも200g/デニール)の引張りモジュラス、少くとも168℃(好適には少くとも170℃)の主

融点及び10%未満(好適には5%以下)の気孔率。プロピレン繊維は破断時の伸びが20%未満であることも好ましい。

更には本発明繊維の新規な類は、少くとも200g/デニール、好ましくは少くとも220g/デニールのモジュラスを有するポリプロピレン繊維である。

本発明の第1溶剤含有ゲル繊維、第2溶剤含有ゲル繊維及びキセロゲル繊維も、スムーグ他及びカルブ並びにベニングスが記載する若干類似の製品の容積気孔率が23-65%であるのに対し10以下である点に於て、該文献記載の製品から区別される新規製造物品である。

特に第2ゲル繊維は、50℃未満の常圧沸点の溶剤を有する点で相当する先行技術の材料とは異なる。以下の実施例100-108に示すように、キセロゲル繊維の均一性及び円筒形状は、第2溶剤の沸点が低下するにつれて漸進的に改善される。実施例100-108(第III表を参照のこと)にも示したように繊維の強力は、同等の乾燥及び延

伸条件下で、第2溶剤として三塩化三フッ化エタン(沸点47.5℃)を用いたときの方がヘキサン(沸点68.7℃)を用いたときよりも高くなる。この最終繊維に於ける改善は、第2ゲル繊維中の第2溶剤の種類に直接帰せらるべきものである。斯かる第2溶剤として好適なものは、適正な沸点のハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン(二塩化メタン)及び三塩化三フッ化エタンであり、後者が最適である。

第5図は本発明の第1実施態様を概要形態で示すものであり、延伸工程Fは乾燥工程Eに続き、キセロゲル繊維に対し2段にて行なわれる。第5図に第1混合槽10を示しているが、重量平均分子重少くとも500,000、好ましくは少くとも1,000,000のポリエチレン等超高分子量重合体11及びパラフィン油等の比較的非揮発性の第1溶剤12が該槽に供給される。第1混合槽10には攪拌機13が設置されている。重合体と第1溶剤の第1混合槽10内の滞留時間は、一部の溶解した重合体と一部の比較的細分割された重合物

粒子を含有するスラリーの形成に十分なる時間であり、該スラリーは管14にて強力混合槽15へ取出される。強力混合槽15にはらせん状の攪拌ブレード16が設置されている。強力混合槽内での滞留時間及び攪拌速度は、スラリーを溶液にするために十分なるものである。強力混合槽15内の温度は、外部加熱、スラリー14の加熱、強力混合により発生した熱のいずれか、或いは前記熱の組合せのため、重合物が所望濃度(一般に溶液重量の6乃至10%)にて溶剤に完全に溶解できるように十分なるものである。該溶液は強力混合槽15から押し出し装置18に供給される。該押し出し装置18はバレル19を有し、該バレル内部には重合物溶液を妥当な高圧及び調節された流速にてギアポンプ及びハウジング23に供給するため電動機22にて操作されるスクリュウ20がある。電動機24はギアポンプ23を駆動し、重合物溶液を熱い状態で紡糸口金25を経て押出すために付与されている。紡糸口金25は、繊維を形成せんとする際には円形、X形、長円形又は紡糸口金

面での主軸が比較的小なる各形状の孔を多数含みフィルムを形成せんとする際には長方形又は紡糸口金面での主軸が伸びたその他の形状の孔を多数含有する。混合槽15内、押し装置18内及び紡糸口金25に於ける溶液温度は全て等しいか或いはゲル化温度(パラフィン油中のポリオレフィンの場合、約100-130℃)を上回るように選択された第1温度(例えば200℃)を上回るものでなければならない。該温度は、混合槽15から押し装置18、紡糸口金25にわたって異なるものであつても(例えば220℃、210℃、200℃)、一定(例えば220℃)であつてもよい。しかしながら、溶液中の重合物濃度は全点で実質的に同一でなければならない。孔数、従つて形成される繊維の数は限界的ではないが、便宜的な孔数は16、120又は240である。

重合物溶液は紡糸口金25から空隙(air gap)27を通過する。該空隙27は場合により閉じられて窒素等の不活性ガスが充填されており、場合によつては冷却促進のためガスが流される。第1

溶剤を含有する複数のゲル繊維は空隙27を経て急冷浴30に入り、空隙27内及び急冷浴30内の双方にて、第1溶剤中の重合物溶解度が比較的小となつて大部分の重合物がゲル質として沈殿するような第2温度まで冷却される。空隙内で若干延伸されてもよいが、2:1未満なることが好ましく、延伸比ははるかに小なることが更に好適である。熱ゲル繊維が空隙27内で実質的に延伸されることは、最終繊維の諸性質に非常に有害であると思われる。

急冷浴30内の急冷液は水が好ましい。急冷液として第2溶剤も使用可能であるが、(急冷浴30は下記の溶剤抽出装置37と一体となつていてもよい。)若干実験した結果では、斯る修正方法は繊維性質を損じることが判明している。

急冷浴30内のローラー31及び32は、急冷浴を経て繊維を送るよう作動するが、ほとんど又は全く延伸を伴わずに作動することが好ましい。ローラー31と32を横切る際に若干延伸される場合には、繊維から第1溶剤の1部がにじみ出て

急冷浴30の頂層として捕集される。冷第1ゲル繊維33は急冷浴から溶剤抽出装置37に向い、そこで三塩化三フッ化エタン等比較的低沸点の第2溶剤が管38より供給される。管40へでてゆく溶剤は第2溶剤及び冷ゲル繊維33に伴つて運ばれてきた実質的に全ての第1溶剤を含有し、該第1溶剤は第2溶剤中に溶解又は分散する。斯くて溶剤抽出装置37からでてゆく第2ゲル繊維41は実質的に第2溶剤のみを含有し、第1溶剤は相対的に僅く僅かではない。第2ゲル繊維41は第1ゲル繊維より若干収縮していることもあるが、その他の点では実質的に同一の重合物形態を有する。

第2溶剤は乾燥装置45内で蒸発して実質的に未延伸のキセロゲル繊維47が形成され、該繊維はスプール52上に巻取られる。

延伸ラインをスプール52の巻取可能速度より遅い速度で操作せんとする場合には、繊維はスプール52又は斯かるスプールの複数から、駆動供給ロール54及び遊びロール55上を経て第1加

熱管56に供給される。該管56は長方形、円形又はその他の適当な形状である。管56はその内温が120℃乃至140℃となるように十分に加熱される。繊維は、部分延伸繊維となるように、比較的高い延伸比(例えば10:1)にて延伸され、駆動ロール61及び遊びロール62により巻取られる。該繊維は、ロール61及び遊びロール62から、例えば130-160℃で等若干高温となるように加熱された第2加熱管63に引き取られ、次に駆動巻取りロール65及び遊びロール66にて巻取られる。該ロールは、加熱管63内での延伸比が所望比例例えば2.5:1となるのに十分な速度で操作される。この第1実施態様にて製造された2回延伸繊維68はスプール72上に巻取られる。

本発明の方法の6工程を参照すると、溶液形成工程Aは混合器13及び15内で行なわれることが了解できる。押し工程Bは装置18及び23にて、特に紡糸口金25を通して行なわれる。冷却工程Cは空隙27及び急冷浴30内で行なわれ

る。抽出工程Dは溶剤抽出装置37にて行なわれる。乾燥工程Eは乾燥装置45にて行なわれる。延伸工程Fは要素52-72、特に加熱管56及び63内で行なわれる。しかしながら、糸のその他の各種部分もある程度の延伸を行ない、温度が加熱管56及び63の温度より実質的に低い場合ですらそうである。斯くて、例えば、ある程度の延伸（例えば2:1）は急冷浴30内、溶剤抽出装置37内、乾燥装置45内、或いは溶剤抽出装置37及び乾燥装置45間にて生ずることがある。

本発明の第2実施態様の概要形態を第6図にて説明する。第2実施態様の溶液形成及び押出工程のA及びBは、第5図に示した第1態様のそれらと実質的に同一である。すなわち、重合物及び第1溶剤を第1混合槽10内で混合し、管14内のスラリーとして強力混合装置15に導く。該混合装置は重合物の第1溶剤熱溶液を形成するように作動する。押出し装置18により該溶液は圧力下でギアポンプ及びハウジング23を通過し、次に紡糸口金27内の複数の孔を通過する。熱第1

61及び遊びロール62にて巻取られ、130乃至160℃の比較的高温で作動する加熱管63を通過する。該繊維は、加熱管63内で所望、例えば2.5:1の延伸比となるに十分な速度で作動する駆動巻取ロール65及び遊びロール66により巻取られる。第2実施態様にて製造される2回延伸繊維は、次にスプール72上に巻取られる。

第6図の実施態様を第5図の実施態様と比較すると、延伸工程Fが2部分に分割されていること、加熱管57に導かれる第1部分は抽出(D)及び乾燥(E)前の第1ゲル繊維33に施されること、及び加熱管63に導かれる第2部分は乾燥(E)後のキセロゲル繊維48に施されることが了解されるであろう。

本発明の第3実施態様を第7図に示すが、溶液形成工程A、押出し工程B及び冷却工程Cは実質的に第5図の第1実施態様及び第6図の第2実施態様と同一である。すなわち、重合物及び第1溶剤を第1混合槽10内で混合し、管14内のスラリーとして、重合物の第1溶剤熱溶液を形成する

ゲル繊維28は空隙27及び急冷浴30を通過して冷第1ゲル繊維33を形成する。

冷第1ゲル繊維33は加熱管57を経て駆動ロール54及び遊びロール55上に導かれる。加熱管57は、第5図に示す第1加熱管56よりも一般に長目である。加熱管57の長さは一般に、第5図の第1実施態様の巻取りスプール52及び加熱管56間のキセロゲル繊維(47)の速度よりも高速となる、第6図の第2実施態様の繊維33の速度を補償するものである。繊維33は、加熱管57を経て駆動巻取ロール59及び遊びロール60により、比較的高延伸比（例えば10:1）となるように延伸される。延伸された第1ゲル繊維35は、抽出装置37に導かれる。

抽出装置37では第2溶剤によりゲル繊維から第1溶剤が抽出され、第2溶剤含有ゲル繊維42は乾燥装置45に導かれる。第2溶剤はそこでゲル繊維から蒸発され、延伸済みのキセロゲル繊維48はスプール52上に巻取られる。

次にスプール52上の繊維は、駆動供給ロール

ように作動する、強力混合装置15に導くのである。押出し装置18により該溶液は圧力下でギアポンプ及びハウジング23を通過し、次に紡糸口金27内の複数の孔を通過する。熱第1ゲル繊維28は空隙27及び急冷浴30を通過して冷第1ゲル繊維33を形成する。

