

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/146144 A1

- (51) 国際特許分類:  
D01F 6/04 (2006.01) D03D 15/00 (2006.01)  
D02J 1/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006822
- (22) 国際出願日: 2017年2月23日(23.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-033656 2016年2月24日(24.02.2016) JP  
特願 2016-124588 2016年6月23日(23.06.2016) JP  
特願 2017-029138 2017年2月20日(20.02.2017) JP  
特願 2017-029948 2017年2月21日(21.02.2017) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 福島 靖憲(FUKUSHIMA, Yasunori); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 石田 誠治(ISHIDA, Seiji); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 西村 浩和(NISHIMURA, Hirokazu); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 岡本 達志(OKAMOTO, Tatsushi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 古田 明久(FURUTA, Akihisa); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 奥山 幸成(OKUYAMA, Yukinari); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

福西 範樹(FUKUNISHI, Noriki); 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP). 吉崎 賢一(YOSHIZAKI, Kenichi); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内 Fukui (JP).

- (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COLORED POLYETHYLENE FIBER AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 着色ポリエチレン繊維およびその製造方法

(57) Abstract: A colored polyethylene fiber according to the present invention is no more than L\*80 in the CIE L\*a\*b\* color space. Colorfastness to dry and wet rubbing is grade 3 or higher. Solvent resistance is at least 75% according to a predetermined measurement method. Therefore, the colored polyethylene fiber according to the present invention is richly colored and less susceptible to fading and color migration. Said colored polyethylene fiber is also both strong and a uniform color with few irregularities.

(57) 要約: 本発明の着色ポリエチレン繊維は、CIE-L\*a\*b\*表色系によるL\*値80以下、且つ摩擦に対する染色堅牢度が乾燥状態及び湿潤状態で3級以上、又は所定の測定法による耐溶剤性が75%以上である。よって、本発明の着色ポリエチレン繊維は、濃色に着色され、色落ちや色移りし難く、さらには、ムラの少ない均一な染色と高い強度を両立している。



WO 2017/146144 A1

## 明 細 書

発明の名称：着色ポリエチレン繊維およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、着色ポリエチレン繊維に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、着色繊維の製造方法としては様々な技術が開示されている。しかしながら、高強力ポリエチレンは、化学構造的に単純であることや、結晶化度が非常に高いことから、市場の要求を満たすほどの色合いや染色堅牢度を有するポリエチレン繊維を得ることは困難であるとの問題があった。斯かる問題を解決することを目的として、例えば特許文献1には染料を原料調合段階から添加し、原着糸として得る方法が開示され、また特許文献2には、中間延伸糸に加熱下で染料を付与する方法が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許第3143886号

特許文献2：日本国特許公開公報「特開平4-289212号公報」

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、原着糸の場合、原料調合段階で添加できる染料の濃度には限界があるため濃色の着色が困難という問題がある。また中間延伸糸に加熱下で染料を付与する場合には、中間延伸糸への熱履歴がその後の延伸に影響し繊維の太細ムラが生じ、繊維長手方向における強度の均一化や、ムラの少ない染色が実現し難いといった問題がある。

[0005] そこで、本発明の目的は、上記の従来の問題点を解決することにある。すなわち、濃色に着色され、色落ちや色移りし難いポリエチレン繊維、さらには、ムラの少ない均一な染色と高い強度を両立した着色ポリエチレン繊維及びその製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の条件下で着色材料をポリエチレン繊維状物に付与し、熱処理工程を行うことで、濃色で、染色堅牢度に優れる着色ポリエチレン繊維が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明に係る着色ポリエチレン繊維は、

C I E - L \* a \* b 表色系による L \* 値が 80 以下であり、且つ、摩擦に対する染色堅牢度が、乾燥状態及び湿潤状態のいずれについても 3 級以上であることを特徴とする。

[0007] また、本発明に係る着色ポリエチレン繊維は、長手方向の任意の 10 箇所測定した引張強度の下記式 1 で定義される変動係数 (C V) が 10 % 以下であるのが好ましい。

$$\text{引張強度の変動係数 (\%)} = (\text{引張強度の標準偏差} / \text{引張強度の平均値}) \times 100 \quad (\text{式 1})$$

[0008] また、本発明に係る着色ポリエチレン繊維は、酸価が 0.1 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下であるのが好ましい。

[0009] または、本発明に係る着色ポリエチレン繊維は、HLB 値 (H y d r o p h i l e - L i p o p h i l e B a l a n c e) が 7.0 以上 14.0 以下の界面活性剤を 0.4 % 以上 5.0 % 以下含有するのが好ましい。

[0010] 本発明には、下記測定方法により求められる耐溶剤性が 75 % 以上である着色ポリエチレン繊維も含まれる。

### 〔耐溶剤性の測定方法〕

アセトンに対して、0.1 g / mL となるように着色ポリエチレン繊維を浸漬し、室温下で 24 時間静置する。着色ポリエチレン繊維の浸漬に使用したアセトンと、着色ポリエチレン繊維を浸漬し  $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$  で 24 時間静置した後のアセトンについて、紫外可視分光光度計を使用して波長 350 nm ~ 780 nm の範囲の透過率を測定し、得られた透過率曲線から上記波長領域における透過率の積分値を求め、下記式 2 より耐溶剤性を算出する。

$$\text{耐溶剤性 (\%)} = (T_1 / T_0) \times 100 \quad (\text{式 2})$$

式 2 中、 $T_0$ は波長 350 nm～780 nm におけるアセトンの透過率の積分値を示し、 $T_1$ は波長 350 nm～780 nm における着色ポリエチレン繊維浸漬後のアセトンの透過率の積分値を示す。

[0011] また、本発明に係る着色ポリエチレン繊維は、長手方向の織度ムラが 10 %以下であるのが好ましい。また、引張強度が 18 cN/dtex 以上であることが好ましい。さらに、本発明に係る着色ポリエチレン繊維は、着油溶性染料である着色材料を含んでいるのが好ましい。また、本発明に係る着色ポリエチレン繊維の単糸の織度は 1 dtex 以上、80 dtex 以下であるのが好ましい。

[0012] また本発明は、上記着色ポリエチレン繊維を少なくとも 1 本含む組紐、上記着色ポリエチレン繊維を含む釣糸、手袋、ロープ、ネット、織物又は編物を含む。上記組紐から解いた繊維の強度は 15 cN/dtex 以上であるのが好ましい。

[0013] 本発明に係る着色ポリエチレン繊維の製造方法は、

極限粘度  $[\eta]$  が 5.0 dL/g 以上 25 dL/g 以下であり、その繰返し単位が 90 モル%以上エチレンからなるポリエチレンを濃度 0.5～40 質量%となるように有機溶媒に溶解させたポリエチレン溶液を紡糸してポリエチレン繊維状物を得る工程、

20 質量%未満の有機溶媒を含むポリエチレン繊維状物を、着色材料と有機溶媒とを含む、温度が 0℃以上、60℃未満の着色液と接触させる工程、

着色液が付与され繊維重量に対し 25%未満の有機溶媒を含むポリエチレン繊維状物を 110℃以上で 10 秒以上加熱する工程、及び、

ポリエチレン繊維状物を延伸する工程、  
を含むことを特徴とする。

[0014] また、本発明に係る着色ポリエチレン繊維の製造方法は、

極限粘度  $[\eta]$  が 5.0 dL/g 以上 25 dL/g 以下であり、その繰返し単位が 90 モル%以上エチレンからなるポリエチレンを濃度 0.5～4

0質量%となるように有機溶媒に溶解させたポリエチレン溶液を紡糸してポリエチレン繊維状物を得る工程、

前記ポリエチレン繊維状物を、着色材料と片末端に親水基を備えたポリオレフィンとを含み、温度が0℃以上60℃未満の着色液と接触させる工程、

前記着色液が付与されたポリエチレン繊維状物を110℃以上で10秒以上加熱する工程、及び

前記ポリエチレン繊維状物を延伸する工程、  
を含むことを特徴とする。

[0015] また、本発明に係る着色ポリエチレン繊維の製造方法は、

極限粘度 $[\eta]$ が5.0 dL/g以上25 dL/g以下であり、その繰返し単位が90モル%以上エチレンからなるポリエチレンを濃度0.5～40質量%となるように有機溶媒に溶解させたポリエチレン溶液を紡糸してポリエチレン繊維状物を得る工程、

前記ポリエチレン繊維状物を、着色材料とHLB値(Hydrophilic-Lipophile Balance)が7.0以上14.0以下の界面活性剤とを含み、温度が0℃以上60℃未満の着色液と接触させる工程、

前記着色液が付与されたポリエチレン繊維状物を110℃以上で10秒以上加熱する工程、及び

前記ポリエチレン繊維状物を延伸する工程、  
を含むことを特徴とする。

[0016] 本発明に係る着色ポリエチレン繊維の製造方法では、前記着色液と接触させる前記ポリエチレン繊維状物の温度が50℃以下であるのが好ましい。また、前記着色液が付与されたポリエチレン繊維状物に0.8～6.5 cN/dtexの張力をかけながら上記加熱を行うのが好ましい。また、前記着色液が付与されたポリエチレン繊維状物を2倍以上の延伸倍率で延伸する工程を含むのが好ましい。

## 発明の効果

[0017] 本発明によれば、濃色に着色され、摩擦に対する染色堅牢度及び／又は耐

溶剤性に優れた着色ポリエチレン繊維を提供できる。また、このポリエチレン繊維は、高い強度を有するものであり、強度、織度のムラが少ないため、組紐、釣糸、手袋、ロープ、ネット、織物及び編物等の材料として好適に用いられる。また、このポリエチレン繊維は、着色材料の溶媒に水を用いれば、環境負荷を低減して製造できる。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。

#### 〔実施の形態１〕

本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、

(I) CIE-L\*a\*b\*表色系によるL\*値が80以下であり、且つ、摩擦に対する染色堅牢度が、乾燥状態及び湿潤状態のいずれについても3級以上であるか、又は

(II) 下記測定方法により求められる耐溶剤性が75%以上、であるところを特徴とする。

#### 〔耐溶剤性の測定方法〕

アセトンに対して、0.1g/mLとなるように着色ポリエチレン繊維を浸漬し、室温下で24時間静置する。着色ポリエチレン繊維の浸漬に使用したアセトンと、着色ポリエチレン繊維を浸漬し $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ で24時間静置した後のアセトンについて、紫外可視分光光度計を使用して波長350nm～780nmの範囲の透過率を測定し、得られた透過率曲線から上記波長領域における透過率の積分値を求め、下記式2より耐溶剤性を算出する。

$$\text{耐溶剤性 (\%)} = (T_1 / T_0) \times 100 \quad (\text{式2})$$

式2中、 $T_0$ は上記波長領域におけるアセトン（ブランク、着色ポリエチレン繊維未浸漬）の透過率の積分値を示し、 $T_1$ は上記波長領域における着色ポリエチレン繊維浸漬後のアセトンの透過率の積分値を示す。

[0019] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、濃色に着色されており、着色ポリエチレン繊維あるいは着色ポリエチレン繊維から得られる加工物をCIE-

L\*a\*b\*色差測定法で測定した際に得られるL\*値が80以下である。L\*値が小さいほどポリエチレン繊維が濃色に着色されていることを意味する。したがって、L\*値は、75以下であるのが好ましく、より好ましくは70以下であり、さらに好ましくは65以下である。なおL\*値の下限は特に限定されない。

[0020] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、摩擦に対する染色堅牢性に優れるものである。より具体的には、摩擦に対する染色堅牢度が乾燥時及び湿潤時のいずれにおいても3級以上である。摩擦に対する染色堅牢度はその等級が高いほど、色落ち及び色移りし難い繊維であることを示す。したがって、摩擦に対する染色堅牢度は4級以上であるのが好ましく、より好ましくは5級である。摩擦に対する染色堅牢度は、JIS L 0801 (2000) に準じて調製した試料について、学振形摩擦試験機を使用してJIS L 0849 (2004) に準じた摩擦堅牢度試験を行い、汚染用グレースケール (JIS L 0805 (2005)) を使用して評価を行う。試験及び評価方法の詳細は実施例において説明する。

[0021] また本実施形態の着色ポリエチレン繊維には、上記(11)に記載した測定方法により求められる耐溶剤性が75%以上である着色ポリエチレン繊維も含まれる。耐溶剤性は80%以上であるのが好ましく、より好ましくは85%以上である。耐溶剤性は、着色ポリエチレン繊維から抽出される着色材料の量を指標するものであり、その値が大きいほど着色ポリエチレン繊維から抽出される着色材料の量が少ないことを意味する。したがって、耐溶剤性の値は大きいほど好ましく、耐溶剤性は98%以上であるのがより一層好ましい。

[0022] 着色ポリエチレン繊維は、上記(1)と(11)を同時に満たすものであるのが好ましい。斯かるポリエチレン繊維は、濃色に着色されていることに加えて、摩擦や、有機溶媒に対して優れた耐性を有するものであり、色落ちや色移りし難い繊維といえる。

[0023] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維の引張強度は、18cN/dtex以

上であることが好ましい。引張強度は、 $20 \text{ cN/dtex}$ 以上であるのがより好ましく、さらに好ましくは $25 \text{ cN/dtex}$ 以上である。引張強度の上限は特に限定されないが、引張強度が $60 \text{ cN/dtex}$ を超えるポリエチレン繊維を得ることは、技術的、工業生産的に困難である。

[0024] また、着色ポリエチレン繊維は、繊維の長手方向（長さ方向）の任意の10ヶ所で測定した引張強度について、下記式1より求められる引張強度の変動係数（CV）（%）が10%以下であることが好ましい。

$$\text{引張強度の変動係数（\%）} = (\text{引張強度の標準偏差} / \text{引張強度の平均値}) \times 100 \quad (\text{式1})$$

引張強度の変動係数（%）は9%以下であるのがより好ましく、さらに好ましくは8%以下であり、より一層好ましくは5%以下である。引張強度の変動係数（%）が上記範囲

内であるポリエチレン繊維は、長さ方向における強度のバラツキが小さいものであるのが好ましい。

[0025] 着色ポリエチレン繊維の最大強度時の伸び（伸度）は、3.0%以上であることが好ましい。より好ましくは3.5%以上であり、さらに好ましくは3.7%以上である。伸度の上限は特に限定されないが、好ましくは6.0%以下である。

[0026] 着色ポリエチレン繊維の初期弾性率は、 $500 \text{ cN/dtex}$ 以上、 $2000 \text{ cN/dtex}$ 以下であることが好ましい。初期弾性率は $600 \text{ cN/dtex}$ 以上であるのがより好ましく、さらに好ましくは $700 \text{ cN/dtex}$ 以上であり、 $1600 \text{ cN/dtex}$ 以下であるのがより好ましく、さらに好ましくは $1400 \text{ cN/dtex}$ 以下である。初期弾性率が高すぎると、ロープや組紐への成型加工時にポリエチレン繊維の引き揃えが困難になり、また単糸切れも発生し易くなる虞があるが、初期弾性率が上記範囲内であれば斯かる問題が生じ難いので好ましい。

[0027] 着色ポリエチレン繊維を構成する単糸の繊度は、 $1 \text{ dtex}$ 以上、 $80 \text{ dtex}$ 以下であるのが好ましい。単糸繊度が $80 \text{ dtex}$ を超えると、ポリ

