

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4440106号
(P4440106)

(45) 発行日 平成22年3月24日 (2010. 3. 24)

(24) 登録日 平成22年1月15日 (2010. 1. 15)

(51) Int. Cl.

F I

D O 2 G 3/22 (2006. 01)

D O 2 G 3/22

A O 1 K 91/00 (2006. 01)

A O 1 K 91/00

F

D O 2 G 3/02 (2006. 01)

D O 2 G 3/02

D O 6 M 13/02 (2006. 01)

D O 6 M 13/02

D O 6 M 15/564 (2006. 01)

D O 6 M 15/564

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-542918 (P2004-542918)
 (86) (22) 出願日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)
 (65) 公表番号 特表2006-502318 (P2006-502318A)
 (43) 公表日 平成18年1月19日 (2006. 1. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/NL2003/000687
 (87) 国際公開番号 W02004/033774
 (87) 国際公開日 平成16年4月22日 (2004. 4. 22)
 審査請求日 平成18年10月10日 (2006. 10. 10)
 (31) 優先権主張番号 02079204. 0
 (32) 優先日 平成14年10月10日 (2002. 10. 10)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 503220392
 ディーエスエム アイビー アセツ ビ
 ー、ブイ、
 オランダ国、 6 4 1 1 ティーイー ヘ
 ーレン、 ヘット オーバールーン 1
 (74) 代理人 100094318
 弁理士 山田 行一
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノフィラメント状製品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 本のポリオレフィン繊維のストランドを含む前駆体からモノフィラメント状製品を製造する方法であって、

a) 隣接する繊維を少なくとも部分的に溶融させるのに十分な時間、前記ポリオレフィンの融点範囲内の温度に前記前駆体を暴露するステップと、
 b) 同時に、前記前駆体を、少なくとも 1 . 0 の延伸倍率で延伸するステップと
 を含み、前記ストランドが、ポリオレフィンスタープルファイバーからなる紡績糸であり、前記ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記延伸倍率が 1 . 2 から 2 . 5 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記スタープルファイバーが、ポリオレフィンマルチフィラメント系のけん切によって得られたものである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記前駆体が、撚り合わせたストランドを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ a) の前に、繊維間の接着を促進させるために前記前駆体を前処理するステップをさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

前処理するステップが前記前駆体にオイルを施すことを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前処理するステップが前記前駆体にポリウレタン組成物を施すことを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

ステップ a) および b) の後の製品にコーティング組成物を施すステップをさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項の方法によって得ることができる、ポリオレフィンステープルファイバーからなる少なくとも部分的に溶融した紡績糸を含むモノフィラメント状製品。

10

【請求項 10】

釣り糸または耐切断性物品などの、様々な半完成品および最終製品を得るための、請求項 9 に記載のモノフィラメント状製品の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 本のポリオレフィン繊維のストランドを含む前駆体からモノフィラメント状製品を製造する方法に関し、この方法は、a) 隣接する繊維を少なくとも部分的に溶融させるのに十分な時間、ポリオレフィンの融点範囲内の温度に前駆体を暴露するステップと、b) 同時に、この前駆体を、少なくとも 1.0 の延伸倍率で延伸するステップとを含む。本発明は、さらに、前記方法によって得ることができるモノフィラメント状製品に関し、かつ様々な半完成品および最終製品を製造するための、前記モノフィラメント状製品の使用に関する。

20

【背景技術】

【0002】

こうした方法は、欧州特許第 0740002 B1 号明細書に開示されている。この明細書では、フィラメント材料の糸から釣り糸を製造する方法が記載されている。この方法では、ゲル紡糸ポリオレフィンフィラメントの糸からなる、組んだ釣り糸、撚った釣り糸、または撚り合わせた釣り糸を、当該ポリオレフィンの融点範囲内の温度に、隣接する繊維を少なくとも部分的に溶融させるのに十分な時間暴露し、それと同時に 1.01 から 2.5 の範囲の延伸倍率で当該釣り糸を延伸する。この方法に適用される糸は、連続マルチフィラメント糸であり、より具体的にはこうした糸は、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) のいわゆるゲル紡糸 (gel spinning) によって製造されるような、例えば Spectra (登録商標) または Dyneema (登録商標) の名前で市販されている糸である。

30

【0003】

一般に、釣り糸は、合成ポリマーからなるモノフィラメントであり、ベイト・キャスティング、スピニング、およびスピン・キャスティングに適した取扱いが可能な、丸くしっかりした構造を有する。一般に、こうしたモノフィラメントの釣り糸は硬い性質と滑らかな表面を有し、これらが合わさってキャスティング時の抵抗が低下し、釣りリールからのリリースが改良されることによって遠くへキャスティングすることができる。組み糸は釣り糸には適していない。何故なら、これは糸の端部がほつれる傾向があり、水が入り込む恐れがあり、鉤裂きや絡み合いを受けやすい外面を呈し、水中でよく見える不透明な白色を有する。欧州特許第 0740002 B1 号明細書に開示の方法は、ポリオレフィンマルチフィラメント糸からなる組み糸または撚り糸から、モノフィラメント状の釣り糸の製造を可能にする。この釣り糸は組み糸の上記欠点がない。

40

【0004】

欧州特許第 0740002 B1 号明細書に記載された方法の欠点は、それによって得

50

られた製品を摩耗条件に暴露した場合、破断抵抗が不十分なことである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、本発明の目的は、上記欠点を有さないモノフィラメント状製品を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この目的は、少なくとも1本のポリオレフィン繊維のストランドを含む前駆体からモノフィラメント状製品を製造する方法であって、a)隣接する繊維を少なくとも部分的に溶融させるのに十分な時間、ポリオレフィンの融点範囲内の温度に前駆体を暴露するステップと、b)同時に、この前駆体を、少なくとも1.0の延伸倍率で延伸するステップとを含み、このストランドが、ポリオレフィンステーブルファイバーからなる紡績系であり、ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンである方法を用いて、本発明によって実現される。

