

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2009年9月3日 (03.09.2009)



PCT



(10) 国际公布号
WO 2009/105925 A1

- (51) 国际专利分类号:
D01F 6/04 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)
D01F 1/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2008/001308
- (22) 国际申请日: 2008年7月14日 (14.07.2008)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200810014184.1 2008年2月26日 (26.02.2008) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 山东爱地高分子材料有限公司 (SHANDONG ICD HIGH PERFORMANCE FIBRES CO., LTD) [CN/CN]; 中国山东省莱芜市辛庄工业项目集中区, Shandong 271108 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 任意 (REN, Yi) [CN/CN]; 中国山东省莱芜市辛庄工业项目集中区 山东爱地高分子材料有限公司, Shandong 271108 (CN)。
- (74) 代理人: 青岛发思特专利商标代理有限公司 (QINGDAO FIRST PATENT & TRADEMARK AGENT CO., LTD); 中国山东省青岛市香港中路6号世界贸易中心A座309室, Shandong 266071 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: COLORED HIGH STRENGTH POLYETHYLENE FIBER AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种有颜色的高强度聚乙烯纤维及其制备方法

(57) Abstract: A colored high strength polyethylene fiber, preparation method and use thereof are provided, which are in the high molecular material field. The surface of said high strength polyethylene fiber is chromatic, grey or black. The strength of said high strength polyethylene fiber is 15-50 g/d, its modulus is 400-2000 g/d. The product of present invention is colored, so it can be well applied to civil and military field. The preparation method of present invention has some advantages that technological process is simple, production efficiency is high, cost of production is low, performance of made fiber is excellent, and use-cost is reduced, compared with the prior art.

(57) 摘要:

一种有颜色的高强聚乙烯纤维及其制造方法和应用, 属于高分子材料技术领域, 其特征是, 所述的高强聚乙烯纤维表面具有彩色、灰色或黑色; 所述的高强聚乙烯纤维的强度为 15~50g/d, 模量为 400~2000g/d, 本发明产品具有颜色, 因此在民用、军事领域内能得到更好的应用, 本发明的制造方法与现有技术相比, 具有流程简单、生产效率高、成本低, 生产出的纤维性能优良, 并且降低了使用成本等优点。

WO 2009/105925 A1

一种有颜色的高强聚乙烯纤维及其制造方法

技术领域

5 本发明涉及一种高强度聚乙烯纤维及其制造方法和应用，特别是一种有颜色的高强聚乙烯纤维及其制造方法和应用。

背景技术

10 高强聚乙烯纤维，是采用分子量在 100 万以上的超高分子量聚乙烯生产制造的具有高强度和模量的合成纤维材料，高强聚乙烯纤维、芳纶、碳纤维在国际上称为三大高性能纤维材料，其中超高分子量聚乙烯纤维因具有高强度、高模量、低密度的特点，所以在现代化战争与防御装备、宇航与航空方面发挥了极其重要的作用，在民用领域也得到了越来越广泛的应用。

15 目前，高强聚乙烯纤维多采用凝胶纺丝—超倍热牵伸工艺生产，由于超高分子量聚乙烯具有很长的聚乙烯大分子柔性链，极易造成链缠结，将其溶解于一定溶剂中，通过溶剂的稀释作用拉开大分子之间的距离，原液挤出成纤维后得到具有适度大分子缠结点的冻胶原丝，经超倍热拉伸和分子取向得到具有伸直链结构的高强聚乙烯纤维。其主要工序包括：1、用溶剂溶解超高分子量聚乙烯，制成纺丝溶液；2、溶液经喷丝孔挤出后再用空气或水骤冷固化，得到具有适度大分子缠结点的含溶剂湿态原丝；3、采用萃取剂将湿态原丝中所含的溶剂脱去；4、对萃取后丝束在干燥箱内进行干燥；5、进行超倍热牵伸，得到具有伸直链结晶结构的高强聚乙烯纤维。

20 日本专利特开平 7—238416 公开了一种在干法纺丝过程中积极挥发溶剂以制备高性能聚乙烯纤维的方法，具体工艺为：5—50%的超高分子量聚乙烯和 95—50%的挥发性溶剂溶解，加热挤出后，经过一纺丝筒，利用纺丝筒内通入热气流的方法使 40%以上的溶剂挥发，剩余溶剂在热牵伸的过程中去除，该日本专利通过在纺丝过程中积极去除部分溶剂形成半干态原丝，解决了纺丝粘连的问题，但由于溶剂在纺丝和热牵伸过程中均有挥发，因此该专利需要
25 在纺丝段和牵伸设备上分别进行防火防爆处理和溶剂回收，这样就增加了设备投资和溶剂回收的难度，不利于大规模的工业化生产。