冷第1ゲル繊維33は駆動ロール54及び遊びロール55上を通り加熱管57に導かれる。加熱管57は一般に第5図の第1加熱管56より長目である。加熱管57の長さは、一般に、第5図の第1実施態様に於ける巻取スプール52-加熱管56間のキセロゲル繊維(47)の速度よりも大となる第7図第3実施態様での繊維33の速度を補償するものである。第1ゲル繊維33は、加熱管57内での延伸比が所望例えば10:1となるように操作される駆動ロール61及び遊びロール62により巻取られる。

一回延伸の第1ゲル繊維35は、ロール61及び62から別様に加熱された管64に導かれ、駆動巻取ロール65及び遊びロール66により延

伸される。駆動ロール65は、該繊維を加熱管64内で、所望延伸比例例えば2.5:1にて延伸する十分なる速さで操作される。加熱管64内の線速度は、ロール61及び62からやつてくる1回延伸ゲル繊維の速度にあわせるため、比較的に高速度であり、従つて第7図の第3実施態様に於ける加熱管64は、第6図の第2実施態様又は第5図の第1実施態様に於ける加熱管63よりも一般に長目になるであろう。加熱管57及び64での延伸中に第1溶剤が繊維からにじみでるが(各管の出口にて捕集される)、第1溶剤は十分に非揮発性であるので、これらの加熱管のいずれに於てもそう蒸発するわけではない。

2回延伸第1ゲル繊維は引続き溶剤抽出装置37へ導かれ、そこで第2の揮発性溶剤が第1溶剤を繊維から抽出する。実質的に第2溶剤のみを含有する第2ゲル繊維は、次に乾燥装置45内で乾燥され、続いて2回延伸繊維70はスプール72上に巻取られる。

第7図の第3実施態様を第5図及び第6図の最

含有するどろどろした(mushy)液相及びポリエチレンを8.7重量%含有するゴム状ゲル相である。ゲル相を集めて片状に切断し、L/D 21/1のポリエチレン型スクリューを備えた2.5in(1インチ)スターリング(Sterling)押出機に供給した。該押出機は10RPM, 170℃にて操作され、入口径1in、出口径1in、長さ6inの円錐状単孔紡糸ダイを備えていた。

押出機スクリューによるゲルの変形及び圧縮のため、パラフィン油がゲルから浸出した。押出機バレル内にたまつたこの液は、押出機のホットパー側端部から大部分排出された。押出機の出口端部で、径約0.7mmのゲル繊維が1.6in/分の速度にて集められた。該ゲル繊維は24-38重量%のポリエチレンからなる。ゲル繊維の固形分含量は時間と共に実質的に変化した。

ヘキサンを用いて押出ゲル繊維からパラフィン油を抽出し、真空下50℃にて該繊維を乾燥した。乾燥ゲル繊維の密度は0.326g/cm³であつた。従つてポリエチレン成分の密度0.960に基いて

初の2つの実施態様と比較すると、延伸工程(F)が第3実施態様では2段共冷却工程(J)のあと、溶剤抽出工程Dの前でなされることが了解されるであろう。

本発明の方法を以下の実施例により更に説明する。最初の例ではスモーク他及びカルブ並びにベニングスの論文の先行技術を説明する。

比較例1

P T F Eのカイ形攪拌機を備えたガラス容器に、線状ポリエチレン(Hereules UHMW1900として市販のもの、24IV、分子量約 4×10^6)5.0重量%、パラフィン油(J.T.Baker,セイボルト粘度345-355)94.5重量%及び酸化防止剤(商品名Ionolにて市販のもの)0.5重量%を充填した。

該容器を窒素圧下で密封し、攪拌しながら150℃に加熱した。次に容器及びその内容物をゆつくりした攪拌状態に48時間繊維した。この期間の終期に溶液を室温まで冷却した。冷却された溶液は2相に分離した。ポリエチレンを0.43重量%

計算すると、ゲル繊維には73.2容量パーセントの空隙がある。水銀ボロシオメーターを用いて気孔容積を測定すると2.58cc/gであつた。表面積のB.E.T測定の結果は2.88m²/gであつた。

該乾燥繊維を長さ1.5メートルの熱管内窒素雰囲気下で延伸した。繊維供給速度は2in/分であつた。管温は入口の100℃から次第に上昇し出口では150℃であつた。

フィラメントは非均質であるため、30/1を超える延伸比で20分を超える期間にわたつて延伸せんとしてもフィラメントが破断して持続できないことが判明した。

30/1の延伸比にて調製した繊維の性質は以下の通りである。

デニール	99
強 力	23g/d(デニール)
モジュラス	980g/d
破断時の伸び	3%
破断までの仕事	$65 \times 10^3 \text{ J/m}^2$ (6750インチポンド/立方インチ)

次の実施例は本発明を説明するものである。

実施例 2

アトランティック リサーチ コーポレーション社 (Atlantic Research Corporation) 製のオイルジャケット付二重らせん混合機 (ヘリコーン、Helicone[®]) に、線状ポリエチレン (Hercules UHMW 1900、171V 及び分子量約 2.5×10^6) 5.0 重量% とパラフィン油 (J.T.Baker、セイボルト粘度 345-355) 94.5 重量% を充填した。充填物を空素下 20 rpm で攪拌しながら 2 時間で 200℃ まで加熱した。200℃ に到達後更に 2 時間攪拌を維持した。

ヘリコーン混合機の底部排出開口部には径 2 ㎜ 長さ 9.5 ㎜ の単孔毛管紡糸ダイが付属していた。紡糸ダイの温度は 200℃ に維持された。

混合機に加える圧力及び混合機ブレードの回転は、充填物が紡糸ダイを経て押出されるような値とした。押出された均一溶液フィラメントを、紡糸ダイの下 3 ㎝ (1.3 インチ) に位置する水浴に至る通路にて急冷しゲル状態にした。該ゲルフ

フィラメントを 4.5 メートル/分の速度で直径 1.52 ㎜ (6 インチ) のポピン上に連続的に巻取つた。

ゲル繊維のポピンを三塩化三フッ化エタン (フルオルカーボン 113 或いは「TCTFE」) に浸漬し、ゲルの液成分であるパラフィン油を本溶剤と置換した。このゲル繊維をポピンから巻戻し、22-50℃ にてフルオルカーボン溶剤を蒸発させた。

乾燥繊維は 970 ± 100 デニールであつた。密度勾配法による繊維の密度は 950 kg/m^3 であつた。従つてポリエチレン成分の密度 960 kg/m^3 に基いて乾燥繊維の空隙率を計算すると 1% であつた。表面積の B.E.T. 測定値は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であつた。

空素シールした熱管内に乾燥繊維を 2 ㎜/分で供給し、入口を 100℃ に出口を 140℃ に維持した。熱管内で 3 時間にわたり繊維を 45/1 に連続延伸したが、繊維の破断は起らなかった。延伸繊維の性質は以下の通りである。

デニール	22.5
強 力	37.6 g/d
モジュラス	1460 g/d
伸 び	4.1 %
破断までの仕事	$12.9 \times 10^9 \text{ J/m}^2$
	(12900 インチポンド/立方インチ)

実施例 3-99

実施例 2 に記載の順に従い、以下の材料及び方法のパラメータを変えて一連の繊維試料を調製した。

- ポリエチレン I V (分子量)
- 重合体ゲル濃度
- 延伸温度
- 繊維のデニール
- 延伸比

得られた最終繊維の諸性質に関する実験結果を第 I 表に示す。重合体の極限粘度は、実施例 3-49 では 24、実施例 50-99 では 17 であつた。ゲル濃度は、実施例 26-41 では 2%、実施例 3-17 では 4%、実施例 42-99 では 5%、実施例 18-25 では 6% であつた。

第 I 表

実施例	延伸温度 ℃	延伸比	デニール	強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	破断 までの 仕事 GJ/m ⁵
3	142	15.6	2.8	17.8	455.	6.7	9.4
4	145	15.5	2.8	18.6	480.	6.7	10.1
5	145	19.6	2.2	19.8	610.	5.2	8.1
6	145	13.0	3.4	13.7	350.	6.2	7.0
7	145	16.6	2.7	15.2	430.	5.7	6.6
8	144	23.9	1.8	23.2	730.	4.9	9.2
9	150	16.0	2.7	14.6	420.	5.0	5.8
10	150	27.3	1.6	21.6	840.	4.0	7.0
11	149	23.8	1.8	21.8	680.	4.6	8.0
12	150	27.8	1.6	22.6	730.	4.3	7.5
13	140	14.2	3.1	16.5	440.	5.3	7.1
14	140	22.0	2.0	21.7	640.	4.7	8.5
15	140	25.7	1.7	26.1	810.	4.7	10.2
16	140	3.4	5.6	11.2	224.	18.0	10.7
17	140	14.9	2.9	20.8	600.	5.6	10.0
18	145	19.5	11.7	16.4	480.	6.3	8.2

特開昭58-5228 (13)

19	145	117	194	163	430	6.1	7.7	39	140	215	103	161	619	4.2	5.5
20	145	223	102	24.1	660	5.7	11.2	40	140	368	60	23.8	875	4.1	7.8
21	145	474	4.8	35.2	1230	4.3	12.2	41	140	597	3.7	26.2	1031	3.6	7.0
22	150	15.1	15.0	14.0	397	6.5	6.5	42	145	134	25.0	129	344	8.3	9.2
23	150	564	4.0	28.2	830	4.4	10.6	43	145	244	13.7	22.3	669	5.9	11.4
24	150	528	4.3	36.3	1090	4.5	15.2	44	145	25.2	13.3	23.2	792	4.9	9.8
25	150	12.8	17.8	19.1	440	7.2	11.3	45	145	33.5	10.0	29.5	1005	4.9	11.8
26	143	10.3	214	8.7	178	7.0	4.8	46	150	17.2	19.5	14.2	396	5.6	6.8
27	146	18	120.0	2.1	22	59.7	12.5	47	150	16.0	21.0	15.7	417	7.2	9.5
28	146	3.2	69.5	2.7	37	40.5	11.2	48	140	11.2	30.0	13.1	316	8.3	9.6
29	145	28.0	7.9	16.0	542	4.9	6.4	49	140	21.0	16.0	23.0	608	6.0	12.4
30	145	50.2	4.4	21.6	725	4.0	7.4	50	130	15.8	64.9	14.2	366	6.0	6.8
31	145	30.7	7.2	22.7	812	4.2	7.8	51	130	44.5	23.1	30.8	1122	4.4	10.8
32	145	10.2	218	16.2	577	5.6	8.7	52	130	24.3	42.4	26.8	880	4.7	10.5
33	145	22.3	9.9	15.3	763	2.8	4.0	53	130	26.5	38.8	23.6	811	4.2	7.9
34	150	28.7	7.7	10.5	230	8.4	7.4	54	140	11.0	93.3	14.5	303	8.4	9.8
35	150	12.1	18.3	12.6	332	5.2	5.5	55	140	28.3	36.3	24.7	695	4.8	9.4
36	150	8.7	25.5	10.9	308	5.9	5.5	56	140	43.4	23.7	30.3	905	4.8	11.7
37	150	17.4	12.7	14.1	471	4.6	5.3	57	140	18.4	55.9	19.7	422	6.6	10.3
38	140	12.0	18.5	12.7	357	7.3	8.1	58	150	15.7	65.5	12.8	337	8.6	9.9