10

【0007】

本発明に係る方法では、モノフィラメント状製品は、例えばポリオレフィンの撚り合わせ系または組み系構造から製造することができる。この製品では、「材料および方法」に記載した試験で測定した、破断までのサイクル数で表される耐摩耗性が改良されている。

【0008】

20

本発明に係る方法で得られるモノフィラメント状製品は、驚くほど高い引張り強度を示し、最初の紡績系、またはこうした紡績系からなり前駆体として用いられる合撚系より著しく高い。さらに、得られるモノフィラメント状製品は、快適な感触または手触りを有し、容易に取り扱うことができ、容易に結節できる。さらに、この製品は、驚くほど高い結節強度および結節強度効率を示す。本発明に係る方法の別の利点は、溶融の程度を容易に変化させ、かつ制御することができ、特性プロファイルを調整した製品を得ることができることである。さらに別の利点は、追加のプロセス工程で、得られるモノフィラメント状製品にコーティング組成物を効果的に塗布することができることである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

30

本発明に係る方法では、モノフィラメント状製品は、少なくとも1本のポリオレフィン繊維のストランドを含む前駆体から製造される。モノフィラメント状製品とは、マルチフィラメントの系または紐よりも、モノフィラメントに似た外観と感触を有するが、実際は、通常直径が約50マイクロメートル未満の多数の繊維を含む少なくとも1本のストランドからなる製品であると理解される。このモノフィラメント状製品は、例えば約0.1から10ミリメートルの広い範囲内で変化する直径を有する。本明細書でいう前駆体は、少なくとも1本のポリオレフィン繊維のストランドを含む不確定の長さの物品であると理解され、これを供給または出発材料として用いられる。適切な前駆体は、例えば多数のストランドを含む、組紐、撚り合わせ系、紐またはロープの形状とすることができるが、シングルストランド系とすることもできる。ポリオレフィン繊維のストランドとは、主として、すなわち50質量%以上のポリオレフィン繊維を含む、糸状の繊維製品であると理解できる。

40

【0010】

本発明に係る方法は、隣接する繊維を少なくとも部分的に溶融させるのに十分な時間、ポリオレフィンの融点範囲内の温度に前駆体を暴露するステップを含む。この溶融ステップの条件は、暴露の温度および時間がポリオレフィン繊維を軟化させ、適用される特定の構造内でこれらを少なくとも部分的に溶融させるのに十分であるように選択される。ポリオレフィンの融点範囲は、20 / 分の走査速度を用いたDSC分析で求められる、非配向ポリオレフィンの融点ピークと固定された高配向ポリオレフィン繊維の融点ピークの間の温度範囲である。一般に融点範囲が138~162 であるUHMWPE繊維では、こ

50

の温度は約 150 から約 157 の範囲内であることが好ましい。前駆体を溶融温度に暴露する滞在時間は、広い範囲で変化させることができるが、一般に約 5 秒から約 150 秒の範囲内である。より高い温度が溶融プロセスを促進する傾向にあるが、高すぎる温度をかけないように注意することが望ましい。高すぎる温度が、部分的な溶融や分子緩和効果などにより、製品の強度が低下する恐れがあるからである。

【0011】

溶融プロセス中に、前駆体の外観は、溶融の程度および前駆体材料の種類に応じて、最初の不透明白色から半透明乳白色、またはほとんど透明な製品表面外観に変化する。製品の光透過率は、繊維間の溶融の程度が増加するにつれて上昇する。こうした半透明性または光透過性は、水中の釣り糸としての使用には明確な利点である。

10

【0012】

端部のほつれが少ないモノフィラメント状製品としては、光透過性の上昇で分かるように、繊維の外表面層が少なくとも部分的に溶融していることで十分である。しかし、より高い程度の溶融、例えば前駆体またはストランドのより内部の繊維も結合させる溶融が、より高い耐摩耗性、およびより高い曲げ剛性、すなわちよりモノフィラメント状の特性を有する製品を作るために好ましい。溶融の程度は、本発明のプロセスにおいて暴露する温度および/または暴露する時間を変化させることによって調節することができる。

【0013】

溶融の程度は、例えば、裸眼でまたは光学顕微鏡もしくは電子顕微鏡を用いるなどで外観を評価することによって、あるいは、強度もしくは剛性などの機械的特性を測定することによって、得られた製品について求めることができる。別の可能性としては、欧州特許第 0740002 B1 号明細書に記載されているように、例えばマーカからの着色した液体の吸収量および吸収速度を測定することである。溶融の程度は、負荷をかけた製品を金属ロッド上で摩耗させ、モノフィラメント状製品がその構成フィラメントに分解するまでの運動の回数を求める試験からも得られる。

20

【0014】

本方法の特別な実施形態では、溶融の程度は、非常に低い、または製品で測定することすら困難である。驚くべきことに、温度を上昇させて延伸した製品では、引張り強度はその前駆体と比べて著しく向上していることが見出された。ただし、耐摩耗性はほんのわずかしき改善されていない。したがって、本発明は、ポリオレフィンステーブルファイバーからなる紡績系の少なくとも 1 本のストランドを含む組み構造または撚り合わせ構造を、ポリオレフィンの融点範囲内の温度に暴露しながら、少なくとも 1.1 の延伸倍率で延伸する方法にも関する。この方法で得られた製品では、引張り強度は向上しているが、曲げ特性は依然として出発構造にかなり似ている。

30

【0015】

本発明に係る方法は、前駆体を少なくとも 1.0 の延伸倍率（延伸比ともいう）で同時に延伸するステップをも含む。熱暴露中前駆体に少なくとも 1 の延伸倍率を施すことにより製品の強度低下を防止する。延伸倍率 1.1 以上では、特に引張り強度が向上する傾向がある。驚くべきことに、製品の強度は、前駆体またはそこに含まれるストランドの強度より著しく高いことが見出されている。一定の延伸倍率を超えるとこの効果は横ばい状態になるか、または部分的に繊維を損傷もしくは破断する結果、強度が低下することもある。さらに、延伸倍率が高くなればなるほど、得られる製品のタイター（titre）は小さくなる。したがって、最大延伸倍率は、前駆体およびその繊維の種類によって左右され、一般に最大で約 50 である。好ましくは、延伸倍率は、1.1 から 40、1.2 から 25、より好ましくは 1.3 から 10、さらに好ましくは 1.4 から 5 である。

