

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5324096号
(P5324096)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.	F I
DO2J 1/22 (2006.01)	DO2J 1/22 L
DO1F 6/04 (2006.01)	DO2J 1/22 3O1A
	DO2J 1/22 J
	DO1F 6/04 A

請求項の数 44 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2007-530438 (P2007-530438)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成17年9月1日 (2005. 9. 1)		ハネウェル・インターナショナル・インコ
(65) 公表番号	特表2008-512573 (P2008-512573A)		ーポレーテッド
(43) 公表日	平成20年4月24日 (2008. 4. 24)		アメリカ合衆国ニュージャージー州079
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/031496		62-2245, モーリスタウン, コロン
(87) 国際公開番号	W02006/124054		ビア・ロード 101, ピー・オー・ボッ
(87) 国際公開日	平成18年11月23日 (2006. 11. 23)		クス 2245
審査請求日	平成20年8月28日 (2008. 8. 28)	(74) 代理人	100140109
(31) 優先権主張番号	10/934, 675		弁理士 小野 新次郎
(32) 優先日	平成16年9月3日 (2004. 9. 3)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	11/206, 838	(74) 代理人	100080137
(32) 優先日	平成17年8月19日 (2005. 8. 19)		弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 延伸ゲルスパンポリエチレンヤーン及び延伸のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程：

a) 135 におけるデカリン中の 5 d l / g ないし 35 d l / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り 2 個より少ないメチル基、及び 2 重量 % より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるゲルスパンポリエチレンマルチフィラメント原料ヤーンを形成し；

b) 前記原料ヤーンを、130 ないし 160 の領域温度を有する一つ又はそれより多い領域がヤーン通路に沿って存在する、L メートルのヤーン通路長さを有する強制対流空気オープン中を V_1 メートル / 分の速度で通過させ；

c) 前記原料ヤーンを、前記オープンを連続的に通して、そして前記オープンから以下の式：

$$0.25 \quad L / V_1 \quad 20, \text{分}$$

$$3 \quad V_2 / V_1 \quad 20$$

$$1.7 \quad (V_2 - V_1) / L \quad 60, \text{分}^{-1}$$

$$0.20 \quad 2L / (V_1 + V_2) \quad 10, \text{分}$$

を満足する V_2 メートル / 分の出口速度で排出すること；

を含んでなる、ゲルスパンマルチフィラメントヤーンを延伸するための方法。

【請求項 2】

更に、前記オープンを通過するヤーンの質量処理量が、ヤーン素系当り少なくとも 2 g

ラム / 分である条件を満足する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ヤーンが、オープンを通して、空気抵抗を無視した一定の張力で延伸される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記オープン中のヤーン通路が、入口から出口まで直線である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記原料ヤーンが、135 におけるデカリン中の 8 dl/g ないし 30 dl/g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り 1 個より少ないメチル基、及び 1 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなり、前記原料ヤーンが、ASTM D2256-02 によって測定されるような、2 ないし 76 g/d のテナシティを有する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記原料ヤーンが、5 ないし 66 g/d のテナシティを有する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記原料ヤーンが、135 におけるデカリン中の 10 dl/g ないし 20 dl/g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り 0.5 個より少ないメチル基を有するポリエチレンを含んでなり、前記原料ヤーンが、7 ないし 51 g/d のテナシティを有する、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 8】

135 におけるデカリン中の 5 dl/g ないし 35 dl/g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り 2 個より少ないメチル基、及び 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって、前記マルチフィラメントヤーンが、少なくとも 17 g/d の ASTM D2256-02 によって測定されるようなテナシティを有し、ここにおいて前記ヤーンのフィラメントが、縦方向音響モード (LAM-1) と関連付けられる低周波数ラマンバンドから 23 で決定されるとおりの規則的序列長さ分布関数、 $F(L)$ のピーク値を、少なくとも 40 ナノメートルの直鎖セグメント長さ L 、において有する、前記ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

30

【請求項 9】

前記フィラメントが、少なくとも 45 ナノメートルの直鎖セグメント長さ L においてピーク値を有する、請求項 8 に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項 10】

前記フィラメントが、少なくとも 50 ナノメートルの直鎖セグメント長さ L においてピーク値を有する、請求項 8 に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項 11】

前記フィラメントが、少なくとも 55 ナノメートルの直鎖セグメント長さ L においてピーク値を有する、請求項 8 に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項 12】

前記フィラメントが、50 ないし 150 ナノメートルの直鎖セグメント長さ L においてピーク値を有する、請求項 8 に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

40

【請求項 13】

135 におけるデカリン中の 5 dl/g ないし 35 dl/g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り 2 個より少ないメチル基、及び 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって、前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02 によって測定されるような少なくとも 17 g/d のテナシティを有し、ここにおいて 2°K/分 より小さい加熱速度における少なくとも 3 回の熔融走査から 0°K/分 に外挿された加熱速度における最初のポリエチレン熔融吸熱の示差走査熱量測定法 (DSC) によって決定されるように、前記 DSC 熱量測

50

定法が、5 mmの長さの小片に切断され、ウッドメタル箔中に平行な配列で包まれ、そして開放試料皿に置かれた、0.03 mgの質量のフィラメントのセグメントで行われ、前記ヤーンのフィラメントが、少なくとも535の溶融過程の鎖内共同性のパラメーター、 ν 、を有する、前記ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項14】

前記ヤーンのフィラメントが、少なくとも545の溶融過程の鎖内共同性のパラメーター、 ν 、を有する、請求項13に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項15】

前記ヤーンのフィラメントが、少なくとも555の溶融過程の鎖内共同性のパラメーター、 ν 、を有する、請求項13に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

10

【請求項16】

前記ヤーンのフィラメントが、545ないし1100の溶融過程の鎖内共同性のパラメーター、 ν 、を有する、請求項13に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項17】

135におけるデカリン中の5 dl/gないし35 dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって、前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも17 g/dのテナシティを有し、ここにおいて室温の無外部負荷下で測定された前記ヤーンの前記フィラメントの一つの(002) x-線反射の強度が、二つの明確なピークを示す、前記ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

20

【請求項18】

135におけるデカリン中の5 dl/gないし35 dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって、前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも17 g/dのテナシティを有し、ここにおいて前記ヤーンのフィラメントが、縦方向音響モード(LAM-1)と関連付けられる低周波数ラマンバンドから23で決定されるような、少なくとも40ナノメートルの直鎖セグメント長さLにおいて規則的序列長さ分布関数、F(L)のピーク値を有し、そして2°K/分より小さい加熱速度における少なくとも3回の溶融走査から0°K/分に外挿された加熱速度における最初のポリエチレン溶融吸熱の示差走査熱量測定法(DSC)によって決定されるような少なくとも535の溶融過程の鎖内共同性のパラメーター、 ν 、を有し、前記DSC熱量測定法が、5 mmの長さの小片に切断され、ウッドメタル箔中に平行な配列で包まれ、そして開放試料皿に置かれた、0.03 mgの質量のフィラメントのセグメントで行われる、前記ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

30

【請求項19】

135におけるデカリン中の5 dl/gないし35 dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって、前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも17 g/dのテナシティを有し、ここにおいて前記ヤーンのフィラメントが、縦方向音響モード(LAM-1)と関連付けられる低周波数ラマンバンドから23で決定されるような、少なくとも40ナノメートルの直鎖セグメント長さLにおいて規則的序列長さ分布関数、F(L)のピーク値を有し、そして前記ヤーンの前記フィラメントの少なくとも一つの(002) x-線反射の強度が、室温の無外部負荷下で測定された二つの明確なピークを示す、前記ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

40

【請求項20】

135におけるデカリン中の5 dl/gないし35 dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリ

50

エチレンを含んでなるポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって、前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D 2256 - 02によって測定されるとおりの少なくとも17 g/dのテナシティを有し、ここにおいて前記ヤーンのフィラメントが、2 °K/分より小さい加熱速度における少なくとも3回の溶融走査から0 °K/分に外挿された加熱速度における最初のポリエチレン溶融吸熱の示差走査熱量測定法(DSC)によって決定されるような少なくとも535の溶融過程の鎖内共同性のパラメーター、 ν 、を有し、前記DSC熱量測定法が、5 mmの長さの小片に切断され、ウッドメタル箔中に平行な配列で包まれ、そして開放試料皿に置かれた、0.03 mgの質量のフィラメントのセグメントで行われ、そして前記ヤーンの前記フィラメントの少なくとも一つの(002) x - 線反射の強度が、室温の無外部負荷下で測定された二つの明確なピークを示す、前記ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

10

【請求項 2 1】

135 におけるデカリン中の5 dl/gないし35 dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって、前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D 2256 - 02によって測定されるような少なくとも17 g/dのテナシティを有し、ここにおいて前記ヤーンのフィラメントが：

a) 縦方向音響モード(LAM - 1)と関連付けられる低周波数ラマンバンドから23で決定されるような、少なくとも40ナノメートルの直鎖セグメント長さLにおける規則的序列長さ分布関数F(L)のピーク値；

20

b) 室温の無外部負荷下で測定された(002) x - 線反射の強度における二つの明確なピーク；及び

c) 2 °K/分より小さい加熱速度における少なくとも3回の溶融走査から0 °K/分に外挿された加熱速度における最初のポリエチレン溶融吸熱の示差走査熱量測定法(DSC)によって決定されるような少なくとも535の溶融過程の鎖内共同性のパラメーター、 ν (前記DSC熱量測定法は、5 mmの長さの小片に切断され、ウッドメタル箔中に平行な配列で包まれ、そして開放試料皿に置かれた、0.03 mgの質量のフィラメントのセグメントで行われる)；

を示す、前記ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項 2 2】

30

135 におけるデカリン中の5 dl/gないし45 dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって；前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D 2256 - 02によって測定されるような少なくとも33 g/dのテナシティを有し、そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、0.025 ± 0.005%の動的歪み、2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び10ないし100ラジアン/秒の範囲の周波数で測定された場合、175 MPaより少ない γ - 分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する、前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

40

【請求項 2 3】

前記損失弾性率の γ - 分散のピーク値が、130 MPaより少ない γ - 分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する、請求項 2 2に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項 2 4】

ASTM D 2256 - 02によって測定されるようなテナシティが、少なくとも39 g/dである、請求項 2 2に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項 2 5】

50 ないし125 の温度範囲及び10ラジアン/秒の周波数において、少なくとも10 の半幅値を有する損失弾性率のピークを有しない、請求項 2 2に記載のポリエチレ

50

ンマルチフィラメントヤーン。

【請求項 26】

135 におけるデカリン中の 5 dl / g ないし 45 dl / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り 2 個より少ないメチル基、及び 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって；前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02 によって測定されるような少なくとも 33 g / d のテナシティを有し、そして Rheometrics Solids Analyzer RSA II による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 110% に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 / 分の加熱速度、及び 10 ラジアン / 秒の範囲の周波数で測定された場合、50 ないし 125 の温度範囲及び 10 ラジアン / 秒の周波数において、少なくとも 10 の半幅値を有する損失弾性率のピークを有しない、前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

10

【請求項 27】

135 におけるデカリン中の 5 dl / g ないし 45 dl / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り 2 個より少ないメチル基、及び 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって；前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02 によって測定されるような少なくとも 33 g / d のテナシティを有し、そして Rheometrics Solids Analyzer RSA II による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 110% に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 / 分の加熱速度、及び 10 ないし 100 ラジアン / 秒の範囲の周波数で測定された場合、少なくとも 90 GPa - の損失弾性率の β - 分散の積分強度を、前記 β - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する、前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

20

【請求項 28】

50 ないし 125 の温度範囲及び 10 ラジアン / 秒の周波数において、少なくとも 10 の半幅値を有する損失弾性率のピークを有しない、請求項 27 に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項 29】

前記損失弾性率の β - 分散が、二つの成分を有する、請求項 27 に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

30

【請求項 30】

135 におけるデカリン中の 5 dl / g ないし 45 dl / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り 2 個より少ないメチル基、及び 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって；前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02 によって測定されるような少なくとも 33 g / d のテナシティを有し、そして Rheometrics Solids Analyzer RSA II による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 110% に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 / 分の加熱速度、及び 10 ないし 100 ラジアン / 秒の範囲の周波数で測定された場合、175 MPa より少ない γ - 分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有し、そして少なくとも 90 GPa - の損失弾性率の β - 分散の積分強度を、前記 β - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する、前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

40

【請求項 31】

前記損失弾性率の γ - 分散のピーク値が、130 MPa より少ない γ - 分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する、請求項 30 に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項 32】

50

前記損失弾性率の β -分散が、二つの成分を有する、請求項30に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項33】

135 におけるデカリン中の5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって；前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33g/dのテナシティを有し、そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び100ラジアン/秒の範囲の周波数で測定された場合、少なくとも107GPa - の損失弾性率の β -分散の積分強度を、前記 β -分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する、前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

10

【請求項34】

135 におけるデカリン中の5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって；前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33g/dのテナシティを有し、そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び100ラジアン/秒の範囲の周波数で測定された場合、225MPaより少ない γ -分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ -分散のピークの両翼を通して引かれた基線より上に有し、そして少なくとも107GPa - の損失弾性率の β -分散の積分強度を、前記 β -分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する、前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

20

【請求項35】

前記損失弾性率の γ -分散のピーク値が、130MPaより少ない γ -分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ -分散のピークの両翼を通して引かれた基線より上に有する、請求項34に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

30

【請求項36】

前記損失弾性率の β -分散が、二つの成分を有する、請求項34に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項37】

135 におけるデカリン中の5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって；前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33g/dのテナシティを有し、そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び10ないし100ラジアン/秒の範囲の周波数で測定された場合、 $1.05:1$ より小さい、 γ -分散の損失弾性率のピーク値を、前記ピーク値と同じ温度で前記 γ -分散のピークの両翼を通して引かれた基線の損失弾性率に比例して有する、前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

40

【請求項38】

50 ないし125 の温度範囲及び10ラジアン/秒の周波数において、少なくとも10 の半幅値を有する損失弾性率のピークを有しない、請求項37に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項39】

50

135 におけるデカリン中の5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンであって；前記マルチフィラメントヤーンが、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33g/dのテナシティを有し、そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び10ラジアン/秒の範囲の周波数で測定された場合、1.05:1より小さい、 γ -分散の損失弾性率のピーク値を、前記ピーク値と同じ温度で前記 γ -分散のピークの両翼を通して引かれた基線の損失弾性率に比例して有し、そして少なくとも90GPa-の損失弾性率の β -分散の積分強度を、前記 β -分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する、前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