59	150	43.4	23.7	30.9	1210	4.5	12.4	79	130	28.6	38.2	27.1	975	4.5	10.5
60	150	33.6	30.6	28.9	913	4.8	11.7	80	130	42.2	25.9	34.7	1200	4.4	12.5
61	150	54.4	18.9	30.2	1134	3.7	10.9	81	140	40.3	27.1	33.2	1260	4.0	11.4
62	150	13.6	71.1	10.4	272	12.2	12.0	82	140	58.7	18.6	35.5	1400	4.0	10.8
63	150	62.9	15.4	30.5	1008	4.0	11.5	83	145	47.9	22.8	32.1	1460	4.0	10.0
64	150	26.6	36.4	20.4	638	7.0	13.0	84	145	52.3	20.9	37.0	1500	4.0	12.2
65	150	36.1	26.8	32.0	1081	5.3	13.4	85	130	13.6	80.4	12.8	275	8.0	8.7
66	150	52.0	18.6	34.0	1172	4.1	12.6	86	130	30.0	36.4	24.8	768	5.0	10.6
67	150	73.3	13.2	35.3	1314	3.8	12.3	87	130	29.7	36.8	28.6	1005	4.5	11.5
68	140	14.6	66.1	13.9	257	14.9	18.1	88	140	52.0	21.0	36.0	1436	3.5	12.1
69	140	30.1	32.1	28.5	933	4.5	11.4	89	140	11.8	92.3	10.1	151	18.5	18.3
70	140	45.6	21.2	35.9	1440	3.9	8.8	90	140	35.3	31.0	29.8	1004	4.5	10.3
71	140	43.0	22.5	37.6	1460	4.1	12.8	91	140	23.4	46.8	26.6	730	5.5	12.6
72	140	32.2	30.1	33.1	1170	4.3	12.0	92	150	14.6	74.9	11.5	236	11.0	11.2
73	140	57.3	16.9	39.6	1547	3.8	13.4	93	150	35.7	30.6	27.4	876	4.5	10.0
74	130	16.3	59.4	21.6	556	5.5	10.6	94	150	31.4	34.8	27.0	815	5.0	10.7
75	130	20.6	47.0	25.6	752	5.3	12.0	95	150	37.8	28.9	28.8	950	4.5	18.2
76	130	36.3	26.7	33.0	1144	4.1	2.4	96	150	15.9	68.7	29.8	210	10.0	8.2
77	130	49.4	19.6	30.4	1284	3.8	1.6	97	150	30.2	36.2	24.6	799	5.0	9.4
78	130	24.5	44.6	26.4	990	4.5	9.7	98	150	36.1	30.3	28.2	959	4.5	10.0
								99	150	64.7	16.9	32.1	1453	3.5	8.6

繊維の諸性質と方法及び材料のパラメーターとの関係を定めるため、多重線型回帰分析法により第1表のデータの統計解析を行なった。繊維の強力に関して得られた回帰方程式は以下の通りであった。

$$\begin{aligned} \text{強力, } g/d = & -8.47 + 2.00 \cdot SR + 0.49 \cdot IV + \\ & 0.0605 \cdot C \cdot SR \\ & 0.00623 \cdot T \cdot SR - 0.0156 \cdot IV \cdot SR \\ & - 0.00919 \cdot SR \cdot SR \end{aligned}$$

但し SR は延伸比

IV は重合物のデリカン中 135℃ に
於ける極限粘度 (dL/g)

C はゲル中の重合物濃度、重量%

T は延伸温度℃

回帰統計値は以下の通りである。

有意水準 = 99.9%

標準誤差見積 = 3.0 g/d

強力の観測値と回帰方程式から計算した値の比較を第1図に示す。

第2図及び第3図は、二種の重要表面上での回

帰方程式から計算された強力の等高線である。

実施例3-99の実験では、モジュラスと紡糸パラメーターとの相関は一般に強力のそれと平行関係にあつた。第4図は、繊維モジュラス対強力のプロットを示すものである。

データ、回帰方程式及び計算値と観測結果のプロットから、本発明の方法は所望の繊維性質を獲得するための実質的な調節を可能とすること及び先行技術の方法より調節可能性及び柔軟性に優れていることが理解されるであろう。

更には、これら実施例の繊維の多数に関し、強力及び/又はモジュラス値は先行技術の値より大である。ドイツ国特許公開第3,004,699号及び英国特許GB 2,051,667号の先行技術方法では、調製された繊維全てについて強力は3.0 GPa (35 g/d) 未満であり、モジュラスは100 GPa (1181 g/d) であつた。本発明の場合、実施例21, 67, 70, 73, 82, 84及び88の繊維はこの両水準を超えており、いずれか一方の性質がこの水準を超えているものは他の実施例にある。

ペニングス及び共同研究者の先行技術文献では、全ての繊維（非連続的に調製）につきモジュラスは121 GPa (1372 d/g) であつた。本発明の場合、実施例70, 71, 73, 82, 83, 84, 88及び99の連続繊維がこの水準を超えた。

実施例71の繊維では、破断荷重の10%の長期荷重下23℃にてクリープ抵抗性を更に試験した。クリープは下記の通り定義される。

$$\text{クリープ} \% = 100 \times (A(s, t) - B(s)) / B(s)$$

但し B(s) は荷重適用直後の試験部分の長さであり、

A(s, t) は荷重 S 適用後の時間 t に於ける試験部分の長さであり、

A 及び B は共に荷重の関数であり、A は時間 t の関数でもある。

比較のため、商業ナイロンタイヤコード（6 デニール、強力 9.6 g/d ）と米国特許出願シリアル番号第225,288号（1981年1月15日出願）に従つて表面成長させその後で熱延伸して調製したポリエチレン繊維（10 デニール、強力 4.15 g/d ）のクリープ試験を同様に行なつた。

試験結果を第II表に示す。

第 II 表

23℃に於けるクリープ抵抗

荷重：破断荷重の10%

ク リ ー プ %

荷重適用後 の時間、日	実施例71 の繊維	比較用のナイロ ンタイヤコード	表面成長及び延 伸した ポリエチレン
1	0.1	4.4	1.0
2	0.1	4.6	1.2
6	—	4.8	1.7
7	0.4	—	—
9	0.4	—	—
12	—	4.8	2.1
15	0.6	4.8	2.5
19	—	4.8	2.9
21	0.8	—	—
22	—	4.8	3.1
25	0.8	—	—
26	—	4.8	3.6
28	0.9	—	—

32	0.9	—	—
33	—	4.8	4.0
35	1.0	—	—
39	1.4	—	—
40	—	4.9	4.7
43	1.4	—	—
47	1.4	—	—
50	—	4.9	5.5
51	1.4	—	—
57	—	4.9	6.1
59	1.45	—	—

実施例71の繊維は、破断荷重の10%に等しい長期荷重下、23℃での50日間のクリープが1.4%であることが判る。比較用の商業ナイロンタイヤコード及び表面成長ポリエチレン繊維の同様な試験条件下でのクリープは5%であった。

実施例64、70及び71の繊維の融点及び気孔率を測定した。融点はデュボン990差動熱量計を用いて測定された。試料をアルゴン雰囲気中

特開昭58-5228(15)

10℃/分の速度で加熱した。更には、実施例64、70及び71の繊維の調製出発原料のポリエチレン粉の融点を測定した。

繊維の気孔率は、密度勾配技術を用いてそれらの密度を測定し、同一出発ポリエチレン粉から調製した圧縮成形ブラックの密度と比較して決定した。(圧縮成形ブラックの密度は960 kg/m³であつた。)

気孔率は以下のようにして計算した。

$$\text{気孔率} \% = \frac{960 - \text{繊維密度, kg/m}^3}{960}$$

結果は以下の通りであつた。

試料	融点℃	繊維密度(kg/m ³)	気孔率
ポリエチレン粉	138	—	—
実施例64の繊維	149	982	0
実施例70の繊維	149	976	0
実施例71の繊維	151	951	1

実施例64、70及び71の繊維が示す性質の個々の水準及び組合せ、すなわち少くとも30 g/dの強力、1000 g/dを超えるモジュラス、少く

とも7.5 GJ/m³の破断までの仕事及び50日間ですら未満のクリープ(23℃、破断荷重の10%にて)、少くとも147℃の融点及び10%未満の気孔率は今日まで達成されなかつたと思われる。

以下の実施例では、繊維性質に及ぼす第2溶剤の影響について説明する。

実施例100-108

実施例2に記載のように繊維試料を調製したが、次の諸点を変更した。ヘリコン混合機の底部排出開口部を採用して重合物溶液を先ずギアポンプに供給し、続いて単孔円錐形紡糸ダイに供給した。紡糸ダイの断面は、入口径の10mmから出口径の1mmまで7.5°の均一なテーパを付けた。ギアポンプ速度は、ダイへの重合物溶液の供給速度が5.84 cm³/分となるように設定した。押出された溶液フィラメントを、紡糸ダイの下部20cmに位置する水浴に通して急冷し、ゲル状態にした。ゲルフィラメントを7.3メートル/分の速度でポビン上に連続的に巻取つた。

ゲル繊維のポビンを室温にて数種の相異なる溶剤に浸漬し、ゲルの液体成分であるパラフィン油を置換した。溶剤及びその沸点は次の通りである。

溶剤	沸点℃
ジエチルエーテル	34.5
n-ペンタン	36.1
塩化メチレン	39.8
三塩化三フッ化エタン	47.5
n-ヘキサン	68.7
四塩化炭素	76.8
n-ヘプタン	98.4
ジオキサン	101.4
トルエン	110.6

溶剤置換ゲル繊維を室温で空気乾燥した。ゲル繊維を乾燥すると各ケース共横寸法が実質的に収縮した。驚くべきことに、キセロゲル繊維の形状及び表面組織は、第2溶剤の沸点にほぼ比例して平滑な円筒形状から次第にそれることが観察された。すなわち、ジエチルエーテルから乾燥した繊維は実質的に円筒状であつたのに対し、トルエン

第 Ⅲ 表

130℃で延伸したキセログル繊維の諸性質

供給速度：2.0 cm/分

実施例	第2溶剤	延伸比	強 力 g/d	モジュラ ス g/d	伸び %	破断ま での 仕事
100	TCTFE	160	23.3	740	5.0	6.5
101	TCTFE	218	29.4	850	4.5	8.1
102	TCTFE	321	35.9	1240	4.5	9.1
103	TCTFE	402	37.4	1540	3.9	9.2
104	TCTFE	493	39.8	1580	4.0	9.6
105	n-hexane	243	28.4	1080	4.8	8.0
106	n-hexane	265	29.9	920	5.0	9.4
107	n-hexane	320	31.9	1130	4.5	8.7
108	n-hexane	337	32.0	1140	4.5	8.4