30 目前的生产工艺皆追求纤维的高强度，所生产出的高强聚乙烯纤维的拉伸强度大都在 30g/d 以上，呈白色，由于其生产过程的复杂性，其价格也较高，因此一般用在军用领域，而民用的大多领域一般只需强度为 15—30g/d 的纤维即可满足要求，若使用 30g/d 以上的高强聚乙烯纤维，则会造成纤维性能上的浪费，也形成了资源的浪费，从而大大提高了其使用成本，在民用领域难以承受；同时，在绳网等应用领域，对纤维有一定的颜色要求，但由于超高分

子量聚乙烯的大分子链中，除 C—H 键外不存在其它的官能团，一般的染料分子无法与之结合进行染色，因此一般的纤维染色方法对聚乙烯纤维都不适用。目前尚未见带有颜色的高强聚乙烯纤维及其生产方法的报道。

发明内容

5 本发明的目的是制备一种有彩色的有颜色的高强聚乙烯纤维，在民用领域使产品更加美观并且便于区分，在军事领域应用能够更好的隐蔽。

一种有颜色的高强聚乙烯纤维，其特征是，

所述的高强聚乙烯纤维表面具有彩色、灰色或黑色；

10 所述的高强聚乙烯纤维的强度为 15~50g/d，模量为 400~1000g/d，单丝纤度为 4~5d，断裂伸长率<3.5%。

当本发明的有颜色的高强聚乙烯纤维强度为 15~30g/d 时，主要应用于民用领域，例如但不限于：1) 绳索、缆绳、船帆和渔具等海洋工程方面；2) 体育器材用品：如安全帽、滑雪板、帆轮板、钓竿、球拍及自行车、滑翔板、超轻量飞机零部件等；3) 用作生物材料：该纤维增强复合材料用于牙托材料、医用移植物和整形缝合等方面，它的生物相容性和耐久性
15 都较好，并具有高的稳定性，不会引起过敏，已作临床应用。还用于医用手套和其他医疗设施等方面。4) 工业上，该纤维及其复合材料可用作耐压容器、传送带、过滤材料、汽车缓冲板等；建筑方面可以用作墙体、隔板结构等，用它作增强水泥复合材料可以改善水泥的韧度，提高其抗冲击性能。

当本发明的高强聚乙烯纤维的强度为 30~50g/d 时，主要用于军事领域，例如但不限于：
20 1) 国防军需装备方面：防护衣料、头盔、防弹材料、直升飞机，坦克和舰船的装甲防护板、雷达的防护外壳罩、导弹罩、防弹衣、防刺衣、盾牌等；2) 航空航天方面的应用：各种飞机的翼尖结构、飞船结构和浮标飞机等。

本发明的产品在上述领域应用时，用法与现有技术的产品基本相同。

25 由于现有技术的高强聚乙烯纤维是白色的，在民用领域，很多时候需要采用不同的色彩便于搭配、区分、美观和销售，在军事领域，也需要色彩来实现隐蔽等功能，现有技术中的白色高强聚乙烯纤维在上述应用时非常受限制，而本发明很好的解决了这个问题。

所述有颜色的高强聚乙烯纤维的制造方法，采用冻胶纺丝法，包括超高分子量聚乙烯在溶剂中溶胀、溶解制备纺丝原液的工序，其特征是，在该工序还添加有最大粒径小于 1 μm 的无机颜料，添加量为超高分子量聚乙烯重量的 1.0~3.0%。

30 具体是：所述的有颜色的高强聚乙烯纤维的制造方法，包括如下步骤：

(1) 纺丝原液的制备

选用数均分子量在 300 万以上的超高分子量聚乙烯，以白色矿物油作为溶剂，超高分子量聚乙烯与白色矿物油的重量比为 1: 7~9，添加无机颜料，加热搅拌将原料混合均匀，然后进入双螺杆挤出机内加热，使之溶胀、溶解，温度控制在 100~300℃，即制得纺丝原液；

5 本发明所述的白色矿物油是一种市售的原料，在市场上很容易得到。

(2) 制备冻胶丝

将纺丝原液从喷丝板挤出得到液态细丝，喷丝板的孔径为 0.5~1.6mm；液态细丝经一段气隙进入水温为 15—25℃的纺丝水箱，经水冷却，制成冻胶丝，气隙牵伸倍数为 4~8 倍；