10

【請求項40】

損失弾性率の β -分散が、二つの成分を有する、請求項39に記載のポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項41】

請求項8～40のいずれか1項に記載の延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンを含んでなる物品。

【請求項42】

少なくとも一つの前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンの網状構造を含んでなる、請求項41に記載の物品。

20

【請求項43】

前記延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンの複数の網状構造を含んでなり、前記網状構造が、単一方向の層に配列され、一つの層の繊維の方向が、隣接する層の繊維の方向と角度をなす、請求項42に記載の物品。

【請求項44】

a) 135 におけるデカリン中の5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り2個より少ないメチル基、及び2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるゲルスパンポリエチレンマルチフィラメント原料ヤーンを形成し；

30

b) 前記原料ヤーンを、130 ないし160 の領域温度を有する一つ又はそれより多い領域がヤーン通路に沿って存在する、Lメートルのヤーン通路長さを有する強制対流空気オープン中を V_1 メートル/分の速度で通過させ；

c) 前記原料ヤーンを、前記オープンを連続的に通して、そして前記オープンから以下の式：

$$\begin{aligned} &0.25 \quad L / V_1 \quad 20, \text{分} \\ &3 \quad V_2 / V_1 \quad 20 \\ &1.7 \quad (V_2 - V_1) / L \quad 60, \text{分}^{-1} \\ &0.20 \quad 2L / (V_1 + V_2) \quad 10, \text{分} \end{aligned}$$

を満足する V_2 メートル/分の出口速度で通過させること；

40

の工程を含んでなるゲルスパンマルチフィラメントヤーンを延伸するための方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は、延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーン及びそれから構築された物品に関する。本発明は、更にゲルスパンポリエチレンマルチフィラメントヤーンを延伸するための方法及びこれによって製造された延伸ヤーンにも関する。延伸ヤーンは、身体外装、ヘルメット、胸当て、ヘリコプター座席、スポールシールド、及び他の適用のための衝撃

50

吸収並びに防弾；カヤック、カヌー、自転車及びボートのような複合運動用品；並びに釣り糸、帆、ロープ、縫糸及び織物において有用である。

【 0 0 0 2 】

2. 関連技術の説明

本発明を客観的にとらえるために、ポリエチレンが、1979年の最初のゲル紡糸加工に先立つ約40年間商品であったことを想起しなければならない。この時以前、ポリエチレンは、低い強度の低い靱性の物質であると見做されていた。本質的に高い炭素 - 炭素結合強度のために、直鎖のポリエチレン分子が非常に強いものである潜在性を有することが理論的に認識されていた。然しながら、ポリエチレン繊維を紡糸するためのその時点において既知の方法は、荷重を繊維を通して非効率的に伝達し、そして弱い繊維とする“折畳み鎖”分子構造（ラメラ）を与えていた。

10

【 0 0 0 3 】

“ゲルスパン”ポリエチレン繊維は、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）の溶液を紡糸し、溶液フィラメントをゲル状態に冷却し、次いで紡糸用溶媒を除去することによって製造される。一つ又はそれより多い溶液フィラメント、ゲルフィラメント及び溶媒を含まないフィラメントは、高度に方向づけされた状態に延伸される。ゲル紡糸法は、折畳み鎖のラメラの形成を防止し、そして引張荷重を更に効率的に伝達する“延伸鎖”構造の形成を促進する。

【 0 0 0 4 】

ゲル状態のUHMWPEフィラメントの調製及び延伸の最初の記載は、P. Smith, P. J. Lemstra, B. Kalb and A. J. Pennings, Poly. Bull., 1, 731 (1979) によるものであった。単一のフィラメントを、デカリン中の2重量%の溶液から引抜き、ゲル状態に冷却し、そして次いで100ないし140の熱空気オープン中でデカリンを蒸発しながら延伸した。

20

【 0 0 0 5 】

更に最近の方法（例えば、米国特許第4,551,296号、4,663,101号、及び6,448,659号参照）は、溶液フィラメント、ゲルフィラメント及び溶液を含まないフィラメントの三つの全てを延伸することを記載している。高分子量ポリエチレン繊維を延伸するための方法は、米国特許第5,741,451号中に記載されている。更に米国特許出願US-A-2005/0093200も参照されたい。これらの特許の開示は、本明細書と不適合ではない範囲で、本明細書中に参考文献として援用される。

30

【 0 0 0 6 】

ゲルスパンポリエチレンフィラメント及びヤーンを延伸するために、いくつかの動機付けが存在することが可能である。最終使用の適用には、低いデニールのフィラメント又は低いデニールのヤーンを必要とする可能性がある。低いデニールのフィラメントは、ゲル紡糸法で製造するのは困難である。UHMWPEの溶液は、高粘度であり、そして小さい紡糸口金開口部を通して押出するために過剰な圧力を必要とする可能性がある。従って、大きい開口部を持つ紡糸口金の使用及びその後の延伸が、細いデニールのフィラメントを製造するための好ましい方法であることができる。延伸のもう一つの動機付けは、高い引張特性の必要性である可能性がある。ゲルスパンポリエチレンフィラメントの引張特性は、一般的に、適当に行われた場合、延伸比の増加に伴い改良される。延伸に対するなおもう一つの動機付けは、特定の特性、例えば防弾性のために特に好ましいものである可能性がある、フィラメントの特殊な微細構造を製造するためである可能性がある。

40

【 0 0 0 7 】

マルチフィラメント“ゲルスパン”超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）ヤーンは、今日、Honeywell International Inc., DSM N.V., Toyobo Co., Ltd., Ningbo Dacheng and Tongyong Specialty Fibre Technology and Development Co., Ltd.を含む多くの会社によって製造されている。

【 0 0 0 8 】

50

ゲル紡糸法は、折畳み鎖表面を持つラメラを含まない繊維を製造する傾向があるが、然しながら、ゲルスパンUHMWPE繊維の分子は、赤外及びラマン分光分析法によって証明することができるようにゴーシュ配列を含まないものではない。ゴーシュ配列は、斜方結晶構造に転位を起こすジグザグなポリエチレン分子中の捻れである。全trans-(CH₂)_n-配列を持つ理想的な延伸鎖ポリエチレン繊維の強度が、現在達成されているよりはるかに高いことがいろいろ計算されている。繊維の強度及びマルチフィラメントヤーンの強度は、多様な因子に依存するが、全trans配列のより長い直鎖の連続を有する分子からなる、更に完全なポリエチレン繊維構造が、防弾物質のような多くの適用において優れた性能を示すことが予想される。

【0009】

10

従って、増加した分子構造の完全性を有するゲルスパンマルチフィラメントUHMWPEヤーンに対する必要性が存在する。このような完全性の一つの基準は、ラマン分光法によって決定することができるような、全trans-(CH₂)_n-配列の直鎖のより長い連続である。もう一つの基準は、示差走査熱量測定法(DSC)によって決定することができるようなより大きい“溶融過程の鎖内共同性のパラメーター(Parameter of Intra chain Cooperativity of the Melting Process)”である。なおもう一つの基準は、x-線回折によって決定することができるような二つの斜方晶系結晶性成分の存在である。なおもう一つの基準は、更に規則性の微細構造を反映した、独特の動的機械分析(DMA)の特徴である。

【0010】

20

動的機械分析(DMA)は、動的応力又は歪みを試料に適用し、そして反応を分析して、貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')及びダンピング又はtanδ(δ)のような機械的特性を、温度及び/又は周波数の関数として得る技術である。ポリマーに対して適用した場合のDMAの紹介的説明は、K. P. Menardによって“Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, Volume 9, P. 563-589, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2004中で与えられている。Menardは、DMAが、ポリマー鎖の分子運動に対して非常に敏感であり、そしてこのような運動の転移を測定するための強力な道具であることを示している。分子運動中の転移が起こる温度領域は、基線の傾向からのE'、E''又はtanδの離脱によって特徴づけられ、そして研究者によ

30

【0011】

Khanna等、Macromolecules, 18, 1302-1309 (1985)は、一定の範囲の密度(直線性)を有するポリエチレンの研究において、α-分散を、結晶質ラメラの境界領域の鎖の折畳み、ループ、及び結合分子の分子運動に起因するとした。α-分散の強度は、ラメラの厚さの増加に伴って増加した。β-分散は、非晶質ラメラ内領域の分子運動に起因するとされた。γ-分散の起源は、明確ではないが、しかし殆んど非晶質領域に関係することが示唆された。Khanna等は、K. M. Sinnott, J. Appl Phys., 37, 3385 (1966)が、γ-分散が結晶質相の欠陥によるものであることを提案していることを注記している。同じ研究において、Khanna等は、α-分散を約5より上の分子運動における転移と、β-分散を約-70ないし5間の転移と、そしてγ-分散を-70ないし-120間の転移と関連させた。

40

【0012】

R. H. Boyd, Polymer, 26, 323 (1985)は、結晶性が増加すると、γ-分散が広がる傾向があることを見出した。Roy et al., Macromolecules, 21(6) 1741 (1988)は、非常に希釈された溶液(0.4重量/容量%)からのUHMWPEHフィルムのゲルキャスト(gel-cast)の研究において

50

、試料を 150 : 1 を超えた領域で固体状態で熱間引抜きした場合、 γ - 分散が消失することを見出した。K. P. Menard (上記で引用) は、靱性及び β - 分散間の補正を注記した。

【0013】

米国特許第 5,443,904 号は、 γ - 分散中の $\tan \delta$ の高い値が、高速度衝撃に対する優れた耐性の表示であることができ、そして α - 分散中の損失弾性率の高いピーク温度が、室温における優れた物理的特性の表示であることを示唆した。

【0014】

非常に高度に規則性の分子の微細構造を有するヤーンを製造するための延伸方法、このようにして製造されたヤーン、及びこれらのヤーンから製造された、優れた弾道特性を有する物品を含む物品を提供することは、本発明の目的の一つである。

10

【0015】

発明の概要

本発明は：

a) 135 におけるデカリン中の約 5 dl / g ないし 35 dl / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるゲルスパンポリエチレンマルチフィラメント原料ヤーンを形成し；

b) 前記原料ヤーンを、約 130 ないし 160 の領域温度を有する一つ又はそれより多い領域がヤーン通路に沿って存在する、L メートルのヤーン通路長さを有する強制対流空気オープン中を V_1 メートル / 分の速度で通過させ；

20

c) 前記原料ヤーンを、前記オープンを連続的に通して、そして前記オープンから以下の式：

$$0.25 \quad L / V_1 \quad 20, \text{分} \quad \text{式 1}$$

$$3 \quad V_2 / V_1 \quad 20 \quad \text{式 2}$$

$$1.7 \quad (V_2 - V_1) / L \quad 60, \text{分}^{-1} \quad \text{式 3}$$

$$0.20 \quad 2L / (V_1 + V_2) \quad 10, \text{分} \quad \text{式 4}$$

が満足される V_2 メートル / 分の出口速度で通過させること；

の工程を含んでなる、ゲルスパンマルチフィラメントヤーンを延伸するための方法を含んでなる。

30

【0016】

本発明は、更に 135 におけるデカリン中の約 5 dl / g ないし 35 dl / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる、新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンである。そのマルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02 によって測定されるような少なくとも 17 g / d のテナシティを有し、ここにおいてヤーンのフィラメントは、縦方向音響モード (LAM-1) と関連付けられる低周波数ラマンバンドから、少なくとも 35 ナノメートルの直鎖セグメント長さ L において 23 で決定されたとおりの規則的序列長さ分布関数 (the ordered-sequence length distribution function) 、 $F(L)$ のピーク値を有する。

40

【0017】

第 3 の態様において、本発明は、135 におけるデカリン中の約 5 dl / g ないし 35 dl / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり、前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02 によって測定されるような少なくとも 17 g / d のテナシティを有し、ここにおいて前記ヤーンのフィラメントは、少なくとも 535 の “ 溶融過程の鎖内共同性のパラメーター ”、 v 、の値を有する。

【0018】

第 4 の態様において、本発明は、135 におけるデカリン中の約 5 dl / g ないし 3

50

5 d l / g の固有粘度、1 0 0 0 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり、前記マルチフィラメントヤーンは、A S T M D 2 2 5 6 - 0 2 によって測定されるような少なくとも 1 7 g / d のテナシティを有し、ここにおいて無負荷下で室温で測定された前記ヤーンの一つのフィラメントの (0 0 2) x - 線反射の強度は、二つの明確なピークを示す。

【 0 0 1 9 】

第 5 の態様において、本発明は、1 3 5 におけるデカリン中の約 5 d l / g ないし 4 5 d l / g の固有粘度、1 0 0 0 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンである。このマルチフィラメントヤーンは、A S T M D 2 2 5 6 - 0 2 によって測定されるような少なくとも 3 3 g / d のテナシティを有し；そして R h e o m e t r i c s S o l i d s A n a l y z e r R S A I I による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 1 1 0 % に保たれた静荷重、0 . 0 2 5 ± 0 . 0 0 5 % の動的歪み、2 . 7 ± 0 . 8 / 分の加熱速度、及び 1 0 ないし 1 0 0 ラジアン / 秒の範囲の周波数で測定された場合、1 7 5 M P a より少ない γ - 分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ - 分散ピークの両翼を通して引かれた基線より上に有する。

【 0 0 2 0 】

第 6 の態様において、本発明は、1 3 5 におけるデカリン中の約 5 d l / g ないし 4 5 d l / g の固有粘度、1 0 0 0 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンである。このマルチフィラメントヤーンは、A S T M D 2 2 5 6 - 0 2 によって測定されるような少なくとも 3 3 g / d のテナシティを有し；そして R h e o m e t r i c s S o l i d s A n a l y z e r R S A I I による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 1 1 0 % に保たれた静荷重、0 . 0 2 5 ± 0 . 0 0 5 % の動的歪み、2 . 7 ± 0 . 8 / 分の加熱速度、及び 1 0 ラジアン / 秒の周波数で測定された場合、5 0 ないし 1 2 5 の温度範囲、そして 1 0 ラジアン / 秒の周波数において、少なくとも 1 0 の半幅値を有する損失弾性率のピークを有しない。