実施例 110

実施例 3-99 の手順に従い、極限粘度
12.8 (デリカン中、135℃) 分子量およそ
 2.1×10^6 のアイソタクチックポリプロピレン
12.8 g の 8 重量 % 溶液をパラフィン油中 200

から乾燥した繊維の断面は「C」状であつた。

第2溶剤としてTCTFEとn-ヘキサンを用いて調製したキセログル繊維を、各130℃にて繊維が破断するまで延伸比を少しずつ増加させて延伸し、更に比較した。得られた繊維の引張り性質の測定結果は第Ⅲ表に示す通りである。

第2溶剤としてTCTFEを用いて調製したキセログル繊維は、延伸比49/1まで連続延伸可能であり、一方n-ヘキサンを用いて調製したキセログル繊維が連続延伸可能なのは延伸比33/1までである。TCTFE第2溶剤を用いて調製した延伸繊維は、最大延伸比にて強力39.8 g/d、モジュラス1580 g/d、破断までの仕事9.6 GJ/m³であつた。これに対し第2溶剤としてn-ヘキサンを用いて得られた結果は強力32.0 g/d、モジュラス1140 g/d、破断までの仕事8.4 GJ/m³であつた。

℃にて調製した。グル繊維を6.1メートル/分にて紡糸した。パラフィン油をTCTFEと溶剤置換し、グル繊維を室温で乾燥した。乾燥繊維を供給ロール速度2 cm/分にて25/1に延伸した。延伸は160℃で1時間にわたり連続的に行なつた。

繊維の諸性質は次の通りであつた。

デニール	105
強 力	9.6 g/d
モジュラス	164 g/d
伸 び	11.5 %
破断までの仕事	$9.2 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ (9280 インチ・ポンド/立方インチ)

実施例 111-486

実施例 2 に於けるように一連のキセログル繊維試料を調製したが、溶融流れ速度を調節するためギアポンプを使用した。また下記の材料及び方法のパラメーターを種々変更した。

- a ポリエチレン I V (分子量)
- b 重合物グル濃度
- c ダイの出口径

- d ダイ夾角 (円錐状オリフィス)
- e 紡糸温度
- f 溶融流れ速度
- g 急冷距離
- h グル繊維巻取速度
- i キセログル繊維デニール

調製された各キセログル繊維試料を、窒素シールした長さ1.5メートルの熱管内で延伸し、繊維入口を100℃に、繊維出口を140℃に維持した。熱管への繊維供給速度は4 cm/分であつた。(これらの条件下では実際の繊維温度は入口から15 cm離れた場所での管温の1℃以内であつた。) 延伸比を系統的に増大させて各試料を連続延伸した。これらの実験の独立変数を以下に要約する。

重合物極限粘度 (dL/g)

11.5-実施例 172-189,	237-241,
251-300,	339-371
15.5-実施例 111-126,	138-140,
167-171,	204-236,
242-243,	372-449, 457-459

17.7-実施例127-137, 141-166,
190-203, 244-250,
301-338

20.9-実施例450-456, 467-486

ゲル濃度

5%-実施例127-137, 141-149, 167
-171, 190-203, 244-260,
274-276, 291-306, 339-371

6%-実施例111-126, 138-140, 204
-236, 242-243, 372-418,
431-486

7%-実施例150-166, 172-189, 237
-241, 261-273, 277-290,
307-338

ダイ径

インチ ミリメートル

0.04 1 実施例167-171, 237-
241, 244-260, 274
-276, 282-290,
301-306, 317-338,

インチ ミリメートル

366-371, 及び460-
466
0.08 2 実施例111-166, 172-
236, 242, 243, 261
-273, 277-281,
291-300, 307-316,
339-365, 372-459,
及び467-486

ダイ角(度)

0°-実施例127-137, 141-149, 261
-281, 307-316, 339-365,
419-430

7.5°-実施例111-126, 138-140, 167
-171, 204-243, 251-260,
301-306, 317-338, 372-
418, 431-486

15°-実施例150-166, 172-203, 244-
250, 282-300, 366-371

紡糸温度

180℃-実施例172-203, 237-241,
301-322, 339-371

200℃-実施例111-126, 138-140,
167-171, 204-236, 242
-243, 372-486

220℃-実施例127-137, 141-166,
244-300, 232-338、

溶液流速($\text{cm}^3/\text{分}$)

2.92±0.02-実施例116-122, 135-145
150-152, 162-166,
172-173, 196-201,
214-222, 237, 240,
242-245, 251-255,
260-265, 277-284,
288-293, 301, 304-
306, 310-312, 318-
320, 347-360, 368-
370, 372, 395-397,
401-407, 412-414,

419-424, 450-459,
467-481

4.37±0.02-実施例204-208, 230-236,
377-379, 408-411,

5.85±0.05-実施例111-115, 123-134,

146-149, 153-161,
167-171, 180-195,
202-203, 209-213,
223-229, 238-239,
241, 256-259, 266-
276, 285-287, 294-
300, 302-303, 307-
309, 315-317, 321-
326, 335-338, 361-
367, 371, 373-376,
392-394, 398-400,
415-418, 431-433,
482-486

6.07 -実施例339-346

8.76 -実施例380-391

8.88		- 実施例246-250		特開昭58-5228(18)	
11.71±0.03		- 実施例434-437, 445-449		467-486	
17.29		- 実施例438-440		22.5 572 307-312, 339-349	
		<u>急冷距離</u>		23.6 600 111-115, 138-140	
		<u>インチ</u> <u>ミリメートル</u> <u>実施例</u>		24.0 610 141-157, 174-182,	
5.5		140 116-126		199-203, 209-221,	
6.0		152 127-137, 158-166,		244-245, 287-292,	
		172-173, 183-198,		297-300, 303-306,	
		222-229, 240-243,		319-322, 331-338,	
		246-259, 282-286,		372, 392-394,	
		293-296, 301, 302,		412-418, 460-466	
		323-330, 366-368,		以上の各種条件全ての下で、巻取り速度は90	
		398-407, 419-430		から1621cm/分、キセロゲル繊維デニールは	
6.5		165 268-273, 277-281		98から1613に、延伸比は5から174に、	
7.7		196 167-171		強力は9から46身/デニールに、引張りモジュ	
13.0		330 450-453		ラスは218から1700g/デニールに、伸び	
14.5		368 377-391		は2.5から29.4%に、破断までの仕事は1から	
15.0		381 230-236, 408-411,		27GJ/m ³ に変化した。	
		431-449, 454-456,		強力が少くとも30g/デニール(2.5GPa)、	
				モジュラスが少くとも1000g/デニール(85	

GPa)の繊維を製造する各実施例の結果を第IV表に示す。

第 IV 表

実施例	キセロゲル繊維デニール	延 伸 繊 維 の 諸 性 質				破断までの仕事 (GJ/m ³)
		延 伸 比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	
113	1599	50.	31.	1092.	4.0	12.
114	1599	57.	34.	1356.	3.6	12.
115	1599	72.	37.	1490.	3.5	13.
119	1837	63.	35.	1257.	4.2	11.
122	1289	37.	32.	988.	4.5	14.
126	440.	41.	31.	1051.	4.5	13.
128	1260.	28.	31.	816.	5.5	16.
130	1260.	33.	33.	981.	4.5	15.
131	1260.	43.	35.	1179.	4.0	14.
132	1260.	40.	37.	1261.	4.5	16.
133	1260.	39.	30.	983.	4.0	11.
134	1260.	53.	36.	1313.	4.0	13.
135	282.	26.	29.	1062.	3.5	10.
136	282.	26.	30.	1034.	3.5	1
137	282.	37.	30.	1261.	3.5	10.