(3) 对冻胶丝进行萃取

10 冻胶丝经导丝辊进入萃取槽内进行萃取，所述萃取槽内的萃取剂为二甲苯，冻胶丝内的白色矿物油被萃取剂萃取出来后，萃取剂和白色矿物油再经分离工序回收，以循环利用；

考虑到成本因素，本发明所述的二甲苯是混二甲苯。

(4) 纺丝干燥

15 萃取后的纤维进入干燥箱，经 45~55℃的热空气吹干，纤维中所含的萃取剂经活性炭纤维吸附回收装置回收；

(5) 后牵伸及卷绕制成有颜色的高强聚乙烯纤维

由干燥箱牵出的干态纤维，进行 1~3 次的后牵伸，每次后牵伸的倍数在 1~6 倍之间，制得本发明有颜色的高强聚乙烯纤维。

20 本发明也可以采用其他适合的方法制备，例如：采用熔融纺丝法，包括超高分子量聚乙烯熔融制备纺丝原液的工序，其特征是，在该工序还添加有粒径小于 1 μ m 的无机颜料，添加量为超高分子量聚乙烯重量的 1.0~3.0%。

具体包括如下步骤：

1) 原料混合

25 采用数均分子量为 100~300 万的超高分子量聚乙烯，添加 1.0~3.0%的无机颜料，混合搅拌均匀；

2) 熔融

将步骤 1) 混合料加入双螺杆挤出机内共混熔融，熔融温度为 150~300℃，制得聚乙烯熔体，加入熔体稀释剂；

3) 制备初生纤维并拉伸

所述聚乙烯熔体经纺丝箱上的喷丝板喷出，喷出速度为 3~5m/min，再经空气侧吹风装置对喷出的纺丝冷却成型，冷风温度为 20~35℃，风速为 5~8 米/秒，制成初生纤维，再用导丝辊拉伸，拉伸倍数为 2~6 倍；

4) 进入两个油浴槽内进行拉伸

5 拉伸后的初生纤维，先后经导丝辊送入盛有甘油的两个油浴槽内，在油浴槽中纤维被均匀的拉伸，油浴温度为 100~130℃，油浴中的总牵伸倍数为 3~12 倍；

5) 进入水洗浴槽，去除纤维表面的油剂

经两个油浴槽内的导丝辊拉伸后的纤维，再进入水洗浴槽内进行水洗，水洗温度为 80~95℃，水洗液中添加有异构醇醚类表面活性剂；

10 6) 干燥并制成高强聚乙烯纤维

经水洗后的纤维通过干燥除去纤维中含有的水份，并卷绕成筒，即得到拉伸强度为 10~50g/d 的高强聚乙烯纤维

本发明采用现有技术的无机颜料，要求是：能够耐受最高 300℃ 的高温，例如：所述的无机颜料是群青、酞菁蓝、氧化铬绿、铅铬绿、氧化铁、炭黑、钒酸铋、钼酸铋黄、钙交换二氧化硅颜料、铬钴绿、钛铁棕、铜铬黑、耐碱铁蓝、耐光中铬黄、易分散铁蓝、锌钡黄、锌钡绿、锌钡红、钛锰棕、云母钛珠光颜料中的一种。

本发明的有益效果在于：1) 本发明的产品具有彩色、灰色、黑色等颜色，在民用领域应用时，可进行色彩搭配，使产品更加美观，在某些领域，可以采用不同颜色区分不同规格的产品，便于使用；在军事应用领域，本发明的产品可以根据地形、气候等形势，应用各种颜色的产品，便于隐蔽。2) 本发明采用熔融纺丝法时，可采用分子量较低的 PE；3) 本发明的制造方法与现有技术相比，具有制造流程简单、生产效率高、成本低，生产出的纤维性能优良，并且降低了使用成本等优点。

具体实施方式

实施例 1：制备蓝色的高强聚乙烯纤维，其生产步骤为：

25 1) 原料的溶胀、溶解，制成纺丝原液：选用数均分子量在 300 万以上的超高分子量聚乙烯，并以白色矿物油作为溶剂，超高分子量聚乙烯与白色矿物油的重量比为 1: 9，以酞菁蓝作为无机颜料添加剂，其添加量为超高分子量聚乙烯重量的 1.0%，加热搅拌使超高分子量聚乙烯和酞菁蓝在白色矿物油溶剂中充分均匀的混合，然后进入双螺杆挤出机内加热，使之溶胀、溶解，温度控制在 100—300℃，制得纺丝原液；