【 0 0 2 1 】

第 7 の態様において、本発明は、1 3 5 におけるデカリン中の約 5 d l / g ないし 4 5 d l / g の固有粘度、1 0 0 0 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンである。このマルチフィラメントヤーンは、A S T M D 2 2 5 6 - 0 2 によって測定されるような少なくとも 3 3 g / d のテナシティを有し；そして R h e o m e t r i c s S o l i d s A n a l y z e r R S A I I による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 1 1 0 % に保たれた静荷重、0 . 0 2 5 ± 0 . 0 0 5 % の動的歪み、2 . 7 ± 0 . 8 / 分の加熱速度、及び 1 0 ラジアン / 秒の周波数で測定された場合、少なくとも 9 0 G P a - の損失弾性率の β - 分散の積分強度を、前記 β - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。

【 0 0 2 2 】

第 8 の態様において、本発明は、1 3 5 におけるデカリン中の約 5 d l / g ないし 4 5 d l / g の固有粘度、1 0 0 0 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンである。このマルチフィラメントヤーンは、A S T M D 2 2 5 6 - 0 2 によって測定されるような少なくとも 3 3 g / d のテナシティを有し；そして R h e o m e t r i c s S o l i d s A n a l y z e r R S A I I による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 1 1 0 % に保たれた静荷重、0 . 0 2 5 ± 0 . 0 0 5 % の動的歪み、2 . 7 ± 0 . 8 / 分の加熱速度、及び 1 0 ラジアン / 秒の周波数で測定された場合、1 7 5 M P a より少ない γ - 分散の損失弾性率のピーク値を、前記ピークの両翼を通して引かれた基線より上に有し；そして少なくとも 9 0 G P a - の

10

20

30

40

50

損失弾性率の β - 分散の積分強度を、分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。

【 0 0 2 3 】

第 9 の態様において、本発明は、135 におけるデカリン中の約 5 d l / g ないし 4 5 d l / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当たり約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンである。このマルチフィラメントヤーンは、ASTM D 2256 - 02 によって測定されるような少なくとも 33 g / d のテナシティを有し；そして Rheometrics Solids Analyzer RSA II による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 110% に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 / 分の加熱速度、及び 100 ラジアン / 秒の周波数で測定された場合、少なくとも 107 GPa - の損失弾性率の β - 分散の積分強度を、 β - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。

10

【 0 0 2 4 】

第 10 の態様において、本発明は、135 におけるデカリン中の約 5 d l / g ないし 4 5 d l / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当たり約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D 2256 - 02 によって測定されるような少なくとも 33 g / d のテナシティを有し；そして Rheometrics Solids Analyzer RSA II による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 110% に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 / 分の加熱速度、及び 100 ラジアン / 秒の周波数で測定された場合、225 MPa より少ない γ - 分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ - 分散ピークの両翼を通して引かれた基線より上に有し、そして少なくとも 107 GPa - の損失弾性率の β - 分散の積分強度を、 β - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。

20

【 0 0 2 5 】

第 11 の態様において、本発明は、135 におけるデカリン中の約 5 d l / g ないし 4 5 d l / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当たり約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D 2256 - 02 によって測定されるような少なくとも 33 g / d のテナシティを有し；そして Rheometrics Solids Analyzer RSA II による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 110% に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 / 分の加熱速度、及び 10 ないし 100 ラジアン / 秒の範囲の周波数で測定された場合、1.05 : 1 より小さい、 γ - 分散の損失弾性率のピーク値を、前記ピーク値と同じ温度で前記 γ - 分散のピークの両翼を通して引かれた基線の損失弾性率に比例して有する。

30

【 0 0 2 6 】

第 12 の態様において、本発明は、135 におけるデカリン中の約 5 d l / g ないし 4 5 d l / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当たり約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D 2256 - 02 によって測定されるような少なくとも 33 g / d のテナシティを有し；そして Rheometrics Solids Analyzer RSA II による動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の 110% に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 / 分の加熱速度、及び 10 ラジアン / 秒の周波数で測定された場合、1.05 : 1 より小さい、 γ - 分散の損失弾性率のピーク値を、前記ピーク値と同じ温度で前記 γ - 分散のピークの両翼を通して引かれた基線の損失弾性率に比例して有し、そして少なくとも 90 GPa - の損失弾性率の β - 分散の積分強度を、 β - 分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。

40

50

【 0 0 2 7 】

本発明は、更に本発明のヤーンを含んでなる物品を含む。

発明の詳細な説明

一つの態様において、本発明は：

a) 135 におけるデカリン中の約 5 d l / g ないし 35 d l / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなるゲルスパンポリエチレンマルチフィラメント原料ヤーンを形成し；

b) 前記原料ヤーンを、約 130 ないし 160 の領域温度を有する一つ又はそれより多い領域がヤーン通路に沿って存在する、Lメートルのヤーン通路長さを有する強制対流空気オープン中を V_1 メートル/分の速度で通過させ；

c) 前記原料ヤーンを、前記オープンを連続的に通して、そして前記オープンから以下の式：

$$0.25 \quad L / V_1 \quad 20, \text{分} \quad \text{式 1}$$

$$3 \quad V_2 / V_1 \quad 20 \quad \text{式 2}$$

$$1.7 \quad (V_2 - V_1) / L \quad 60, \text{分}^{-1} \quad \text{式 3}$$

$$0.20 \quad 2L / (V_1 + V_2) \quad 10, \text{分} \quad \text{式 4}$$

が満足される V_2 メートル/分の出口速度で通過させること；

の工程を含んでなる、ゲルスパンマルチフィラメントヤーンを延伸するための方法を含んでなる。

【 0 0 2 8 】

本発明の目的のために、繊維は、その長さ寸法が、幅及び厚さの横方向寸法よりはあるかに大きい細長い物体である。従って、“繊維”は、本明細書中で使用される場合、連続又は不連続の長さの規則的な若しくは不規則な断面を有する、一つ又は、複数のフィラメント、リボン、条片、等を含む。ヤーンは、連続又は不連続な繊維の集合である。

【 0 0 2 9 】

好ましくは、特に上記の方法で、延伸されるマルチフィラメント原料ヤーンは、約 8 ないし 30 d l / g、更に好ましくは約 10 ないし 25 d l / g、そして最も好ましくは約 12 ないし 2 - d l / g のデカリン中の固有粘度を有するポリエチレンを含んでなる。好ましくは、延伸されるマルチフィラメントヤーンは、1000 個の炭素原子当り約 1 個より少ないメチル基、更に好ましくは 1000 個の炭素原子当り約 0.5 個より少ないメチル基、及び約 1 重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる。

【 0 0 3 0 】

本発明の方法で延伸されるゲルスパンポリエチレンマルチフィラメントヤーンは、事前に延伸されていることができ、又はこれは、本質的に延伸されていない状態であることができる。ゲルスパンポリエチレン原料ヤーンを形成するための方法は、米国特許第 4,551,296 号、4,663,101 号、5,741,451 号及び 6,448,659 号によって記載されている方法の一つであることができる。

【 0 0 3 1 】

原料ヤーンのテナシティは、10 インチ (25.4 cm) のゲージ長さ及び 100% / 分の伸長速度で、ASTM D2256 - 02 によって測定されるように、デニール当り、2 ないし 76、好ましくは約 5 ないし 66、更に好ましくは約 7 ないし 51 グラム (g / d) の範囲であることができる。

【 0 0 3 2 】

ゲルスパンポリエチレンヤーンを、オープン中、高温管中、加熱されたロール間、又は加熱された表面上で延伸することができることは知られている。WO02/34980 A1 は、特別な延伸オープンを記載している。本発明者らは、ゲルスパン UHMWPE マルチフィラメントヤーンの延伸を、狭い範囲で定義された条件下の強制対流空気オープン中で遂行する場合、最も効果的で、そして生産的であることを見出した。オープン中に、ヤーン通路に沿って、それぞれの領域が約 130 ないし 160 の温度を有する、一つ又

はそれより多い温度制御された領域が存在することが必要である。好ましくは、領域内の温度は、 ± 2 より小さく（合計 4 より小さく）、更に好ましくは ± 1 より小さく（合計 2 より小さく）変化するように制御される。

【 0 0 3 3 】

ヤーンは、一般的にオープン温度より低い温度で延伸オープンに入るものである。他方、ヤーンの延伸は、熱を発生する散逸性の方法である。従って、ヤーンを延伸温度まで迅速に加熱し、そしてヤーンを制御された温度に維持するために、ヤーン及びオープンの空気間に有効な熱伝達を有することが必要である。好ましくは、オープン内の空気の循環は、乱流状態である。ヤーンの近辺の時間で平均された空気速度は、好ましくは約 1 ないし 200 メートル / 分、更に好ましくは約 2 ないし 100 メートル / 分、最も好ましくは約 5 ないし 100 メートル / 分である。

10

【 0 0 3 4 】

オープン内のヤーン通路は、入口から出口まで直線であることができる。別の方法として、ヤーン通路は、遊びロール又は中間駆動ロールの廻りの往復（“ジグザグ”）通路に、オープンを上下、及び / 又は前後に通って従うことができる。好ましくは、オープン内のヤーン通路は入口から出口まで直線である。

【 0 0 3 5 】

オープン内のヤーンの張力の状態は、遊びロールの抵抗を制御するか、中間駆動ロールの速度を調節するか、又はオープン温度の状態を調節することによって調節される。ヤーンの張力は、遊びロールの抵抗を増加するか、連続した駆動ロール間の速度の差を増加させるか又はオープン温度を減少することによって増加することができる。オープン内のヤーンの張力は、交互の上昇及び下降分布に従うことができるか、又は入口から出口にまで着実に増加することができるか、或いはこれは一定であることができる。好ましくは、オープン内の至るところで、ヤーンの張力は、空気の抵抗の影響を無視して一定であるか、又はこれはオープンを通して増加する。最も好ましくは、オープン内の至るところで、ヤーンの張力は空気抵抗の影響を無視して一定である。

20

【 0 0 3 6 】

本発明の延伸法は、多数のヤーン素系（yarn ends）を同時に延伸することを提供する。典型的には、延伸されるゲルスパンポリエチレンヤーンの多数の束は、クリール上に置かれる。多数のヤーン素系は、クリールから、延伸オープンへの供給速度を設定する最初のロールの組を経由して平行して供給され、そして次いでオープン経て、そしてヤーンの出口速度を設定し、そして更に張力下のヤーンを室温に冷却する最後のロールの組を通して出る。冷却中のヤーンの張力は、熱的収縮を無視して、ヤーンをその延伸された長さに保つために十分に維持される。

30

【 0 0 3 7 】

延伸法の生産性は、ヤーン素系当り、単位時間当りに製造することができる延伸されたヤーンの重量によって測定することができる。好ましくは、この方法の生産性は、ヤーン素系当り約 2 グラム / 分より多く、更に好ましくはヤーン素系当り約 4 グラム / 分より多い。

【 0 0 3 8 】

第 2 の態様において、本発明は、135 におけるデカリン中の約 5 d1 / g ないし 35 d1 / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り約 2 個より少ないメチル基、及び約 2 重量 % より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる、新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンである。このマルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256 - 02 によって測定されるような少なくとも 17 g / d のテナシティを有し、ここにおいてヤーンのフィラメントが、縦方向音響モード（LAM - 1）と関連付けられる低周波数ラマンバンドから、少なくとも 35 ナノメートル、そして好ましくは少なくとも 40 ナノメートルの直鎖セグメント長さ L において 23 で決定されたとおりの規則的序列長さ分布関数、F（L）のピーク値を有する。

40

【 0 0 3 9 】

50

第3の態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5dl/gないし35dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり、前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも17g/dのテナシティを有し、ここにおいて前記ヤーンのフィラメントは、少なくとも535の“溶融過程の鎖内共同性のパラメーター”、 ν 、の値を有する。

【0040】

第4の態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5dl/gないし35dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり、前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも17g/dのテナシティを有し、ここにおいて無負荷下で室温で測定された前記ヤーンの一つのフィラメントの(002)x-線反射の強度は、二つの明確なピークを示す。

【0041】

好ましくは、本発明の、そして特に本発明の第1ないし第4の態様のポリエチレンヤーンは、135におけるデカリン中の約7dl/gないし30dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約1個より少ないメチル基、及び約1重量%より少ない他の成分、及び少なくとも22g/dのテナシティを有する。

【0042】

本発明は、更に、独特の微細構造及び優れた弾道的特性を反映した独特のDMAの特徴を有する延伸ポリエチレンマルチフィラメントヤーンを含んでなる。このようなヤーンは、本明細書中に本発明の第5ないし第12の態様に対する特別な言及として記載される。

【0043】

第5の態様において、従来の技術のゲルスパンマルチフィラメントヤーンとの比較において、本発明のヤーンは、ガンマ-分散において、あったとしても非常に低い振幅のピークを有する。更に正確には、この態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33g/dのテナシティを有し；そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び10ないし100ラジアン/秒の範囲の周波数で測定された場合、175MPaより少ない γ -分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ -分散ピークの両翼を通して引かれた基線より上に有する。好ましくは、 γ -分散の損失弾性率のピーク値は、 γ -分散のピークの両翼を経由して引かれた基線の上に100MPaより小さい。

【0044】

第6の態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33g/dのテナシティを有し；そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び10ラジアン/秒の周波数で測定された場合、50ないし125の温度範囲、そして10ラジアン/秒の周波数において、少なくとも10の半幅値を有する損失弾性率のピークを有しない。

【 0 0 4 5 】

第7の態様において、本発明のマルチフィラメントヤーンは、独特に高い損失弾性率の β -分散の積分強度を有する。 β -分散の積分強度は、図5に例示したように、DMA損失弾性率のプロット及び全体の β -分散の両翼を通して引かれた基線間の面積として定義される。

【 0 0 4 6 】

この態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33g/dのテナシティを有し；そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び10ラジアン/秒の周波数で測定された場合、少なくとも90GPa-の損失弾性率の β -分散の積分強度を、前記 β -分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。好ましくは、損失弾性率の β -分散は、二つの成分を有する。好ましくは、更に、50ないし125の温度範囲の損失弾性率において、少なくとも10の半幅値を有するピークが見られない。