実施例	キセロゲル纖維デニール	延 伸 比	強 力	モジュラス	伸 び	破断までの仕事
			g/den	g/den	%	(GJ/m ³)
140	168.	23.	26.	1041.	3.5	9.
145	568.	40.	30.	1157.	4.0	12.
146	231.	21.	32.	763.	4.0	14.
147	231.	23.	36.	1175.	4.2	16.
148	231.	22.	33.	1131.	4.0	15.
149	231.	19.	31.	1090.	4.0	13.
151	273.	31.	28.	1117.	3.5	10.
157	1444.	64.	29.	1182.	3.0	10.
160	408.	35.	30.	1124.	4.0	12.
164	1385.	36.	32.	1210.	4.0	12.
166	1385.	39.	33.	1168.	4.0	12.
168	344.	26.	30.	721.	5.0	13.
169	344.	40.	32.	1188.	4.0	12.
170	344.	26.	30.	1060.	4.0	9.
171	344.	29.	31.	1172.	4.0	11.
179	1017.	68.	29.	1179.	4.0	11.
182	352.	65.	33.	1146.	3.7	13.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延 伸 比	強 力 g/den	モ ジ ュ ラ ス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m ⁵)
189	1958.	44.	27.	1050.	3.5	10.
195	885.	59.	31.	1150.	4.0	11.
201	496.	33.	29.	1082.	4.0	11.
206	846.	37.	31.	955.	4.5	12.
208	846.	63.	35.	1259.	3.5	13.
212	368.	55.	39.	1428.	4.5	17.
213	368.	49.	35.	1311.	4.0	14.
220	1200.	81.	34.	1069.	4.0	13.
221	1200.	60.	30.	1001.	4.0	11.
227	1607.	42.	30.	1050.	4.0	12.
228	1607.	47.	30.	1114.	3.5	10.
229	1607.	53.	35.	1216.	4.0	13.
233	1060.	34.	30.	914.	4.5	12.
235	1060.	50.	37.	1279.	4.1	14.
236	1060.	74.	45.	1541.	4.0	19.
245	183.	23.	26.	1014.	4.0	11.
247	247.	16.	30.	1005.	4.5	14.
248	247.	10.	30.	1100.	4.0	11.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延 伸 比	強 力 g/den	モ ジ ュ ラ ス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m ⁵)
249	247.	11.	31.	1132.	4.0	12.
250	247.	19.	37.	1465.	3.8	15.
251	165.	34.	31.	1032.	4.5	13.
252	165.	33.	31.	998.	4.5	13.
254	165.	41.	31.	1116.	4.0	11.
255	165.	40.	29.	1115.	4.0	10.
272	1200.	41.	24.	1122.	3.0	8.
273	1200.	64.	27.	1261.	2.5	7.
274	154.	27.	30.	854.	4.5	13.
275	154.	44.	32.	1063.	4.5	12.
276	154.	38.	30.	1054.	4.0	10.
280	291.	39.	30.	978.	4.0	12.
281	291.	43.	29.	1072.	4.0	11.
284	254.	30.	32.	1099.	4.5	14.
308	985.	27.	30.	900.	4.3	12.
309	985.	34.	35.	1210.	3.8	12.
311	306.	30.	31.	990.	4.4	14.
312	306.	30.	32.	1045.	4.0	15.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m ³)
3 1 4	1 2 3 4.	4 5.	3 7.	1 3 2 0.	4.0	1 2.
3 1 5	3 4 4.	2 5.	3 0.	9 7 0.	4.0	1 1.
3 1 7	2 5 4.	2 9.	3 2.	1 2 7 0.	3.5	1 1.
3 2 0	1 9 0.	2 9.	3 0.	1 0 6 0.	4.0	1 2.
3 2 2	3 0 7.	2 5.	2 9.	1 0 3 0.	4.0	1 1.
3 2 3	3 4 0.	2 5.	3 4.	1 2 9 3.	4.1	1 5.
3 2 4	3 4 0.	2 3.	3 3.	9 9 6.	4.4	1 4.
3 2 5	3 4 0.	3 0.	3 7.	1 2 4 1.	4.1	1 5.
3 2 6	3 4 0.	3 5.	3 9.	1 4 8 0.	3.7	1 4.
3 2 7	3 7 3.	2 4.	3 0.	9 2 0.	4.5	1 4.
3 2 8	3 7 3.	2 7.	3 4.	1 0 8 0.	4.5	1 6.
3 2 9	3 7 3.	3 0.	3 6.	1 3 4 9.	4.0	1 4.
3 3 0	3 7 3.	3 5.	3 7.	1 3 7 7.	3.9	1 4.
3 3 2	2 1 8.	3 4.	3 5.	1 3 2 0.	3.9	1 4.
3 3 3	2 1 8.	3 0.	3 7.	1 3 6 4.	4.0	1 6.
3 3 4	2 1 8.	3 0.	3 1.	1 1 7 2.	3.9	1 2.
3 3 5	3 2 6.	2 6.	3 7.	1 2 6 0.	4.5	1 6.
3 3 6	3 2 6.	3 0.	3 9.	1 3 8 7.	4.2	1 6.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m ³)
3 3 7	3 2 6.	4 2.	4 2.	1 4 5 4.	4.0	1 8.
3 3 8	3 2 6.	4 2.	3 7.	1 4 4 0.	3.9	1 5.
3 3 9	3 4 9.	5 5.	2 9.	1 3 3 0.	3.3	9.
3 4 5	3 4 9.	3 1.	2 9.	1 0 0 7.	4.5	1 4.
3 4 6	3 4 9.	5 1.	3 4.	1 1 6 5.	4.3	1 4.
3 5 7	7 7 2.	4 5.	3 1.	9 9 0.	4.4	1 6.
3 5 8	7 7 2.	5 1.	2 7.	1 3 5 6.	3.0	1 1.
3 5 9	7 7 2.	5 8.	3 2.	1 2 4 0.	3.7	1 2.
3 6 0	7 7 2.	5 9.	3 3.	1 2 2 3.	3.8	1 3.
3 6 4	2 9 3.	4 7.	3 8.	1 4 0 7.	4.5	1 7.
3 7 5	1 6 1 3.	5 0.	3 0.	9 6 0.	4.1	1 1.
3 7 9	7 9 1.	4 6.	3 2.	1 1 1 0.	3.9	1 2.
3 8 2	1 0 5 6.	6 8.	3 4.	1 2 8 0.	3.7	1 2.
3 8 3	9 2 1.	5 1.	3 1.	1 0 9 0.	4.0	1 4.
3 8 6	1 0 5 7.	4 9.	3 4.	1 2 5 0.	3.8	1 3.
3 8 7	9 8 4.	5 9.	3 3.	1 0 1 0.	4.3	1 4.
3 9 4	2 3 0.	2 9.	3 1.	9 8 2.	4.3	1 3.
4 0 0	4 2 7.	3 2.	3 0.	9 7 0.	4.1	1 2.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延 伸 比	強 力 g/den	モ ジ ュ ラ ス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m ³)
4 0 5	1 5 8 5.	3 9.	3 3.	1 1 2 4.	3.6	2 4.
4 0 7	1 5 8 5.	1 7 4.	3 2.	1 0 4 0.	4.0	1 3.
4 1 8	1 3 7 0.	5 1.	3 3.	1 1 6 0.	3.7	1 1.
4 1 9	3 4 4.	2 3.	3 0.	1 1 7 0.	3.8	1 1.
4 2 1	1 1 9 3.	3 0.	3 1.	8 8 0.	4.6	1 4.
4 2 2	1 1 9 3.	3 9.	3 5.	1 2 2 0.	3.9	1 3.
4 2 3	1 1 9 3.	5 1.	3 4.	1 3 1 0.	3.4	1 1.
4 2 4	1 1 9 3.	5 0.	3 6.	1 3 9 0.	3.6	1 3.
4 2 6	1 3 1 5.	3 2.	3 0.	8 6 0.	4.4	1 2.
4 2 7	1 3 1 5.	4 2.	3 3.	1 1 6 0.	3.9	1 3.
4 2 8	1 3 1 5.	4 6.	3 4.	1 1 7 0.	3.8	1 3.
4 2 9	3 9 5.	1 9.	3 5.	8 4 0.	4.5	1 2.
4 3 0	3 9 5.	2 5.	3 1.	1 1 0 0.	3.9	1 3.
4 3 5	1 4 5 5.	3 6.	3 1.	9 2 0.	4.3	1 2.
4 3 6	1 4 5 5.	4 3.	3 1.	1 1 2 0.	3.6	1 1.
4 3 7	1 4 5 5.	5 1.	3 3.	1 0 6 0.	3.3	1 1.
4 4 0	1 3 1 6.	3 7.	3 2.	1 1 3 0.	4.0	1 3.
4 4 1	4 5 3.	3 1.	3 2.	9 9 0.	4.7	1 4.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延 伸 比	強 力 g/den	モ ジ ュ ラ ス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m ³)
4 4 2	4 5 3.	4 9.	3 9.	1 3 2 0.	4.4	1 8.
4 4 3	4 5 3.	3 4.	3 3.	1 0 6 0.	4.4	1 3.
4 4 4	4 5 3.	5 5.	3 6.	1 4 1 0.	3.6	1 4.
4 4 6	4 0 2.	2 8.	3 0.	1 1 0 7.	4.0	1 1.
4 4 7	4 0 2.	2 2.	3 0.	8 7 0.	5.0	1 4.
4 4 8	4 0 2.	3 4.	3 6.	1 1 7 5.	4.3	8.
4 4 9	4 0 2.	3 8.	3 7.	1 2 5 6.	4.3	1 5.
4 5 1	4 6 1.	3 3.	3 3.	1 0 7 0.	4.4	1 4.
4 5 2	4 6 1.	3 8.	3 5.	1 1 3 0.	4.1	1 3.
4 5 3	4 6 1.	4 0.	3 5.	1 2 2 0.	3.7	1 2.
4 5 4	6 4.	1 4.	3 4.	1 0 8 0.	4.7	1 3.
4 5 5	6 4.	1 7.	3 5.	1 2 6 3.	3.4	1 1.
4 5 6	6 4.	2 6.	4 0.	1 4 5 3.	3.8	1 2.
4 6 0	2 6 8.	3 2.	3 5.	1 2 2 0.	4.3	1 5.
4 6 2	2 6 8.	2 9.	3 4.	1 1 0 0.	4.2	1 4.
4 6 3	2 6 8.	3 2.	3 4.	1 1 1 0.	4.1	1 6.
4 6 4	2 6 8.	4 3.	4 0.	1 3 9 0.	3.9	1 5.
4 6 5	4 2 0.	5 3.	4 1.	1 5 5 0.	3.7	1 6.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m ³)
466	420.	27.	31.	1010.	4.0	12.
467	371.	24.	31.	960.	4.4	13.
468	371.	63.	45.	1560.	3.9	17.
470	1254.	40.	35.	1100.	4.1	13.
471	1254.	43.	37.	1190.	4.0	14.
472	1254.	45.	38.	1320.	4.0	14.
473	1254.	66.	39.	1600.	3.5	13.
474	210.	44.	43.	1700.	3.5	15.
475	210.	21.	34.	1170.	4.0	12.
476	210.	27.	38.	1420.	3.6	14.
479	1227.	50.	34.	1180.	4.1	14.
480	1227.	48.	33.	1140.	4.1	13.
481	1227.	44.	35.	1230.	4.1	14.
483	1294.	29.	31.	1000.	4.3	13.
484	1294.	42.	36.	1350.	3.7	14.
485	340.	26.	32.	1160.	3.8	11.
486	340.	18.	27.	1020.	4.1	11.

繊維性質と方法及び材料のパラメーターとの関係を定めるため、第Ⅳ表に表記の実施例を含め、実施例111-486の全データを、多重線形回帰分析法により統計分析した。繊維強度に関して得られた回帰方程式は以下の通りであった。

$$\begin{aligned}
 \text{強力、} g/d = & 11.88 + 2.221 IV' + 1.147 C' + \\
 & 1.948 TM' + 0.822 Q' - 1.167 L' \\
 & - 2.438 DO' + 0.532 SR - 0.726 \\
 & IV'DA' + 1.399 IV'TM' + 0.534 \\
 & IV'L' + 0.046 IV'SR - 0.754 \\
 & C'DA' - 0.391 C'Q' - 0.419 C'DO' \\
 & - 1.327 D'TM' + 0.366 D'L' - \\
 & 0.577 DA'TM' - 0.790 DA'Q' - \\
 & 0.034 DA'SR - 0.049 TM'SR + \\
 & 0.809 Q'L' - 0.313 Q'DO' - 0.344 \\
 & (IV')^2 + 0.115 (L')^2 + 0.564 \\
 & (DO')^2 - 0.00237 (SR^2)
 \end{aligned}$$

但し、 $IV' = (\text{重合物 } IV, dL/g - 1.44) / 3.1$

$C' = \text{ゲル濃度 } \% - 6$

$TM' = (\text{紡糸温度 } ^\circ C - 200) / 20$

$$Q' = (\text{紡糸流速 } \alpha / \text{分} - 4.38) / 1.46$$

$$L' = (\text{急冷距離インチ} - 15) / 9$$

$$DO' = 1.4427 \log(\text{キセロゲル繊維デニール} / 500)$$

$$SR = \text{延伸比}(\text{キセロゲル繊維デニール} / \text{延伸繊維デニール})$$

$$DA' = (\text{ダイ角度 } ^\circ - 7.5) / 7.5$$

$$D' = (\text{ダイ出口径インチ} - 0.06) / 0.02$$

該回帰分析の統計量は以下の通りである。

$$F \text{ 比}(26346) = 69$$

$$\text{有意水準} = 99.9 + \%$$

$$\text{標準誤差見積} = 2.6 \text{ グラム/デニール}$$

強力を1g/d増大させるために要する因子の変化の大きさを考慮すると実験空間の中心部付近に於けるこれらの諸効果は要約できるが、結果は以下の通りである。

因 子	強力を1 g/d 増大させるために 要する因子変化	
I V	+1	d L/g
濃度	+1	重量%
紡糸温度	+10	℃
紡糸速度	±(サドル)	cm/分
ダイ径	-0.010	インチ
ダイ角度	-2	度
急冷距離	-4	インチ
キセロゲル繊維デニール	-25	
延伸比	+2/1	