30 2) 制备冻胶丝：将纺丝原液从喷丝板挤出得到液态细丝，喷丝板的孔径为 1.0mm，液

态细丝进入水温为 20℃ 的纺丝水箱，经水冷却，制成冻胶丝，气隙牵伸倍数为 8；

3) 对冻胶丝进行萃取：冻胶丝经导丝辊进入萃取槽内进行萃取，所述萃取槽内的萃取剂为二甲苯，冻胶丝内的白色矿物油被萃取剂萃取出来后，萃取剂和白色矿物油再经分离工序回收，以循环利用；

5 4) 纺丝干燥：萃取后的纺丝进入干燥箱，经干燥温度为 50℃ 的热空气吹干，纤维中所含的萃取剂经活性炭纤维吸附回收装置回收；

5) 后牵伸及卷绕制成为蓝色的高强聚乙烯纤维：由干燥箱牵出的干态纤维，进行 3 次的后牵伸，三次牵伸的倍数分别为 2 倍、2 倍和 1.5 倍，后牵伸所需的设备包括七辊牵伸机和热烘箱，牵伸后的纤维，经卷绕制成蓝色的高强聚乙烯纤维。

10 经检测，该蓝色的高强聚乙烯纤维的强度为 50g/d，模量为 2000g/d，合格率为 98%。

实施例 2：制备绿色的高强聚乙烯纤维，其生产步骤为：

1) 原料的溶胀、溶解，制成纺丝原液：选用数均分子量在 300 万以上的超高分子量聚乙烯，并以白色矿物油作为溶剂，超高分子量聚乙烯与白色矿物油的重量比为 1：7，以氧化铬绿为无机颜料添加剂，其添加量为超高分子量聚乙烯重量的 3.0%，加热搅拌使超高分子量聚乙烯和氧化铬绿在白色矿物油溶剂中充分均匀的混合，然后进入双螺杆挤出机内加热，使之溶胀、溶解，温度控制在 100—300℃，制得纺丝原液；

2) 制备冻胶丝：将纺丝原液从喷丝板挤出得到液态细丝，喷丝板的孔径为 1.6mm，液态细丝进入水温为 24℃ 的纺丝水箱，经水冷却，制成冻胶丝，气隙牵伸倍数为 7；

3) 对冻胶丝进行萃取：冻胶丝经导丝辊进入萃取槽内进行萃取，所述萃取槽内的萃取剂为二甲苯，冻胶丝内的白色矿物油被萃取剂萃取出来后，萃取剂和白色矿物油再经分离工序回收，以循环利用；

4) 纺丝干燥：萃取后的纺丝进入干燥箱，经干燥温度为 54℃ 的热空气吹干，纤维中所含的萃取剂经活性炭纤维吸附回收装置回收；

5) 后牵伸及卷绕制成为绿色的高强聚乙烯纤维：由干燥箱牵出的干态纤维，进行 2 次的后牵伸，两次后牵伸的倍数分别为 3 倍和 1.5 倍，后牵伸所需的设备包括七辊牵伸机和热烘箱，牵伸后的纤维，经卷绕制成绿色的高强聚乙烯纤维。

经检测，该绿色的高强聚乙烯纤维的强度为 15g/d，模量为 410g/d，合格率为 99%。

实施例 3：制备红色的高强聚乙烯纤维，其生产步骤为：

1) 原料的溶胀、溶解，制成纺丝原液：选用数均分子量在 300 万以上的超高分子量聚乙烯，并以白色矿物油作为溶剂，超高分子量聚乙烯与白色矿物油的重量比为 1：8，以氧化

铁为无机颜料添加剂，其添加量为超高分子量聚乙烯重量的 2.0%，加热搅拌使超高分子量聚乙烯和氧化铁在白色矿物油溶剂中充分均匀的混合，然后进入双螺杆挤出机内加热，使之溶胀、溶解，温度控制在 100—300℃，制得纺丝原液；

2) 制备冻胶丝：将纺丝原液从喷丝板挤出得到液态细丝，喷丝板的孔径为 0.5mm，液态细丝进入水温为 18—20℃的纺丝水箱，经水冷却，制成冻胶丝，气隙牵伸倍数为 5；