エチレン繊維が硬くなるのと同時に、強度を高め難くなる虞がある。好ましくは70 d t e x以下、より好ましくは60 d t e x以下である。1 d t e x未満の繊維はその製造工程における延伸時や、ポリエチレン繊維の実使用時に毛羽等が発生し易くなる虞がある。好ましくは2 d t e x以上、より好ましくは5 d t e x以上である。

[0028] また、着色ポリエチレン繊維の繊維度ムラ（総繊維度の変動係数）は、10%以下であることが好ましい。繊維度ムラが10%を超えると、強度ムラが生じ易くなるだけでなく、繊維度のばらつきに起因して着色ムラも生じ易くなり、見た目の色合いにバラつきが生じる虞があるが、繊維度ムラが10%以下の場合には斯かる問題が生じ難いので好ましい。繊維度ムラは6%以下であるのがより好ましく、さらに好ましくは5%以下である。

[0029] 着色ポリエチレン繊維は、着色材料を含む。着色材料としては、有機物の着色材料が好ましく、特に有機溶媒に可溶な染料が好ましく用いられる。そのような着色材料としては、油溶性染料、分散染料、酸性染料、及びカチオン染料などが挙げられる。これらの中でも油溶性染料及び分散染料はポリエチレンとの相溶性がよく、濃色に着色ポリエチレン繊維を実現し易いので好ましい。好ましい油溶性染料としては、例えば、C. I. Solvent Yellow 2（以下「C. I. Solvent Yellow」を省略）、6, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 61, 80, C. I. Solvent Orange 1（以下「C. I. Solvent Orange」を省略）、2, 5, 6, 14, 37, 40, 44, 45, C. I. Solvent Red 1（以下「C. I. Solvent Red」を省略）、3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C. I. Solvent Violet 8（以下「C. I. Solvent Violet」を省略）、13, 14, 21, 27, C. I. Solvent Blue 2（以下「C. I. Solvent Blue」を省略）11, 12, 25, 58, 36, 55, 73, C. I. Solvent Green

3等が挙げられる。分散染料としては、C. I. Disperse Red 4 (以下「C. I. Disperse Red」を省略), 5, 11, 17, 60, 74, 75, 86, 91, 92, 152, 153, 167, 179, 200, 221, 302, C. I. Disperse Blackに分類される分散染料, C. I. Disperse Orange 3 (以下「C. I. Disperse Orange」を省略), 13, 25, 31, 37, 45, 61, 76, C. I. Disperse Greyに分類される分散染料, C. I. Disperse Yellow 3 (以下「C. I. Disperse Yellow」を省略), 5, 42, 49, 79, 82, 104, 134, 149, 198, 211, 241, C. I. Disperse Greenに分類される分散染料, C. I. Disperse Violet 1 (以下「C. I. Disperse Violet」を省略), 3, 28, 43, C. I. Disperse Brownに分類される分散染料, C. I. Disperse Blue 1 (以下「C. I. Disperse Blue」を省略), 3, 56, 60, 72, 77, 106, 148, 165, 183, 257, 360等が挙げられる。これらの着色材料は、単独で用いてもよいし、色味の異なる複数の着色材料を組み合わせ用いてもよい。

[0030] 着色ポリエチレン繊維に含まれる着色材料の量は、0.2質量%以上、5質量%以下であるのが好ましい。より好ましくは0.5質量%以上であり、1.0質量%以上がさらに好ましく、より一層好ましくは2質量%以上である。上限としては、より好ましくは4質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下である。着色材料の含有量が上記範囲内であれば、濃色な着色を実現でき、また、繊維の力学特性に影響を及ぼす虞も少ないので好ましい。着色ポリエチレン繊維に含まれる着色材料の量は、後段の実施例に記載の方法により求めることができる。

[0031] 次に、本実施形態に係る製造方法について説明する。

本実施形態では溶液形成法により着色ポリエチレン繊維を製造する。溶液

形成法としては従来公知の方法を採用すればよく、特に制限はないが、例えば、デカリンやテトラリンなどの揮発性の有機溶媒やパラフィン等の非揮発性の有機溶媒にポリエチレンを溶解させてポリエチレンを繊維状に成形する溶液紡糸法を採用するのが好ましい。

[0032] 原料ポリエチレンとしては、極限粘度  $[\eta]$  が  $5.0 \text{ dL/g}$  以上  $25 \text{ dL/g}$  以下であり、繰返し単位が  $90 \text{ mol\%}$  以上エチレンからなるポリエチレンを使用する。極限粘度は  $7.0 \sim 22 \text{ dL/g}$  であるのがより好ましく、さらに好ましくは  $8 \sim 20 \text{ dL/g}$  である。極限粘度が小さすぎると、寸法安定性が劣り、経時での力学物性の変動が大きくなる傾向があり、また  $10 \text{ cN/dtex}$  以上の強度を実現し難くなる虞がある。一方、極限粘度が大きすぎる場合には、高強度、高弾性率は実現し易くなるが、ポリエチレン繊維を組紐等の製品に加工する後工程において単糸切れが多発する虞がある。極限粘度が上記範囲内にあるポリエチレンを原料とすることで、ポリエチレンの分子末端基が適正範囲となり、繊維や繊維製品中の構造欠陥数を減少させることができる。その結果、ポリエチレン繊維の強度や弾性率等の力学物性、寸法安定性、および耐磨耗性能を向上させることができ、さらに経時での力学物性の変動も抑制できる。

[0033] 原料ポリエチレンは、繰返し単位の  $90 \text{ mol\%}$  以上がエチレンである。エチレンの繰返し単位は  $92 \text{ mol\%}$  以上であるのが好ましく、 $94 \text{ mol\%}$  以上であるのがより好ましく、最も好ましいのはエチレンの単独重合体である。なお、ポリエチレン繊維の物性に好ましくない影響を与えない範囲であれば、原料ポリエチレンはエチレン以外の成分を含んでいてもよい。例えば、エチレンと少量の他のモノマー、具体的には、 $\alpha$ -オレフィン、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体等の他のモノマーとエチレンとの共重合体を原料ポリエチレンとして使用することができる。

[0034] また、極限粘度が上述の範囲内にあるものであれば、原料ポリエチレンは、例えば高密度ポリエチレンと超高分子量ポリエチレンのブレンド、低密度

ポリエチレンと超高分子量ポリエチレンのブレンドを含む重量平均分子量が異なるポリエチレンのブレンドであってもよい。さらに、原料ポリエチレンは、重量平均分子量が異なる2種類以上の超高分子量ポリエチレンのブレンドでもよく、分子量分布が異なる2種類以上のポリエチレンのブレンドであってもよい。

[0035] しかしながら、エチレン以外の成分の含有量が増えすぎると、却って延伸の阻害要因になる場合がある。そのため、高強度繊維を得るという観点から、ポリエチレン中に存在する分岐数は、主鎖炭素原子1000個あたり3個以下であることが好ましい。より好ましくは2個以下、さらに好ましくは1.5個以下である。

[0036] ポリエチレン繊維の物性低下を抑制するため、原料ポリエチレンに酸化防止剤、耐光剤等の添加剤を添加してもよい。添加剤として酸化防止剤を使用する場合には着色ポリエチレン繊維の強度といった機械的物性に加えて、色相の変化も抑制できる。着色材料の紫外線による劣化メカニズムは、基本的にポリエチレン繊維の劣化のメカニズムと同様であると考えられるからである。したがって、ポリエチレン繊維に酸化防止剤が含まれている場合には、ポリエチレン繊維の劣化による強度の低下が抑制されるのと同様に、着色材料の劣化も抑制され、その結果、着色ポリエチレン繊維の色相の変化も抑制されるものと考えられる。添加剤の使用量は、原料ポリエチレン100質量部に対して0.01質量部～10質量部とするのが好ましい。

[0037] 上述の原料ポリエチレンを有機溶媒に溶解させてポリエチレン溶液を調製する。ポリエチレンの濃度は、0.5質量%以上、40質量%以下であり、好ましくは2.0質量%以上、30質量%以下、さらに好ましくは4.0質量%以上、20質量%以下である。ポリエチレン濃度が低すぎると、生産効率が低下する傾向がある。一方、ポリエチレンの濃度が高すぎると、原料ポリエチレンの分子量が非常に大きいことに起因して、溶液紡糸法では後述するノズルから吐出させ難くなる傾向がある。

[0038] 原料ポリエチレンを溶解させる有機溶媒としては、原料ポリエチレンを溶

解できる溶媒であって、原料ポリエチレンの融点以上の沸点を有する有機溶媒が好ましく、原料ポリエチレンの融点よりも20℃以上高い沸点を有する有機溶媒がより好ましい。斯かる溶媒としてはn-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-テトラデカン、n-オクタデカン、あるいは流動パラフィン、灯油等の脂肪族炭化水素系溶媒、キシレン、ナフタリン（ナフタレン）、テトラリン（テトラヒドロナフタレン）、デカリン、ブチルベンゼン、p-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ビスクロヘキシル、メチルナフタリン、エチルナフタリン等の芳香族炭化水素系溶媒あるいはその水素化誘導体、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 2, 3-トリクロロプロパン、ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、ブromoベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル等の鉱油が挙げられる。これらの有機溶媒の中でも揮発性の有機溶媒は、後述する延伸工程において延伸と同時に、ポリエチレン繊維状物から有機溶媒を除去できるので好ましい。

[0039] ポリエチレン溶液は、原料ポリエチレンの融点よりも10℃以上高い温度（原料ポリエチレンの融点+10℃以上）で加熱した後、紡糸ノズル（紡糸口金）を通過させてポリエチレン繊維状物（未延伸糸）とするのが好ましい（紡糸工程）。加熱温度は原料ポリエチレンの融点+20℃以上であるのがより好ましく、更に好ましくは原料ポリエチレンの融点+30℃以上である。上記温度範囲内で加熱することで、有機溶媒中に分散している原料ポリエチレンを溶解させ均一な溶液とすることができる。

[0040] 紡糸口金の温度は、原料ポリエチレンの融点+5℃以上、ポリエチレン溶液に使用した有機溶媒の沸点以下にすることが好ましい。より好ましくは原料ポリエチレンの融点+10℃以上である。紡糸口金の温度が低すぎると、原料ポリエチレンの粘度が低下することにより所望する速度でのポリエチレン繊維状物の引き取りが困難になる場合がある。一方、紡糸口金の温度が有

機溶媒の沸点を超えると、ポリエチレン溶液が紡糸口金から吐出された直後に有機溶媒が沸騰してしまい、紡糸口金直下で糸切れが頻繁に発生する虞がある。

[0041] 紡糸ノズルとしては、直径が0.2mm～3.5mmのオリフィス（孔）を有するものが好ましい。オリフィスの直径は0.5mm～2.5mmであるのがより好ましく、さらに好ましくは0.8mm～2.0mmである。

[0042] 紡糸ノズルからの吐出成形物を冷却、固化し、引き取ってポリエチレン繊維状物を得る。冷却方法は特に限定されず、紡糸口金からの吐出成形物を雰囲気温度にさらすことで自然に冷却してもよく、あるいは冷却装置を使用してもよい。冷却装置による冷却方法としては、空気や窒素等のガスによる乾式クエンチ法でもよいし、ポリエチレン溶液に使用した有機溶媒と混和可能な液体、もしくは水等、ポリエチレン溶液に使用した有機溶媒とは混和し難い液体を用いた冷却方法であってもよい。

[0043] 吐出成形物は、冷却され、固化してポリエチレン繊維状物となるまでに、  
1. 1倍以上、100倍以下の倍率で変形させることが好ましい。変形倍率は2.0倍以上、80倍以下とするのがより好ましく、更に好ましくは5.0倍以上、50倍以下である。変形に要する時間は3分以内とすることが好ましい。より好ましくは2分以内、更に好ましくは1分以内である。変形に要する時間が3分を超えると、ポリエチレン繊維状物を構成するポリエチレン分子鎖の緩和が発生し、高強度・高弾性率のポリエチレン繊維が得られ難くなる虞がある。ポリエチレン溶液を紡糸し、ポリエチレン繊維状物を得る工程では、ポリエチレン繊維状物に含まれる溶媒の一部を除去してもよい。

[0044] 次いで、得られたポリエチレン繊維状物（未延伸糸）を加熱し、数倍に延伸する（延伸工程）。延伸工程は、1段延伸であってもよく、2段以上の多段延伸であってもよい。ポリエチレン繊維の強力を高める観点からは2段以上の多段延伸を行うのが好ましい。なお、本明細書において「ポリエチレン繊維状物」とは、紡糸工程後、予め設定した延伸倍率にまで延伸される前のポリエチレン繊維状物を意味する。

[0045] 延伸工程においてポリエチレン繊維状物を加熱する方法は特に限定されず、空気、窒素等の不活性ガス、水蒸気、液体等の媒体を使用して加熱してもよく、また、加熱ローラー、接触式ヒーター等を使用してよい。延伸温度は110℃以上が好ましく、より好ましくは120℃以上であり、さらに好ましくは130℃以上である。延伸温度の上限は、繊維が溶断しない範囲であればよい。

[0046] ポリエチレン繊維の延伸倍率はローラーでの総延伸倍率として、8倍以上とするのが好ましく、より好ましくは10倍以上、さらに好ましくは12倍以上である。延伸倍率の上限は特に限定されず、所望の強度、伸度、弾性率のポリエチレン繊維が得られるように決定すればよい。

[0047] ポリエチレン溶液が揮発性の有機溶媒を含む場合、ポリエチレン繊維状物の延伸と同時に、当該繊維状物に含まれる有機溶媒も除去することができる（脱溶媒）。一方、ポリエチレン溶液を構成する有機溶媒が不揮発性である場合は、抽出によりポリエチレン繊維状物から不揮発性の有機溶媒を除去すればよい。抽出には、例えば、クロロホルム、ベンゼン、トリクロロトリフルオロエタン（TCF E）、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン、エタノール、高級アルコール等の有機溶媒を使用できる。

ポリエチレン繊維状物から有機溶媒を除去する脱溶媒工程は、延伸工程とは別個の工程として実施してもよいし、延伸工程と同時に行ってもよい。

[0048] 本実施形態の製造方法は、上述の紡糸工程、延伸工程に加えて、ポリエチレンの繊維状物を着色液と接触させる工程を含む（着色液接触工程）。着色液接触工程では、20質量%未満の有機溶媒を含むポリエチレン繊維状物に、着色材料と有機溶媒とを含む、温度が0℃以上60℃未満の着色液を接触させる。これにより、ポリエチレン繊維状物に着色材料を付与することができる。

[0049] 着色液接触工程は、有機溶媒量が20質量%未満であるポリエチレン繊維状物に対して行う限りその実施時期は限定されない。但し、ポリエチレンの結晶化が完了した後では、着色材料を繊維状物内部にまで移動させ難い場合

があるので、予め設定した延伸倍率までポリエチレン繊維状物を延伸する最終延伸の前に行う実施するのが好ましい。したがって、着色液接触工程は、紡糸工程後延伸工程前に行うのが好ましく、2段以上の多段延伸を行う場合は延伸工程の間、例えば2段延伸であれば、1段目と2段目の延伸工程の間に行ってもよい。