40

【0016】

好ましくは、ステップ b) の後で得られる製品は、張力を保持したまま冷却される。これは、溶融および延伸中に得られた製品内の、繊維のレベルおよび繊維内の分子レベルの配向がより良く保持されるという利点を有する。こうした張力は、例えば、本方法の先行ステップの後、製品をパッケージに巻き取ることで得られる。

50

【 0 0 1 7 】

本発明に係る方法では、前駆体中の少なくとも1本のストランドは、ポリオレフィンス
テーブルファイバーからなる紡績系である。すなわち、この紡績系は、少なくとも50質
量%のポリオレフィンステーブルファイバーを含む。一般に、糸は、連続フィラメント、
ステープルファイバー、またはこれらの組合せで作ることができる。天然繊維は、2つの
カテゴリーに分類することができる：短いステープルファイバー（通常のステープルまた
はフィラメント長が15～60mmの、綿のようなもの）および長いステープルファイバ
ー（通常のステープル長が40～200mmの、ウールのようなもの）。合成繊維は、初
めに連続フィラメントとして作られる。次いでこれを、切断またはけん切法によってステ
ープルファイバーに変換することができる。切断すると、一般に、矩形のフィラメント分
布（すべてのフィラメントがほぼ同じ長さを有する）になる。ただし、改良されたシステ
ムはフィラメント長の分布をある程度変えることができる。けん切では、一般に、フィラ
メント長がよりガウス分布に近いステープルファイバーが得られる。けん切法では、フィ
ラメントは異なる速度で動く数セットのローラ間で破断するまで延伸される。

10

【 0 0 1 8 】

ステープルファイバーは、平行繊維のストランドを引張って撚りをかける、一般に紡績
と呼ばれるプロセスを介して、糸にされることができる。この理由で、ステープルファイ
バーから作られた糸は紡績糸と呼ばれる。

【 0 0 1 9 】

工業的な紡績プロセスには、以下の基本的なプロセス工程が含まれる：ルースニング（
l o o s e n i n g）、カーディング（c a r d i n g）、延伸および紡績。ルースニン
グとは、例えば梱包されたステープルファイバーを分離し、必要に応じ洗浄することであ
る。カーディングは、例えば針で覆われた回転ドラムの間を通すことによってさらに繊維
をほぐし分離することである。これにより、部分的に平行になった繊維の薄いウェブが得
られる。このウェブを、しばしばスライバーと呼ばれるロープ状のストランドに形成する
。次いで、コーミングを施して繊維の配向を高め、小さい繊維を除去する。延伸中に、ス
ライバーは1つまたは複数のステップで引き伸ばされる。均一な繊維密度を得るために、
同一または異なるステープルファイバーからなるいくつかのスライバーをブレンドするこ
とができる。カーディング段階でステープルファイバーを混ぜることで、異なる天然およ
び/または合成繊維のブレンドを含む糸を作ることにもできる。紡績機に供給する前に、わ
ずかな撚りを加えながらスライバーをさらに延伸することができ、これをロービング（
r o v i n g）と呼ぶ。紡績中に、スライバーまたはロービングをさらに引き伸ばし撚りを
加えて、重なった繊維を結束させ、この糸をボビンに巻き付ける。巻いた糸のこうしたパ
ッケージは円錐または円筒形をしており、普通単にパッケージと呼ばれる。

20

30

【 0 0 2 0 】

上に説明した紡績プロセスで、シングルストランドの撚り糸が得られる。これは単糸と
も呼ばれる。加える撚りの方向に応じて、こうした糸は、しばしばSまたはZ糸と呼ばれ
る。シングルストランドの撚り糸は、一般にかなり「活発」、すなわち、不十分な張力で
持つと、ねじれ、もつれ、傾きまたは自分の周りに丸まる傾向がある。この「活発さ」を
低下させるために、すなわち、さらに例えば織物に満足に加工できる落ち着いたまたはバ
ランスのとれた糸を得るために、業界では、一般に、追加のステップで単糸のストランド
を2本またはそれ以上組み合わせる必要のあることが受け入れられている。こうした組み
合わせるステップは、一般に、もろ撚りと呼ばれる。例えば、もろ撚り双糸は、2本のシ
ングルストランドZ糸をS撚りで合わせることによって、またはZ型糸とS型糸を合撚す
ることによって作ることができる。このようにして得られたもろ撚り糸もシングルストラ
ンド糸より強く均一である可能性がある。

40

【 0 0 2 1 】

本発明に係る方法に適用される紡績糸は、少なくとも50質量%のポリオレフィンス
テーブルファイバーを含む。この紡績糸は、混紡糸を作るために、さらに50質量%までの
1種または複数種の、天然繊維または合成繊維などのステープルファイバーを含むことが

50

できる。こうした第2のステープルファイバーの適切な例としては、ウール、ポリオレフィン、アクリル、ポリエステル、または芳香族ポリアミド繊維を含むポリアミドが挙げられる。

【0022】

本発明に係る方法の特別な実施形態では、紡績糸は、一定量の、ポリオレフィンステープルファイバーより融点範囲が低い熱可塑性ポリマーからなるステープル糸を含む。その利点は、ステップa)中に、追加の熱接着が行われる可能性のあることである。混紡紡績糸を作るとは混紡マルチフィラメント糸を作るより容易かつ経済的であるから、本発明に係る方法に紡績糸を使用すると、この可能性が生じる。適切な熱可塑性ポリマーの例としては、LLDPEなどの、少なくとも1種のアルファオレフィンと他のモノマーとのコポリマー、またはエチレンアクリルコポリマーが挙げられる。こうしたステープルファイバーの効果的な量は、実験で求めることができ、一般に約5～25質量%である。