重合物 I V の増大、ゲル濃度の増大、紡糸温度の上昇、ダイ径の減少、急冷距離の減少、キセロゲル繊維径の減少、延伸比の増大及び0°ダイ角度（真直な毛細管）により繊維の強力は増大した。

本発明の方法は、所望の繊維性質を獲得するための実質的な調節を可能とすること及び調節可能性及び柔軟性が先行技術のそれよりも優れていることが理解されるであろう。

これらの実験に於て、繊維モジュラスに対する

方法パラメーターの効果は、これら変数の強力に対する効果に一般に平行する。繊維モジュラスと強力との相関関係は以下の通りであつた。

$$\text{モジュラス } g/d = 42 (\text{強力 } g/d) - 258$$

モジュラスと強力との相関の有意性は99.99%であつた。モジュラスの標準誤差見積りは107 g/d であつた。

これらの実施例の繊維のうち、多数のものが先行技術の方法で得られたものより高い強力及び／又は高いモジュラスを示したことは指適されねばならない。

密度及び気孔率を、数種のキセロゲル及び延伸繊維につき測定した。

実施例	キセロゲル繊維		延伸繊維	
	密度 kg/m ³	気孔率 %	密度 kg/m ³	気孔率 %
115	934	2.7	—	—
122	958	0.2	965	0
126	958	0.2	—	—
182	906	5.6	940	2.1

これら試料の気孔率は、前記の先行技術方法でのそれらと比較して実質的に低かつた。

実施例487-583

以下のマルチフィラメントの紡糸及び延伸に関する実施例では、実施例2に記載のように重合物溶液を調製した。ギアポンプを用いて溶液の流速を調節しながら、該溶液を16孔紡糸ダイに通して紡糸した。紡糸ダイの孔は長さ対径の比が25/1の真直な毛細管であつた。各毛細管の前部には夾角60°の円錐状入口部を設けた。

マルチフィラメント溶液ヤーンを、紡糸ダイのすぐ下に位置する水浴に通すことにより、急冷してゲル状態にした。ゲルヤーンを孔あきダイチューブ上に巻取つた。

実施例485-495

マルチフィラメントヤーンの一部「乾燥延伸」

ゲルヤーンの巻取りチューブを大型ソックスレー装置内でTCTFEで抽出し、ゲルの液体成分であるパラフィン本溶媒と置き換えた。ゲル繊維をチューブから巻戻し、室温でTCTFE溶剤を蒸

発させた。

乾燥キセロゲルヤーンを低速供給ゴデット及び遊びロールで、窒素シールした熱管を経て、高速駆動の第2ゴデット及び遊びロール上を通して延伸した。延伸糸を巻取機に集めた。

ヤーンが供給ゴデットを出て熱管に入る前の間にヤーンは一部延伸（約2/1）されることが注目された。総括延伸比、すなわちゴデットの表面速度間の比を以下に記す。

実施例487-495では、16フィラメント紡糸ダイの各孔の径は1ミリメートル（0.040インチ）であり、紡糸温度220℃（熱管内での）延伸温度140℃、延伸中の供給ロール速度は4 cm/分であつた。実施例487-490での重合物 I V は17.5であり、ゲル濃度は7重量%であつた。実施例491-495での重合物 I V は22.6であつた。ゲル濃度は、実施例491では9重量%、実施例492-493では8重量%、実施例494及び495では6重量%であつた。ダイ表面から急冷浴までの距離は、実施例487、488、499、

及び495では7.52 cm (3インチ)、実施例
490-493では15.2 cm (6インチ)であつた。
その他の紡糸条件及び最終ヤーンの諸性質は次の
通りであつた。

ヤ ー ン の 諸 性 質

実施例	紡糸速度 α /分-フィラメント	ゲル繊維巻取速度 α /分	延伸比	デニール	強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	破断までの仕事 G J / m ³
487	1.67	1176	35	41	36	1570	3.3	13
488	2.86	491	25	136	27	1098	3.7	10
489	2.02	337	25	132	29	1062	3.6	10
490	2.02	337	30	126	31	1275	3.5	11
491	1.98	162	25	151	33	1604	3.0	11
492	1.94	225	25	227	29	1231	3.3	11
493	1.94	225	30	143	34	1406	3.3	12
494	1.99	303	30	129	34	1319	3.4	12
495	1.99	303	35	112	35	1499	3.2	13

実施例496-501

マルチフィラメントヤーンの一段「湿式延伸」

いまだパラフィン油を含有する巻取りゲルヤーンを、低速供給ゴデット及び遊びロールで、窒素シールした熱管を経て高速駆動の第2ゴデット及び遊びロール上に通して延伸した。ヤーンが供給ゴデットを出て熱管に入る前の間でヤーンが一部延伸される(約2/1)ことが注目された。総括延伸比すなわちゴデットの表面速度間の比を以下に記す。延伸ではパラフィン油が実質的に蒸発することはなかつた。(パラフィン油の蒸気圧は149℃で0.001気圧である。)しかしながら、ゲルヤーンのパラフィン油含量の半分が延伸中に浸出した。該延伸ゲルヤーンをソックスレー装置内でTGTF&Kにて抽出し、続いて巻戻して室温で乾燥した。

実施例496-501の各々にて、紡糸温度は220℃、ゲル濃度は6重量%、紡糸ダイから水急冷浴までの距離は7.6cm(3インチ)であつた。

実施例496及び499-501での紡糸ダイの

各孔の径は0.1cm(0.0401インチ)であつた。実施例497及び498に於ける孔径は0.075cm(0.030インチ)であつた。実施例496及び494-501に於ける重合物IVは17.5℃であつた。実施例497及び498での重合物IVは22.6℃であつた。その他の紡糸条件及び最終ヤーンの諸性質は以下の通りであつた。

ゲル繊維

実施例	紡糸速度 α /分-フィラメント	巻取速度 cm/分	延伸 温度	延伸比	デニール	強力 g/d	モジュラス g/d	伸び %	破断までの仕事 GJ/m ³
496	2.02	313	140	2.2	206	25	1022	3.7	9
497	1.00	310	140	12.5	136	28	1041	3.6	9
498	1.00	310	140	15	94	32	1389	2.8	9
499	2.02	313	120	2.0	215	30	1108	4.5	14
500	2.02	313	120	2.25	192	30	1163	4.2	13
501	2.02	313	120	2.0	203	27	1008	4.2	11

実施例502-533

以下の実施例では、同一初期バッチのヤーンを方式の異なる2段法で延伸したときの比較を行なう。延伸は全て窒素シールした熱管内で行なつた。

実施例502

ゲルヤーンの調製

実施例2に於けるような22.61Vポリエチレンの6重量%溶液からゲルヤーンを調製した。

16孔×0.075cm(0.030インチ)のダイを用いて該ヤーンを紡糸した。紡糸温度は220℃、紡糸速度は1cm³/分-フィラメントであつた。ダイ面から急冷浴までの距離は7.6cm(3インチ)であつた。巻取速度は308cm/分であつた。16フィラメントゲルヤーンを9ロール調製した。

「湿-湿」式("WET-WET")延伸

本方式ではパラフィン油含有ゲルヤーンを2周延伸した。第1段では前記実施例502に記載の16フィラメントゲルヤーンを3ロール組合せて一緒に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルヤーン

ンを調製した。第1段延伸条件は延伸温度120℃、供給速度35cm/分、延伸比12/1であつた。この点で第1段延伸ゲルヤーンの試料をTGTFEで抽出・乾燥し、引張り性質を試験した。結果を実施例503として以下に示す。

第1段延伸ゲルヤーンの残りを1m/分の供給速度で再延伸した。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的性質を以下に記す。

実施例	第2段延伸温度 ℃	第2段延伸比	デニール	強 力 g/d
503	---	---	504	22
504	130	1.5	320	28
505	130	1.75	284	29
506	130	2.0	242	33
507	140	1.5	303	31
508	140	1.75	285	32
509	140	2.25	222	31
510	145	1.75	285	31
511	145	2.0	226	32

実施例	第2段延伸温度 ℃	第2段延伸比	デニール	強 力 g/d
512	145	2.25	205	31
513	150	1.5	310	28
514	150	1.7	282	28
515	150	2.0	225	33
516	150	2.25	212	31

実施例	モジュラス g/d	伸び %	破断までの仕事 GJ/m ³	融点* ℃
513	1046	3.0	9	---
514	1254	2.9	8	---
515	1436	2.9	9	---
516	1621	2.6	8	152, 160

*未延伸キセロゲル繊維は138℃で融解した。

実施例	モジュラス g/d	伸び %	破断までの仕事 GJ/m ³	融点* ℃
503	614	5.5	12	147
504	1259	2.9	8	150, 157
505	1396	2.6	8	---
506	1423	2.8	9	---
507	1280	3.1	9	---
508	367	3.0	9	149, 155
509	1577	2.6	8	---
510	1357	3.0	9	---
511	1615	2.7	8	---
512	1583	2.5	8	151, 156

実施例515の繊維の密度の測定結果は980kg/m³であつた。従つて繊維の密度は圧縮成形ブラツクの密度より高く、気孔率は実質的にゼロであつた。

実施例517-522

「湿-乾」式("WET-DRY")延伸

本方式ではゲルヤーンを一度延伸して次にTGTFEで抽出し、乾燥後再度延伸した。

第1段では、実施例502に記載の16フィラメントゲルヤーンを3ロール組合せて一緒に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルヤーンを調製した。第1段の延伸条件は延伸温度120℃、供給

速度35m/分、延伸比12/1であつた。

第1段延伸ゲルヤーンをソックスレー装置内で
TCTFRにて抽出し、巻戻して室温で空気乾燥し、
次に乾燥状態で供給速度1m/分にて第2段の延
伸を施した。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤ
ーの物理的諸性質を以下に示す。

実施例	第2段 延伸温度℃	第2段 延伸比	デニール	強 力 φ/d	モジュラス φ/d	伸 び %	破断までの不事 GJ/m^3	融 点 ℃
517	130	1.25	390	22	1193	3.0	7	---
518	130	1.5	332	26	1279	2.9	7	150, 157
519	140	1.5	328	26	1291	3.0	8	---
520	140	1.75	303	27	1239	2.7	8	150, 159
521	150	1.75	292	31	1427	3.0	9	---
522	150	2.0	246	31	1632	2.6	8	152, 158