[0050] ポリエチレン繊維状物に含まれる有機溶媒量（残留溶媒量）は18質量%以下であるのが好ましく、より好ましくは15質量%以下であり、1質量%以上であるのが好ましく、より好ましくは2質量%以上であり、さらに好ましくは3質量%以上である。溶媒が完全に除去される前であれば、ポリエチレン繊維状物の内部にまで着色材料を移動させ易いため、個々の繊維状物の芯部にまで着色材料を存在させられるものと考えられる。したがって、濃色で、均一な着色を実現する観点からはポリエチレン繊維状物がある程度残留溶媒を含む状態で着色液接触工程を行うのが好ましい。しかしながら、残留溶媒量は多すぎても、少なすぎても着色材料の繊維状物内部への移動が阻害される傾向がある。なお、残留溶媒量が多すぎる場合は、着色液接触工程前に上述の脱溶媒を行って、残留溶媒量を上記範囲内にしておくことが推奨される。

[0051] 着色液に含まれる有機溶媒としては、ポリエチレン溶液の調製で例示した有機溶媒や、脱溶媒工程で例示した抽出用の有機溶媒を使用することができる。ポリエチレン溶液の調製に使用した有機溶媒を使用する場合には、溶媒の種類に応じて脱溶媒工程の条件を変更する必要がなく、また脱溶媒工程後に回収された溶媒を個々の溶媒ごとに分離する必要もないので好ましい。

[0052] 着色材料としては、上述したものが好ましく用いられる。より好ましくは油溶性染料又は分散染料である。着色液中の着色材料の濃度は、着色ポリエチレン繊維中に着色材料が0.2～5質量%含まれるように調整すればよいが、一般的には、着色液中の着色材料の濃度は1質量%～28質量%とするのが好ましい。より好ましくは1.5質量%以上、25質量%以下、さらに好ましくは2質量%以上、23質量%以下である。着色材料の濃度が低すぎ

ると濃色な着色を実現し難くなる虞があり、着色材料濃度が高すぎる場合は、過剰な着色材料が繊維表面に残留してしまい、ポリエチレン繊維の染色堅牢度を低下させることがあるため好ましくない。

[0053] 着色液の温度は0℃以上60℃未満で用いる。より好ましくは5℃以上、さらに好ましくは8℃以上、より一層好ましくは10℃以上であり、好ましくは50℃以下であり、さらに好ましくは40℃以下である。また、着色液と接触させるポリエチレン繊維状物の温度は、50℃以下であるのが好ましく、より好ましくは45℃以下であり、さらに好ましくは40℃以下である。ポリエチレン繊維状物の温度の下限に制限はないが、一般的に室温以上であるのが好ましい。ポリエチレン繊維状物の温度は、例えば赤外線温度計の非接触タイプの温度計により測定することができる。

[0054] 着色液の温度が高すぎると、有機溶媒が速やかに蒸発して着色材料だけがポリエチレン繊維状物表面に残り、ポリエチレン繊維状物の内部にまで着色材料を移動させ難くなる傾向がある。この場合、続く工程において周辺部材を汚染したり、また得られたポリエチレン繊維が用いられた製品から着色材料が脱落して汚染を生じる虞がある。さらに斯かる問題を解消するためには表面に付着した染料を洗浄する工程が必要となり、作業効率を低下させる虞がある。また着色液温度が高すぎる場合には、これと接触するポリエチレン繊維状物の温度が上昇し、着色液接触工程後に行われる熱処理工程や延伸工程でポリエチレン繊維状物に負荷される張力の影響が大きくなり、その結果、織度ムラや強度ムラ（糸ムラ）が生じる虞もある。特に、着色液接触工程に続けて延伸工程を行う場合、ポリエチレン繊維状物の温度が高すぎると延伸点が固定されず、延伸ムラが生じる虞がある。

[0055] なお、ポリエチレン繊維状物の温度が十分低くても、着色液の温度が高い場合には、着色液との接触時にポリエチレン繊維状物内に形成された結晶構造が崩れて、結果的に着色ムラが生じる虞がある。着色液の温度、及びポリエチレン繊維状物の温度が上記範囲内であれば、上述の問題は生じ難いので好ましい。

[0056] ポリエチレン繊維状物と着色液との接触方法は、ポリエチレン繊維状物に着色材料を付与できるものであれば特に限定されず、様々な手法を用いることができる。具体的な接触方法としては、ガイドオイリングによりポリエチレン繊維状物と着色液とを接触させる方法、着色液を付着させた回転ローラーの表面にポリエチレン繊維状物を接触させる方法、走行中のポリエチレン繊維状物に着色液を噴霧する方法、着色液のバス中にポリエチレン繊維状物を通過させて接触させる方法等が挙げられる。また、ポリエチレン溶液が不揮発性の有機溶媒（例えばパラフィン等）を含む場合には、脱溶媒工程で使用する抽出溶媒に着色材料を溶解させた着色液を抽出浴とし、この抽出浴中にポリエチレン繊維状物を通過させて、ポリエチレン繊維状物と着色液とを接触させてもよい。

[0057] ポリエチレン繊維状物への着色液の付与量は、ポリエチレン繊維状物に対して0.1～15質量%の範囲とするのが好ましい。より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは12質量%以下、さらに好ましくは8質量%以下である。着色液の付与量が少なすぎると濃色に着色し難くなる虞があり、一方着色液の付与量が多すぎると、過剰な着色材料が繊維表面に残留して染色堅牢度が悪化する虞があり、また工程通過中に着色材料が繊維状物から脱落し、周辺部材を汚染する虞がある。

[0058] 着色液接触工程では、ポリエチレン繊維状物に含まれる有機溶媒の量が増加する場合がある。しかしながら、ポリエチレン繊維状物に過剰な有機溶媒が存在すると、結晶構造に緩みが生じ易くなったり、延伸ロール上で繊維状物が滑り易くなったりし、その結果、均一な延伸が困難になり、織度、強度のムラが生じ易くなる虞がある。したがって、着色液と接触後のポリエチレン繊維状物に含まれる有機溶媒の量（着色液接触工程に供されるポリエチレン繊維状物に含まれる有機溶媒と、着色液接触工程で増加した有機溶媒の量の合計）は25質量%未満であり、好ましくは20質量%以下、より好ましくは18質量%以下である。有機溶媒量の下限は、好ましくは0.1質量%

以上であり、より好ましくは0.5質量%以上であり、さらに好ましくは1.0質量%以上である。

[0059] 着色液接触工程は、ポリエチレン繊維状物に0.05 cN/dtex以上、3 cN/dtex以下の張力をかけながら実施するのが好ましい。より好ましくは0.1 cN/dtex以上、1 cN/dtex以下であり、さらに好ましくは、0.2 cN/dtex以上、0.8 cN/dtex以下である。ポリエチレン繊維状物に負荷される張力が小さすぎる場合には、ポリエチレン繊維状物を安定走行させ難く、振れが生じ、着色材料の付与斑が生じる虞がある。一方、張力が大きすぎると、ポリエチレン繊維状物が収束した状態になり着色液が個々の繊維状物内部にまで浸透し難くなる虞がある。この場合、単糸の染色均一性が損なわれるだけでなく、着色材料の多くがポリエチレン繊維状物表面に残り、結果として、染色堅牢度が低下する虞がある。

[0060] 本実施形態では、着色液が付与されたポリエチレン繊維状物を110℃以上で10秒以上加熱する熱処理工程を実施する（熱処理工程）。これにより着色液のポリエチレン繊維状物内部への浸透が促進され、ポリエチレン繊維状物の芯部にまで着色材料を移動させ易くなる。その結果、濃色で、染色堅牢度が一層高められた着色ポリエチレン繊維が得られる。熱処理工程を行うことにより、ポリエチレン繊維状物の内部（芯部）に着色材料を存在させた状態で延伸工程を実施することとなり、延伸によるポリエチレンの結晶化により、着色材料をポリエチレン繊維の内部（芯部）に閉じ込めることができるためと考えられる。

[0061] 熱処理工程は、着色液接触工程の後であればどのタイミングで行ってもよい。また、熱処理工程は単独で行ってもよく、延伸工程と同時に進行してもよい。熱処理工程を延伸工程と同時に進行を行う場合には、着色液の浸透によるポリエチレン繊維状物内部への着色材料の移動と、延伸によるポリエチレンの結晶化を同時に進行させることができる。また、熱処理工程と延伸工程とを別個に行う場合には、熱処理工程により着色材料がポリエチレン繊維状物内部に移動した後に、延伸工程を行うことができるため、染色堅牢度を一層高め

ることができる。好ましくは、熱処理工程を延伸工程と同時に行う。

[0062] 加熱温度は、好ましくは $120^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $130^{\circ}\text{C}$ 以上である。加熱温度の上限は溶断により糸切れが生じない温度、すなわちポリエチレンフィラメントの融点以下とすることが推奨される。

[0063] 加熱方法には特に制限がなく、例えば熱風、ホットローラー、輻射パネル、スチームジェット、ホットピンなどの公知の手法を採用することができる。なお、着色材料による汚染を最小限に抑える観点からは、熱風、輻射パネル、及びスチームジェット等を使用する非接触タイプの加熱方法を採用するのが好ましい。

[0064] 加熱時間は、好ましくは $10$ 秒以上、より好ましくは $12$ 秒以上、さらに好ましくは $15$ 秒以上である。加熱時間の上限は特に限定されないが、例えば $150$ 秒以下であるのが好ましく、より好ましくは $120$ 秒以下、さらに好ましくは $100$ 秒以下である。熱処理工程を単独で実施する場合には、上述の範囲内で熱処理工程と延伸工程とを実施するのが好ましい。

[0065] 熱処理工程は、ポリエチレン繊維状物に張力をかけながら行うことが好ましい。ポリエチレン繊維状物に負荷する張力は $0.8\text{ cN/dtex} \sim 6.5\text{ cN/dtex}$ とするのが好ましい。より好ましくは $1\text{ cN/dtex}$ 以上であり、さらに好ましくは $2\text{ cN/dtex}$ 以上であり、より好ましくは $6\text{ cN/dtex}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\text{ cN/dtex}$ 以下である。

[0066] 熱処理工程で上述の範囲の張力を負荷することでポリエチレンの分子鎖が引き伸ばされることにより毛細管現象が生じ、着色液の繊維状物内部への浸透が一層促進されるので好ましい。熱処理工程での張力が小さすぎる場合には、毛細管現象が生じにくくなる虞がある。一方張力が高すぎると毛羽等が生じ、織度、強度ムラの少ないポリエチレン繊維を得ることが困難になる虞がある。

[0067] 熱処理工程の後、又は熱処理工程と同時に行う延伸工程では、少なくとも $2$ 倍の倍率でポリエチレン繊維状物を延伸するのが好ましい。より好ましく

は2.5倍以上である。上限としては強度を高める目的では可能な限り延伸倍率を高めることが好ましいが、高くしすぎると糸切れや毛羽の発生が見られる虞がある。したがって延伸倍率は30倍以下とすることが好ましい。

[0068] 通常、高強力ポリエチレンの製造では、繊維の強度を高めるため高い延伸倍率で延伸を行う。しかしながら、延伸工程前に比較的温度の高い着色液と接触させる場合には、延伸工程に供される段階でポリエチレン繊維状物が軟化するので、この状態で高倍率の延伸を行うと、延伸点が固定されず繊維や強度にムラを生じる虞がある。したがって、熱処理工程の後、又は熱処理工程と同時に行う延伸工程での延伸倍率は上述の範囲内とすることが好ましい。

[0069] [実施の形態2]

本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、

CIE-L\*a\*b\*表色系によるL\*値が80以下であり、摩擦に対する染色堅牢度が、乾燥状態及び湿潤状態のいずれについても3級以上であり、かつ、酸価が0.1mg KOH/g以上50mg KOH/g以下である、ところを特徴とする。

[0070] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、濃色に着色されており、着色ポリエチレン繊維あるいは着色ポリエチレン繊維から得られる加工物をCIE-L\*a\*b\*色差測定法で測定した際に得られるL\*値が80以下である。L\*値が小さいほどポリエチレン繊維が濃色に着色されていることを意味する。したがって、L\*値は80以下である必要があり、75以下であるのが好ましく、より好ましくは70以下であり、さらに好ましくは65以下である。なおL\*値の下限は特に限定されない。

[0071] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、摩擦に対する染色堅牢性に優れるものである。より具体的には、摩擦に対する染色堅牢度が乾燥時及び湿潤時のいずれにおいても3級以上である。摩擦に対する染色堅牢度はその等級が高いほど、色落ち及び色移りし難い繊維であることを示す。したがって、摩擦に対する染色堅牢度は4級以上であるのが好ましく、より好ましくは5級

である。摩擦に対する染色堅牢度は、J I S L 0801 (2000) に準じて調製した試料について、学振形摩擦試験機を使用して J I S L 0849 (2004) に準じた摩擦堅牢度試験を行い、汚染用グレースケール (J I S L 0805 (2005)) を使用して評価を行う。試験及び評価方法の詳細は実施例において説明する。

[0072] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維の引張強度は、 $18 \text{ cN/dtex}$  以上であることが好ましい。引張強度は  $20 \text{ cN/dtex}$  以上であるのがより好ましく、さらに好ましくは  $25 \text{ cN/dtex}$  以上である。引張強度の上限は特に限定されないが、引張強度が  $60 \text{ cN/dtex}$  を超えるポリエチレン繊維を得ることは、技術的、工業生産的に困難である。

[0073] また、着色ポリエチレン繊維は、繊維の長手方向（長さ方向）の任意の 10ヶ所で測定した引張強度について、下記式 1 より求められる引張強度の変動係数 (CV) (%) が 10% 以下であることが好ましい。

$$\text{引張強度の変動係数 (\%)} = \text{引張強度の標準偏差} / \text{引張強度の平均値} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

引張強度の変動係数 (%) は 9% 以下であるのがより好ましく、さらに好ましくは 8% 以下であり、より一層好ましくは 5% 以下である。引張強度の変動係数 (%) が上記範囲内であるポリエチレン繊維は、長さ方向における強度のバラツキが小さいので好ましい。

[0074] 着色ポリエチレン繊維の最大強度時の伸び（伸度）は、3.0% 以上であることが好ましい。より好ましくは 3.5% 以上であり、さらに好ましくは 3.7% 以上である。伸度の上限は特に限定されないが、好ましくは 6.0% 以下である。

[0075] 着色ポリエチレン繊維の初期弾性率は、 $500 \text{ cN/dtex}$  以上、 $2000 \text{ cN/dtex}$  以下であることが好ましい。初期弾性率は  $600 \text{ cN/dtex}$  以上であるのがより好ましく、さらに好ましくは  $700 \text{ cN/dtex}$  以上である。また、 $1600 \text{ cN/dtex}$  以下であるのがより好ましく、さらに好ましくは  $1400 \text{ cN/dtex}$  以下である。初期弾性率が高

すぎると、ロープや組紐への成型加工時にポリエチレン繊維の引き揃えが困難になり、また単糸切れも発生し易くなる虞があるが、初期弾性率が上記範囲内であれば斯かる問題が生じ難いので好ましい。

[0076] 着色ポリエチレン繊維を構成する単糸の繊度は、1 d t e x 以上、80 d t e x 以下であるのが好ましい。単糸繊度が80 d t e x を超えると、ポリエチレン繊維が硬くなるのと同時に、強度を高め難くなる虞がある。好ましくは70 d t e x 以下、より好ましくは60 d t e x 以下である。また、1 d t e x 未満の繊維はその製造工程における延伸時や、ポリエチレン繊維の実使用時に毛羽等が発生し易くなる虞がある。好ましくは2 d t e x 以上、より好ましくは5 d t e x 以上である。