10

【0023】

本発明の別の特別な実施形態では、紡績糸の主成分は、ポリオレフィンステープルファイバーではなく、ポリオレフィンより高い耐熱性を有し、それ自体は熱接着できない、高強度、高弾性率フィラメント糸からなるステープルファイバーである。例えば、Kevlar（登録商標）またはTwaron（登録商標）などの芳香族ポリアミド系、液晶ポリエステル系、またはポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾール系系などである。こうした紡績糸は、熱可塑性ポリマーからなる比較的低い融点範囲のステープル糸、例えば融点が200℃未満のポリオレフィンステープルファイバーを、さらに50質量%まで含む。適切な熱可塑性ポリマーの例としては、LLDPEなどの、少なくとも1種のアルファオレフィンと他のモノマーとのコポリマー、またはエチレンアクリルコポリマーが挙げられる。この実施形態の利点は、熱接着がステップa)中に行われることである。一方、融点の低い繊維が存在しないと、延伸しながら熱に暴露することによって、こうした耐熱性の高い高強度、高弾性率のフィラメント糸からモノフィラメント状製品を製造することはできない。こうした熱可塑性、熱溶解性ステープルファイバーの効果的な量は、実験によって求めることができ、一般に約5～25質量%である。この方法によって製造される、芳香族ポリアミドステープルファイバーと熱溶解性ステープルファイバーとを含む紡績糸をベースとしたモノフィラメント状製品は、高強度、高い耐摩耗性および高い耐熱性を併せ持つ。

20

30

【0024】

紡績糸、およびステープルファイバーは、さらに通常の添加剤、例えば安定剤、着色剤、鉱物粒子、サイズ剤などを含むことができる。

【0025】

他のステープルファイバー、例えば種類、長さ、タイター(dpf)の選択、このステープルファイバーを、加える温度および時間条件でポリオレフィンステープルファイバーと熔融することができるかどうか、ならびに/または添加剤の選択は、主として所望の最終特性で決まる。この選択は、当分野の技術者が、一般的な知識または通常の実験を用いて行うことができる。

【0026】

好ましくは、本発明に係る方法で使用される紡績糸は、少なくとも60質量%、70質量%、80質量%または90質量%ものポリオレフィンステープルファイバーを含む。これにより、得られる製品の機械的特性を改良することができるからである。この理由から、使用される紡績糸は、実質的に当該ステープルファイバーのみを含むことが最も好ましい。

40

【0027】

様々なポリオレフィン系から得られるステープルファイバーは、本発明に係る方法で使用するためのステープルファイバーとして選択することができる。特に好適なポリオレフィン系が、エチレンまたはプロピレンのホモポリマーおよびコポリマーから製造される。さらに、使用されるポリオレフィン系は、少量の1種または複数種の他のモノマー、特に他

50

のアルファオレフィンを含むことができる。線状ポリエチレン(PE)をポリオレフィンとして選択すると、良好な結果が得られる。線状ポリエチレンとは、ここでは、炭素原子100個当たり1個未満、好ましくは炭素原子300個当たり1個未満の側鎖を有するポリエチレンであると理解される。側鎖またはブランチは、通常少なくとも10個の炭素原子を含むものである。線状ポリエチレンは、さらに5モル%までの1種または複数種のコモノマー、例えば、プロピレン、ブテン、ペンテン、4-メチルペンテンまたはオクテンなどのアルケンを含むことができる。ポリオレフィン以外に、この繊維は、少量の溶媒、または抗酸化剤、紡績仕上げ剤、熱安定剤、着色剤など、こうした繊維に通常用いられる添加剤を含むことができる。

【0028】

好ましくは、ポリオレフィン繊維、特にポリエチレン繊維は、5dl/gより高い極限粘度(IV)を有する。その長い分子鎖のために、こうしたIVを有するポリオレフィン繊維は、非常に良好な機械特性、例えば、高引張り強度、高弾性率、および高い破断エネルギー吸収性を有する。これもまた、ポリオレフィンは、10dl/gを超えるIVを有するポリエチレンであることがさらに好ましい理由である。IVは、PTC-179(Hercules Inc. Rev.、1982年4月29日)の方法に従って、デカリン中135、溶解時間16時間で測定し、抗酸化剤はDBPCを2g/l溶液で用い、異なる濃度での粘度を濃度ゼロに外挿する。こうした高粘度のポリエチレンは、しばしばUHMwPEと呼ばれる。UHMwPEフィラメント系は、UHMwPEの溶液を紡糸してゲル繊維を作り、溶媒を部分的または完全に除く前、最中、および/または後に、この繊維を延伸することによって調製することができる。すなわち、例えば、欧州特許出願公開第0205960 A号明細書、国際公開第01/73173 A1号パンフレット、Advanced fiber spinning technology、T. Nakajima編、Woodhead Publ. Ltd(1994)、ISBN185573 182 7、およびそこに引用された文献に記載の、いわゆるゲル紡糸法によるものである。

【0029】

高い強度と低い相対密度を併せ持つため、UHMwPEステープルファイバーを選択することが好ましい。より具体的には、本発明に係る方法で使用される紡績系は、マルチフィラメントUHMwPE系からけん切法で作られたUHMwPEステープルファイバーを含む。こうしたステープルは繊維長分布がより広がっているため、機械特性が改良された糸が得られるからである。

【0030】

特別の実施形態では、使用される紡績系は、シングルストランド紡績系である。他の実施形態では、非公開の同時係属出願に記載のシングルストランド紡績系が、本発明に係る方法で使用される。このシングルストランド紡績系は、少なくとも50質量%の、引張り強度が少なくとも16cN/dtex、引張り弾性率が少なくとも700cN/dtex、繊維のフィラメント1本当たりのデニールが18dpf以下の連続ポリオレフィンマルチフィラメント系から得られたステープルファイバーから作られたものである。このステープルファイバーは、平均繊維長が40~180mmであり、実質的に捲縮がない。また、この紡績系は、撚係数(twist coefficient)が40~100t・m⁻¹・(m/g)^{-1/2}であることを特徴とする撚りレベルを有する。このステープルファイバーは、例えば超高分子量ポリエチレン(UHMwPE)をベースとした高配向ポリオレフィン繊維から得られたものであることが好ましい。この方法の利点は、比較的低いタイター、例えば10~100、好ましくは15~50dTex、および低い比較密度を有する半透明のモノフィラメント状製品を、マルチフィラメント系から出発する欧州特許出願公開第0740002 A1号明細書で知られた方法よりも高い総括生産速度、および低い総括コストで製造することができることである。この方法で得られる製品は、外科用縫合糸などの医療用途に特に好適である。