3) 对冻胶丝进行萃取：冻胶丝经导丝辊进入萃取槽内进行萃取，所述萃取槽内的萃取剂为二甲苯，冻胶丝内的白色矿物油被萃取剂萃取出来后，萃取剂和白色矿物油再经分离工序回收，以循环利用；

4) 纺丝干燥：萃取后的纺丝进入干燥箱，经干燥温度为 50—52℃的热空气吹干，纤维中所含的萃取剂经活性炭纤维吸附回收装置回收；

5) 后牵伸及卷绕制成为红色的高强聚乙烯纤维：由干燥箱牵出的干态纤维，进行 3 次的后牵伸，三次牵伸的倍数分别为 2 倍、2 倍和 1.5 倍，后牵伸所需的设备包括七辊牵伸机和热烘箱，牵伸后的纤维，经卷绕制成红色的高强聚乙烯纤维。

经检测，该红色的高强聚乙烯纤维的强度为 40g/d，模量为 1350g/d，合格率为 99%。

15 实施例 4：制备黑色的高强聚乙烯纤维，其生产步骤为：

1) 原料的溶胀、溶解，制成纺丝原液：选用数均分子量在 300 万以上的超高分子量聚乙烯，并以白色矿物油作为溶剂，超高分子量聚乙烯与白色矿物油的重量比为 1: 9，以碳黑为无机颜料添加剂，其添加量为超高分子量聚乙烯重量的 2.0%，加热搅拌使超高分子量聚乙烯和碳黑在白色矿物油溶剂中充分均匀的混合，然后进入双螺杆挤出机内加热，使之溶胀、溶解，温度控制在 100—300℃，制得纺丝原液；

2) 制备冻胶丝：将纺丝原液从喷丝板挤出得到液态细丝，喷丝板的孔径为 1.0mm，液态细丝进入水温为 20℃的纺丝水箱，经水冷却，制成冻胶丝，气隙牵伸倍数为 8；

3) 对冻胶丝进行萃取：冻胶丝经导丝辊进入萃取槽内进行萃取，所述萃取槽内的萃取剂为二甲苯，冻胶丝内的白色矿物油被萃取剂萃取出来后，萃取剂和白色矿物油再经分离工序回收，以循环利用；

4) 纺丝干燥：萃取后的纺丝进入干燥箱，经干燥温度为 50℃的热空气吹干，纤维中所含的萃取剂经活性炭纤维吸附回收装置回收；

5) 后牵伸及卷绕制成为黑色的高强聚乙烯纤维：由干燥箱牵出的干态纤维，进行 3 次的后牵伸，三次牵伸的倍数分别为 3 倍、3 倍和 1.5 倍，后牵伸所需的设备包括七辊牵伸机和热烘箱，牵伸后的纤维，经卷绕制成黑色的高强聚乙烯纤维。

经检测，该黑色的高强聚乙烯纤维的强度为 30g/d，模量为 970g/d，合格率为 98%。

实施例 5：制备蓝色的高强聚乙烯纤维，其生产步骤为：

1) 原料的溶胀、溶解，制成纺丝原液：选用数均分子量在 300 万以上的超高分子量聚乙烯，并以白色矿物油作为溶剂，超高分子量聚乙烯与白色矿物油的重量比为 1: 8，以群青和酞菁蓝为无机颜料添加剂，其添加量为超高分子量聚乙烯重量的 2.0%，加热搅拌使超高分子量聚乙烯和群青、酞菁蓝在白色矿物油溶剂中充分均匀的混合，然后进入双螺杆挤出机内加热，使之溶胀、溶解，温度控制在 100—300℃，制得纺丝原液；

2) 制备冻胶丝：将纺丝原液从喷丝板挤出得到液态细丝，喷丝板的孔径为 0.5mm，液态细丝进入水温为 20—24℃的纺丝水箱，经水冷却，制成冻胶丝，气隙牵伸倍数为 6；

3) 对冻胶丝进行萃取：冻胶丝经导丝辊进入萃取槽内进行萃取，所述萃取槽内的萃取剂为二甲苯，冻胶丝内的白色矿物油被萃取剂萃取出来后，萃取剂和白色矿物油再经分离工序回收，以循环利用；

4) 纺丝干燥：萃取后的纺丝进入干燥箱，经干燥温度为 46—50℃的热空气吹干，纤维中所含的萃取剂经活性炭纤维吸附回收装置回收；

5) 后牵伸及卷绕制成为蓝色的高强聚乙烯纤维：由干燥箱牵出的干态纤维，进行 3 次的后牵伸，三次牵伸的倍数分别为 2.5 倍、2.5 倍和 1.5 倍，后牵伸所需的设备包括七辊牵伸机和热烘箱，牵伸后的纤维，经卷绕制成蓝色的高强聚乙烯纤维。