[0077] また、着色ポリエチレン繊維の繊度ムラ（総繊度の変動係数）は、10%以下であることが好ましい。繊度ムラが10%を超えると、強度ムラが生じ易くなるだけでなく、繊度のばらつきに起因して着色ムラも生じ易くなり、見た目の色合いにバラつきが生じる虞がある。繊度ムラが10%以下の場合はそのような問題が生じ難いので好ましい。繊度ムラは6%以下であるのがより好ましく、さらに好ましくは5%以下である。

[0078] 着色ポリエチレン繊維は着色材料を含む。着色材料としては、有機物の着色材料が好ましく、特に、片末端に親水基を含むポリオレフィンとの親和性のある着色材料が好ましく用いられる。有機物の着色材料の溶媒に片末端に親水基を含むポリオレフィンを添加することでエマルジョンを形成し、溶媒として水を用いることができるからである。これについては、後段でさらに説明する。溶媒に水を用いることで、製造時の環境負荷、また、製品の環境負荷を抑えることができる。

[0079] そのような着色材料としては、油溶性染料、分散染料、酸性染料、及びカチオン染料などが挙げられる。これらの中でも油溶性染料及び分散染料は、片末端に親水基を含むポリオレフィンとの相溶性がよく、濃色な着色ポリエチレン繊維を実現し易いので好ましい。好ましい油溶性染料としては、例えば、C. I. Solvent Yellow 2（以下「C. I. So

lvent Yellow」を省略), 6, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 61, 80, C. I. Solvent Orange 1 (以下「C. I. Solvent Orange」を省略), 2, 5, 6, 14, 37, 40, 44, 45, C. I. Solvent Red 1 (以下「C. I. Solvent Red」を省略), 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C. I. Solvent Violet 8 (以下「C. I. Solvent Violet」を省略), 13, 14, 21, 27, C. I. Solvent Blue 2 (以下「C. I. Solvent Blue」を省略) 11, 12, 25, 58, 36, 55, 73, C. I. Solvent Green 3等が挙げられる。分散染料としては、C. I. Disperse Red 4 (以下「C. I. Disperse Red」を省略), 5, 11, 17, 60, 74, 75, 86, 91, 92, 152, 153, 167, 179, 200, 221, 302, C. I. Disperse Blackに分類される分散染料, C. I. Disperse Orange 3 (以下「C. I. Disperse Orange」を省略), 13, 25, 31, 37, 45, 61, 76, C. I. Disperse Greyに分類される分散染料, C. I. Disperse Yellow 3 (以下「C. I. Disperse Yellow」を省略), 5, 42, 49, 79, 82, 104, 134, 149, 198, 211, 241, C. I. Disperse Greenに分類される分散染料, C. I. Disperse Violet 1 (以下「C. I. Disperse Violet」を省略), 3, 28, 43, C. I. Disperse Brownに分類される分散染料, C. I. Disperse Blue 1 (以下「C. I. Disperse Blue」を省略), 3, 56, 60, 72, 77, 106, 148, 165, 183, 257, 360等が挙げられる。これらの着色材料は、単独で用いてもよいし、色味の異なる複数の着色材料を組み合わせ用いて

もよい。

[0080] 着色ポリエチレン繊維に含まれる着色材料の量は0.2質量%以上、5質量%以下であるのが好ましい。より好ましくは0.5質量%以上であり、1.0質量%以上がさらに好ましく、より一層好ましくは2質量%以上である。上限としては、より好ましくは4質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下である。着色材料の含有量が上記範囲内であれば、濃色な着色を実現でき、また、繊維の力学特性に影響を及ぼす虞も少ないので好ましい。着色ポリエチレン繊維に含まれる着色材料の量は、後段の実施例に記載の方法により求めることができる。

[0081] 着色ポリエチレン繊維の酸価は、0.1 mg KOH/g 以上 50 mg KOH/g 以下が好ましく、酸価が0.5 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下がより好ましく、酸価が1.0 mg KOH/g 以上 10 mg KOH/g 以下が更に好ましい。本実施形態では、着色ポリエチレン繊維の酸価は、上記した有機物の着色材料の溶媒に添加する片末端に親水基を含むポリオレフィンに影響され、詳細は後述するが、着色ポリエチレン繊維の酸価が0.1 mg KOH/g 未満の場合、堅牢性の高いポリエチレン繊維が得られないため好ましくない。他方、酸価が50 mg KOH/g を超えても、堅牢性が悪くなり好ましくない。

[0082] 次に、本実施形態に係る製造方法について説明する。本実施形態では、着色に用いる着色液が実施の形態1の着色液と異なるが、基本的に実施の形態1と同様の製造方法にて着色ポリエチレン繊維を製造する。そのため、実施の形態1で説明した工程で同じ内容であるものは説明を省略する。

[0083] 本実施形態の製造方法は、上述の紡糸工程、延伸工程に加えて、ポリエチレンの繊維状物を着色液と接触させる工程を含む（着色液接触工程）。着色液接触工程では、ポリエチレン繊維状物に、着色材料と片末端に親水基を含むポリオレフィンとを含む、温度が0℃以上60℃未満の着色液を接触させる。これにより、ポリエチレン繊維状物に着色材料を付与することができる。着色液は、着色材料と、片末端に親水基を含むポリオレフィンを含み、好

ましくは水中に分散、またはエマルジョン化した状態である。

片末端に親水基を含むポリオレフィンとして、低分量の、酸価が  $1 \text{ mg KOH/g}$  以上  $150 \text{ mg KOH/g}$  以下のポリエチレンを着色液に添加するのが好ましい。

[0084] 着色液に添加するポリエチレン（以下、添加ポリエチレン）の分子量は、 $500$  以上  $20000$  以下であることが好ましい。分子量が  $500$  未満の場合融点が低くなり、着色ポリエチレン繊維を用いた製品の使用時に添加ポリエチレンが製品から染み出してくる可能性があるため好ましくない。他方、添加ポリエチレンの分子量が  $20000$  を超えると、添加ポリエチレンが繊維内部に浸透しないため好ましくない。

[0085] また、添加ポリエチレンの酸価は、 $1 \text{ mg KOH/g}$  以上  $150 \text{ mg KOH/g}$  以下であり、酸価が  $3 \text{ mg KOH/g}$  以上  $120 \text{ mg KOH/g}$  以下がより好ましく、酸価が  $5 \text{ mg KOH/g}$  以上  $100 \text{ mg KOH/g}$  以下が更に好ましい。酸価が  $1 \text{ mg KOH/g}$  未満の場合、上記着色材料との親和性が低くなり、堅牢性の高いポリエチレン繊維が得られないため好ましくない。他方、酸価が  $150 \text{ mg KOH/g}$  を超えると、ポリエチレン繊維と添加ポリエチレンとの親和性が低くなるため、後述する製糸工程途中でポリエチレン繊維に付着させ、さらに繊維内部に浸透させる際に、繊維内部への浸透が遅くなる。結果として繊維表面に着色材料が留まってしまうため、繊維の堅牢性が悪くなり好ましくない。

[0086] このように、分子量が低く、酸価が  $1 \text{ mg KOH/g}$  以上  $150 \text{ mg KOH/g}$  以下の官能基末端を有するポリエチレンを着色液に添加することで、酸価が  $0.1 \text{ mg KOH/g}$  以上  $50 \text{ mg KOH/g}$  以下の着色ポリエチレン繊維を得ることができる。

[0087] また、添加ポリエチレンの融点は  $80^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい。融点が  $80^\circ\text{C}$  未満の場合、製品使用時に添加ポリエチレンが製品から染み出してくるため好ましくない。着色液に添加する添加ポリエチレンを、着色液中の着色材料と合わせてエマルジョン形状にして添加させる方法がある。このと

きの溶媒は水であることが好ましい。上記したように、溶媒に水を用いることで、製造時の環境負荷、また、製品の環境負荷を抑え、環境や生態系に配慮した繊維を製造できる。

[0088] 着色液接触工程は、ポリエチレン繊維状物に対して行う限りその実施時期は限定されない。但し、ポリエチレンの結晶化が完了した後では、着色材料を繊維状物内部にまで移動させ難い場合があるので、予め設定した延伸倍率までポリエチレン繊維状物を延伸する最終延伸の前に行う実施するのが好ましい。したがって、着色液接触工程は、紡糸工程後延伸工程前に行うのが好ましく、２段以上の多段延伸を行う場合は延伸工程の間、例えば２段延伸であれば、１段目と２段目の延伸工程の間に行ってもよい。

[0089] 着色材料としては、上述したものが好ましく用いられる。より好ましくは油溶性染料又は分散染料である。着色液中の着色材料の濃度は、着色ポリエチレン繊維中に着色材料が０．２～５質量％含まれるように調整すればよいが、一般的には、着色液中の着色材料の濃度は１質量％～２８質量％とするのが好ましい。より好ましくは１．５質量％以上、２５質量％以下、さらに好ましくは２質量％以上、２３質量％以下である。着色材料の濃度が低すぎると濃色な着色を実現し難くなる虞があり、着色材料濃度が高すぎる場合は、過剰な着色材料が繊維表面に残留してしまい、ポリエチレン繊維の染色堅牢度を低下させることがあるため好ましくない。

[0090] 着色液の温度は０℃以上、６０℃未満で用いる。より好ましくは５℃以上、さらに好ましくは８℃以上、より一層好ましくは１０℃以上であり、好ましくは５０℃以下であり、さらに好ましくは４０℃以下である。また、着色液と接触させるポリエチレン繊維状物の温度は、５０℃以下であるのが好ましく、より好ましくは４５℃以下であり、さらに好ましくは４０℃以下である。ポリエチレン繊維状物の温度の下限に制限はないが、一般的に室温以上であるのが好ましい。ポリエチレン繊維状物の温度は、例えば赤外線温度計の非接触タイプの温度計により測定することができる。

[0091] 着色液の温度が高すぎると、着色材料を水中に分散させている場合、水が

速やかに蒸発して着色材料だけがポリエチレン繊維状物表面に残り、ポリエチレン繊維状物の内部にまで着色材料を移動させ難くなる傾向がある。この場合、続く工程において周辺部材を汚染したり、また得られたポリエチレン繊維が用いられた製品から着色材料が脱落して汚染を生じたりする虞がある。さらに斯かる問題を解消するためには表面に付着した着色材料を洗浄する工程が必要となり、作業効率を低下させる虞がある。また着色液温度が高すぎる場合には、これと接触するポリエチレン繊維状物の温度が上昇し、着色液接触工程後に行われる熱処理工程や延伸工程でポリエチレン繊維状物に負荷される張力の影響が大きくなり、その結果、織度ムラや強度ムラ（糸ムラ）が生じる虞もある。特に、着色液接触工程に続けて延伸工程を行う場合、ポリエチレン繊維状物の温度が高すぎると延伸点が固定されず、延伸ムラが生じる虞がある。

[0092] なお、ポリエチレン繊維状物の温度が十分低くても、着色液の温度が高い場合には、着色液との接触時にポリエチレン繊維状物内に形成された結晶構造が崩れて、結果的に着色ムラが生じる虞がある。着色液の温度、及びポリエチレン繊維状物の温度が上記範囲内であれば、上述の問題は生じ難いので好ましい。

[0093] ポリエチレン繊維状物と着色液との接触方法は、ポリエチレン繊維状物に着色材料を付与できるものであれば特に限定されず、様々な手法を用いることができる。具体的な接触方法としては、ガイドオイリングによりポリエチレン繊維状物と着色液とを接触させる方法、着色液を付着させた回転ローラーの表面にポリエチレン繊維状物を接触させる方法、走行中のポリエチレン繊維状物に着色液を噴霧する方法、着色液のバス中にポリエチレン繊維状物を通過させて接触させる方法等が挙げられる。また、ポリエチレン溶液が不揮発性の有機溶媒（例えばパラフィン等）を含む場合には、脱溶媒工程で使用する抽出溶媒に着色材料を溶解させた着色液を抽出浴とし、この抽出浴中にポリエチレン繊維状物を通過させて、ポリエチレン繊維状物と着色液とを接触させてもよい。

[0094] ポリエチレン繊維状物への着色液の付与量は、ポリエチレン繊維状物に対して0.1～15質量%の範囲とするのが好ましい。より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは12質量%以下、さらに好ましくは8質量%以下である。着色液の付与量が少なすぎると濃色に着色し難くなる虞があり、一方着色液の付与量が多すぎると、過剰な着色材料が繊維表面に残留して染色堅牢度が悪化する虞があり、また工程通過中に着色材料が繊維状物から脱落し、周辺部材を汚染する虞がある。

[0095] 本実施形態では、着色液が付与されたポリエチレン繊維状物を110℃以上で10秒以上加熱する熱処理工程を実施する（熱処理工程）。これにより着色液のポリエチレン繊維状物内部への浸透が促進され、ポリエチレン繊維状物の芯部にまで着色材料を移動させ易くなる。その結果、濃色で、染色堅牢度が一層高められた着色ポリエチレン繊維が得られる。熱処理工程を行うことにより、ポリエチレン繊維状物の内部（芯部）に着色材料を存在させた状態で延伸工程を実施することとなり、延伸によるポリエチレンの結晶化により、着色材料をポリエチレン繊維の内部（芯部）に閉じ込めることができるためと考えられる。

[0096] 熱処理工程は、着色液接触工程の後であればどのタイミングで行ってもよい。また、熱処理工程は単独で行ってもよく、延伸工程と同時に行ってもよい。熱処理工程を延伸工程と同時に行う場合には、着色液の浸透によるポリエチレン繊維状物内部への着色材料の移動と、延伸によるポリエチレンの結晶化を同時に進行させることができる。また、熱処理工程と延伸工程とを別個に行う場合には、熱処理工程により着色材料がポリエチレン繊維状物内部に移動した後に、延伸工程を行うことができるため、染色堅牢度を一層高めることができる。好ましくは、熱処理工程を延伸工程と同時に行う。

[0097] 加熱温度は、好ましくは120℃以上、より好ましくは130℃以上である。加熱温度の上限は溶断により糸切れが生じない温度、すなわちポリエチレンフィラメントの融点以下とすることが推奨される。

- [0098] 加熱方法には特に制限がなく、例えば熱風、ホットローラー、輻射パネル、スチームジェット、ホットピンなどの公知の手法を採用することができる。なお、着色材料による汚染を最小限に抑える観点からは、熱風、輻射パネル、及びスチームジェット等を使用する非接触タイプの加熱方法を採用するのが好ましい。
- [0099] 加熱時間は、好ましくは10秒以上、より好ましくは12秒以上、さらに好ましくは15秒以上である。加熱時間の上限は特に限定されないが、例えば150秒以下であるのが好ましく、より好ましくは120秒以下、さらに好ましくは100秒以下である。熱処理工程を単独で実施する場合には、上述の範囲内で熱処理工程と延伸工程とを実施するのが好ましい。
- [0100] 熱処理工程でポリエチレン繊維状物に張力を負荷すると、ポリエチレンの分子鎖が引き伸ばされることにより毛細管現象が生じ、着色液の繊維状物内部への浸透が一層促進されるので好ましい。熱処理工程での張力が小さすぎる場合には、毛細管現象が生じにくくなる虞がある。一方張力が高すぎると毛羽等が生じ、織度、強度ムラの少ないポリエチレン繊維を得ることが困難になる虞がある。
- [0101] 熱処理工程の後、又は熱処理工程と同時に行う延伸工程では、少なくとも2倍の倍率でポリエチレン繊維状物を延伸するのが好ましい。より好ましくは2.5倍以上である。上限としては強度を高める目的では可能な限り延伸倍率を高めることが好ましいが、高くしすぎると糸切れや毛羽の発生が見られる虞がある。したがって延伸倍率は30倍以下とすることが好ましい。
- [0102] 通常、高強力ポリエチレンの製造では、繊維の強度を高めるため高い延伸倍率で延伸を行う。しかしながら、延伸工程前に比較的温度の高い着色液と接触させる場合には、延伸工程に供される段階でポリエチレン繊維状物が軟化するので、この状態で高倍率の延伸を行うと、延伸点が固定されず織度や強度にムラを生じる虞がある。したがって、熱処理工程の後、又は熱処理工程と同時に行う延伸工程での延伸倍率は上述の範囲内とすることが好ましい。