【 0 0 4 7 】

第8の態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33g/dのテナシティを有し；そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び10ラジアン/秒の周波数で測定された場合、175MPaより少ない γ -分散の損失弾性率のピーク値を、前記ピークの両翼を通して引かれた基線より上に有し；そして少なくとも90GPa-の損失弾性率の β -分散の積分強度を、その分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。好ましくは、 γ -分散の損失弾性率のピーク値は、 γ -分散のピークの両翼を通して引かれた基線の上に100MPaより小さい。好ましくは、損失弾性率の β -分散は、先に記載したように二つの成分を有する。

【 0 0 4 8 】

第9の態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33g/dのテナシティを有し；そしてRheometrics Solid Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び100ラジアン/秒の周波数で測定された場合、少なくとも107GPa-の損失弾性率の β -分散の積分強度を、 β -分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。好ましくは、損失弾性率の β -分散は、二つの成分を有する。

【 0 0 4 9 】

第10の態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5dl/gないし45dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256

- 0.2によって測定されるような少なくとも33 g/dのテナシティを有し；そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び100ラジアン/秒の周波数で測定された場合、225 MPaより少ない γ -分散の損失弾性率のピーク値を、前記 γ -分散ピークの両翼を通して引かれた基線より上に有し、そして少なくとも107 GPa-の損失弾性率の β -分散の積分強度を、 β -分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。好ましくは、損失弾性率の β -分散は、二つの成分を有する。

【0050】

第11の態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5 d1/gないし45 d1/gの固有粘度、1000個の炭素原子当たり約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33 g/dのテナシティを有し；そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び10ないし100ラジアン/秒の範囲の周波数で測定された場合、1.05:1より小さい、 γ -分散の損失弾性率のピーク値を、前記ピーク値と同じ温度で前記 γ -分散のピークの両翼を通して引かれた基線の損失弾性率に比例して有する。好ましくは、50ないし125の温度範囲の損失弾性率において、少なくとも10の半幅値を有するピークが見られない。

【0051】

第12の態様において、本発明は、135におけるデカリン中の約5 d1/gないし45 d1/gの固有粘度、1000個の炭素原子当たり約2個より少ないメチル基、及び約2重量%より少ない他の成分を有するポリエチレンを含んでなる新規なポリエチレンマルチフィラメントヤーンであり；前記マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような少なくとも33 g/dのテナシティを有し；そしてRheometrics Solids Analyzer RSA IIによる動的機械分析によって、張力の荷重比例モードで、動荷重の110%に保たれた静荷重、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 /分の加熱速度、及び10ラジアン/秒の周波数で測定された場合、1.05:1より小さい、 γ -分散の損失弾性率のピーク値を、前記ピーク値と同じ温度で前記 γ -分散のピークの両翼を通して引かれた基線の損失弾性率に比例して有し、そして少なくとも90 GPa-の損失弾性率の β -分散の積分強度を、 β -分散の両翼を通して引かれた基線より上に有する。好ましくは、損失弾性率の β -分散は、二つの成分を有する。

【0052】

本発明は、更に本発明のヤーンを含んでなる物品を含む。本発明の物品は、好ましくは本発明のヤーンの網状構造から構成される。網状構造によって、各種の配置に配列されたヤーンの繊維を意味する。例えば、ヤーンの繊維は、平行配列に配置された、層状に形成された、又は各種の慣用的な技術のいずれかによって布地に形成されたフェルト、編まれた又は織られた布地、不織布地（ランダム又は規則的配向）であることができる。

【0053】

好ましくは、本発明の物品は、本発明のヤーンの少なくとも一つの網状構造から構成される。更に好ましくは、本発明の物品は、本発明のヤーンの複数の網状構造から構成され、網状構造は、一方向性の層に配列され、一つの層の繊維の方向は、隣接する層の方向とある角度をなす。

【0054】

本発明の延伸ゲルスパンマルチフィラメントヤーン及び物品は、優れた防弾特性を保有する。

測定方法

10

20

30

40

50

1. ラマン分光測定法

ラマン分光測定法は、分子によって散乱された光の波長の変化を測定する。単色光のビームが半透明の物質を横切る場合、光の小部分が入射ビームの方向と異なった方向に散乱される。この散乱された光のほとんどは、変化しない周波数のものである。然しながら、小部分は、周波数が入射ビームのそれからシフトする。ラマン周波数シフトに対応するエネルギーは、散乱分子の回転及び振動の量子転移のエネルギーであることが見出されている。全transの配列を含有する半結晶質ポリマーにおいて、縦方向音響振動は、これらの全transセグメントに沿って、これらが弾性の桿体に沿うものであるために伝播する。この種類の鎖の振動は、縦方向音響モード(LAM)と呼ばれ、そしてこれらのモードは、低周波数ラマンスペクトルに特異なバンドを生じる。ゴーシュ配列は、音響振動の伝播を区切るポリエチレン鎖の捻れを生じる。実際の物質において、全transセグメントの長さの統計学的分布が存在することは理解されるものである。更に完全に規則性の物質は、より少なく規則性の物質とは異なった全transセグメントの分布を有するものである。"Determination of the Distribution of Straight-Chain Segment Lengths in Crystalline Polyethylene from the Raman LAM-1 Band", by R. G. Snyder et al, J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., 16, 1593-1609 (1978)の表題の文献は、ラマンLAM-1スペクトルからの規則的配列長さ分布関数、F(L)の決定の理論的基礎を記載している。

【0055】

F(L)は、次のようにして決定される：マルチフィラメントヤーンから5又は6本のフィラメントを抜き取り、そしてレーザーからの光が、この繊維の列に沿ってそしてこれを通して、その長さ寸法に垂直に向けることができるように、お互いに隣接した平行な配列で枠上に置く。レーザー光は、繊維を通して連続的に通過することにより実質的に減衰される筈である。光の偏光のベクトルは、繊維の軸と同一線上にある(XX光偏光)。

【0056】

スペクトルは、励起光の数個の波数(約 4 cm^{-1} より少ない)内のラマンスペクトルを検出することが可能な分光計で23で測定される。このような分光計の例は、He-Neレーザーを使用するモノクロメーター分光計、SPEX Industries, Inc, Metuchen, New Jersey, のModel RAMALOG(登録商標)5である。ラマンスペクトルは、 90° の形状で記録される、即ち、散乱光は、入射光の方向に対して 90° の角度で測定され、そして記録される。レイリー散乱の寄与を除外するために、中心線近辺のLAMスペクトルのバックグラウンドは、実験のスペクトルから差引かなければならない。バックグラウンド散乱は、ラマン散乱データの初期の部分、及び実質的に試料からのラマン散乱は無いが、しかしバックグラウンド散乱のみがある $30-60\text{ cm}^{-1}$ の領域のデータを使用して、以下の式5：

【0057】

【数1】

$$f(x) = \frac{H}{4 \cdot \left(\frac{x-x_0}{w} \right)^2 + 1}$$

式5

【0058】

[式中： x_0 は、ピーク位置である
Hは、ピーク高さである
wは、半幅値である]

によって与えられる形式のローレンツ関数に当てはめられる。

【 0 0 5 9 】

約 4 cm^{-1} ないし約 6 cm^{-1} の領域の中心線近辺のラマン散乱が強い場合、この周波数範囲のラマン強度を対数目盛で記録し、そして 6 cm^{-1} の周波数で記録された強度を線形目盛で測定されたものに整合することが必要である。ローレンツ関数を、それぞれの別個の記録から差引き、そしてそれぞれの部分から導き出された L A M スペクトルをいっしょにつなぎ合わせる。

【 0 0 6 0 】

図 1 は、以下に記載される繊維材料に対して測定されたラマンスペクトル、並びにバックグラウンドの差引き及び L A M スペクトルを導き出す方法を示す。

10

L A M - 1 周波数は、以下の式 6 :

【 0 0 6 1 】

【 数 2 】

$$L = \frac{1}{2c\omega_L} \left(\frac{Eg_c}{\rho} \right)^{1/2}$$

式 6

20

【 0 0 6 2 】

[式中 : c は、光の速度、 $3 \times 10^{10} \text{ cm / 秒}$ である

ω_L は、L A M - 1 周波数、 cm^{-1} である

E は、ポリエチレン分子の弾性率、 g (f) / cm^2 である

ρ は、ポリエチレンの結晶の密度、 g (m) / cm^3 である

g_c は、重力定数、 $980 (\text{g (m) - cm} / (\text{g (f) - 秒}^2))$ である]

によって表現されるように、直鎖の長さ L に逆比例する。

【 0 0 6 3 】

本発明の目的のために、弾性率 E は、Mizushima et al. によって J. Amer. Chem. , Soc. , 71 , 1320 (1949) 中で報告されているように、 340 GPa を採用した。量 $(g_c E / \rho)^{1/2}$ は、全 trans ポリエチレン結晶中の音速である。 340 GPa の弾性率、及び 1.000 g / cm^3 の結晶密度に基づけば、音速は $1.844 \times 10^6 \text{ cm / 秒}$ である。式 6 を置換することによって、本明細書中で使用されるような直鎖長さ及び L A M - 1 周波数間の関係は、以下の式 7 :

30

【 0 0 6 4 】

【 数 3 】

$$L = \frac{307.3}{\omega_L}, \text{ ナノメートル}$$

式 7

40

【 0 0 6 5 】

によって表示される。

“ 規則的配列長さ分布関数 ”、 $F (L)$ 、は、測定されたラマン L A M - 1 スペクトルから、以下の式 8 :

【 0 0 6 6 】

【数 4】

$$F(L) = \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_L}{kT}\right) \omega_L^2 I_\omega \right], \text{ 任意の単位}$$

式 8

【0067】

[式中：h は、プランク定数、 $6.6238 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{cm}$ である

10

k は、ボルツマン定数、 $1.380 \times 10^{-16} \text{ erg} / ^\circ \text{K}$ である

I_ω は、周波数 ω_L におけるラマンスペクトルの強度で、任意の単位である

T は、絶対温度、 $^\circ \text{K}$ である

そして他の用語は、先に定義したとおりである]

によって計算される。

【0068】

以下に記載される三つのポリエチレン試料に対するラマンLAM-1スペクトルから誘導された規則的配列長さ分布関数、 $F(L)$ のプロットを、図2(a)、2(b)及び2(c)に示す。

【0069】

20

好ましくは、本発明のポリエチレンヤーンは、 $F(L)$ のピーク値が、縦方向音響モード(LAM-1)と関連付けられる低周波数ラマンバンドから23において決定されるような、少なくとも45ナノメートルの直鎖セグメント長さLにおいて起こるフィラメントから構成される。 $F(L)$ のピーク値は、好ましくは少なくとも50ナノメートル、更に好ましくは少なくとも55ナノメートル、そして最も好ましくは50-150ナノメートルの直鎖セグメント長さLにおいて起こる。

【0070】

2. 示差走査熱量測定法(DSC)

UHMWPEのDSC測定が、熱的遅れ及び不十分な熱の伝達によって系統的な誤差を受けやすいことは周知である。このような問題の潜在的影響を克服するために、本発明の目的のために、DSC測定は、次の方法で行われる。約0.03mgの質量のフィラメントのセグメントを、約5mmの長さの小片に切断する。切断した小片を、平行の配列に配置し、そして薄いウッドメタル箔中に包み、そして開放試料皿中に置く。このような試料のDSC測定を、 $2^\circ \text{K} / \text{分}$ 又はそれより低い三つの異なった加熱速度で行い、そして得られた最初のポリエチレンの溶融吸熱のピーク温度の測定値を、 $0^\circ \text{K} / \text{分}$ の加熱速度に外挿する。

30

【0071】

ギリシャ文字 ν によって表される“溶融過程の鎖内共同性のパラメーター”は、V. A. Bershtein及びV. M. Egorovによって“Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology”, P. 141-143, Tavis to c / Ellis Horwod, 1993中で定義されている。このパラメーターは、ここで $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ として考慮される、溶融過程において共同的に関与する繰返し単位の数 n の測定値であり、そして微結晶の大きさの測定値である。

40

【0072】

より高い ν の値は、より長い結晶の配列を、そして従って高い程度の規則性を示す。“溶融過程の鎖内共同性のパラメーター”は、本明細書中で、以下の式9:

【0073】

【数 5】

$$\nu = 2R \frac{T_{m1}^2}{\Delta T_{m1} \cdot \Delta H^0}, \text{ 無次元}$$

式 9

【0074】

[式中：R は、ガス定数、 $8.31 \text{ J} / ^\circ \text{K} \cdot \text{mol}$ である

T_{m1} は、 0°K / 分に外挿された加熱速度における、最初のポリエチレンの溶融吸熱のピーク温度、 $^\circ \text{K}$ である

ΔT_{m1} は、最初のポリエチレン溶融吸熱の幅、 $^\circ \text{K}$ である

ΔH^0 は、 $8200 \text{ J} / \text{mol}$ として採用された $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ の溶融エンタルピーである]

によって定義される。

【0075】

本発明のマルチフィラメントヤーンは、少なくとも 535、好ましくは少なくとも 545、更に好ましくは少なくとも 555、そして最も好ましくは 545 ないし 1100 の溶融過程の鎖内共同性のパラメーター、 ν 、を有するフィラメントから構成される。

【0076】

3. X - 線回折

高強度 x - 線照射源として、シンクロトロンを使用する。シンクロトロンの x - 線照射は、単色化され、そして平行にされる。単一の繊維を試験されるヤーンから拔出し、そして単色化され、そして平行にされた x - 線のビーム中に置く。フィラメントによって散乱された x - 線照射を、室温（約 23 ）及び無外部負荷下のフィラメントで電子的又は写真的手段によって検出する。斜方晶系のポリエチレンの結晶の（002）反射の位置及び強度を記録する。（002）反射の走査において、散乱角度対散乱強度の傾斜が、正から負に 2 回変わった場合、即ち、（002）反射に二つのピークが見られる場合、繊維内に二つの斜方晶系の結晶相が存在する。

【0077】

4. 動的機械分析

動的機械分析（DMA）は、動的応力又は歪みを試料に適用し、そして反応を分析して、貯蔵弾性率（ E' ）、損失弾性率（ E'' ）及びダンピング又は $\tan \delta$ （ δ ）のような機械的特性を、温度及び ν 又は周波数の関数として得る技術である。