【0031】

撚係数 (twist coefficient) は、Koechlin式： $T = (Nm)^{1/2}$ によって、糸の撚りレベルを特徴づける。式中、 T は 1 メートル当りの回転数 ($t \cdot m^{-1}$) で表された撚りレベルであり、 Nm はメートル法の番手 ($1000 / \text{tex}$ 、または m/g) である。この撚係数はまた、(メートル法の) 撚り係数 (twist factor)、または撚り乗数 (twist multiplier) とも呼ばれる。<http://www.fibre2fashion.com/GLOSSARY/glossary17.htm> の例を参照されたい。好ましくは、撚係数は、60 から 100、65 から 90、または特に 70 から 85 の間である。

【0032】

このシングルストランド紡績糸は、活発さを殆ど示さず、十分落ち着いているので、初めにも撚り糸を作る必要無しに次の加工を行うことができる。このシングルストランド紡績糸中のステープルファイバーは、線密度がフィラメント 1 本当り 18 デニール (dpf) 以下、好ましくは 14 dpf 以下、より好ましくは 10 dpf 以下、さらに好ましくは 6 dpf 以下、最も好ましくは 4 dpf 以下のフィラメント糸から得られたものである。十分な結合性を有する糸を得るためには断面に所定の最小繊維数が必要なので、繊維の線密度が低くなると、紡績糸は細くなる可能性がある。さらに、繊維の線密度が低くなると、一定の糸タイターで紡績糸の引張り強度が高くなる。繊維の生産効率を考慮すると、線密度は、少なくとも 0.2、0.3 または少なくとも 0.5 dpf であることが好ましい。より細い紡績糸から出発すると、より細いモノフィラメント状製品をより経済的な方法で製造することができるという利点がある。

【0033】

本発明に係る方法で使用されるシングルストランド紡績糸は、実質的に捲縮のないポリオレフィンステープルファイバーを含む。この繊維はテクスチャー加工されていないか、ほんのわずかだけテクスチャー加工されている。捲縮は、繊維のうねりのメジャーであり、真っ直ぐにしたまたは完全に伸ばした繊維の長さ、すなわち外部拘束が実質的にないときの繊維の長さとの差として表される。本明細書では、実質的に捲縮がないことは、非拘束状態でのステープルファイバーの長さが、真っ直ぐにした長さの少なくとも 80 % であることを意味するものと理解する。好ましくは、捲縮長は、真っ直ぐにした長さの少なくとも 90 % であり、少なくとも 95 % がさらに好ましい。実質的に捲縮がないことは、さらに永続的な捲縮を含まないと理解される。例えば、UHMWPE ステープルファイバーは、ステープルの作製中に導入されたある程度の捲縮を含むことができるが、例えば紡績中に発生する可能性がある伸長力を繊維に加えると実質的に消えるので、この捲縮は永続的ではない。

【0034】

本発明に係る方法では、前駆体中の少なくとも 1 本のストランドが、ポリオレフィンステープルファイバーからなる紡績糸である。前駆体は、ストランド間およびストランド内の溶融程度が異なるモノフィラメント状製品に到達するために、ならびに異なる機械特性および外観および感触に到達するために、他のステープルファイバーおよび/または連続フィラメントからなる 1 本または複数のストランドを含むこともできる。当分野の技術者は、一般的な知識または通常の実験を用いて、このような異なった種類を作ることができる。前駆体中のすべてのストランドが、ポリオレフィンステープルファイバーをベースとした紡績糸であることが好ましい。これにより、溶融の程度、すなわち製品特性を大幅に変化させることができるからである。

【0035】

本発明に係る方法は、様々な構造、例えば組み構造、または撚り合わせ構造の前駆体で行うことができる。撚り合わせたストランド、すなわちプライされ (plied) [フォールドされ (folded)]、ツイストされた (twisted) ストランド、を有する前駆体を用いることが好ましい。これは、前駆体をより容易かつ経済的に製造できる利点を有する。さらに、得られる製品は優れた性能を有し、特に摩耗試験時の破壊抵抗が驚くほど優れている。

【 0 0 3 6 】

本発明に係る方法は、溶融ステップ時の繊維間の接着を促進するために、ステップ a) の前に、前駆体またはその中の 1 本もしくは複数のストランドを前処理するステップをさらに含むことができる。こうした前処理ステップは、前駆体に成分または組成物を塗布すること、前駆体を洗い流すこと、すなわち紡績仕上げ剤などの表面成分を洗い落とすこと、あるいは高電圧プラズマもしくはコロナ処理を施すことを含むことができる。

【 0 0 3 7 】

一実施形態では、前駆体は、有効量の鉱油（例えば、平均分子量約 2 5 0 ~ 7 0 0 の熱媒グレード鉱油）、植物油（例えば、やし油）、または好ましくは非揮発性のパラフィンなどのポリオレフィン用の溶媒を施すことによって、例えば浸漬または濡らすことによって前処理される。この前処理ステップは、室温で行うことができ、あるいはポリオレフィン繊維が溶ける温度範囲より低い温度まで昇温して行うことができる。

10

【 0 0 3 8 】

別の実施形態では、前処理は、コーティング組成物を前駆体に塗布するステップを含む。この組成物は、溶融ステップにおいてより高温に暴露した際の繊維と繊維の接着を促進する、あるいは別の方法で性能を改良するようなポリマーの溶液または分散液とすることができる。好ましい実施形態では、前駆体に、膜形成ポリウレタンの分散液などのポリウレタン組成物を塗布する。こうした組成物は、モノフィラメント状製品の耐摩耗性または耐切断性の向上に役立つ成分をさらに含むことができる。耐切断性を向上させる成分の例としては、鉱物粒子、セラミック粒子、ガラス、金属など、表面硬度が高い微粒子が挙げられる。コーティング組成物は、着色剤や安定剤など、その他の添加剤をさらに含むことができる。