经检测，该蓝色的高强聚乙烯纤维的强度为 38g/d，模量为 1250g/d，合格率为 99%。

实施例 6：制备绿色的高强聚乙烯纤维，其生产步骤为：

1) 原料的溶胀、溶解，制成纺丝原液：选用数均分子量在 300 万以上的超高分子量聚乙烯，并以白色矿物油作为溶剂，超高分子量聚乙烯与白色矿物油的重量比为 1: 9，以氧化铬绿、铅铬绿为无机颜料添加剂，其添加量为超高分子量聚乙烯重量的 2%，加热搅拌使超高分子量聚乙烯和氧化铬绿、铅铬绿在白色矿物油溶剂中充分均匀的混合，然后进入双螺杆挤出机内加热，使之溶胀、溶解，温度控制在 100—300℃，制得纺丝原液；

2) 制备冻胶丝：将纺丝原液从喷丝板挤出得到液态细丝，喷丝板的孔径为 1.0mm，液态细丝进入水温为 20—22℃的纺丝水箱，经水冷却，制成冻胶丝，气隙牵伸倍数为 6。

3) 对冻胶丝进行萃取：冻胶丝经导丝辊进入萃取槽内进行萃取，所述萃取槽内的萃取剂为二甲苯，冻胶丝内的白色矿物油被萃取剂萃取出来后，萃取剂和白色矿物油再经分离工序回收，以循环利用；

4) 纺丝干燥：萃取后的纺丝进入干燥箱，经干燥温度为 48—50℃的热空气吹干，纤维

中所含的萃取剂经活性炭纤维吸附回收装置回收；

5) 后牵伸及卷绕制成有绿色的高强聚乙烯纤维：由干燥箱牵出的干态纤维，进行2次的后牵伸，两次牵伸的倍数分别为3倍和1.5倍，后牵伸所需的设备包括七辊牵伸机和热烘箱，牵伸后的纤维，经卷绕制成绿色的高强聚乙烯纤维。

5 经检测，该绿色的高强聚乙烯纤维的强度为35g/d，模量为1200g/d，合格率为97%。

实施例7：采用熔融纺丝法制备

具体包括如下步骤：

1) 原料混合：超高分子量聚乙烯的数均相对分子量为100~300万，加入其重量1.0~3.0%的无机颜料，颜料的选择和搭配根据客户需要即可，无机颜料的粒径要求小于1μm；混合、搅拌均匀；

2) 熔融：将上述混合料加入双螺杆挤出机内共混熔融，熔融温度为150~300℃，加入熔体稀释剂，获得一种粘度适合拉伸的聚乙烯熔体；稀释剂在现有技术中很容易获得；

3) 制备初生纤维并拉伸

所述聚乙烯熔体经纺丝箱上的喷丝板喷出，喷出速度为3~5m/min，再经空气侧吹风装置对喷出的纺丝冷却成型，冷风温度为20~35℃，风速为5~8米/秒，制成初生纤维，再用导丝辊拉伸，拉伸倍数为2~6倍；