【0078】

DMA 計器は、異なった形式のものであり、そして得られる結果に影響することができる異なった操作のモードを有することができる。DMA 計器は、試料に強制的に周波数を課することができる、又は計器は自由共鳴型（free resonance）のものであることができる。強制周波数型計器は、異なったモード（応力制御又は歪み制御）で操作することができる。ほとんどのポリマーの動的機械分析が、試料の静荷重（static force）が、試料の収縮、熱膨張、又はクリープの結果として変化することができる温度の範囲にわたって行われるために、温度が変化した場合、試料の張力を調節するための何らかの機構を有する必要がある。DMA 計器は、試験中に観察される最大の動荷重（dynamic force）より大きい値に試験の最初に設定された、一定の静的力で行うことができる。このモードにおいて、試料は、これが加熱によって軟化するに従って伸長する傾向があり、形態の可能な変化となる。別の方法として、DMA 計器は、静荷重を、動荷重より何パーセントか大きく自動的に制御及び調節することができる。このモードにおいて、試験中の試料の伸長及び形態の変化は最小化され、そして測定される DMA 特性は、加熱される前の本来の試料をよりよく代表するものである。

10

20

30

40

50

【0079】

本発明のヤーン及びいくつかの従来の技術のヤーンを、比例荷重モードで、動荷重の10%に保たれた静荷重の張力、 $0.025 \pm 0.005\%$ の動的歪み、 2.7 ± 0.8 / 分の加熱速度、並びに10及び100ラジアン / 秒の周波数で、DMAによって特徴付けした。使用したDMA計器は、Rheometrics Scientific (現在TA Instruments, New Castle Delaware) から入手のモデルRSA IIであった。このDMA計器は、歪み制御型のものであった。

【0080】

本発明の目的のために、損失弾性率、 E'' 、が基線の傾向から離脱する温度領域を、“分散”と呼ぶ。 α -分散は、5より上の温度領域で起こるものとして定義され、 β -分散は、-70ないし5の温度領域で起こるものであり、そして γ -分散は、-70ないし-120の温度領域で起こるものである。 β -分散は、二つの成分を有することができる。 β -分散の成分は、一つの肩及び一つの明確なピークであることができ、又は成分は、二つの明確なピークであることができる。 β -分散の積分強度は、図5に例示するように、GPaの単位で測定されるDMA損失弾性率のプロット及び全 β -分散の両翼を通して引かれた基線間の面積として定義される。

【0081】

以下の実施例は、本発明の更に完全な理解を提供するために与えられる。本発明の原理を例示するために記述された具体的な技術、条件、材料、特性及び報告されたデータは、例示であり、そして本発明の範囲を制約すると解釈されるべきではない。

【0082】

実施例比較実施例 1

SPECTRA (登録商標) 900と命名されたUHMWPEゲルスパンヤーンは、米国特許第4,551,296号によって、Honeywell International Inc.によって製造された。60本のフィラメントからなる650デニールのヤーンは、135におけるデカリン中の約15dl/gの固有粘度を有していた。ヤーンのテナシティは、ASTM D2256-02によって測定されたように約30g/dであり、そしてヤーンは、約1重量%より少ない他の成分を含有していた。ヤーンを、溶液状態、ゲル状態及び紡糸溶媒の除去後に延伸した。延伸の条件は、本発明の式1ないし4の範囲内には入らなかった。

【0083】

このヤーンのフィラメントを、SPEX Industries, Inc., Metuchen, NJによって製造されたモデルRAMALOG (登録商標) 5、モノクロメーター分光計を使用して、He-Neレーザー及び本明細書中で先に記載した方法を使用して、ラマン分光測定法によって特徴づけした。測定されたラマンスペクトル、1、及びこの材料に対して導き出されたLAM-1スペクトル、3、レイリーバックグラウンド分散に当てはめられたローレンツの差引き後、2、を図1(a)に示す。LAM-1スペクトル並びに式7及び8から決定されたこの材料の規則的配列長さ分布関数、 $F(L)$ 、を、図2(a)に示す。規則的配列長さ分布関数、 $F(L)$ 、のピーク値は、概略12ナノメートルの直鎖セグメント長さLにおいて起こった(表I)。

【0084】

このヤーンのフィラメントも、更に本明細書中で先に記載した方法を使用してDSCによって特徴づけした。0°K / 分に外挿した加熱速度における最初のポリエチレンの溶融吸熱のピーク温度は、415.4°Kであった。最初のポリエチレンの溶融吸熱の幅は、0.9°Kであった。式9から決定された“溶融過程の鎖内共同性のパラメーター”、 v 、は、389であった(表I)。

【0085】

このヤーンから採取した単一のフィラメントを、本明細書中で先に記載した方法を使用して、x-線回折によって試験した。ただ一つのピークが(002)反射中に見られた(

表 I)。

【 0 0 8 6 】

比較実施例 2

S P E C T R A (登録商標) 1 0 0 0 と命名された U H M W P E ゲルスパンヤーンが、米国特許第 4 , 5 5 1 , 2 9 6 号及び 5 , 7 4 1 , 4 5 1 号によって、Honeywell International Inc. によって製造された。2 4 0 本のフィラメントからなる 1 3 0 0 デニールのヤーンは、1 3 5 におけるデカリン中の約 1 4 d l / g の固有粘度を有していた。ヤーンのテナシティは、A S T M D 2 2 5 6 - 0 2 によって測定されたように約 3 5 g / d であり、そしてヤーンは約 1 重量%より少ない他の成分を含有していた。ヤーンを、溶液状態、ゲル状態及び紡糸溶媒の除去後に延伸した。延伸の条件は、本発明の式 1 ないし 4 の範囲内には入らなかった。

10

【 0 0 8 7 】

このヤーンのフィラメントを、S P E X Industries, Inc., Metuchen, NJ によって製造されたモデル R A M A L O G (登録商標) 5、モノクロメーター分光計を使用して、He - Ne レーザー及び本明細書中で先に記載した方法を使用して、ラマン分光測定法によって特徴づけした。L A M - 1 スペクトル並びに式 7 及び 8 から決定されたこの材料の規則的配列長さ分布関数、 $F(L)$ 、を、図 2 (b) に示す。規則的配列長さ分布関数、 $F(L)$ 、のピーク値は、概略 3 3 ナノメートルの直鎖セグメント長さ L において起こった (表 I)。

20

【 0 0 8 8 】

このヤーンのフィラメントも、更に本明細書中で先に記載した方法を使用して D S C によって特徴づけした。0 ° K / 分に外挿した加熱速度における最初のポリエチレンの溶融吸熱のピーク温度は、4 1 5 . 2 ° K であった。最初のポリエチレンの溶融吸熱の幅は、1 . 3 ° K であった。式 9 から決定された“溶融過程の鎖内共同性のパラメーター”、 v 、は、4 6 6 であった (表 I)。

【 0 0 8 9 】

このヤーンから採取した単一のフィラメントを、本明細書中で先に記載した方法を使用して、x - 線回折によって試験した。ただ一つのピークが (0 0 2) 反射中に見られた (表 I)。

30

【 0 0 9 0 】

比較実施例 3 - 7

Honeywell International Inc. によって製造され、そして S P E C T R A (登録商標) 9 0 0 又は S P E C T R A (登録商標) 1 0 0 0 のいずれかとして命名された異なったロットからの U H M W P E ゲルスパンヤーンを、本明細書中で先に記載した方法を使用して、ラマン分光測定法、D S C、及び x - 線回折によって特徴づけした。ヤーンの説明並びに $F(L)$ 及び v の値、並びに (0 0 2) x - 線反射中に見られたピークの数、は、表 I に収載されている。

【 0 0 9 1 】

実施例 1

U H M W P E ゲルスパンヤーンを、米国特許第 4 , 5 5 1 , 2 9 6 号によって、Honeywell International Inc. によって製造した。1 2 0 本のフィラメントからなる 2 0 6 0 デニールのヤーンは、1 3 5 におけるデカリン中の約 1 2 d l / g の固有粘度を有していた。ヤーンのテナシティは、A S T M D 2 2 5 6 - 0 2 によって測定されたように約 2 0 g / d であり、そしてヤーンは、約 1 重量%より少ない他の成分を含有していた。ヤーンを、溶液状態で 3 . 5 ないし 8 対 1 間で、ゲル状態で 2 . 4 ないし 4 対 1 間で、そして、紡糸溶媒の除去後 1 . 0 5 ないし 1 . 3 対 1 間で、延伸した。

40

【 0 0 9 2 】

ヤーンを、クリールから約 2 5 メートル / 分の速度 (V_1) の拘束ロールの組を通して、内部温度が 155 ± 1 である強制対流空気オープンに供給した。オープン内の空気の

50

循環は、ヤーンの近辺で約 3 4 メートル / 分の時間平均速度を持つ乱流状態であった。

【 0 0 9 3 】

原料ヤーンは、入口から出口まで直線で、1 4 . 6 3 メートルの通路長さ (L) にわたるオープン内を通して、そしてその後 9 8 . 8 メートル / 分の速度 (V₂) で操作される第 2 の組のロールを通過した。ヤーンを第 2 の組のロールで、熱収縮を無視して一定の長さで冷却した。これによってヤーンを、空気抵抗の影響を無視して一定の張力でオープン中で延伸した。式 1 - 4 に関連した上記の延伸条件は、以下のとおりであった。

【 0 0 9 4 】

$$\begin{array}{llll} 0.25 & [L / V_1 = 0.59] & 20, \text{分} & \text{式 1} \\ 3 & [V_2 / V_1 = 3.95] & 20 & \text{式 2} \\ 1.7 & [(V_2 - V_1) / L = 5.04] & 60, \text{分}^{-1} & \text{式 3} \\ 0.20 & [2L / (V_1 + V_2) = 0.24] & 10, \text{分} & \text{式 4} \end{array}$$

従って、式 1 - 4 のそれぞれは満足された。

【 0 0 9 5 】

フィラメント当りのデニール (d p f) は、原料ヤーンの 1 7 . 2 d p f から延伸ヤーンの 4 . 3 4 d p f に減少した。テナシティは、原料ヤーンの 2 0 g / d から延伸ヤーンの約 4 0 g / d に増加した。延伸ヤーンの質量処理量は、ヤーンの素糸当り 5 . 7 2 グラム / 分であった。

【 0 0 9 6 】

本発明の方法によって製造されたこのヤーンのフィラメントを、S P E X I n d u s t r i e s , I n c . , M e t u c h e n , N J によって製造されたモデル R A M A L O G (登録商標) 5、モノクロメーター分光計を使用して、He - Ne レーザー及び本明細書中で先に記載した方法を使用して、ラマン分光測定法によって特徴づけした。L A M - 1 スペクトル並びに式 7 及び 8 から決定されたこの材料の規則的配列長さ分布関数、F (L)、を、図 2 (c) に示す。規則的配列長さ分布関数、F (L)、のピーク値は、概略 6 7 ナノメートルの直鎖セグメント長さ L において起こった (表 I)。

【 0 0 9 7 】

このヤーンのフィラメントも、更に本明細書中で先に記載した方法を使用して D S C によって特徴づけした。0 . 3 1 ° K / 分、0 . 6 2 ° K / 分、及び 1 . 2 5 ° K / 分の加熱速度における D S C 走査を、図 3 に示す。0 ° K / 分に外挿した加熱速度における最初のポリエチレンの溶融吸熱のピーク温度は、4 1 6 . 1 ° K であった。最初のポリエチレンの溶融吸熱の幅は、0 . 6 ° K であった。式 9 から決定された“溶融過程の鎖内共同性のパラメーター”、v、は、5 8 5 であった (表 I)。

【 0 0 9 8 】

このヤーンから採取した単一のフィラメントを、本明細書中で先に記載した方法を使用して、x - 線回折によって試験した。このフィラメントの x - 線ピンホール写真を、図 4 に示す。二つのピークが (0 0 2) 反射中に見られた (表 I)。

【 0 0 9 9 】

本発明のヤーンのフィラメントが、従来の技術のヤーンより大きい直鎖セグメント長さ、L、で、規則的配列長さ分布関数、F (L)、のピーク値を有していたことがわかる。本発明のヤーンのフィラメントが、従来の技術のヤーンより大きい“溶融過程の鎖内共同性のパラメーター”、v、を有していたことも更にわかる。更に、これが、室温の無負荷下のポリエチレンフィラメント中の、二つの (0 0 2) x - 線ピークの最初の観察であるように見受けられる。

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

実施例又は比較実施例番号	識別	デニール／フィラメント	F (L) のピークにおける L、nm	ν 無次元	(002) X線ピークの数
比較実施例 1	SPECTRA® 900 ヤーン	650/60	12	389	1
比較実施例 2	SPECTRA® 1000 ヤーン	1300/240	33	466	1
比較実施例 3	SPECTRA® 900 ヤーン	650/60	28	437	1
比較実施例 4	SPECTRA® 900 ヤーン	1200/120	19	387	1
比較実施例 5	SPECTRA® 900 ヤーン	1200/120	20	409	1
比較実施例 6	SPECTRA® 900 ヤーン	1200/120	24	435	1
比較実施例 7	SPECTRA® 1000 ヤーン	1300/240	17	467	1
実施例	本発明の繊維	521/120	67	585	2

【0101】

比較実施例 8

第 1 の従来の技術の延伸 UHMWPE ヤーンの引張特性を、ASTM D2256 - 02 によって測定し、そして以下の表 II に示す。

【0102】

ヤーンを、Rheometrics Scientifics (現在 TA Instruments, Inc., New Castle, DE) から入手の Rheometric Solids Analyzer RSA II を使用する、引張中の動的機械分析にかけた。分析者は、計器に周波数水準 (10 及び 100 ラジアン / 秒)、歪み水準、静荷重及び動荷重間の比率 (110%)、測定間の温度間隔 (2) を入力し、そしてヤーン試料の断面積をそのデニールから決定した (表 II)。DMA 試料は、全体のヤーンの長さの束からなっていた。ヤーンからのフィラメントの取出し及び個々のフィラメント又は全体のヤーンの束の部分の試験が、もつれたフィラメントを損傷又は伸長し、これによってその特性が変化することを防止するために回避しなければならない。束中に不均質なフィラメントを持つヤーンの試料採取の問題も、更にこれによって回避される。