20

【 0 0 3 9 】

本発明に係る方法は、ステップ a) および b) の後、製品にコーティング組成物を施してコーティング層を形成するステップをさらに含むことができる。こうしたコーティング組成物は、その後の操作での製品のより容易な取扱いおよび加工を可能にする代表的な紡績仕上げ剤、この製品を含む複合物をその後製造する際の接着を制御する化合物または組成物、あるいは製品の一体性と強度をさらに向上させるパイダンダー組成物を含むことができる。後者の代表例としては、ポリウレタンまたはエチレンアクリルコポリマーなどのポリオレフィン系バインダー組成物が挙げられる。コーティング組成物は、溶液または分散液として施すことができる。こうした組成物は、モノフィラメント状製品の耐摩耗性または耐切断性をさらに向上させる成分をさらに含むことができる。耐切断性を向上させる成分の例としては、様々な鉱物粒子またはセラミック粒子など、表面硬度が高い微粒子が挙げられる。コーティング組成物は、着色剤や安定剤など、その他の添加剤をさらに含むことができる。

30

【 0 0 4 0 】

本発明に係る方法におけるコーティング組成物の施工は、連続フィラメント系を用いる方法と比べて比較的容易かつ効果的であることが分かっている。ステップ a) および b) の後で得られる製品は、特に製品表面の繊維が一部だけ溶融している場合は、こうしたコーティングをより容易に受け入れることが分かる。

40

【 0 0 4 1 】

本発明は、本発明に係る方法によって得た製品、すなわち少なくとも部分的に溶融した、ポリオレフィンステーブルファイバーからなる紡績糸を含むモノフィラメント状製品にも関する。この製品は、独特な構造を有し、いくつかの優れた特性を兼ね備えている。この製品はモノフィラメントの半透明な外観を有するが、その感触は、ポリオレフィンモノフィラメント、または例えば欧州特許第 0 7 4 0 0 0 2 B 1 号明細書に記載のモノフィラメント状製品とは異なる。本発明のモノフィラメント状製品は、摩耗試験時の破断抵抗が驚くほど高く、容易に結節することができ、結節された製品は強度の保持率が高い。モノフィラメント状製品はまた、引張り強度が驚くほど高く、前駆体中の出発紡績糸の強度よりも高い。通常、本発明のモノフィラメント状製品の引張り強度は、少なくとも 1 0 c N

50

/ d t e x、好ましくは少なくとも15、20またはさらに25 c N / d T e xである。こうした高い強度は、U H M w P E ステープルファイバーをベースとした紡績系の量が比較的多い前駆体をベースとした製品に典型的に見られる。

【0042】

本発明に係る方法で得られるモノフィラメント状製品は、タイターとも呼ばれる線密度が、広い範囲、例えば10から15000 d T e xで変化することができる。一般に、この製品のタイターは30から2500 d t e xである。タイターが低い製品は、縫合系などとしての使用に好適である。釣り糸または防護服などの用途を考慮すると、タイターは好ましくは100から1600 d T e x、さらに好ましくは200から1200 d T e xである。

10

【0043】

本発明はさらに、釣り糸、縫合糸、布、紐およびロープ、複合糸、ならびに例えば耐切断性物品へのこれらの使用など、様々な半製品および最終製品を製造するための、本発明のモノフィラメント状製品の使用にも関する。

【0044】

本発明は、本発明のモノフィラメント状製品を含む半製品および最終製品にも関する。

【実施例】

【0045】

以下の実施例および比較実験により、本発明をさらに例証する。

【0046】

20

材料および方法

タイターが1760 d T e x、引張り強度が28 c N / d T e x、引張り弾性率が910 c N / d T e x、および繊維のフィラメント1本当りのデニールが約1 d p fのマルチフィラメントU H M w P E系、D y n e e m a（登録商標）1760 S K 60（オランダD S M製高性能繊維）から、例えば欧州特許出願公開第0445872号明細書に記載のけん切法によってステープルファイバーを製造した。ステープルファイバーの平均長さは約80 mmであった。次いで、このステープルファイバーを、長ステープルファイバー型のN S C装置を用いてシングルストランド系に紡績した。得られた糸は、番手が約Nm 44（約225 d T e x）、適用された撚りレベルは、K o e c h l i n則の係数で約80に相当するものであった）であった。この紡績糸はほとんど活発さを示さなかった。これは、100 cmの長さを切り出し、一端だけを固定してこれを垂直に保持し、よじれる傾向がほとんどないことを観察することによって実証された。その引張り強度は約15.0 c N / d T e x、引張り弾性率は約153 c N / d T e x、および破断伸度は約4.3%であった。この材料を、以下S S S Yと呼ぶ。

30

【0047】

引張り強度（または強度）（および引張り弾性率）は、マルチフィラメント糸および紡績糸、ならびにモノフィラメント状製品で、繊維の標準標点距離500 mm、クロスヘッド速度50% / 分、およびI n s t r o n 2714クランプを用いて、A S T M D 885 Mで規定されたように定義し測定する。強度を計算するために、測定された引張り力を、繊維10メートル（または別の長さ）の重量を測定して求めたタイターで割る。伸度は、測定された破断伸度であり、試験片をクランプした後の元の長さの%で表される。

40

【0048】

結節強度は、パロマーノットを含む試験片の強度を測定することによって求める。パロマーノットは、釣り糸をスイベル、スナップまたはフックに接合するのに推奨される汎用の接続法である。試験片の二重にした端部をフックの穴に通し、単純な一つ結びを作る。次いで、このフックを、ループを通してしっかり締める。