実施例523-533

「乾-乾」式(*DRY-DRY*)延伸

本方式では実施例502に記載のゲルヤーンをTCTFEで抽出して乾燥し、次に第2段で延伸した。第1段では、16フィラメントヤーンを3ロール組合せて一緒に延伸し、48フィラメントの延伸キセロゲルヤーンを調製した。第1段延伸条件は延伸温度120℃、供給速度35cm/分、延伸比10/1であった。第1段延伸キセロゲルヤーンの諸性質を以下の実施例523に記す。第2段延伸での供給速度は1m/分であった。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的諸性質を以下に記す。

実施例	延伸温度 ℃	延伸比	デニール	強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	破断までの仕事 GJ/m ³	融 点 ℃
523	—	—	892	21	564	4.3	9	146, 153
524	130	1.5	387	24	915	3.1	7	—
525	130	1.75	325	23	1048	2.3	6	150, 158
526	140	1.5	306	28	1158	2.9	8	—
527	140	1.75	311	28	1129	2.9	8	—
528	140	2.0	286	24	1217	2.3	6	150, 157
529	150	1.5	366	26	917	3.3	8	—
530	150	1.75	300	28	1170	3.0	8	—
531	150	2.0	273	31	1338	3.8	8	—
532	150	2.25	200	32	1410	2.2	8	—
533	150	2.5	216	33	1514	2.5	8	152, 156

(97)

実施例529の繊維の密度を測定すると 940 kg/m^3 であつた。繊維の気孔率は従つて2%であつた。

実施例534-542

マルチフィラメントヤーンの多段延伸

以下の実施例では、2種の昇温下延伸と第1段を室温で行なう3段延伸の比較を行なう。これらの実施例では同一初期バッチの重合物溶液を使用した。

実施例534

未延伸ゲルヤーンの調製

実施例2に記載のように、IV2.6のポリエチレンヤーンの6重量%溶液を調製した。16フィラメントのヤーンを紡糸し、実施例502と同様に巻取つた。

実施例535

室温延伸によるゲルヤーンの調製

実施例534に記載のように調製した未延伸ゲルヤーンを、紡糸巻取り速度に設定した第1ゴデットから表面速度 616 cm/分 にて作動する第

2ゴデットへ連続的に導いた。実施例540-542のみは紡糸時のゲル繊維を紡糸工程とインラインにて室温で2/1に延伸した。1回延伸ゲル繊維をチューブ上に巻取つた。

実施例536-542

実施例534及び535にて調製した16フィラメントのゲルヤーンを昇温下で2度延伸した。斯る諸操作の第1段では、窒素シールした熱管にゲルヤーンを 35 cm/分 にて供給し、 120°C に維持した。第2段の昇温下延伸ではゲルヤーンを 1 m/分 で供給し、 150°C にて延伸した。その他の延伸条件及びヤーンの諸性質は以下に示す通りである。

実施例	室 温 延伸比	120℃ 延伸比	150℃ 延伸比	全 延伸比	デニール	強 力 g/デニール	モジュラス g/デニール	伸 び %	破断までの仕事 GJ/m ³
536	—	8.3	2.25	18.7	128	23	1510	2.6	6
537	—	8.3	2.5	20.8	116	30	1630	3.0	9
538	—	8.3	2.75	22.8	108	30	1750	2.7	8
539	—	8.3	3.0	24.9	107	31	1713	2.6	8
540	2	6.8	2.0	27.2	95	30	1742	2.5	7
541	2	6.8	2.25	30.6	84	34	1911	2.5	8
542	2	6.8	2.5	34	75	32	1891	2.2	7

実施例543-551

モジュラスが極度に大なるポリエチレンヤーン

ポリエチレン繊維のモジュラスに関する最高実験値は、ビー、ジェー、バーハム(P.J.Barham)及びエー、ケラー(A.Keller)、J.Poly.Sci. Polymer Letters ed.17.591(1979)によるものと思われる。140GPa(1587g/d)なる値が、動的な方法(dynamic methab)により2.5Hz及び0.06%の変形にて測定されたが、この値はA.S.T.M.法D2101「ヤーン及ぶトウから採取された単一人造繊維の引張り性質」又はA.S.T.M.法D2256「単一ストランド法によるヤーンの破断荷重(強さ)と伸び」にてなされる類似の測定から期待される値より高いものであると思われる。後者の方法はここで報告するデータ採取のため使用された方法である。

以下の実施例は、1600g/dを超えるモジュラス、場合によつては2000g/dを超えるモジュラスの新規ポリエチレンヤーンの調製につき、

説明するものである。斯かるポリエチレンの繊維及びヤーンは今日迄未知のものであつた。以下の実施例では、全てのヤーンは実施例2に記載のように調製された22.61Vポリエチレンの6重量%溶液から製造し、実施例502に記載のように紡糸した。ヤーンは全て2段で延伸した。第1段延伸の温度は120℃、第2段延伸の温度は150℃であつた。16フィラメントヤーンの幾つかの末端は延伸中に組合さつた。延伸条件及びヤーンの性質を以下に記す。

実施例	フィード-1		フィード-2		フィラメント		モジュラス g/デニール	伸 び %	破断までの仕事 GJ/m ³
	cm/分	延伸比1	cm/分	延伸比2	数	強 力 g/デニール			
					湿	一 湿 式			
543	25	15	100	2.25	48	39	1843	2.9	—
544	35	12.5	100	2.5	64	31	1952	2.6	8
545	35	10.5	100	2.75	48	31	1789	2.4	9
546	100	6.4	200	2.85	48	27	1662	2.5	8
					湿	一 乾 式			
547	25	15	100	2.0	48	36	2109	2.5	13
548	25	15	100	2.0	48	32	2305	2.5	9
549	25	15	100	2.0	48	30	2259	2.3	8
550	25	15	100	1.87	48	35	2030	2.7	11
551	25	15	100	1.95	16	35	1953	3.0	8

実施例548及び550のヤーンのDTA分析及び密度測定を行なった。以下に記す結果は、ミス及びレムストラがJ.Mat.Sci., 第15巻、505(1980)に報告した。145.5℃又はそれ以下の広幅の単一ピークとは全く似つかぬ、2つのはつきり識別される融点ピークを示している。

実施例	融点	密度	気孔率%
548	147, 155℃	977 kg/m ³	0
550	149, 156℃	981 kg/m ³	0

実施例552-558

極度にモジュラスが大なるポリプロピレンヤーン

これまでに報告されたポリプロピレン材料(繊維又はその他の形状)のモジュラスの最高値は、ティー、ウィリアムズ(T. Williams), T. Mat. Sci., 6, 537(1971)によるものであると思われる。それらの値は固体状態の押出しビレットに関するもので、167 GPa(210 g/d)であつた。以下の実施例は、220 g/dを超えるモジュラス、場合により250 g/dを超えるモジュラスを有するプロピレン連続繊維の調製につき

説明するものである。

以下の実施例では、実施例2に記載のように調製した18 IVプロピレンのパラフィン油中6重量%溶液から、全ての繊維を製造した。実施例552-556では、出口径0.1 cm(0.040"), 角度7.5°の単孔円錐ダイで繊維を紡糸した。溶液温度は220℃であつた。溶液ポンプを用いて溶液流速を2.92 cm³/分に調節した。ダイ面から水急冷浴までの距離は7.6 cm(3インチ)であつた。ゲル繊維を、供給ロール速度25 cm/分にて巻取し、1.5 mの熱管に供給して一段張式延伸した。延伸繊維をTCTFE中で抽出し、空気乾燥した。その他の紡糸及び延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

ゲル繊維延伸

実施例	巻取速度	温度℃	延伸比	デニール	強力g/d	モジュラスg/d	伸び%	破断までの仕事GJ/m ³
552	432	139	10	33	13.0	298	15.8	21
553	432	138	10	34	13.0	259	18.3	25
554	317	140	5	45	11.2	262	19.9	20
555	317	140	10	51	11.0	220	19.6	22
556	317	150	10	61	8.8	220	29.8	29

実施例556の繊維のDTA分析結果では、第1融点は170-171℃であり、更に高い融点は173℃、179℃及び185℃であつた。この初期重合物の融点は166℃である。これらの繊維のモジュラスは、以前に報告された最高値を実質的に超えるものである。

実施例557及び558では、1.6孔×1mm (0.040インチ)毛細管ダイにてヤーンを紡糸した。溶液温度は223℃、紡糸速度は2.5cm³/分-フィラメントであつた。ダイ面から水急冷浴までの距離は7.6cm (3インチ)であり、巻取速度は430cm/分であつた。ゲルヤーンに2段の「湿-湿」式延伸を施した。第1段延伸は140℃、供給速度35cm/分にて行ない、第2段延伸は169℃、供給速度100cm/分及び延伸比1.25/1にて行なつた。その他の延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

ン繊維の強力を、引張りモジュラスに対してプロットしたグラフである。

第5図は、本発明の第一方法態様の概要図である。

第6図は、本発明の第二方法態様の概要図である。

第7図は、本発明の第三方法態様の概要図である。

特許出願人 アライド・コーポレーション

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三
(外2名)

特開昭58-5228(33)

	第1段		強 力	モジュラ ス	伸び	破断までの 仕事 ⁵
実施例	延伸比	デニール	g/d	g/d	%	GJ/m ⁵
557	9.5	477	10	368	6.8	14
558	9.0	405	10	376	5.7	13

これらのヤーンのモジュラスは、以前に報告された最高値を実質的に超えるものである。

4. (図面の簡単な説明)

第1図は、本発明の実施例3-99に従つて調製したポリエチレン繊維の強力値を、実施例に示す方法にて計算した値に対してプロットしたグラフである。数字は多重点を示す。

第2図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を、一定温度140℃での重合物濃度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第3図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を、一定重合物濃度4%での延伸温度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第4図は、本発明に従つて調製したポリエチレン