[0103] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、熱処理・延伸処理後の残留溶剤濃度は1000ppm以下であることが望ましい。残留溶剤濃度が1000ppmを超えると、製造時、製品使用時の環境および生態系への影響が大きくなるため好ましくない。

[0104] 〔実施の形態3〕

本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、

CIE-L\*a\*b\*表色系によるL\*値が80以下であり、摩擦に対する染色堅牢度が、乾燥状態及び湿潤状態のいずれについても3級以上であり、かつ、HLB値(Hydrophile-Lipophile Balance)が7.0以上14.0以下の界面活性剤を0.4%以上5.0%以下含有する、ところを特徴とする。

[0105] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、濃色に着色されており、着色ポリエチレン繊維あるいは着色ポリエチレン繊維から得られる加工物をCIE-L\*a\*b\*色差測定法で測定した際に得られるL\*値が80以下である。L\*値が小さいほどポリエチレン繊維が濃色に着色されていることを意味する。したがって、L\*値は80以下である必要があり、75以下であるのが好ましく、より好ましくは70以下であり、さらに好ましくは65以下である。なおL\*値の下限は特に限定されない。

[0106] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、摩擦に対する染色堅牢性に優れるものである。より具体的には、摩擦に対する染色堅牢度が乾燥時及び湿潤時のいずれにおいても3級以上である。摩擦に対する染色堅牢度はその等級が高いほど、色落ち及び色移りし難い繊維であることを示す。したがって、摩擦に対する染色堅牢度は4級以上であるのが好ましく、より好ましくは5級である。摩擦に対する染色堅牢度は、JIS L 0801(2000)に準じて調製した試料について、学振形摩擦試験機を使用してJIS L 0849(2004)に準じた摩擦堅牢度試験を行い、汚染用グレースケール(JIS L 0805(2005))を使用して評価を行った。試験及び評価方法の詳細は実施例において説明する。

[0107] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維の引張強度は、 $18 \text{ cN/dtex}$ 以上であることが好ましい。引張強度は $20 \text{ cN/dtex}$ 以上であるのがより好ましく、さらに好ましくは $25 \text{ cN/dtex}$ 以上である。引張強度の上限は特に限定されないが、引張強度が $60 \text{ cN/dtex}$ を超えるポリエチレン繊維を得ることは、技術的、工業生産的に困難である。

[0108] また、着色ポリエチレン繊維は、繊維の長手方向（長さ方向）の任意の10ヶ所で測定した引張強度について、下記式1より求められる引張強度の変動係数（CV）（%）が10%以下であることが好ましい。

$$\text{引張強度の変動係数（\%）} = \text{引張強度の標準偏差} / \text{引張強度の平均値} \times 100 \quad (\text{式1})$$

引張強度の変動係数（%）は9%以下であるのがより好ましく、さらに好ましくは8%以下であり、より一層好ましくは5%以下である。引張強度の変動係数（%）が上記範囲内であるポリエチレン繊維は、長さ方向における強度のバラツキが小さいので好ましい。

[0109] 着色ポリエチレン繊維の最大強度時の伸び（伸度）は、3.0%以上であることが好ましい。より好ましくは3.5%以上であり、さらに好ましくは3.7%以上である。伸度の上限は特に限定されないが、好ましくは6.0%以下である。

[0110] 着色ポリエチレン繊維の初期弾性率は、 $500 \text{ cN/dtex}$ 以上、 $2000 \text{ cN/dtex}$ 以下であることが好ましい。初期弾性率は $600 \text{ cN/dtex}$ 以上であるのがより好ましく、さらに好ましくは $700 \text{ cN/dtex}$ 以上である。また、 $1600 \text{ cN/dtex}$ 以下であるのがより好ましく、さらに好ましくは $1400 \text{ cN/dtex}$ 以下である。初期弾性率が高すぎると、ロープや組紐への成型加工時にポリエチレン繊維の引き揃えが困難になり、また単糸切れも発生し易くなる虞があるが、初期弾性率が上記範囲内であれば斯かる問題が生じ難いので好ましい。

[0111] 着色ポリエチレン繊維を構成する単糸の繊度は、 $1 \text{ dtex}$ 以上、 $80 \text{ dtex}$ 以下であるのが好ましい。単糸繊度が $80 \text{ dtex}$ を超えると、ポリ

エチレン繊維が硬くなるのと同時に、強度を高め難くなる虞がある。好ましくは70 d t e x以下、より好ましくは60 d t e x以下である。また、1 d t e x未満の繊維はその製造工程における延伸時や、ポリエチレン繊維の実使用時に毛羽等が発生し易くなる虞がある。好ましくは2 d t e x以上、より好ましくは5 d t e x以上である。

[0112] また、着色ポリエチレン繊維の繊維度ムラ（総繊維度の変動係数）は、10%以下であることが好ましい。繊維度ムラが10%を超えると、強度ムラが生じ易くなるだけでなく、繊維度のばらつきに起因して着色ムラも生じ易くなり、見た目の色合いにバラつきが生じる虞がある。繊維度ムラが10%以下の場合はそのような問題が生じ難いので好ましい。繊維度ムラは6%以下であるのがより好ましく、さらに好ましくは5%以下である。

[0113] 着色ポリエチレン繊維は着色材料を含む。着色材料としては、有機物の着色材料が好ましく、特に、界面活性剤との親和性のある染料が好ましく用いられる。有機物の着色材料の溶媒に界面活性剤を添加することで界面活性剤と着色材料とでエマルジョンを形成するので、溶媒として水を用いることができるからである。これについては、後段でさらに説明する。溶媒に水を用いることで、製造時の環境負荷、また、製品の環境負荷を抑えることができる。

[0114] そのような着色材料としては、油溶性染料、分散染料、酸性染料、及びカチオン染料などが挙げられる。これらの中でも油溶性染料及び分散染料は、界面活性剤との相溶性がよく、濃色に着色ポリエチレン繊維を実現し易いので好ましい。好ましい油溶性染料としては、例えば、C. I. Solvent Yellow 2（以下「C. I. Solvent Yellow」を省略）、6, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 61, 80, C. I. Solvent Orange 1（以下「C. I. Solvent Orange」を省略）、2, 5, 6, 14, 37, 40, 44, 45, C. I. Solvent Red 1（以下「C. I. Solvent Red」を省略）、3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 4

9, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C. I. Solvent Violet 8 (以下「C. I. Solvent Violet」を省略), 13, 14, 21, 27, C. I. Solvent Blue 2 (以下「C. I. Solvent Blue」を省略) 11, 12, 25, 58, 36, 55, 73, C. I. Solvent Green 3等が挙げられる。分散染料としては、C. I. Disperse Red 4 (以下「C. I. Disperse Red」を省略), 5, 11, 17, 60, 74, 75, 86, 91, 92, 152, 153, 167, 179, 200, 221, 302, C. I. Disperse Blackに分類される分散染料, C. I. Disperse Orange 3 (以下「C. I. Disperse Orange」を省略), 13, 25, 31, 37, 45, 61, 76, C. I. Disperse Greyに分類される分散染料, C. I. Disperse Yellow 3 (以下「C. I. Disperse Yellow」を省略), 5, 42, 49, 79, 82, 104, 134, 149, 198, 211, 241, C. I. Disperse Greenに分類される分散染料, C. I. Disperse Violet 1 (以下「C. I. Disperse Violet」を省略), 3, 28, 43, C. I. Disperse Brownに分類される分散染料, C. I. Disperse Blue 1 (以下「C. I. Disperse Blue」を省略), 3, 56, 60, 72, 77, 106, 148, 165, 183, 257, 360等が挙げられる。これらの着色材料は、単独で用いてもよいし、色味の異なる複数の着色材料を組み合わせ用いてもよい。

- [0115] 着色ポリエチレン繊維に含まれる着色材料の量は、0.2質量%以上、5質量%以下であるのが好ましい。より好ましくは0.5質量%以上であり、1.0質量%以上がさらに好ましく、より一層好ましくは2質量%以上である。上限としては、より好ましくは4質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下である。着色材料の含有量が上記範囲内であれば、濃色な着色

を実現でき、また、繊維の力学特性に影響を及ぼす虞も少ないので好ましい。着色ポリエチレン繊維に含まれる着色材料の量は、後段の実施例に記載の方法により求めることができる。

[0116] 着色ポリエチレン繊維中に含まれる界面活性剤量は、0.4%以上5.0%以下が好ましく、0.4%以上3%以下がより好ましく、0.4%以上1%以下が更に好ましい。着色ポリエチレン繊維中の界面活性剤の含有量は、特に、製造工程における着色時に用いられる着色材料の溶媒に添加する界面活性剤に影響される。着色ポリエチレン繊維中の界面活性剤の含有量が0.4%よりも少ない場合、水溶媒への着色材料の分散が難しく仮に分散が出来たとしても後述する製糸工程途中で着色液をポリエチレン繊維に付着させ、さらに繊維内部に浸透させる際に、繊維内部への浸透が遅くなる。結果として繊維表面に該着色材料が留まってしまうため堅牢性が悪くなり好ましくない。一方、着色ポリエチレン繊維中の界面活性剤の含有量が5.0%を超えると、着色液に含まれる着色材料の凝集が生じたり、仮に着色できたとしても繊維表面に過剰についた界面活性剤の影響によりべたつきが発生したりする。よって、繊維表面や加工製品にした場合の表面平滑性、堅牢度及び取扱い時の品位が損なわれるため、好ましくない。

[0117] また、着色ポリエチレン繊維に含有された界面活性剤のHLB値（Hydrophile-Lipophile Balance）は、7.0以上14.0以下であることが好ましい。HLB値が7未満の場合、該ポリエチレン繊維へ着色液を付与するときに界面活性剤が水分散液を作成することが困難なため、好ましくない。またHLB値が14を超えると界面活性剤の水への溶解性はよいが着色剤の溶解性が悪くなるため、好ましくない。

[0118] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維に用いられる界面活性剤は、非イオン性界面活性剤のポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなど高級アルコール系のエチレンオキサイド付加物であることが好ましい。

[0119] 次に、本実施形態に係る製造方法について説明する。本実施形態では、着

色に用いる着色液が実施の形態 1 の着色液と異なるが、基本的に実施の形態 1 と同様の製造方法にて着色ポリエチレン繊維を製造する。そのため、実施の形態 1 で説明した工程で同じ内容であるものは説明を省略する。

[0120] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維の製造方法は、上述の紡糸工程、延伸工程に加えて、ポリエチレンの繊維状物を着色液と接触させる工程を含む（着色液接触工程）。着色液接触工程では、20質量%未満の有機溶媒を含むポリエチレン繊維状物に、着色材料と上述したHLB値の範囲にある界面活性剤と水とを含む、温度が0℃以上、60℃未満の着色液を接触させる。これにより、ポリエチレン繊維状物に着色材料を付与することができる。着色液は、着色材料と上述したHLB値の範囲にある界面活性剤を含み、好ましくは水中に分散、またはエマルジョン化した状態である。

[0121] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維の製造方法において、着色液接触工程で用いられる着色液は、着色材料と界面活性剤と水とを用いて、水分散またはエマルジョン形状にして、ポリエチレン繊維状物に添加させる方法が好ましい。エマルジョンの方法は、着色液の状態がW/OからO/Wへ相転換できれば公知の方法を用いることができる。例えば、着色材料と界面活性剤とを混合し、ホモジナイザーや高速攪拌機などの攪拌機で常時攪拌しながら水を少量ずつ滴下することで徐々に液粘度が増し、やがてペースト状になる時点で相転換に至り、更に水を滴下することでエマルジョン化した着色液が得られる。着色材料の溶解を進めるには溶剤を適量添加しても構わない。

[0122] エマルジョン作製時、紡糸工程及び着色工程に支障がない範囲であれば、種々の機能剤量を添加してもよい。例えば、耐光剤（紫外線吸収剤・光安定剤など）、抗菌剤、平滑剤、消臭剤などが挙げられる。添加剤の使用量は、着色液100質量部に対して0.01質量部～10質量部とするのが好ましい。

[0123] なお、HLB値は親水性と疎水性とのバランスを示す値であり、グリフィン法やデビス法などの種々の計算方法により求め得られる。例えばグリフィン法では、 $HLB値 = 20 \times (\text{親水基の分子量}) / (\text{界面活性剤の全分子})$

量)で求められ、HLB値の範囲が8～18であると水分散またはエマルジョンに好適な界面活性剤だと見当がつけられることはよく知られている。例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの炭素数が12、エチレンオキサイドの付加モル数が10の場合(水素の原子量1、炭素の原子量12、酸素の原子量16とした場合)、界面活性剤の全分子量625、親水基の分子量は396、 $HLB値 = 20 \times (440 / 625) = 14.08$ となる。

界面活性剤のHLB値は、界面活性剤を含む着色液を付与した後の繊維中においても変化しない。

[0124] また界面活性剤のHLBは、テトラチオシアナトコバルト(II)酸吸光度法JIS1993、臭化水素酸分解法、ヨウ化ビスマス塩法、液体クロマトグラフ質量分析法やガスクロトグラフ質量分析法、流動パラフィンO/W試験、流動パラフィンW/O試験(エマルジョンの基礎と安定化および評価技術 技術情報協会)などの公知の分析方法の情報を基に、おおよその値として求めてもかまわない。

[0125] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維の製造方法に使用する高級アルコール系のエチレンオキサイド付加物の界面活性剤の具体例としては、例えば、商品名「ノニオンS-207」(日油株式会社製、HLB値10.7)や、商品名「ナロアクティーCL-70」(三洋化成工業株式会社製、HLB値11.5)などが挙げられる。

[0126] 着色液接触工程は、ポリエチレン繊維状物に対して行う限りその実施時期は限定されない。但し、ポリエチレンの結晶化が完了した後では、着色材料を繊維状物内部にまで移動させ難い場合があるので、予め設定した延伸倍率までポリエチレン繊維状物を延伸する最終延伸の前に行う実施するのが好ましい。したがって、着色液接触工程は、紡糸工程後延伸工程前に行うのが好ましく、2段以上の多段延伸を行う場合は延伸工程の間、例えば2段延伸であれば、1段目と2段目の延伸工程の間に行ってもよい。