【0049】

結節強度効率は、結節強度測定値の、引張り強度測定値に対する相対値（%）として計算される。

【0050】

50

耐摩耗性は、糸摩耗寿命を測定するためのASTM D3108に記載された試験に基づく手順に従って測定した。この目的のために、ASTM D3108に記載の糸摩耗寿命測定装置を、試験用試料の一端を電動回転の偏心クランクまたはカムに固定し、他端に荷重をかけるように改造した。試験中、試料をセラミックの穴に対して摩擦させ、試料が不良になる（破断する）までのサイクル数を求めた。示した数値は少なくとも5回の試験の平均値である。

【0051】

（比較実験A）

前駆体（供給）材料として、タイターが224 dTex、引張り強度が39 cN/dTex、引張り弾性率が1250 cN/dTex、および繊維のフィラメント1本当りのデニールが約1 dpfのマルチフィラメントゲル紡糸UHMWPE系からなる組み構造を用いた。この組紐は、1センチメートル当りのピックで表される締まりが7.5の中程度の締まりで組んだ、当該系のストランド8本を含んでいた（ $8 \times 224 / 7.5$ と示す。表1参照）。

【0052】

前処理としてこの組紐を液体パラフィンバス中を通し、不織布の間に通して過剰のオイルを拭き取った。パラフィン含有量は、このステップでの質量増加を測定することにより約11質量%と計算された。次いで、この組紐を第1の駆動ロールから、10 m/分の一定速度で、153.5の定温に保持された炉内へ導いた。炉の出口で、組紐を第2の駆動ロールへ導いた。第2ロールの速度は、延伸倍率1.9および延伸速度0.7 m/分を加えるように調節した。他の実験で行ったように、異なる延伸倍率を施す場合は、炉における試料の経路長と第2ロールの速度を変えることによって、炉における延伸速度をほぼ一定に保持した。炉における試料の経路長を2.8から58.8メートルまで変更できるように、炉には多数のロールを装備した。

【0053】

製品の外観は、最初の不透明白色からほぼ半透明に変化した。その表面は、出発製品の外観より滑らかさおよび光沢が明らかに低下したが、依然として滑らかなものであった。また、製品は、粗さおよび剛性の増大が感じられ、曲げた後の角度が保持された。

【0054】

その他の試験結果を表1にまとめた。得られた結節強度効率が、欧州特許第0740002 B1号明細書における類似の製品で報告されたものより著しく低いことに留意されたい。これは、用いたノットの種類と関係があるかもしれない。

【0055】

（比較実験B）

この実験は、比較実験Aとほとんど類似して行われた。ただし、撚り合わせ構造は、同一のマルチフィラメント系のストランド6本からなり、120回転/cmの時計回りの撚りを与えてある（ $6 / 224 ; 120 Z$ と示した）。パラフィン含有率測定値は約12質量%であり、延伸倍率は1.8であった。その他の試験結果は表2にまとめた。

【0056】

（実施例1）

上記SSSY材料のストランド8本を含む、12ピック/cmの組み構造（表1で $8 \times Nm44 / 12$ として示した）を前駆体として用いた。比較実験Aと同様にこの組紐を炉に通したが、前処理ステップは行わず、延伸倍率は1.0とした。得られた製品は、その出発材料と似た外観であった。この製品は、引張り強度が、初めにストランドとして使った紡績系より低いことが分かった。製品は、ノットを作った後、高い強度保持率を示した。

【0057】

（実施例2～3）

実施例1を繰り返したが、ここでは、ステップa)の前に約12質量%のパラフィンを加え、延伸倍率1.8、1.7をそれぞれ施した。製品の粗さがより半透明になったのは

、より多くの溶融が起こったことを示している。表面の感触は、比較実験 A の場合より滑らかさが低下した。得られた製品はいずれも、引張り強度がストランドとして使われた紡績系より高く、耐曲げ性が上昇（剛性が上昇）しており、曲げた後の角度を保持している。摩耗試験時の破断までのサイクル数は、実施例 2 が比較実験 A より 5 倍超多いことが分かった。

【 0 0 5 8 】

（実施例 4 ～ 6 ）

9 . 5 ピック / c m でストランド 8 本を含む上記 S S S Y 材料からなる組み構造を前駆体として使用した。比較実験 A と同様に炉内を通過させたが、この組紐を前処理ステップ無しで延伸倍率 1 . 0 を適用していた。得られた製品は、ストランドとして使った紡績系より低い引張り強度を有するように見えたが、ノットを高い強度保持率（実施例 4 ）で作ることができた。延伸倍率 1 . 6 または 1 . 7 を適用すると、引張り強度は実施例 2 ～ 3 のように再び上昇した。しかし、耐摩耗性はわずかしこ向上しなかった。明らかに、用いた温度および時間条件では、繊維の溶解の程度は、前処理無しで高い耐摩耗性が得られるほどには十分高くなかった。

【 0 0 5 9 】

（実施例 7 ～ 9 ）

実施例 4 ～ 6 を繰り返したが、ここでは、前駆体に約 1 3 質量 % のパラフィンを加えた。すべての試料について元の紡績系に対する強度上昇が観察された。実施例 7 からは、溶融の程度を上昇させると、耐摩耗性に良い影響があることが確認される。

【 0 0 6 0 】

（実施例 1 0 ～ 1 6 ）

7 . 5 ピック / c m でストランド 8 本を含む上記 S S S Y 材料からなる組み構造を前駆体として使用した。実施例 1 0 からは、延伸倍率 1 . 0 では引張り強度の上昇が見られないこと、ならびに前処理無しおよび選択した条件下ではほとんど溶融が起こらないことが確認された。外観の変化から判断すると、パラフィンを加え暴露温度を上昇することにより、溶融の程度が上昇する。溶融の改良は、製品を金属ロッド上にこすりつけることによる製品の耐崩壊性試験からも明らかであった。実施例 1 1 は、1 8 回、実施例 1 2 および 1 3 は約 3 3 回の運動に耐えた。耐摩耗性試験における破断までのサイクル数では、4 ～ 5 倍の向上が観察された。温度または延伸倍率をさらに高くしても、この前駆体構造では引張り特性のさらなる改良は得られなかった。