4) 进入两个油浴槽内进行拉伸

拉伸后的初生纤维，先后经导丝辊送入盛有甘油的两个油浴槽内，在油浴槽中纤维被均匀的拉伸，油浴温度为100~130℃，油浴中的总牵伸倍数为3~12倍；

5) 进入水洗浴槽，去除纤维表面的油剂

经两个油浴槽内的导丝辊拉伸后的纤维，再进入水洗浴槽内进行水洗，水洗温度为80~95℃，水洗液中添加有异构醇醚类表面活性剂；

6) 干燥并制成高强聚乙烯纤维

经水洗后的纤维通过干燥除去纤维中含有的水份，并卷绕成筒，即得到拉伸强度为15~50g/d的有颜色高强聚乙烯纤维。

根据现有技术的提示，为了使本发明的色彩多样化，本发明也可以采用复合的无机颜料。

本发明上述实施例是对本发明的说明而不能限制本发明，在与本发明权利要求书相当的含义和范围内的任何改变和组合，都应认为是在权利要求书的范围内。

权利要求书

1. 一种有颜色的高强聚乙烯纤维，其特征是：

所述的高强聚乙烯纤维表面具有彩色、灰色或黑色；

所述的高强聚乙烯纤维的强度为 15~50g/d，模量为 400~2000g/d。

2. 根据权利要求 1 所述的有颜色的高强聚乙烯纤维，其特征是，所述高强聚乙烯纤维的
5 强度为 15~30g/d，模量为 400~1000g/d。

3. 根据权利要求 1 所述的有颜色的高强聚乙烯纤维，其特征是，所述高强聚乙烯纤维的
强度为 30~50g/d。

4. 权利要求 1-3 中任一项所述有颜色的高强聚乙烯纤维的制造方法，采用冻胶纺丝法，
包括超高分子量聚乙烯在溶剂中溶胀、溶解制备纺丝原液的工序，其特征是，在该工序还添
10 加有最大粒径小于 1 μ m 的无机颜料，添加量为超高分子量聚乙烯重量的 1.0~3.0%。

5. 根据权利要求 4 所述的有颜色的高强聚乙烯纤维的制造方法，其特征是，包括如下步
骤：

(1) 纺丝原液的制备

选用数均分子量在 300 万以上的超高分子量聚乙烯，以白色矿物油作为溶剂，超高分子
15 量聚乙烯与白色矿物油的重量比为 1: 7~9，添加无机颜料，加热搅拌将原料混合均匀，然
后进入双螺杆挤出机内加热，使之溶胀、溶解，温度控制在 100~300 $^{\circ}$ C，即制得纺丝原液；

(2) 制备冻胶丝

将纺丝原液从喷丝板挤出得到液态细丝，喷丝板的孔径为 0.5~1.6mm，液态细丝经一段
气隙进入水温为 15—25 $^{\circ}$ C 的纺丝水箱，经水冷却，制成冻胶丝，气隙牵伸倍数为 4~8 倍；

20 (3) 对冻胶丝进行萃取

冻胶丝经导丝辊进入萃取槽内进行萃取，所述萃取槽内的萃取剂为二甲苯，冻胶丝内的
白色矿物油被萃取剂萃取出来后，萃取剂和白色矿物油再经分离工序回收，以循环利用；

(4) 纺丝干燥

萃取后的纤维进入干燥箱，经 45~55 $^{\circ}$ C 的热空气吹干，纤维中所含的萃取剂经活性炭纤
25 维吸附回收装置回收；

(5) 后牵伸及卷绕制成有颜色的高强聚乙烯纤维

由干燥箱牵出的干态纤维，进行 1~3 次的后牵伸，每次后牵伸的倍数在 1~6 倍之间，
制得本发明有颜色的高强聚乙烯纤维。

6. 权利要求 1-3 中任一项所述有颜色的高强聚乙烯纤维的制造方法，采用熔融纺丝法，
30 包括超高分子量聚乙烯熔融制备纺丝原液的工序，其特征是，在该工序还添加有粒径小于 1
 μ m 的无机颜料，添加量为超高分子量聚乙烯重量的 1.0~3.0%。

7. 根据权利要求 6 所述的有颜色的高强聚乙烯纤维的制造方法,其特征是,包括如下步骤:

1) 原料混合

5 采用数均分子量为 100~300 万的超高分子量聚乙烯,添加 1.0~3.0%的无机颜料,混合搅拌均匀;

2) 熔融

将步骤 1) 混合料加入双螺杆挤出机内共混熔融,熔融温度为 150~300℃,制得聚乙烯熔体,加入熔体稀释剂;

3) 制备初生纤维并拉伸

10 所述聚乙烯熔体经纺丝箱上的喷丝板喷出,喷出速度为 3~5m/min,再经空气侧吹风装置对喷出的纺丝冷却成型,冷风温度为 20~35℃,风速为 5~8 米/秒,制成初生纤维,再用导丝辊拉伸,拉伸倍数为 2~6 倍;

4) 进入两个油浴槽内进行拉伸

15 拉伸后的初生纤维,先后经导丝辊送入盛有甘油的两个油浴槽内,在油浴槽中纤维被均匀的拉伸,油浴温度为 100~130℃,油浴中的总牵伸倍数为 3~12 倍;

5) 进入水洗浴槽,去除纤维表面的油剂

经两个油浴槽内的导丝辊拉伸后的纤维,再进入水洗浴槽内进行水洗,水洗温度为 80~95℃,水洗液中添加有异构醇醚类表面活性剂;