【0103】

試料及び計器を出発温度に冷却し、そして計器は測定を始めた。これは、最初 10 ラジアン / 秒の周波数で数秒間、ヤーンの特性を測定し、測定値を平均した。次いで、同じ温度で、これは、100 ラジアン / 秒の周波数で数秒間、ヤーンの特性を測定し、測定値を平均し、そして記録した。次いで計器の温度を 2 上げ、その温度を約 10 秒間保ち、そして次いで 10 及び 100 ラジアン / 秒の周波数で、再び測定を開始した。この過程を最後の温度に達するまで繰返した。測定中の加熱の平均加熱速度及び標準偏差は、 2.7 ± 0.8 / 分であった。計器の追従性のために、試料にかけられた実際の歪み水準は、設定値とは異なっていた。試料の歪みは、温度の変化に従って実験中幾分変化した。平均の歪み及び標準偏差は、 0.025 ± 0.005 % であった。

【0104】

この従来の技術のヤーンの温度対損失弾性率、 E'' 、のプロットを、図5に示す。ピークは、 γ -分散において -125 の温度で 10 ラジアン/秒の周波数で、そして 100 ラジアン/秒の周波数で -119 で見られた。ピークの両翼を通して引かれた基線より上の損失弾性率の γ -分散の高さの測定値は、 γ -分散の大きさが、 10 ラジアン/秒で 252 MPa 、そして 100 ラジアン/秒で 432 MPa であることを示した。 100 ラジアン/秒における γ -分散の基線 10 を、図5に例示する。 γ -分散の損失弾性率のピーク値の、ピークと同じ温度における基線の損失弾性率に対する比は、 10 ラジアン/秒において $1.234:1$ であり、そして 100 ラジアン/秒において $1.241:1$ であった。

【0105】

10

β -分散は、 10 及び 100 ラジアン/秒の両方における -50 における低温の肩、並びに 10 及び 100 ラジアン/秒における、それぞれ -17 及び -14 における明確なピークである、二つの成分を示した。 β -分散の低温成分は、本明細書中で以下 $\beta(1)$ と表示し、そして高温成分を、 $\beta(2)$ と表示する。

【0106】

E'' のプロット及び β -分散の両翼を通して引かれた基線 20 (図5に 100 ラジアン/秒に対して例示)間の面積を、数学的積分によって決定した。 β -分散の積分強度は、 10 及び 100 ラジアン/秒に対して、それぞれ 84.9 GPa 及び 105.3 GPa であった。

【0107】

20

α -分散は、 10 及び 100 ラジアン/秒の周波数に対して、それぞれ 73 及び 81 においてピークを示した。

このヤーンに対するDMA測定値を、以下の表IIIに要約する。

【0108】

比較実施例9

第2の従来の技術の延伸UHMWPEヤーンの引張特性を、ASTM D2256-02によって測定し、そして以下の表IIに示す。

【0109】

ヤーンを、比較実施例8に記載したように、引張中の動的機械分析にかけた。この従来の技術のヤーンの損失弾性率、 E'' 、のプロットを、図6に示す。ピークは、 γ -分散において 10 ラジアン/秒の周波数において -123 の温度において、そして 100 ラジアン/秒の周波数において -122 において見られた。ピークの両翼を通して引かれた基線より上の損失弾性率の γ -分散の高さの測定値は、 γ -分散の大きさのピークが、 10 ラジアン/秒において 252 MPa 、そして 100 ラジアン/秒において 432 MPa であることを示した。 γ -分散の損失弾性率のピーク値の、ピークと同じ温度における損失弾性率の基線に対する比は、 10 ラジアン/秒において $1.190:1$ であり、そして 100 ラジアン/秒において $1.200:1$ であった。 β -分散は、 10 及び 100 ラジアン/秒において、それぞれ -55 及び -52 における $\beta(1)$ ピーク、並びに 10 及び 100 ラジアン/秒において、それぞれ -21 及び -17 における $\beta(2)$ ピークを示した。 β -分散の積分強度は、 10 及び 100 ラジアン/秒に対して、それぞれ 63.0 GPa 及び 79.6 GPa であった。

【0110】

α -分散は、 10 及び 100 ラジアン/秒の周波数に対して、それぞれ 79 及び 93 においてピークを示した。

このヤーンに対するDMA測定値を、以下の表IIIに要約する。

【0111】

比較実施例10

第3の従来の技術の延伸UHMWPEヤーンの引張特性を、ASTM D2256-02によって測定し、そして以下の表IIに示す。

【0112】

50

ヤーンを、比較実施例 8 に記載したように、引張中の動的機械分析にかけた。この従来の技術のヤーンの損失弾性率、 E'' 、のプロットを、図 7 に示す。ピークは、 γ -分散において 10 ラジアン/秒、及び 100 ラジアン/秒の両方において -118 の温度において見られた。ピークの両翼を通して引かれた基線より上の損失弾性率の γ -分散の高さの測定値は、 γ -分散の大きさのピークが、10 ラジアン/秒において 182 MPa、そして 100 ラジアン/秒において 328 MPa であることを示した。 γ -分散の損失弾性率のピーク値の、ピークと同じ温度における損失弾性率の基線に対する比は、10 ラジアン/秒において 1.097 : 1 であり、そして 100 ラジアン/秒において 1.137 : 1 であった。

【0113】

10

β -分散は、10 及び 100 ラジアン/秒において、それぞれ -38 及び -37 におけるピークを持つ一つの成分のみを有していた。 β -分散の積分強度は、10 及び 100 ラジアン/秒において、それぞれ 53.9 GPa- 及び 60.5 GPa- であった。

【0114】

α -分散は、10 及び 100 ラジアン/秒の周波数に対して、それぞれ 112 及び 109 においてピークを示した。

このヤーンに対する DMA 測定値を、以下の表 I I I に要約する。

【0115】

比較実施例 1 1

20

第 4 の従来の技術の延伸 UHMWPE ヤーンの引張特性を、ASTM D 2256 - 02 によって測定し、そして以下の表 I I に示す。

【0116】

ヤーンを、比較実施例 8 に記載したように、引張中の動的機械分析にかけた。この従来の技術のヤーンの損失弾性率、 E'' 、のプロットを、図 8 に示す。ピークは、 γ -分散において 10 ラジアン/秒及び 100 ラジアン/秒において、それぞれ -106 及び -118 の温度において見られた。ピークの両翼を通して引かれた基線より上の γ -分散の高さの測定値は、 γ -分散の大きさのピークが、10 ラジアン/秒において 218 MPa、そして 100 ラジアン/秒において 254 MPa であることを示した。 γ -分散の損失弾性率のピーク値の、ピークと同じ温度における損失弾性率の基線に対する比は、10 ラジアン/秒において 1.089 : 1 であり、そして 100 ラジアン/秒において 1.088 : 1 であった。

30

【0117】

β -分散は、10 及び 100 ラジアン/秒に対して、それぞれ -43 及び -36 においてピークを持つ一つのみの成分を有していた。 β -分散の積分強度は、10 及び 100 ラジアン/秒において、それぞれ 85.3 GPa- 及び 99.2 GPa- であった。 α -分散は、10 及び 100 ラジアン/秒の周波数に対して、それぞれ 78 及び 84 においてピークを示した。

【0118】

このヤーンに対する DMA 測定値を、以下の表 I I I に要約する。

40

比較実施例 1 2

第 5 の従来の技術の延伸 UHMWPE ヤーンの引張特性を、ASTM D 2256 - 02 によって測定し、そして以下の表 I I に示す。

【0119】

ヤーンを比較実施例 8 に記載したように、引張中の動的機械分析にかけた。この従来の技術のヤーンの損失弾性率、 E'' 、のプロットを、図 9 に示す。ピークは、 γ -分散において 10 ラジアン/秒及び 100 ラジアン/秒において、それぞれ -120 及び -116 の温度で見られた。ピークの両翼を通して引かれた基線より上の γ -分散の高さの測定値は、 γ -分散のピークの大きさが、10 ラジアン/秒において 252 MPa、そして 100 ラジアン/秒において 288 MPa であることを示した。 γ -分散の損失弾性率

50

のピーク値の、ピークと同じ温度における損失弾性率の基線に対する比は、10ラジアン/秒において1.059:1であり、そして100ラジアン/秒において1.055:1であった。

【0120】

β -分散は、10及び100ラジアン/秒において、それぞれ-58及び-50においてピークを持つ一つのみの成分を有していた。 β -分散の積分強度は、10及び100ラジアン/秒において、それぞれ54.4 GPa-及び61.1 GPa-であった。

【0121】

α -分散は、10及び100ラジアン/秒の周波数に対して、それぞれ67及び83におけるピークを示した。 10

このヤーンに対するDMA測定値を、以下の表IIIに要約する。

【0122】

実施例2

マルチフィラメントポリエチレン前駆体ヤーンを、米国特許第4,551,296号に記載されているように、10重量%溶液からゲルスパンした。この前駆体ヤーンを、溶液状態、ゲル状態及び固体状態で延伸した。固体状態の延伸比は、2.54:1であった。181本のフィラメントのヤーンは、ASTM D2256-02によって測定されるような約15 g/dのテナシティを有していた。

【0123】

この前駆体を、クリールから、11.1メートル/分の速度(V_1)で拘束ロールの組を通して、内部温度が 150 ± 1 である強制対流空気オープン中に供給した。オープン内の空気の循環は、ヤーンの近辺で約34メートル/分の時間平均速度を持つ乱流状態であった。 20

【0124】

ヤーンは、入口から出口まで直線で、21.95メートルの通路長さ(L)にわたるオープンを通して、そしてその後50メートル/分の速度(V_2)で操作される第2の組のロールを通過した。これによって前駆体ヤーンを、空気抵抗の影響を無視して一定の張力でオープン中で延伸した。ヤーンを第2の組のロールで、熱収縮を無視して一定の長さで冷却して、本発明のヤーンを製造した。 30

【0125】

式1-4に関連した上記の引抜き条件は、以下のとおりであった。

$$0.25 \quad [L/V_1 = 1.98] \quad 20, \text{分} \quad \text{式1}$$

$$3 \quad [V_2/V_1 = 4.50] \quad 20 \quad \text{式2}$$

$$1.7 \quad [(V_2 - V_1)/L = 1.77] \quad 60, \text{分}^{-1} \quad \text{式3}$$

$$0.20 \quad [2L/(V_1 + V_2) = 0.72] \quad 10, \text{分} \quad \text{式4}$$

従って、式1-4のそれぞれは満足された。

【0126】

フィラメント当りのデニール(dpf)は、原料ヤーンの17.7 dpfから延伸ヤーンの3.82 dpfに減少した。テナシティは、原料ヤーンの約15 g/dから延伸ヤーンの約41.2 g/dに増加した。延伸ヤーンの質量処理量は、ヤーンの素糸当り3.84グラム/分であった。このヤーンの引張特性を表IIに示す。ヤーンは、135におけるデカリン中の11.5 dl/gの固有粘度、1000個の炭素原子当り約0.5個より少ないメチル基を有し、そして2重量%より少ない他の成分を含有するポリエチレンから構成されていた。 40

【0127】

本発明のヤーンを比較実施例8に記載したように、引張中で動的機械分析にかけた。このヤーンの損失弾性率、 E'' 、のプロットを、図10に示す。基線より上の少なくとも100 MPaの大きさを有する γ -分散のピークは、10ラジアン/秒において存在しなかった。基線より上の少なくとも130 MPaの大きさを有する γ -分散のピークは、1 50

00 ラジアン / 秒において存在しなかった。

【0128】

β - 分散は、10 及び 100 ラジアン / 秒の両方に対して、それぞれ - 50 における β (1) の肩を、そして 10 及び 100 ラジアン / 秒に対して、それぞれ - 21 及び - 17 で β (2) のピークを示した。 β - 分散の積分強度は、10 及び 100 ラジアン / 秒において、それぞれ 92.5 GPa - 及び 107 GPa - であった。

【0129】

α - 分散は、10 ラジアン / 秒の周波数では存在せず、そして 100 ラジアン / 秒では 123 におけるピークを有していた。

このヤーンに対する DMA 測定値を、以下の表 I I I に要約する。

10

【0130】

実施例 3

マルチフィラメントポリエチレン前駆体ヤーンを、米国特許第 4,551,296 号に記載されているように、10 重量 % 溶液からゲルスパンした。この前駆体ヤーンを、溶液状態、ゲル状態及び固体状態で延伸した。固体状態の延伸比は、1.55 : 1 であった。181 本のフィラメントのヤーンは、15 g / d のテナシティを有していた。この前駆体ヤーンを、クリールから、拘束ロールの組を通し、そして強制対流空気オープン中で実施例 2 のものと同様な条件で延伸した。

【0131】

これによって製造された本発明の延伸マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256 - 02 によって測定されるような 39.7 g / d のテナシティを有していた。このヤーンの引張特性を、表 I I に示す。ヤーンは、135 におけるデカリン中の 12 dl / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り約 0.5 個より少ないメチル基を有し、そして 2 重量 % より少ない他の成分を含有するポリエチレンから構成されていた。

20

【0132】

本発明のヤーンを、比較実施例 8 に記載したように、引張中で動的機械分析にかけた。このヤーンの損失弾性率、 E'' 、のプロットを、図 11 に示す。基線より上の少なくとも 100 MPa の大きさを有する γ - 分散のピークは、10 ラジアン / 秒において存在しなかった。基線より上の少なくとも 130 MPa の大きさを有する γ - 分散のピークは、100 ラジアン / 秒において存在しなかった。

30

【0133】

β - 分散は、10 及び 100 ラジアン / 秒の両方において - 50 で β (1) の肩を、そして 10 及び 100 ラジアン / 秒に対して、それぞれ - 34 及び - 25 において β (2) のピークを示した。 β - 分散の積分強度は、10 及び 100 ラジアン / 秒において、それぞれ 149 GPa - 及び 152 GPa - であった。

【0134】

α - 分散は、10 及び 100 ラジアン / 秒の周波数に対して、それぞれ 74 及び 84 におけるピークを示した。

この本発明のヤーンに対する DMA 測定値を、以下の表 I I I に要約する。

【0135】

40

実施例 4

この実施例は、前駆体ヤーンの調製から始まる実施例 3 の完全な繰返しであった。本発明の延伸マルチフィラメントヤーンは、ASTM D2256 - 02 によって測定されるような 38.9 g / d のテナシティを有していた。このヤーンの引張特性を、表 I I に示す。ヤーンは、135 におけるデカリン中の 12 dl / g の固有粘度、1000 個の炭素原子当り約 0.5 個より少ないメチル基を有し、そして 2 重量 % より少ない他の成分を含有するポリエチレンから構成されていた。