【 0 0 6 1 】

（実施例 1 7 ）

前駆体としてシングルストランド紡績系 S S S Y を使用した。前処理は、浸漬により水性ポリウレタン分散液 L 9 0 1 0 （ G O V I （ B E ） 製）を施した。ポリウレタン含有率は、（得られた製品について）約 1 5 質量 % と測定された。前処理、熱暴露および延伸倍率 1 . 6 の延伸の組合せにより、製品の引張り強度が著しく上昇した。この製品はまた、剛性がより高く、より半透明の外観を有し、ノットは高い強度保持率で容易に作ることができた。

【 0 0 6 2 】

（実施例 1 8 ～ 2 2 ）

前駆体として、1 2 0 回転 / c m の時計回りの撚りを有する S S S Y をベースとした 6 本もろ撚り系（6 / N m 4 4 ; 1 2 0 Z と示した）を使用した。実施例 1 9 では、延伸倍率 1 . 8 と組み合わせ、約 1 3 . 5 質量 % のパラフィンを前処理として加えた。この溶融製品は、摩耗試験時に、比較実験 B に対して約 1 5 倍の上昇という、非常に優れた耐破断性を示した。ポリウレタンで前処理して作製した試料（実施例 2 0 ～ 2 2 ; P U R 含有率約 1 6 質量 % ）は、非常に優れた引張り特性および結節強度（効率）を示し、改良された耐摩耗性を示した。

【 0 0 6 3 】

（実施例 2 3 ～ 2 4 ）

これらの製品は、１８本もろ撚り糸（出発ストランドはＳＳＳＹ）をベースとし、約１２．５質量％のパラフィンを含し、上記と同様の条件で作製された。タイターがそれぞれ約４１００および２５００ｄＴｅｘである、これらのより厚い製品で得られた結果は、他の結果に準ずるものであった。

【 ０ ０ ６ ４ 】

【 表 1 】

	前駆体材料		プロセス特性			製品特性				
	種類	構造	前処理	温度 (°C)	延伸倍率	引張り強度 (cN/dTex)	伸び (%)	結節強度 (cN/dTex)	結節強度 効率 (%)	耐摩耗性 (破断までの サイクル数)
比較実験A	組んだ 連続フィラメン ト糸	8×224/7.5	パラフィン	153.5	1.9	27.9	3.8	15.2	54	5998
実施例1	組んだもの	8×Nm44/12	なし	153.5	1.0	10.8	6.0	8.1	75	
実施例2	組んだもの	8×Nm44/12	パラフィン	153.5	1.8	17.2	2.1	9.2	54	32998
実施例3	組んだもの	8×Nm44/12	パラフィン	153.5	1.7	16.5	2.1			
実施例4	組んだもの	8×Nm44/9.5	なし	153.5	1.0	12.9	4.5	10.5	81	
実施例5	組んだもの	8×Nm44/9.5	なし	153.5	1.6	22.4	2.8	14.9	67	7828
実施例6	組んだもの	8×Nm44/9.5	なし	153.5	1.7	22.2	2.5			
実施例7	組んだもの	8×Nm44/9.5	パラフィン	153.5	1.6	20.2	2.5			25171
実施例8	組んだもの	8×Nm44/9.5	パラフィン	153.5	1.7	16.7	2.0			
実施例9	組んだもの	8×Nm44/9.5	パラフィン	153.5	1.8	18.5	2.0			
実施例10	組んだもの	8×Nm44/7.5	なし	153.5	1.0	11.5	4.4			
実施例11	組んだもの	8×Nm44/7.5	パラフィン	153.5	1.6	20.1	2.5	11.9	59	26234
実施例12	組んだもの	8×Nm44/7.5	パラフィン	154.0	1.6	18.1	2.7			
実施例13	組んだもの	8×Nm44/7.5	パラフィン	154.5	1.6	17.1	2.4			30620
実施例14	組んだもの	8×Nm44/7.5	パラフィン	155.0	1.6	16.8	2.7			
実施例15	組んだもの	8×Nm44/7.5	パラフィン	153.5	1.7	19.8	2.2			
実施例16	組んだもの	8×Nm44/7.5	パラフィン	153.5	1.8	18.6	2.1			

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

【表 2】

	前駆体材料		プロセス特性			製品特性				
	種類	構造	前処理	温度 (°C)	延伸倍率	引張り強度 (cN/dTex)	伸び (%)	結節強度 (cN/dTex)	結節強度 効率 (%)	耐摩耗性 (破断までの サイクル数)
比較実験B	燃り合わせた 連続フィラメント 糸	6/224; 120Z	パラフィン	153.5	1.8	29.4	3.9	17.5	60	6868
実施例17	シングル紡績糸	Nm44	PUR	153.5	1.6	21.4	2.1	17.1	80	
実施例18	燃り合わせたもの	6/Nm44; 120Z	なし	153.5	1.0	14.8	4.0			
実施例19	燃り合わせたもの	6/Nm44; 120Z	パラフィン	153.5	1.8	18.5	2.2	15.2	82	>100000
実施例20	燃り合わせたもの	6/Nm44; 120Z	PUR	153.5	1.6	23.8	2.5			
実施例21	燃り合わせたもの	6/Nm44; 120Z	PUR	153.5	1.7	27.3	2.9	21.5	79	24580
実施例22	燃り合わせたもの	6/Nm44; 120Z	PUR	153.5	1.8	24.1	2.5			
実施例23	燃り合わせたもの	18/Nm44; 120Z	なし	153.5	1.0	14.5	4.8			
実施例24	燃り合わせたもの	18/Nm44; 120Z	パラフィン	153.5	1.6	19.1	2.8			

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴェイラート, シリル, デイヴィッド
オランダ, マーストリヒト エヌエル - 6 2 2 6 ビーシー, バーガーストラート 1 1 7
(72)発明者 ダークス, クリスチャン, ヘンリ, ピーター
ベルギー, デイルセン ビー - 3 6 5 0 ポートシューフストラート 1 3

審査官 斎藤 克也

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

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

A61K 91/00
D02G 1/00 - 3/48
D02J 1/00 - 13/00