[0127] 着色材料としては、上述したものが好ましく用いられる。より好ましくは油溶性染料又は分散染料である。着色液中の着色材料の濃度は、着色ポリエ

チレン繊維中に着色材料が0.2～5質量%含まれるように調整すればよいが、一般的には、着色液中の着色材料の濃度は1質量%～28質量%とするのが好ましい。より好ましくは1.5質量%以上、25質量%以下、さらに好ましくは2質量%以上、23質量%以下である。着色材料の濃度が低すぎると濃色な着色を実現し難くなる虞があり、着色材料濃度が高すぎる場合は、過剰な着色材料が繊維表面に残留してしまい、ポリエチレン繊維の染色堅牢度を低下させることがあるため好ましくない。

[0128] 着色液の温度は0℃以上、60℃未満で用いる。より好ましくは5℃以上、さらに好ましくは8℃以上、より一層好ましくは10℃以上であり、好ましくは50℃以下であり、さらに好ましくは40℃以下である。また、着色液と接触させるポリエチレン繊維状物の温度は、50℃以下であるのが好ましく、より好ましくは45℃以下であり、さらに好ましくは40℃以下である。ポリエチレン繊維状物の温度の下限に制限はないが、一般的に室温以上であるのが好ましい。ポリエチレン繊維状物の温度は、例えば赤外線温度計の非接触タイプの温度計により測定することができる。

[0129] 着色液の温度が高すぎると、着色材料を水中に分散させている場合、水が速やかに蒸発して着色材料だけがポリエチレン繊維状物表面に残り、ポリエチレン繊維状物の内部にまで着色材料を移動させ難くなる傾向がある。この場合、続く工程において周辺部材を汚染したり、また得られたポリエチレン繊維が用いられた製品から着色材料が脱落して汚染を生じたりする虞がある。さらに斯かる問題を解消するためには表面に付着した着色材料を洗浄する工程が必要となり、作業効率を低下させる虞がある。また着色液温度が高すぎる場合には、これと接触するポリエチレン繊維状物の温度が上昇し、着色液接触工程後に行われる熱処理工程や延伸工程でポリエチレン繊維状物に負荷される張力の影響が大きくなり、その結果、織度ムラや強度ムラ（糸ムラ）が生じる虞もある。特に、着色液接触工程に続けて延伸工程を行う場合、ポリエチレン繊維状物の温度が高すぎると延伸点が固定されず、延伸ムラが生じる虞がある。

[0130] なお、ポリエチレン繊維状物の温度が十分低くても、着色液の温度が高い場合には、着色液との接触時にポリエチレン繊維状物内に形成された結晶構造が崩れて、結果的に着色ムラが生じる虞がある。着色液の温度、及びポリエチレン繊維状物の温度が上記範囲内であれば、上述の問題は生じ難いので好ましい。

[0131] ポリエチレン繊維状物と着色液との接触方法は、ポリエチレン繊維状物に着色材料を付与できるものであれば特に限定されず、様々な手法を用いることができる。具体的な接触方法としては、ガイドオイリングによりポリエチレン繊維状物と着色液とを接触させる方法、着色液を付着させた回転ローラーの表面にポリエチレン繊維状物を接触させる方法、走行中のポリエチレン繊維状物に着色液を噴霧する方法、着色液のバス中にポリエチレン繊維状物を通過させて接触させる方法等が挙げられる。また、ポリエチレン溶液が不揮発性の有機溶媒（例えばパラフィン等）を含む場合には、脱溶媒工程で使用する抽出溶媒に着色材料を溶解させた着色液を抽出浴とし、この抽出浴中にポリエチレン繊維状物を通過させて、ポリエチレン繊維状物と着色液とを接触させてもよい。

[0132] ポリエチレン繊維状物への着色液の付与量は、ポリエチレン繊維状物に対して0.1～15質量%の範囲とするのが好ましい。より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは12質量%以下、さらに好ましくは8質量%以下である。着色液の付与量が少なすぎると濃色に着色し難くなる虞があり、一方着色液の付与量が多すぎると、過剰な着色材料が繊維表面に残留して染色堅牢度が悪化する虞があり、また工程通過中に着色材料が繊維状物から脱落し、周辺部材を汚染する虞がある。

[0133] 本実施形態では、着色液が付与されたポリエチレン繊維状物を110℃以上で10秒以上加熱する熱処理工程を実施する（熱処理工程）。これにより着色液のポリエチレン繊維状物内部への浸透が促進され、ポリエチレン繊維状物の芯部にまで着色材料を移動させ易くなる。その結果、濃色で、染色堅

牢度が一層高められた着色ポリエチレン繊維が得られる。熱処理工程を行うことにより、ポリエチレン繊維状物の内部（芯部）に着色材料を存在させた状態で延伸工程を実施することとなり、延伸によるポリエチレンの結晶化により、着色材料をポリエチレン繊維の内部（芯部）に閉じ込めることができるためと考えられる。

[0134] 熱処理工程は、着色液接触工程の後であればどのタイミングで行ってもよい。また、熱処理工程は単独で行ってもよく、延伸工程と同時に進行してもよい。熱処理工程を延伸工程と同時に進行を行う場合には、着色液の浸透によるポリエチレン繊維状物内部への着色材料の移動と、延伸によるポリエチレンの結晶化を同時に進行させることができる。また、熱処理工程と延伸工程とを別個に行う場合には、熱処理工程により着色材料がポリエチレン繊維状物内部に移動した後に、延伸工程を行うことができるため、染色堅牢度を一層高めることができる。好ましくは、熱処理工程を延伸工程と同時に進行する。

[0135] 加熱温度は、好ましくは120℃以上、より好ましくは130℃以上である。加熱温度の上限は溶断により糸切れが生じない温度、すなわちポリエチレンフィラメントの融点以下とすることが推奨される。

[0136] 加熱方法には特に制限がなく、例えば熱風、ホットローラー、輻射パネル、スチームジェット、ホットピンなどの公知の手法を採用することができる。なお、着色材料による汚染を最小限に抑える観点からは、熱風、輻射パネル、及びスチームジェット等を使用する非接触タイプの加熱方法を採用するのが好ましい。

[0137] 加熱時間は、好ましくは10秒以上、より好ましくは12秒以上、さらに好ましくは15秒以上である。加熱時間の上限は特に限定されないが、例えば150秒以下であるのが好ましく、より好ましくは120秒以下、さらに好ましくは100秒以下である。熱処理工程を単独で実施する場合には、上述の範囲内で熱処理工程と延伸工程とを実施するのが好ましい。

[0138] 熱処理工程でポリエチレン繊維状物に張力を負荷すると、ポリエチレンの分子鎖が引き伸ばされることにより毛細管現象が生じ、着色液の繊維状物内

部への浸透が一層促進されるので好ましい。熱処理工程での張力が小さすぎる場合には、毛細管現象が生じにくくなる虞がある。一方張力が高すぎると毛羽等が生じ、織度、強度ムラの少ないポリエチレン繊維を得ることが困難になる虞がある。

[0139] 熱処理工程の後、又は熱処理工程と同時に行う延伸工程では、少なくとも2倍の倍率でポリエチレン繊維状物を延伸するのが好ましい。より好ましくは2.5倍以上である。上限としては強度を高める目的では可能な限り延伸倍率を高めることが好ましいが、高くしすぎると糸切れや毛羽の発生が見られる虞がある。したがって延伸倍率は30倍以下とすることが好ましい。

[0140] 通常、高強力ポリエチレンの製造では、繊維の強度を高めるため高い延伸倍率で延伸を行う。しかしながら、延伸工程前に比較的温度の高い着色液と接触させる場合には、延伸工程に供される段階でポリエチレン繊維状物が軟化するので、この状態で高倍率の延伸を行うと、延伸点が固定されず織度や強度にムラを生じる虞がある。したがって、熱処理工程の後、又は熱処理工程と同時に行う延伸工程での延伸倍率は上述の範囲内とすることが好ましい。

[0141] 本実施形態の着色ポリエチレン繊維は、熱処理・延伸処理後の残留溶剤濃度は1000ppm以下であることが望ましい。残留溶剤濃度が1000ppmを超えると、製造時、製品使用時の環境および人への影響が大きくなるため好ましくない。

[0142] 以上実施の形態1～3で説明した着色ポリエチレン繊維は、濃色に着色されており、また摩擦に対する染色堅牢度及び／又は耐溶剤性に優れるものである。組紐、釣糸、手袋、ロープ、ネット、織物及び編物等の材料として好適に用いられる。これらの用途に用いられる全ての糸を上述の着色ポリエチレン繊維としてもよく、また一部に上述の着色ポリエチレン繊維を用いてもよい。例えば、組紐の場合は、着色ポリエチレン繊維を少なくとも1本含んでいることが望ましい。

[0143] 組紐は、当該組紐から解いた繊維（マルチフィラメント）の強度が15c

N/dtex以上であるのが好ましい。より好ましくは18cN/dtex以上であり、さらに好ましくは20cN/dtex以上である。織度の上限は上述の着色ポリエチレン繊維と同様である。

## 実施例

[0144] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、以下においては、特に断りがない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。

[0145] まず、後段の実施例等で得られた着色ポリエチレン繊維（糸）の評価方法について説明する。

[0146] (1) 色の測定 (CIE-L\*a\*b\*表色系)

測定条件として、JIS Z 8781-4 2013に準拠して測定を行う。SPECTROPHOTOMETER CM-3700d (コニカミノルタ株式会社製) を用い、データカラー・スペクトラフラッシュ (Datacolor Spectraflash) モデルSF-300比色計 (ニュージャージー州、ローレンスビルのデータカラー・インターナショナル (Datacolor International)) を用いてD65/10度光源を使用して行う。

測定用試料は、着色ポリエチレン繊維をステンレス製 (SUS304) の板に出来るだけ隙間が生じないように巻きつけて作製する。

[0147] 測定はmCIE LABのL\*a\*b\*色空間の基準色座標を使用する “Commission Internationale de L'Eclairage” (パリ、フランス) (照明に関する国際協会 (International Society for Illumination/Lighting)) (“CIE”) により公表された国際基準色測定方法を使用する。「L\*」は明度座標を示し、「a\*」は赤色/緑色座標を示し (+a\*は赤色を示し、-a\*は緑色を示し)、「b\*」は黄色/青色座標を示す (+b\*は

黄色を示し、 $-b^*$ は青色を示す)。

[0148] (2) 摩擦に対する染色堅牢度

JIS L 0801 (2000) に準じて試料を準備する。乾燥状態及び湿潤状態の試料について、摩擦試験機Ⅱ形(学振形)を使用して、JIS L 0849 (2013) に準じて摩擦に対する染色堅牢度の試験を行う。結果を、汚染用グレースケール(JIS L 0805 (2005))を使用して視覚法により染色堅牢度の判定を行う。

なお、試料として着色ポリエチレン繊維の少なくとも1本を学振形摩擦試験機のサンプル台に固定して測定を行う。繊維の長さが十分ある場合は、繊維を複数本並べてサンプル台に固定して測定を行ってもよい。または、サンプル台と同程度の大きさの長方形の板紙に、板紙の長辺の方向に平行して密に硬く巻きつけた試料を作製しこれを測定してもよいし、また筒編み等により布帛の状態として測定してもよい。試料が布帛の場合はそのまま用いてよい。

[0149] (3) 耐溶剤性(実施例1-1~1-5、比較例1-1~1-5、参考例1-1, 1-2でのみ測定)

透明なガラス製の容器内で、アセトンに対して、 $0.1\text{ g/mL}$ となるように着色ポリエチレン繊維を浸漬し、室温( $20^\circ\text{C}$ )下で24時間静置する。着色ポリエチレン繊維の浸漬に使用したアセトン(ブランクとしてのアセトン)と、着色ポリエチレン繊維を浸漬し24時間静置した後のアセトンについて、紫外可視分光光度計(日立製作所社製、U-3210形)を用いて波長 $350\sim 780\text{ nm}$ の範囲の透過率を測定し、得られた透過率曲線から上記波長領域における透過率の積分値 $T_0$ (ブランク、着色ポリエチレン繊維の浸漬に使用したアセトン)、 $T_1$ (着色ポリエチレン繊維浸漬後のアセトン)を求め、下記式2より耐溶剤性を算出する。

$$\text{耐溶剤性 (\%)} = (T_1 / T_0) \times 100 \quad (\text{式2})$$

[0150] (4) 糸の織度、糸の織度ムラ

ポリエチレン繊維を長手方向の位置の異なる3箇所で各々 $50\text{ cm}$ にカッ

トし、その重量を測定し、その平均値を用いて糸の繊度を求める。単糸繊度は、糸の繊度から算出することができる。

長手方向の繊度ムラは以下の方法で測定した。着色ポリエチレン繊維を 10 cm 毎に連続で 10 本カットし、その重量を各々測定し以下の式 3 を用いて繊度ムラ（総繊度の変動係数）を求める。

$$\text{繊度ムラ (\%)} = (\text{繊度の標準偏差} / \text{繊度の平均値}) \times 100 \quad (\text{式 3})$$

[0151] (5) 引張強度・伸度・弾性率

JIS L1013 8.5.1 に準拠して測定する。引張強度、弾性率は、株式会社オリエンテック製の「テンシロン万能材料試験機」を用い、試料長 200 mm（チャック間長さ）、伸長速度 100%/分、雰囲気温度 20℃、相対湿度 65% の条件下で歪-応力曲線を測定し、破断点での応力と伸びから強度（cN/dtex）、伸度（%）、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線から弾性率（cN/dtex）を計算して求める。測定時にポリエチレン繊維に印加する初荷重を繊度の 1/10（cN/dtex）とした。なお、各値は 10 回の測定値の平均値を使用する。

[0152] (6) 繊維の長手方向の引張強度のムラ（変動係数）

着色ポリエチレン繊維の長手方向に対し、任意の 10 箇所ですべて上述の強度試験を行い、下記（式 1）により引張強度の変動係数（CV）（%）を求める。なお、試料採取箇所は同一の繊維（糸）から採取する限り特に限定は無く、繊維長手方向で連続して採取してもよいし、1 の試料を採取した後、間隔をおいて次の試料を採取してもよい。

$$\text{引張強度の変動係数 (\%)} = (\text{引張強度の標準偏差} / \text{引張強度の平均値}) \times 100 \quad (\text{式 1})$$

[0153] (7) 極限粘度

135℃ のデカリンにてウベローデ型毛細粘度管により、種々の希薄溶液の比粘度を測定し、その粘度の濃度に対するプロットの最小 2 乗近似で得られる直線の原点への外挿点より極限粘度を決定する。なお、極限粘度は、原

料ポリエチレンだけでなく、同様に、製造したポリエチレン繊維についても測定する。

- [0154] (8) 有機溶媒量（実施例 1-1～1-5、比較例 1-1～1-5、参考例 1-1, 1-2 でのみ測定）

紡糸工程及び着色液接触工程から、ポリエチレン繊維状物（マルチフィラメント）を抜き出して重量を測定（乾燥前の重量）した後、この抜き出したポリエチレン繊維状物を、有機溶媒が揮発する温度で 24 時間真空乾燥させ、再び重量（乾燥後の重量）を測定する。得られた重量と下記式より、ポリエチレン繊維状物に含まれる有機溶媒量（残留溶媒量）を求める。

$$\text{残存溶媒量 (\%)} = (\text{乾燥前の重量} - \text{乾燥後の重量}) / \text{乾燥前重量} \times 100$$