【0136】

本発明のヤーンを、比較実施例 8 に記載したように、引張中の動的機械分析にかけた。このヤーンの損失弾性率、 E'' 、のプロットを、図 12 に示す。基線より上の少なくとも

50

も 100 MPa の大きさを有する γ - 分散のピークは、10 ラジアン / 秒において存在しなかった。基線より上の少なくとも 130 MPa の大きさを有する γ - 分散のピークは、100 ラジアン / 秒において存在しなかった。

【0137】

β - 分散は、10 及び 100 ラジアン / 秒に対する、それぞれ - 50 及び - 48 における β (1) のピークを、そして 10 及び 100 ラジアン / 秒に対する、それぞれ - 25 及び - 22 における β (2) のピークを示した。 β - 分散の積分強度は、10 及び 100 ラジアン / 秒において、それぞれ 111 GPa - 及び 135 GPa - であった。

【0138】

α - 分散は、10 及び 100 ラジアン / 秒の周波数に対して、それぞれ 81 及び 95 におけるピークを示した。

本発明のヤーンに対する DMA 測定値を、以下の表 I I に要約する。

【0139】

本発明の延伸マルチフィラメントゲルスパンポリエチレンヤーンの DMA の特徴が、従来の技術のゲルスパンポリエチレンヤーンのもの、個別に、或いはいくつかの組合せで選択される一つ又はそれより多い以下の点で異なっていることが理解される。

【0140】

- ・損失弾性率の γ - 分散のピークが、もしあれば、非常に低い大きさのものである。
- ・損失弾性率の β - 分散は、高い積分強度のものである。
- ・ α - 分散中のピークは、10 ラジアン / 秒の周波数では存在しない。

【0141】

本発明のヤーンは、更に損失弾性率の β - 分散において、二つの成分を示す。

特別の理論に拘束されるものではないが、本発明のヤーンの損失弾性率中の γ - 分散のピークが本質的に存在しないことが、結晶質相中の低い欠陥密度、即ち長い連続の直鎖の全 trans - - (CH₂)_n - 配列の反映であると考えられる。これは、上記に報告した DCS の証拠と一致する。 β - 分散の起源が、結晶間領域の分子運動であることを受入れれば、 β - 分散中の二つの成分の存在は、結晶間領域における異なったモードの結合性を持つ二つの斜方晶系結晶相の存在の反映であると考えられる。これは、上記に報告した x - 線の証拠と一致する。損失弾性率の β - 分散の異常に高い積分強度は、結晶間領域の高い程度の分子の整列を示唆している。全体として、DMA データは、本発明のヤーン中の高い程度の分子の整列及び結晶の完全さを示唆し、そしてそれに一致する。

【0142】

【表 2】

表 I I

DMA によって特徴づけられたヤーンの引張特性

実施例	ヤーン デニール	デナシティ g/d	弾性率 g/d	破断点伸び %	破断エネルギー J/g
比較 8	1189	30.4	885	3.7	56
比較 9	1326	35.6	1120	3.5	61
比較 10	1587	35.3	1062	3.6	62
比較 11	1591	39.0	1205	3.4	65
比較 12	422	38.6	1122	3.5	n.d.
2	691	41.2	1280	3.5	n.d.
3	1481	39.7	1291	3.3	65
4	1490	38.9	1258	3.3	64

n.d. - 決定せず

【0143】

【表 3】

表 1 1 1
従来の技術及び本発明のヤーンのDMA特性

	アルファ分散	ベータ分散			ガンマ分散		
実施例	ピーク温度	ベータ(1)	ベータ(2)	積分強度	ピーク温度	基線の上の高さ	ピークと基線の比
	T, C	T, C	T, C	GPa-deg. C	T, C	MPa	無次元
10 ラジアン/秒							
比較 8	73	-50	-17	84.9	-125	252	1.234
比較 9	79	-55	-21	63.0	-123	252	1.190
比較 10	112	無し	-38	53.9	-118	182	1.097
比較 11	78	無し	-43	85.3	-106	218	1.089
比較 12	67	-58	無し	54.4	-120	252	1.059
2	無し	-50	-21	92.5	無し	<100	1.000
3	74	-50	-34	149	無し	<100	1.000
4	81	-50	-25	111	無し	<100	1.000
100 ラジアン/秒							
比較 8	81	-50	-14	105.3	-119	432	1.241
比較 9	93	-52	-17	79.6	-122	432	1.200
比較 10	109	無し	-37	60.5	-118	328	1.137
比較 11	84	無し	-36	99.2	-118	254	1.088
比較 12	83	-50	無し	61.1	-116	288	1.055
2	123	-50	-17	107	無し	<130	1.000
3	84	-50	-25	152	無し	<130	1.000
4	95	-48	-22	135	無し	<130	1.000

【 0 1 4 4 】

実施例 5

上記の実施例 3 に記載した本発明のヤーンを、クロスプライ繊維補強積層物を含んでなる本発明の物品を構築するために使用した。いくつかのロールの実施例 3 の本発明のヤーンを、クリールから供給し、そしてコーミングステーション (combing station) を通して、一方向性網状構造を形成した。繊維の網状構造を、固定バーの上及び下を通して通過させて、ヤーンを薄い層に広げた。次いで繊維の網状構造を、K R A T O N (登録商標) D 1 1 0 7 スチレン - イソブレン - スチレンブロックコポリマー基質のシクロヘキサン溶液中の浴に浸漬されたロール下に運んで、それぞれのフィラメントを完全に被覆した。

【 0 1 4 5 】

被覆された繊維の網状構造を、浴の出口の絞りロールを通過させて、過剰のシーリング剤の分散物を除去した。被覆された繊維の網状構造を、0.35 ミル (0.00089 cm) のポリエチレンフィルム保持ウェブ上に置き、そして加熱されたオープンを通して通過させて、シクロヘキサンを蒸発させ、そして 20 重量 % の K R A T O N (登録商標) 基質を含有する密着した繊維のシートを形成した。次いで保持ウェブ及び一方向性繊維シートを、積層物の構築のための準備としてローラーに巻いた。

【 0 1 4 6 】

二つの異なった積層物を、上記で作製したロールから構築した。タイプ P C R と命名した本発明の 2 層の積層物を、上記に記載したシート材料の二つのロールを、米国特許第 5,173,138 号に記載されているクロスプライ機械上に置くことによって形成した。保持ウェブを剥ぎ取り、そして二つの一方向性繊維シートを 0°/90° でクロスプライし、そして 115 の温度で、500 psi (3.5 MPa) の圧力で圧密化して、積層物を作成した。

【 0 1 4 7 】

外部表面にポリエチレンフィルムを伴う2枚のクロスプライ繊維シートからなる、タイプLCRと命名した本発明の4層積層物を、同様に作製した。ポリエチレンフィルム保持ウェブを含む上記に記載したシート材料の二つのロールを、クロスプライ機械上に置き、外部にポリエチレン保持ウェブを伴う繊維と繊維を0°/90°でクロスプライし、そして次いで115の温度で500psi(3.5MPa)の圧力下で密圧化して、積層物を作成した。

【 0 1 4 8 】

弾道試験のための複合標的を、上記の積層物から構築した。硬質標的をPCR積層物のいくつかの層を重ね、そしてクロスプライすることによって所望する面密度に構築し、そして次いで115の温度で500psi(3.5MPa)の圧力下で再成形した。軟質標的を、LCR積層物のいくつかの層をクロスプライし、そして緩やかに積み重ねることによって所望する面密度に構築した。

10

【 0 1 4 9 】

本発明のヤーンで構築された積層物の弾道試験を、SPECTRA(登録商標)1000ヤーンから作製した同じPCR及びLCRタイプの商業的に入手可能なSPECTRA SHIELD(登録商標)積層物との比較で行った。弾道試験は、MIL-STD 662Eに従って行った。

【 0 1 5 0 】

結果を表IVに示す。

20

V50速度は、発射体が貫通するものである可能性が50%である速度である。SEACは、与えられた発射体に特有の、複合物の単位面密度当りの特有なエネルギー吸収能力である。この単位はジュール/g/m²であり、J-m²/gと略記される。

【 0 1 5 1 】

本発明のヤーンで構築された本発明の物品が、発射体のある範囲にわたって、従来の技術のSPECTRA(登録商標)1000ヤーンで作製した標的より、高いV50及び高いSEACを保有することがわかるものである。

【 0 1 5 2 】

このように本発明を、十分に詳細に説明してきたが、このような詳細が、厳密に固執される必要はないが、しかし更なる変更及び改変が、それら自体が全て特許請求の範囲によって定義されるような本発明の範囲に入ることを当業者に示唆することは理解されることである。

30

【 0 1 5 3 】

【表 4】

表 IV
弾道試験の結果

発射体 造糸物構造	17 グレインの断片模擬体		17 グレインの断片模擬体		9mm FMJ		7.62 x 51mm M80 ボール	
	PCR		LCR		LCR		PCR	
繊維	S1000	本発明の繊維	S1000	本発明の繊維	S1000	本発明の繊維	S1000	本発明の繊維
面密度、psf	1.03	1.02	n. d.	0.784	0.769	0.769	3.54	3.48
V50、ft/秒	1815	1916	n. d.	1886	1486	1607	2233	2802
V50、メートル/秒	553	584	n. d.	575	453	490	681	854
SEAC、J-m2/g	30	38	n. d.	47.5	219	255	128	204
n. d. - 決定せず								

【図面の簡単な説明】

【0154】

【図1】図1は、商業的に入手可能なゲルスパンマルチフィラメントUHMWPEヤーン（SPECTRA（登録商標）900ヤーン）のフィラメントの低周波数ラマンスペクトル及び導き出されたLAM-1スペクトルである。

【図2】図2aは、図1のLAM-1スペクトルから決定された規則的配列長さ分布関数F(L)のプロットである。

【0155】

図2bは、商業的に入手可能なゲルスパンマルチフィラメントUHMWPEヤーン（SPECTRA（登録商標）1000ヤーン）のLAM-1スペクトルから決定された規則的配列長さ分布関数F(L)のプロットである。

【0156】

図2cは、本発明のフィラメントのLAM-1スペクトルから決定された規則的配列長さ分布関数F(L)のプロットである。

【図3】図3は、5mmの長さに切断され、そしてウッドメタル箔中に平行な配列で包装

10

20

30

40

50

され、そして開放試料皿に置かれた本発明のマルチフィラメントヤーンから採取された 0.03 mg のフィラメント切片の 0.31、0.62 及び 1.25 °K / 分の加熱速度における示差走査熱量測定法 (DSC) の走査を示す。

【図 4】図 4 は、本発明のマルチフィラメントヤーンから採取された単一フィラメントの x - 線ピンホール写真を示す。

【図 5】図 5 は、第 1 の従来の技術の延伸 UHMWPE ヤーンの 10 及び 100 ラジアン / 秒の DMA 周波数における損失弾性率のプロットを示す。

【図 6】図 6 は、第 2 の従来の技術の延伸 UHMWPE ヤーンの 10 及び 100 ラジアン / 秒の DMA 周波数における損失弾性率のプロットを示す。

【図 7】図 7 は、第 3 の従来の技術の延伸 UHMWPE ヤーンの 10 及び 100 ラジアン / 秒の DMA 周波数における損失弾性率のプロットを示す。

10

【図 8】図 8 は、第 4 の従来の技術の延伸 UHMWPE ヤーンの 10 及び 100 ラジアン / 秒の DMA 周波数における損失弾性率のプロットを示す。

【図 9】図 9 は、第 5 の従来の技術の延伸 UHMWPE ヤーンの 10 及び 100 ラジアン / 秒の DMA 周波数における損失弾性率のプロットを示す。

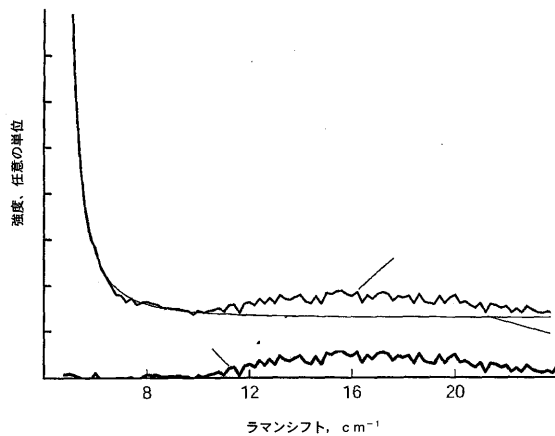
【図 10】図 10 は、本発明の延伸 UHMWPE マルチフィラメントヤーンの 10 及び 100 ラジアン / 秒の DMA 周波数における損失弾性率のプロットを示す。

【図 11】図 11 は、本発明の延伸 UHMWPE マルチフィラメントヤーンの 10 及び 100 ラジアン / 秒の DMA 周波数における損失弾性率のプロットを示す。

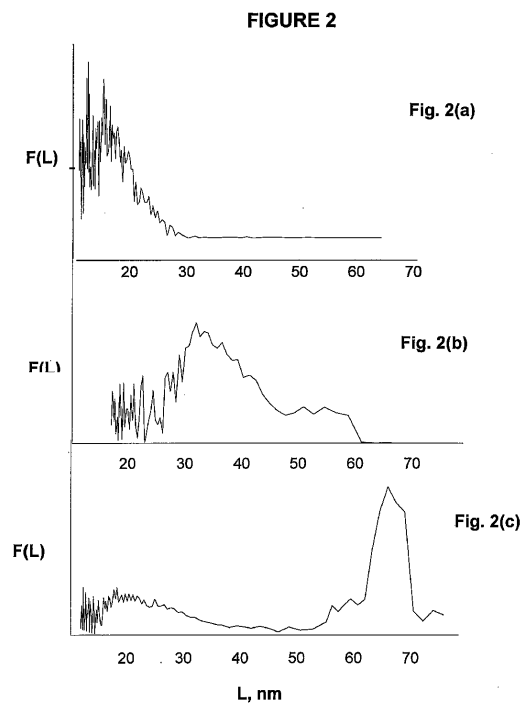
【図 12】図 12 は、本発明の延伸 UHMWPE マルチフィラメントヤーンの 10 及び 100 ラジアン / 秒の DMA 周波数における損失弾性率のプロットを示す。