FIG. 1

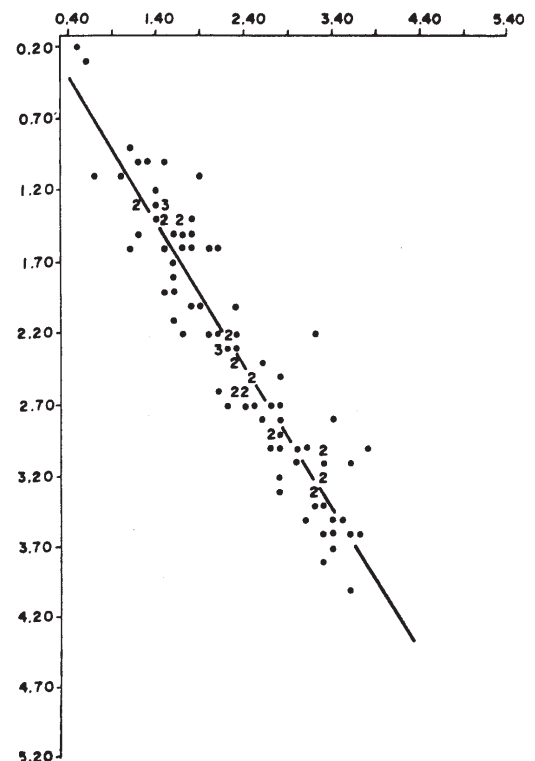


FIG. 2
140°C=延伸温度
24 IV PE

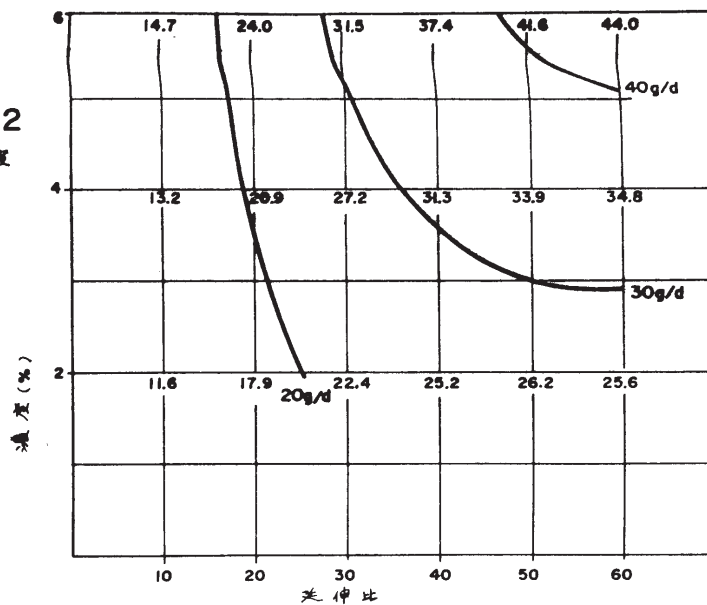


FIG. 3
ゲル濃度4%
24 IV

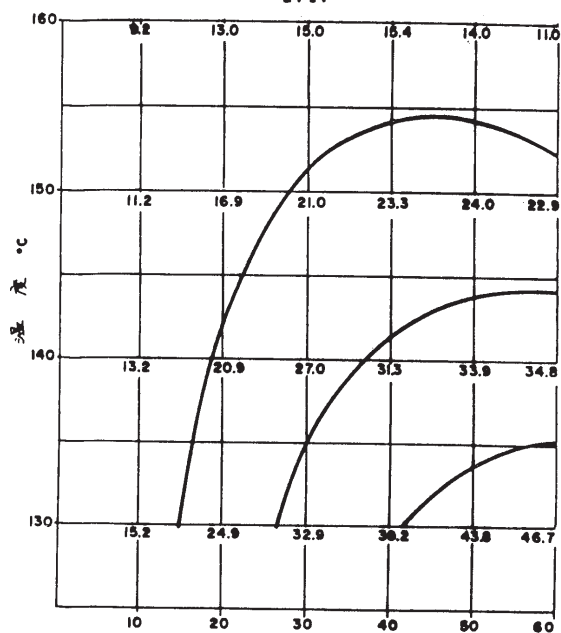
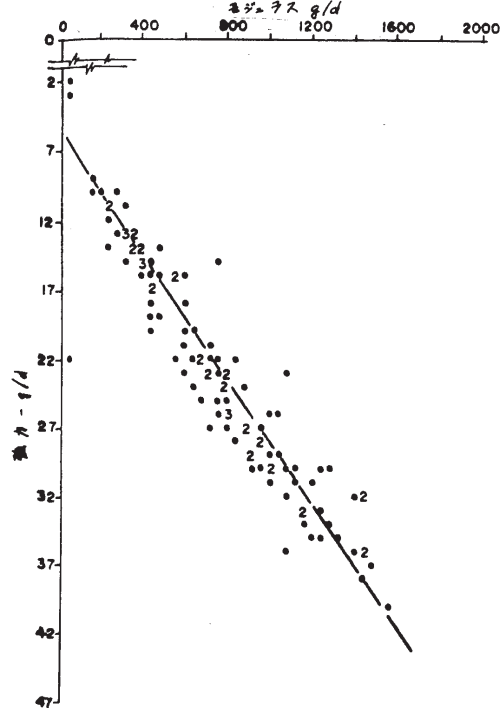


FIG. 4



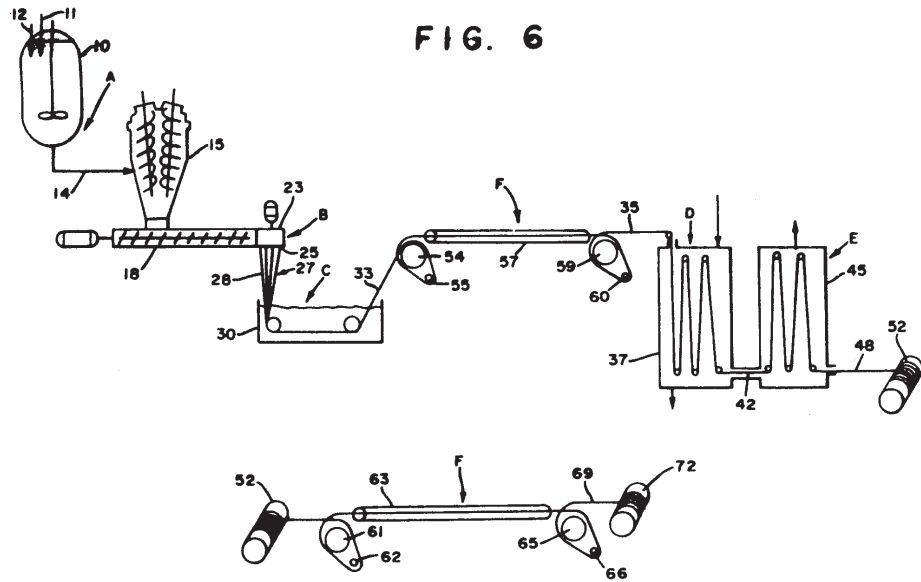
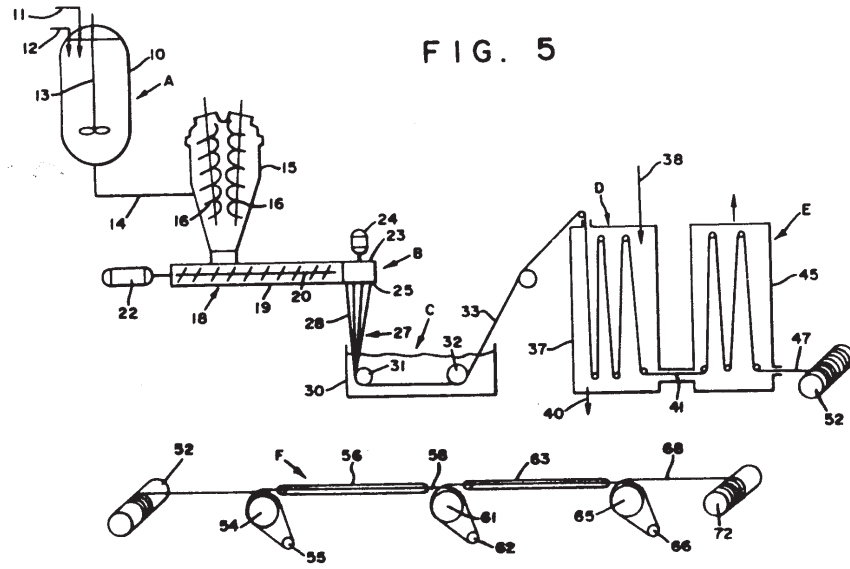
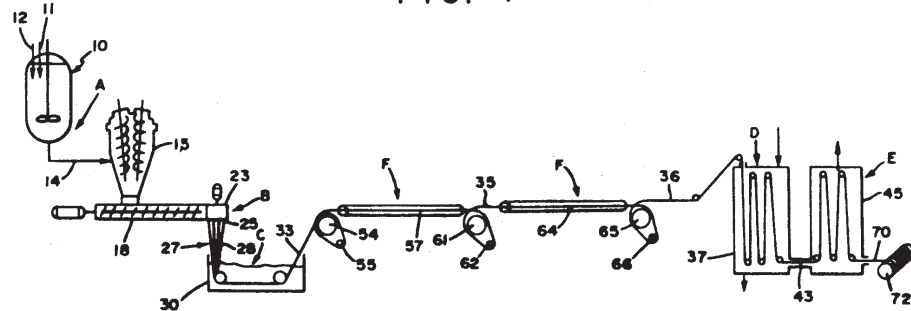


FIG. 7



手続補正書(方式)

昭和57年 10月 10日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第 73297号

2. 発明の名称

高強力、高モジュラス結晶性熱可塑性物品の
製造方法及び新規製品なる繊維

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

名称 アライド・コーポレーション

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 206号室

氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三

三浦理
三宅謙
伊藤士

5. 補正命令の日付 昭和57年 7月 27日(発送日)

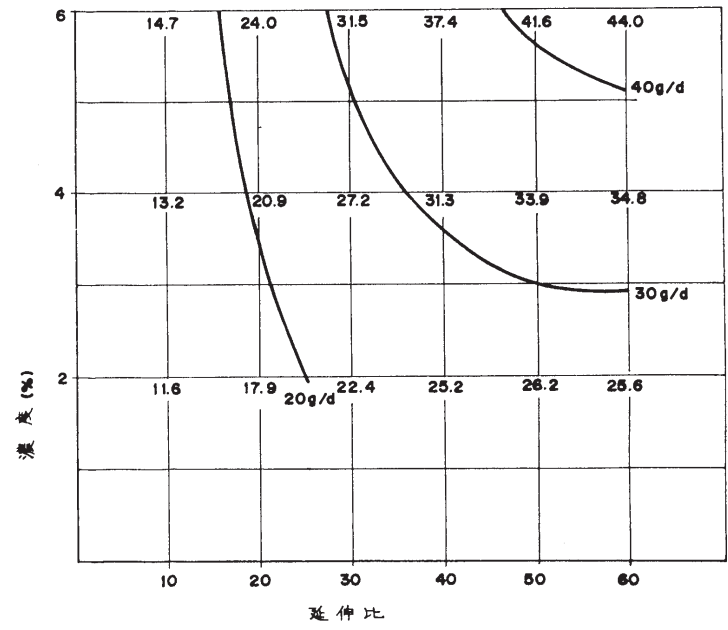
6. 補正の対象

説明文字を削除し、
57.8.11
出願第73297号
明書
図面(才2.3図)

7. 補正の内容

別紙の通り

第 2 図



第 3 図