6) 干燥并制成高强聚乙烯纤维

20 经水洗后的纤维通过干燥除去纤维中含有的水份,并卷绕成筒,即得到拉伸强度为 10~50g/d 的高强聚乙烯纤维。

8. 根据权利要求 4、5、6 或 7 所述的有颜色的高强聚乙烯纤维的制造方法,所述的无机颜料是群青、酞菁蓝、氧化铬绿、铅铬绿、氧化铁、炭黑、钒酸铋、钼酸铋黄、钙交换二氧化硅颜料、铬钴绿、钛铁棕、铜铬黑、耐碱铁蓝、耐光中铬黄、易分散铁蓝、锌钡黄、锌钡绿、锌钡红、钛锰棕、云母钛珠光颜料中的一种。

8. 权利要求 2 的有颜色的高强聚乙烯纤维在民用技术领域内的应用,其特征是,所述有颜色的高强聚乙烯纤维在海洋工程、体育器材用品、生物材料、医疗器械材料、工业用材料、建筑用材料中的应用。

9. 权利要求 3 的有颜色的高强聚乙烯纤维在军事技术领域内的应用,其特征是,所述颜色的高强聚乙烯纤维在防护装备、航空航天材料中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2008/001308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: D01F6/46, D01F6/04, D01D5/-, D01D1/-, D01F1/04, D01F1/06, D06P3/79

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, PAJ, CA: polyethylene, pe, +high w molecular, +high w mol?, macromolecular, pigment?, coat+, dye+, strength, intensi+, tenacity, modulus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US5613987A(TOYO BOSEKI KK et al.), 25 Mar. 1997(25.03.1997), claims 1-21, example 1	1-3, 9-10
A	JP2005213674A(TOYOBO KK), 11 Aug. 2005(11.08.2005), claims 1, paragraphs [0010]-[0017] and [0037], examples 1-4	4-8
X		1-2, 9
A	JP7268784A(GOSEN KK), 17 Oct. 1995(17.10.1995), the whole document	3-8, 10
X		1-3, 9-10
X	JP11-21721A(TOYOBO KK), 26 Jan. 1999(26.01.1999), the whole document	1-3, 9-10
A		4-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 12 Nov. 2008(12.11.2008)	Date of mailing of the international search report 27 Nov. 2008 (27.11.2008)
---	--

<p>Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451</p>	<p>Authorized officer Song, Lin Telephone No. (86-10)62084562</p>
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2008/001308

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US5613987A	25.03.1997	JP6033313A	08.02.1994
		JP3143886B2	07.03.2001
JP2005213674A	11.08.2005	None	
JP7268784A	17.10.1995	None	
JP11-21721A	26.01.1999	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/001308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F6/04(2006.01)i
D01F1/04(2006.01)i
D01D5/00(2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2008/001308

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: D01F6/46, D01F6/04, D01D5/-, D01D1/-, D01F1/04, D01F1/06, D06P3/79

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, PAJ, CA: 聚乙烯, 高强, 高模, 高分子量, 大分子量, 颜料, 染料, 涂料, 有色, 颜色, 着色, 色纺, polyethylene, pe, +high w molecular, +high w mol?, macromolecular, pigment?, coat+, dye+, strength, intensi+, tenacity, modulus

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	US5613987A(TOYO BOSEKI KK et al.), 25. 3 月 1997(25.03.1997), 权利要求 1-21, 实施例 1	1-3, 9-10
A		4-8
X	JP2005213674A(TOYOBO KK), 11. 8 月 2005(11.08.2005), 权利要求 1, 说明书第[0010]-[0017], [0037]段, 实施例 1-4	1-2, 9
A		3-8, 10
X	JP7268784A(GOSEN KK), 17.10 月 1995(17.10.1995), 全文	1-3, 9-10
X	JP11-21721A(TOYOBO KK), 26. 1 月 1999(26.01.1999), 全文	1-3, 9-10
A		4-8

其余文件在 C 栏的续页中列出。

见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

12.11 月 2008(12.11.2008)

国际检索报告邮寄日期

27.11 月 2008 (27.11.2008)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

宋琳

电话号码: (86-10) 62084562

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2008/001308

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US5613987A	25.03.1997	JP6033313A	08.02.1994
		JP3143886B2	07.03.2001
JP2005213674A	11.08.2005	无	
JP7268784A	17.10.1995	无	
JP11-21721A	26.01.1999	无	

A. 主题的分类

D01F6/04(2006.01)i

D01F1/04(2006.01)i

D01D5/00(2006.01)i