- [0155] (9) 残留揮発性溶剤濃度（実施例 2-1～2-4、比較例 2-1～2-6、参考例 2-1 でのみ測定）

残留溶媒濃度は、島津製作所製「ガスクロマトグラフィー」を用いて測定する。まず、試料として、ポリエチレン繊維 10 mg をガスクロマトグラフィー注入口のガラスインサートにセットし、続いて注入口を溶媒の沸点以上に加熱し、加熱により発生した溶剤を窒素パージでカラムに導入する。次に、カラム温度を 40℃ に設定し、溶媒を 5 分間トラップさせる。そして、カラム温度を 80℃ まで昇温させた後に測定を開始した。得られたピークより残留溶剤濃度を求める。

- [0156] (10) 繊維の酸価（実施例 2-1～2-4、比較例 2-1～2-6、参考例 2-1 でのみ測定）

ポリエチレン繊維のサンプル 1～2 g を 130℃ に加熱した熱キシレン 20 ml に溶解後、フェノールフタレインを加え、0.1 mol/L カリウム・メチルアルコール滴定用溶液で滴定を行って、酸価を求める。

- [0157] (11) 繊維中の界面活性剤量（実施例 3-1～3-7、比較例 3-1～3-4 でのみ測定）

着色ポリエチレン繊維を抽出分離精製して NMR、LC/MS 等構造解析

等の公知の方法で繊維に残留する界面活性剤量を測定する。

[0158] (実施例 1 - 1)

極限粘度が  $18.5 \text{ dL/g}$  で、繰り返し単位の 98% がエチレンである超高分子量ポリエチレンを原料ポリエチレンとし、これをデカヒドロナフタレンに分散させてポリエチレン濃度 8 質量% の分散液を調製した。この分散液を押出し機にて  $190^\circ\text{C}$  で加熱して溶液とした後、オリフィス径  $\phi 1.0 \text{ mm}$ 、30H からなる紡糸口金からノズル面温度  $180^\circ\text{C}$ 、単孔吐出量  $2.0 \text{ g/min}$  で吐出した。吐出された糸条が固化するまでに 8 倍で変形し  $30^\circ\text{C}$  の水冷バスで冷却しポリエチレン繊維状物（未延伸糸）を得た。この未延伸糸中の残存溶媒量は 12 質量% であった。

[0159] 次に、デカヒドロナフタレンに 20 質量% の C. I. Solvent Blue 58 を溶解させた着色液 ( $30^\circ\text{C}$ ) をガイドオイリング法により上記ポリエチレン繊維状物の質量に対し 6 質量% の付着量となるように付着させた。着色液接触時のポリエチレン繊維状物の温度は  $30^\circ\text{C}$ 、張力は  $1.2 \text{ cN/dtex}$  であり、着色液接触後のポリエチレン繊維状物に含まれる有機溶媒量は 16.8 質量% であった。

続いて該ポリエチレン繊維状物に  $3.7 \text{ cN/dtex}$  の張力をかけながら、 $120^\circ\text{C}$  の窒素の熱風で 11 秒間熱処理した後、同温度で 3 倍の延伸を行った（1 段目）。その後、 $150^\circ\text{C}$  のオーブン中で、1 段延伸後のポリエチレン繊維状物を 5 倍延伸して（2 段目）、巻き取った。このとき得られた着色ポリエチレン繊維の極限粘度は  $16 \text{ dL/g}$  であった。実施例 1 - 1 で採用した製造条件を表 1 に、得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表 2 に示す。

[0160] 得られた着色ポリエチレン繊維を側色したところ、 $L^*$  値 41.25、 $a^*$  値 1.62、 $b^*$  値 -42.05 であった。続いてアセトンに浴比 1 : 20（ポリエチレン繊維 : アセトン、質量比）で、室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) 下、24 時間静置した後に取り出して同様に測色を行った。アセトン処理後のポリエチレン繊維の色相は、 $L^*$  値が 42.10、 $a^*$  値が 1.73、 $b^*$  値が -41.06 であ

った。アセトン処理前のポリエチレン繊維と目視で比較しても、色相の変化は認められなかった。

[0161] 実施例 1-1 を例として、繊維に含まれている着色材料の構造及び含有量を調べる方法を説明する。なお、異なる着色材料が用いられている場合は、着色材料に応じた適切な溶媒や装置を使用すれば、同様に、繊維に含まれている着色材料の構造を同定し、その含有量を求めることができる。

[0162] 実施例 1-1 で得られた着色ポリエチレン繊維 3 g を、120 mL のアセトンを溶媒として、4 時間ソックスレー抽出を行った。抽出液を乾固して得られた残渣 15 mg を 0.6 mL の重クロロホルムに溶解し、BRUKER BIOSPIN 製 AVANCE 500 を用いて  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの測定を行った。

また、上記残渣 1 mg を 20 mL のメタノール／クロロホルム混合溶媒（2／1 体積比）に溶解し、BRUKER DALTONICS 製 micro TOF を用いてエレクトロスプレーイオン化法により精密質量測定を行った。

[0163] 得られた  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルおよび精密質量測定の結果から、実施例 1-1 のポリエチレン繊維には、C. I. Solvent Blue 58 が分解等を起こすことなく含有されていることを確認した。

[0164] また、実施例 1-1 の着色ポリエチレン繊維中の着色材料の含有量は、次のようにして求めることができる。上記ソックスレー抽出で得られた残渣をアセトンに溶解して濃度 10 mg/L の試料溶液を調製し、紫外可視分光光度計（例えば、株式会社島津製作所製 Solid Spec-3700 等）を用いて紫外可視吸収スペクトルを測定する。これとは別に、少なくとも 3 種の異なる濃度の C. I. Solvent Blue 58 のアセトン溶液を調製し、同様に紫外可視吸収スペクトルを測定して、波長 350 nm～700 nm における最大吸収波長（C. I. Solvent Blue 58 の場合は 440 nm）における吸光度と、溶液濃度の関係を示す検量線を作成する。そして、この検量線と試料（残渣の 10 mg/L アセトン溶液）

の測定結果からポリエチレン繊維に含有されている着色材料の量を求めることが出来る。なお、C. I. Solvent Blue 58以外の着色材料が用いられている場合は、着色材料に応じた適切な溶媒や装置を使用すればよい。

[0165] (実施例 1-2)

実施例 1-1 で用いた原料ポリエチレンに酸化防止剤を 1.7 質量%添加したこと以外は、実施例 1-1 と同様の条件で、紡糸、延伸を行ってポリエチレン繊維を製造した。実施例 1-2 で得られた着色ポリエチレン繊維の極限粘度は 1.6 dL/g であった。製造条件を表 1、得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表 2 に示す。

[0166] (実施例 1-3)

着色液の温度を 45℃に変更したことと、2 段目の延伸工程における延伸温度を 148℃とし、さらに表 1 に示す条件を採用したこと以外は、実施例 1-1 と同様の条件で、紡糸、延伸を行ってポリエチレン繊維を製造した。実施例 1-3 で得られた着色ポリエチレン繊維の極限粘度は 1.6 dL/g であった。製造条件を表 1、得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表 2 に示す。

実施例 1-1 に比べて着色液の温度が高かったため、熱処理工程及び 1 段目の延伸工程で張力緩和が生じたが、物性が大きく低下することはなかった。

[0167] (実施例 1-4)

着色液との接触後に行われる 1 段目の延伸工程において、延伸速度は一定にしたまま延伸炉の炉長を長くし、熱処理及び延伸温度（1 段目）を 130℃とし、さらに表 1 に示す条件を採用したこと以外は実施例 1-1 と同様の条件で、紡糸、延伸を行ってポリエチレン繊維を製造した。実施例 1-4 で得られた着色ポリエチレン繊維の極限粘度は 1.6 dL/g であった。製造条件を表 1、得られたポリエチレン繊維の物性を表 2 に示す。

[0168] 他の例に比べて延伸炉の炉長を長くしたため、熱処理時間及び変形時間が

長くなり、熱処理時及び１段目の延伸時に張力緩和が生じたが、ポリエチレン繊維の物性は実施例１－１と比較しても大きな差はなかった。なお実施例１－４のポリエチレン繊維は、他の実施例のポリエチレン繊維に比べて、濃色に着色されていたにも拘らず（ $L^*$ 値 39.32）、アセトンへの着色材料の抽出量が少なく、耐溶剤性（95％）に優れるものであった。これは、他の例と比較して着色液接触後の熱処理温度が高く、また熱処理時間も長かったことから、ポリエチレン繊維内部への着色材料の移動が促進されたためと推察される。

[0169] （実施例１－５）

実施例１－１において、紡糸工程で得られたポリエチレン繊維状物（未延伸糸）と着色液とを接触させることなく 120℃の窒素の熱風で 11 秒間熱処理し、同温度で延伸倍率 3 倍の延伸を行った（１段目）。１段延伸後のポリエチレン繊維状物（残留溶媒量 9 質量％）に、着色液（20 質量％ C. I. Solvent Blue 58 のデカヒドロナフタレン溶液、30℃）をガイドオイリング法により上記ポリエチレン繊維状物の質量に対し 6 質量％の付着量となるように付着させた。着色液との接触時のポリエチレン繊維状物の温度は 30℃、張力は 0.5 cN/dtex であった。

続いて着色液接触後のポリエチレン繊維状物を 150℃で 18 秒間熱処理した後（張力 4.5 cN/dtex）、同温度で 5 倍の延伸を行って巻き取った。実施例 1－5 で得られた着色ポリエチレン繊維の極限粘度は 16 dL/g であった。製造条件を表 1、得られたポリエチレン繊維の物性を表 2 に示す。

着色液接触工程を 1 段目の延伸工程後に行っても、その物性は実施例 1－1 と大差なく、濃色に着色され、優れた染色堅牢度及び耐溶剤性を有する着色ポリエチレン繊維が得られた。

[0170] （比較例 1－１）

紡糸工程で得られたポリエチレン繊維状物（未延伸糸）と接触させる着色液の温度を 140℃に変更したこと以外は、実施例 1－1 と同様の条件で紡

糸延伸を行おうとしたが、着色液の温度が高すぎたため、未延伸糸が着色液と接触した時点で軟化してしまい、延伸工程で糸切れが発生しポリエチレン繊維は得られなかった。

[0171] (比較例 1 - 2)

紡糸工程で得られたポリエチレン繊維状物（未延伸糸）と接触させる着色液の温度を  $110^{\circ}\text{C}$ 、張力を  $0.02\text{ cN/dtex}$  に変更し、熱処理工程及び 1 段目の延伸工程の温度を  $110^{\circ}\text{C}$ 、延伸倍率を 5 倍、2 段目の延伸工程における延伸温度を  $145^{\circ}\text{C}$ 、延伸倍率を 4 倍に変更したこと以外は、実施例 1 - 1 と同様の条件で、紡糸延伸を行ってポリエチレン繊維を得た。比較例 1 - 2 で得られた着色ポリエチレン繊維の極限粘度は  $16\text{ dL/g}$  であった。製造条件を表 1、得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表 2 に示す。

[0172] 得られた着色ポリエチレン繊維は、実施例に比べると繊維度ムラ及び強度ムラが大きいものであった。比較例 1 - 2 では、着色液の温度が高すぎたために、未延伸糸が着色液と接触した時点で軟化してしまい、着色液接触工程で張力を高く維持することができず、また、この状態で 1 段目の延伸工程を行ったので延伸点が固定されず、均一な延伸が困難であったためと考えられる。

また、ポリエチレン繊維は濃色に着色されていたが、摩擦に対する染色堅牢度も、耐溶剤性も実施例に比べて劣っていた。これは、着色液の温度が高かったため、未延伸糸に付着した着色液から溶媒であるデカリンが速やかに揮発し、繊維表面における染料の濃度が高くなりすぎて、未延伸糸内部への着色材料の移動が生じ難かったためと推定される。

[0173] (比較例 1 - 3)

着色液と接触させる際にポリエチレン繊維状物にかかる張力を  $0.9\text{ cN/dtex}$ 、続く熱処理を  $90^{\circ}\text{C}$ 、5 秒間、張力  $4.2\text{ cN/dtex}$  で行い、1 段目の延伸倍率を 2 倍とし、2 段目の延伸工程の延伸温度を  $141^{\circ}\text{C}$ 、延伸倍率を 2.5 倍としたこと以外は、実施例 1 - 1 と同様の条件で、紡

糸延伸を行って着色ポリエチレン繊維を得た。比較例 1 - 3 で得られた着色ポリエチレン繊維の極限粘度は 1.6 dL / g であった。製造条件を表 1、得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表 2 に示す。

[0174] 得られた着色ポリエチレン繊維は、実施例の着色ポリエチレン繊維に比べて摩擦に対する染色堅牢度に劣るものであった。これは、着色液接触工程後の熱処理の温度が低く、また時間も短かったことから、繊維状物内部への着色材料の浸透を促進させ難かったためと考えられる。これは耐溶剤性が 64 % であることから明らかである。

また、比較例 1 - 3 の着色ポリエチレン繊維は実施例に比べて強度、弾性率が低く、強度及び繊度にもムラが生じていた。これは、1 段目の延伸温度が低かったため、1 段目さらには 2 段目でも延伸倍率を高められなかったことに加えて、繊維状物表面に着色材料と溶剤が多く残った影響で延伸点が固定されず、延伸を均質に行えなかったためと考えられる。

[0175] (比較例 1 - 4)

着色材料 (C. I. Solvent Blue 58) の濃度が 30 質量%の着色液 (溶媒: デカヒドロナフタレン) を用い、ポリエチレン繊維状物に対する着色液の付与量を 20 質量%としたこと以外は、実施例 1 - 1 と同様の条件で、紡糸延伸を行ってポリエチレン繊維を得た。なお、着色液接触工程後のポリエチレン繊維状物に含まれる有機溶媒 (紡糸工程後の有機溶媒と着色液由来の有機溶媒の合計量) は 26 質量%であった。比較例 1 - 4 で得られた着色ポリエチレン繊維の極限粘度は 1.6 dL / g であった。製造条件を表 1、得られたポリエチレン繊維の物性を表 2 に示す。

得られたポリエチレン繊維は濃色であったが、実施例に比べて染色堅牢度も、耐溶剤性も劣り、強度ムラ及び繊度ムラも大きいものであった。これは過剰な着色材料が繊維表面に存在したまま延伸工程を通過させたためと考えられる。また、着色液接触工程後のポリエチレン繊維状物に含まれる残留溶媒量が多かったことから、延伸が不均一になったものと考えられる。

[0176] (参考例 1 - 1、比較例 1 - 5)

原料ポリエチレン分散液（ポリエチレン濃度 8 質量％）に、C. I. Solvent Blue 58 を溶媒に対して、濃度が 0.1 質量％（参考例 1-1）、0.01 質量％（比較例 1-5）となるように添加したこと、着色液接触工程を行わなかったこと以外は実施例 1-1 と同様にして紡糸延伸を行って着色ポリエチレン繊維を得た。但し、参考例 1-1 の 2 段目の延伸工程では、延伸倍率を 5 倍にすると糸切れが多発したため、延伸倍率 4 倍とした。参考例 1-1 の着色ポリエチレン繊維の極限粘度は 16 dL/g であり、比較例 1-5 の着色ポリエチレン繊維の極限粘度は 16 dL/g であった。なお、参考例 1-1 の着色ポリエチレン繊維に含まれる着色材料は 1.2 質量％であり、比較例 5 の着色ポリエチレン繊維に含まれる着色材料は 0.12 質量％であった。表 1、2 に製造条件と物性をそれぞれ示す。