20

【図 1】

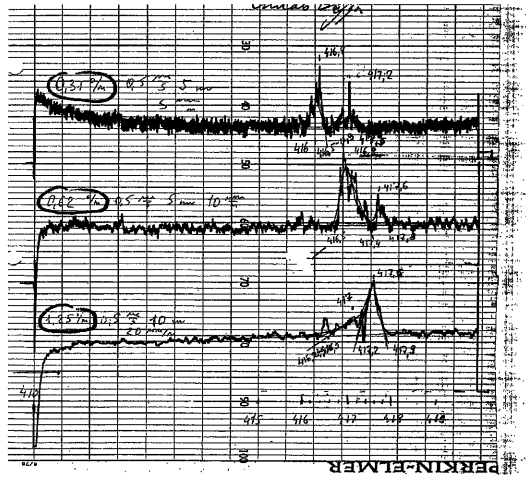


【図 2】



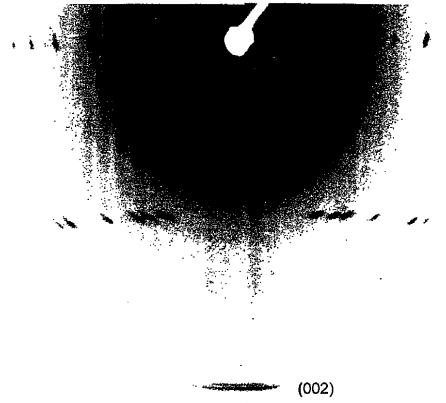
【図 3】

FIGURE 3

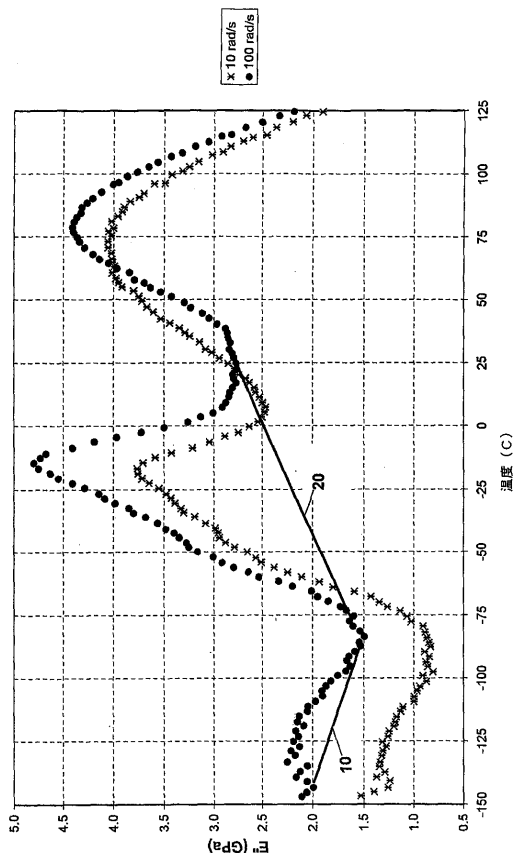


【図 4】

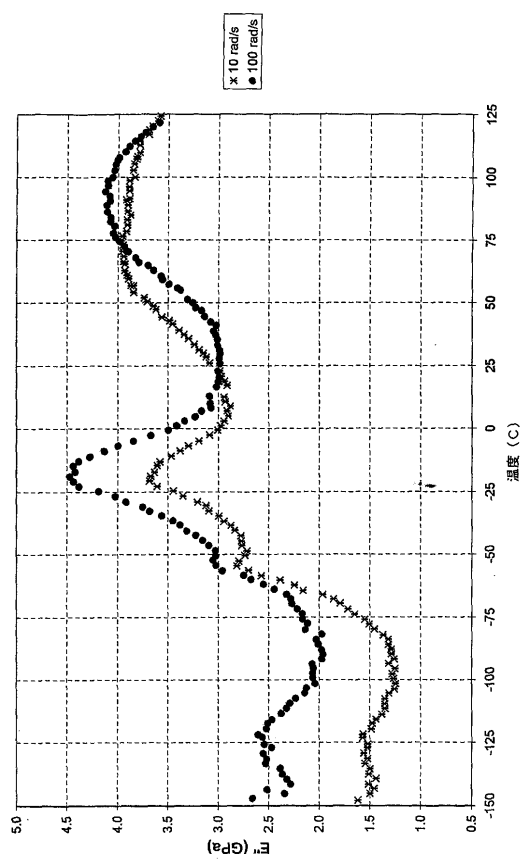
FIGURE 4



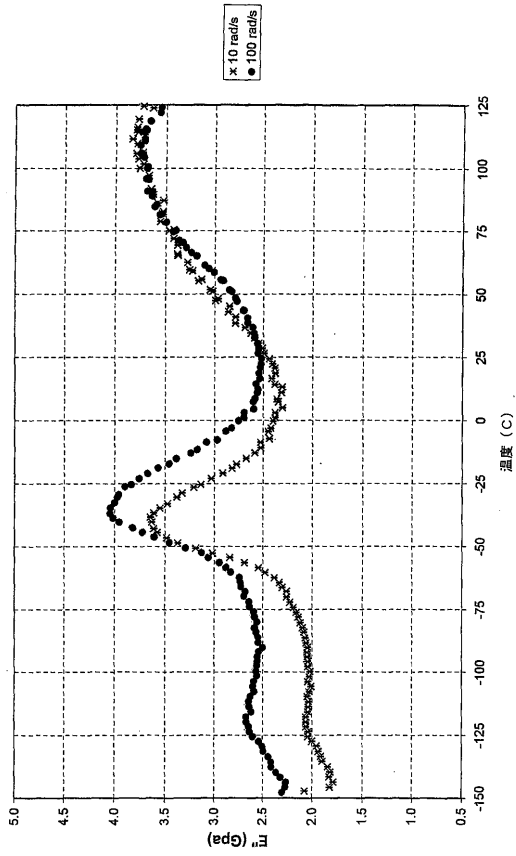
【図 5】



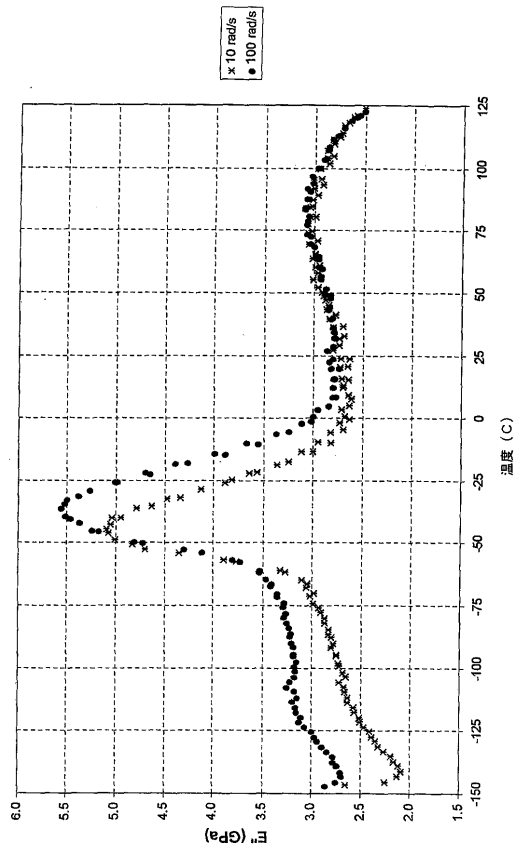
【図 6】



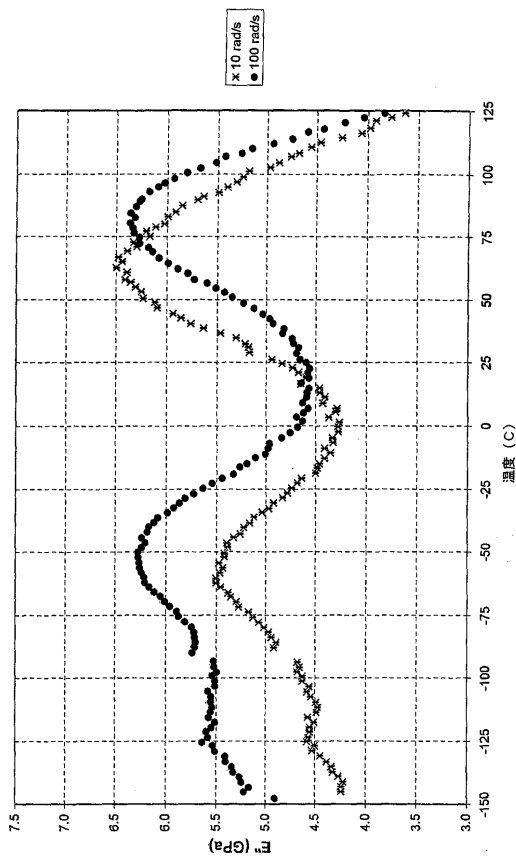
【図 7】



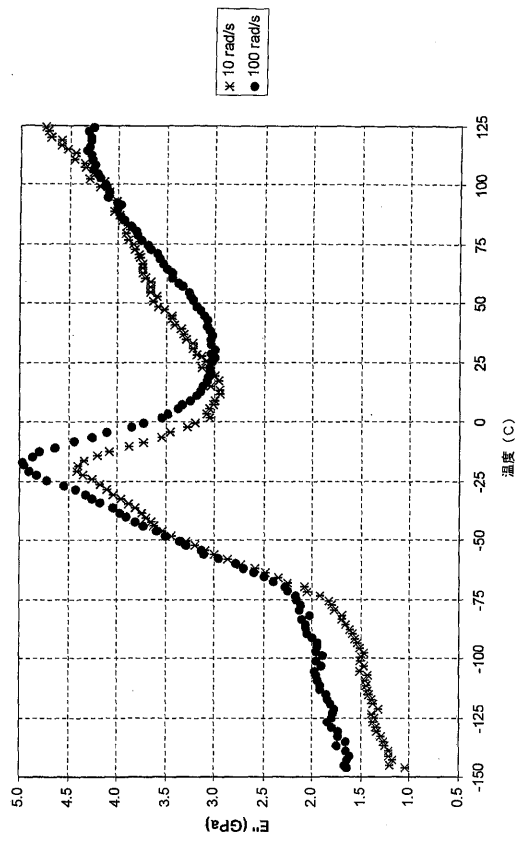
【図 8】



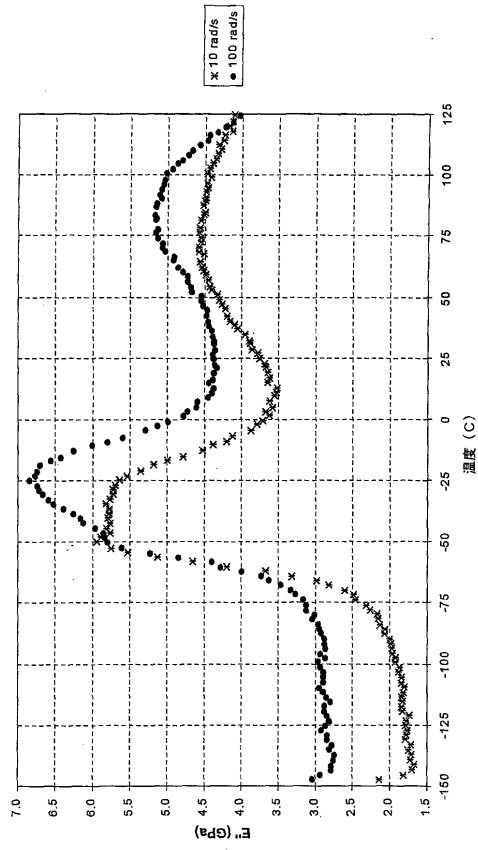
【図 9】



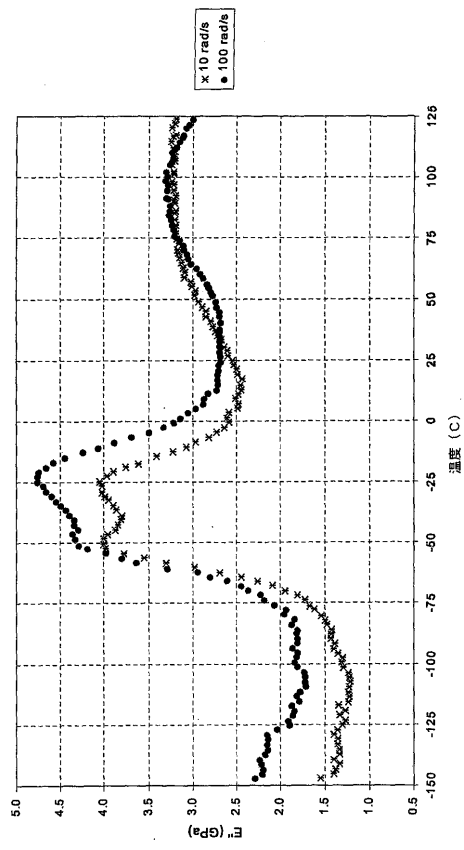
【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100133765
弁理士 中田 尚志
- (72)発明者 タム, トーマス・イウ・タイ
アメリカ合衆国ヴァージニア州 2 3 2 3 7, リッチモンド, ハーヴェット・ドライブ 3 9 1 8
- (72)発明者 ムーア, ロナルド・エイ
アメリカ合衆国ヴァージニア州 2 3 1 1 2, ミドロシアン, ウォーターズ・エッジ・サークル 1
4 1 0 2
- (72)発明者 トゥーミー, コナー・ジェイ
アメリカ合衆国ヴァージニア州 2 3 1 1 2, ミドロシアン, セッジフィールド・テラス 6 0 0 1
- (72)発明者 チョウ, クアン
アメリカ合衆国ヴァージニア州 2 3 8 3 2, チェスターフィールド, サマーラック・コート 9 4
0 8
- (72)発明者 アーネット, チャールズ・アール
アメリカ合衆国ヴァージニア州 2 3 2 2 1, リッチモンド, プロムリー・レイン 4 1 0 4
- (72)発明者 タン, チョク・ビー
アメリカ合衆国ヴァージニア州 2 3 2 3 6, リッチモンド, キングスル・レイン 9 7 0 6

審査官 山崎 利直

- (56)参考文献 特表 2 0 0 3 - 5 2 8 9 9 4 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 5 2 3 1 2 (J P , A)
特開昭 6 0 - 2 3 9 5 0 9 (J P , A)
特開昭 6 2 - 0 4 1 3 4 1 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 6 7 9 1 8 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 1 2 4 3 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

D 0 2 J 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0

D 0 1 F 1 / 0 0 - 6 / 9 6