[0177] 参考例 1-1 で得られたポリエチレン繊維は、強度、伸度、弾性率が低く、また繊維（糸）内での強度及び繊度のバラつきも実施例のポリエチレン繊維に比べて大きいものであった。参考例 1-1 では紡糸段階で原料ポリエチレン分散液に着色材料を添加しているため、着色材料はポリエチレンの結晶構造内の深部に存在し得るものの、これが異物として働き、延伸倍率を高め難くなったものと考えられる。一方、比較例 1-5 では、着色材料の含有比率を低減したため異物による効果が低減され、実施例と同程度の強度、伸度及び弾性率を有するポリエチレン繊維が得られたが、着色材料の添加量が少なかったため、 $L^*$ 値が 80 よりも高く、淡色であった。

[0178] （参考例 1-2）

未延伸糸と着色液との接触を行わなかったこと以外は実施例 1-1 と同様にしてポリエチレン繊維を製造した。参考例 1-2 の着色ポリエチレン繊維の極限粘度は 16 dL/g であった。表 1、2 に製造条件と物性をそれぞれ示す。

[0179]

[表1]

|         | 着色液接触工程           |                  |                 |           |                   |                       |               | 熱処理・延伸工程（1段目） |         |               |               | 熱処理・延伸工程（2段目） |         |               |               |
|---------|-------------------|------------------|-----------------|-----------|-------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------|---------------|---------------|---------------|---------|---------------|---------------|
|         | 有機溶媒量<br>1<br>質量% | 着色液<br>濃度<br>質量% | 着色液<br>温度<br>°C | 糸温度<br>°C | 着色液<br>付与量<br>質量% | 有機<br>溶媒量<br>2<br>質量% | 張力<br>cN/dtex | 温度<br>°C      | 時間<br>s | 張力<br>cN/dtex | 延伸<br>倍率<br>倍 | 温度<br>°C      | 時間<br>s | 張力<br>cN/dtex | 延伸<br>倍率<br>倍 |
| 実施例1-1  | 12                | 20               | 30              | 35        | 6                 | 16.8                  | 1.2           | 120           | 11      | 3.7           | 3             | 150           | 35      | 4.5           | 5             |
| 実施例1-2  | 12                | 20               | 30              | 35        | 6                 | 16.8                  | 1.2           | 120           | 11      | 3.7           | 3             | 150           | 35      | 4.5           | 5             |
| 実施例1-3  | 12                | 20               | 45              | 40        | 6                 | 16.8                  | 1.1           | 120           | 11      | 3.5           | 3             | 148           | 35      | 4.1           | 5             |
| 実施例1-4  | 12                | 20               | 30              | 35        | 6                 | 16.8                  | 1.0           | 130           | 18      | 3.2           | 3             | 150           | 35      | 3.8           | 5             |
| 実施例1-5* | 9                 | 20               | 30              | 35        | 6                 | 13.8                  | 0.5           | 120           | 11      | 3.7           | 3             | 150           | 18      | 4.5           | 5             |
| 比較例1-1  | 12                | 20               | 140             | 35        | 6                 | 16.8                  | 0.01          | ---           | ---     | ---           | ---           | ---           | ---     | ---           | ---           |
| 比較例1-2  | 12                | 20               | 110             | 35        | 6                 | 16.8                  | 0.02          | 110           | 11      | 3.7           | 5             | 145           | 35      | 4.2           | 4             |
| 比較例1-3  | 12                | 20               | 30              | 35        | 6                 | 16.8                  | 0.9           | 90            | 5       | 4.2           | 2             | 141           | 35      | 2.3           | 2.5           |
| 比較例1-4  | 12                | 30               | 30              | 35        | 20                | 26.0                  | 1.2           | 120           | 11      | 3.5           | 3             | 150           | 35      | 4.5           | 5             |
| 比較例1-5  | ---               | ---              | ---             | ---       | ---               | ---                   | ---           | 120           | 11      | 3.7           | 3             | 150           | 35      | 4.5           | 5             |
| 参考例1-1  | ---               | ---              | ---             | ---       | ---               | ---                   | ---           | 120           | 11      | 3.7           | 3             | 150           | 35      | 4.1           | 4             |
| 参考例1-2  | 12                | ---              | ---             | ---       | ---               | ---                   | ---           | 120           | 11      | 3.7           | 3             | 150           | 35      | 4.5           | 5             |

\* 実施例1-5の着色液接触工程は1段目の延伸工程後に行った。

[0180] 表1中、有機溶媒量1は、着色液接触工程に供したポリエチレン繊維状物に含まれる有機溶媒の量を示し、有機溶媒量2は、着色液接触工程後のポリエチレン繊維状物に含まれる有機溶媒の量（有機溶媒1と着色液由来の有機溶媒の合計）を示し、糸温度は着色液接触工程に供給する糸の温度を示す。

[0181] [表2]

|        | 力学特性       |               |         |                |                   |                   | 色相    |      |        | 染色堅牢度   |         | 耐溶剤性<br>% |
|--------|------------|---------------|---------|----------------|-------------------|-------------------|-------|------|--------|---------|---------|-----------|
|        | 織度<br>dtex | 強度<br>cN/dtex | 伸度<br>% | 弾性率<br>cN/dtex | 強度 $\mu$ ラ<br>CV% | 織度 $\mu$ ラ<br>CV% | L*    | a*   | b*     | 乾燥<br>級 | 濡潤<br>級 |           |
| 実施例1-1 | 133.4      | 34.8          | 4.4     | 1083           | 5.1               | 5.8               | 41.25 | 1.62 | -42.05 | 4       | 4       | 93        |
| 実施例1-2 | 133.2      | 31            | 3.9     | 1099           | 4.9               | 5.5               | 40.56 | 0.94 | -44.33 | 4       | 4       | 91        |
| 実施例1-3 | 133.1      | 30.3          | 3.9     | 1003           | 6.5               | 6.9               | 40.1  | 0.91 | -45.38 | 4       | 4       | 89        |
| 実施例1-4 | 133.6      | 31.6          | 3.7     | 988            | 5.8               | 5.9               | 39.32 | 0.98 | -43.66 | 4       | 4       | 95        |
| 実施例1-5 | 133.4      | 34            | 4.4     | 1002           | 5.2               | 5.9               | 43.36 | 1.49 | -40.67 | 4       | 4       | 90        |
| 比較例1-2 | 133        | 38.2          | 3.2     | 1370           | 27.8              | 33.6              | 42.55 | 1.02 | -31.04 | 1       | 2       | 45        |
| 比較例1-3 | 198.3      | 17            | 3.2     | 550            | 10.9              | 12.3              | 48.33 | 0.98 | -40.26 | 2       | 2       | 64        |
| 比較例1-4 | 138.2      | 33.2          | 3.9     | 1103           | 21.2              | 23.8              | 43.25 | 2.58 | -46.32 | 1       | 1       | 31        |
| 比較例1-5 | 133.7      | 34.2          | 4.1     | 1009           | 8.6               | 9.2               | 82.58 | 0.91 | -31.44 | 5       | 4       | 98        |
| 参考例1-1 | 152.4      | 24.8          | 3.6     | 867            | 12.5              | 13.9              | 38.41 | 0.9  | -41.27 | 4       | 4       | 95        |
| 参考例1-2 | 133        | 32            | 4       | 1154           | 5                 | 5.7               | 91.94 | 0.05 | 0.15   | -       | -       | -         |

[0182] (実施例2-1)

極限粘度が17.0 dL/gで、繰り返し単位の98%がエチレンである超高分子量ポリエチレンを原料ポリエチレンとし、これをデカヒドロナフタレンに分散させてポリエチレン濃度9質量%の分散液を調製した。この分散

液を押し出し機にて200℃で加熱して溶液とした後、オリフィス径 $\phi$ 1.0 mm、30Hからなる紡糸口金からノズル面温度180℃、単孔吐出量2.0 g/minで吐出した。吐出された糸条が固化するまでに8倍で変形し30℃の水冷バスで冷却しポリエチレン繊維状物（未延伸糸）を得た。

[0183] 次いで、溶媒として精製水を用い、C. I. Solvent Blue 35（10質量%）と、酸価20 mg KOH、分子量3000の変性ポリエチレン（添加ポリエチレン）（10質量%）とを水中でエマルジョン形状にした着色液（30℃）を、ガイドオイリング法により上記ポリエチレン繊維状物に接触させ、該ポリエチレン繊維状物の質量に対し1質量%の付着量となるように付着させた。着色液接触時のポリエチレン繊維状物の温度（糸の温度）は30℃であった。

[0184] 続いて、着色液を付着させたポリエチレン繊維状物を、100℃の窒素の熱風で15秒間熱処理した後、同温度で4倍の延伸を行った（1段目）。その後、150℃のオープン中で1段延伸後のポリエチレン繊維状物を4倍延伸して（2段目）、巻き取った。実施例2-1で採用した製造条件と、得られた着色ポリエチレン繊維の物性とを表3に示す。

[0185] （実施例2-2）

着色液に添加する添加ポリエチレンに、分子量が4000、酸価が30 mg KOHであるものを用いたこと、および1段目の延伸時間を25秒にしたこと以外は、実施例2-1と同様にして着色ポリエチレン繊維を製造した。実施例2-2で採用した製造条件と、得られた着色ポリエチレン繊維の物性とを表3に示す。

[0186] （実施例2-3）

着色液に添加する添加ポリエチレンに、分子量が3000、酸価が60 mg KOHであるものを用いたこと、および、1段目の延伸時間を25秒、1段目の延伸倍率を3.5倍にしたこと以外は、実施例2-1と同様にして着色ポリエチレン繊維を製造した。実施例2-3で採用した製造条件と、得られた着色ポリエチレン繊維の物性とを表3に示す。

## [0187] (実施例 2-4)

着色液に添加する添加ポリエチレンに、分子量が5000、酸価が40mg KOHのものを、添加量を20質量%にして用いたこと、1段目の延伸時間を25秒、1段目の延伸倍率を3.5倍にしたこと以外は、実施例2-1と同様にして着色ポリエチレン繊維を製造した。実施例2-4で採用した製造条件と、得られた着色ポリエチレン繊維の物性とを表3に示す。

## [0188] (比較例 2-1)

極限粘度が18.5 dL/gで、繰り返し単位の96%がエチレンである超高分子量ポリエチレンを原料ポリエチレンとし、これをデカヒドロナフタレンに分散させてポリエチレン濃度8質量%の分散液を調製した。この分散液を押出し機にて190℃で加熱して溶液とした後、オリフィス径φ0.8mm、30Hからなる紡糸口金からノズル面温度180℃、単孔吐出量2g/minで吐出した。吐出された糸条が固化するまでに16倍で変形し30℃の水冷バスで冷却しポリエチレン繊維状物（未延伸糸）を得た。

[0189] 次いで、デカヒドロナフタレンに10質量%のC. I. Solvent Blue 58を溶解させた着色液（30℃）をガイドオイリング法により上記ポリエチレン繊維状物に接触させて、該ポリエチレン繊維状物の質量に対し1質量%の付着量となるように付着させた。着色液接触時のポリエチレン繊維状物の温度（糸の温度）は30℃であった。

[0190] 続いて該ポリエチレン繊維状物を120℃の窒素の熱風で11秒間熱処理した後、同温度で3倍の延伸を行った（1段目）。その後、150℃のオーブン中で1段延伸後のポリエチレン繊維状物を5倍延伸して（2段目）、巻き取った。比較例2-1で採用した製造条件と、得られた着色ポリエチレン繊維の物性とを表2に示す。

## [0191] (比較例 2-2)

デカヒドロナフタレンに15質量%のC. I. Solvent Blue 35を溶解させた着色液（110℃）をガイドオイリング法により上記ポリエチレン繊維状物に接触させたこと、かつ、2段目の延伸を135℃の

オーブン中で実施したこと以外は、比較例 2-1 と同様にして着色ポリエチレン繊維を製造した。比較例 2-2 で採用した製造条件と、得られた着色ポリエチレン繊維の物性とを表 4 に示す。

[0192] (比較例 2-3)

比較例 2-1 と同じ原料ポリエチレン分散液中に、C. I. Solvent Blue 35 を濃度が 0.05 質量%となるように添加したこと、かつ、未延伸糸と着色液との接触を行わなかった（染色を行わなかった）こと以外は、比較例 2-1 と同様にして着色ポリエチレン繊維を製造した。比較例 2-3 で採用した製造条件と、得られた着色ポリエチレン繊維の物性とを表 4 に示す。

[0193] (比較例 2-4)

デカヒドロナフタレンに 20 質量%の C. I. Solvent Blue 58 を溶解させた着色液を用いたこと、かつ、90℃の窒素の熱風で 5 秒間熱処理した後、同温度で 2 倍の延伸を行った（1 段目）後、90℃のオーブン中で 1 段延伸後のポリエチレン繊維状物を 4 倍延伸した（2 段目）こと以外は、比較例 2-1 と同様にして着色ポリエチレン繊維を製造した。比較例 2-4 で採用した製造条件と、得られた着色ポリエチレン繊維の物性とを表 4 に示す。

[0194] (比較例 2-5)

デカヒドロナフタレンに 20 質量%の C. I. Solvent Blue 58 を溶解させた着色液を用いて、ポリエチレン繊維状物の質量に対し 12 質量%の付着量となるように付着させ、かつ、2 段目の延伸を 135℃のオーブン中で実施したこと以外は、比較例 2-1 と同様にして着色ポリエチレン繊維を製造した。比較例 2-5 で採用した製造条件と、得られた着色ポリエチレン繊維の物性とを表 4 に示す。

[0195] (比較例 2-6)

着色材料として C. I. Solvent Blue 35 (10 質量%)を用い、溶媒として精製水を用い、添加ポリエチレンを用いることなく、着

色液を作製した。この着色液は、均一溶液とならず、着色材料が水中に分散した状態となった。この着色液を用いた以外は実施例 2-4 と同様にしてポリエチレン繊維を製造した。しかしながら、着色材料は繊維表面に付着したのみで、該ポリエチレン繊維を着色することができなかった。比較例 2-6 で採用した製造条件と得られたポリエチレン繊維の物性とを表 4 に示す。

[0196] (参考例 2-1)

未延伸糸と着色液との接触を行わなかった（染色を行わなかった）こと、かつ、1 段目の延伸では、3.5 倍の延伸を行ったこと以外は、比較例 2-1 と同様にしてポリエチレン繊維を製造した。参考例 2-1 で採用した製造条件と、得られたポリエチレン繊維の物性とを表 4 に示す。

[0197] [表3]

|      |                    | 実施例2-1               | 実施例2-2               | 実施例2-3               | 実施例2-4               |
|------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 原料   | 着色材料濃度(質量%)        | —                    | —                    | —                    | —                    |
|      | 極限粘度(dL/g)         | 17                   | 17                   | 17                   | 17                   |
|      | ポリエチレン濃度(質量%)      | 9                    | 9                    | 9                    | 9                    |
|      | 押し出し機の温度(°C)       | 200                  | 200                  | 200                  | 200                  |
|      | ノズルのホール数(個)        | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   |
|      | ノズル単孔吐出量(g/min)    | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    |
| 紡糸   | ノズル面温度(°C)         | 180                  | 180                  | 180                  | 180                  |
|      | 冷却方法               | 冷却バス                 | 冷却バス                 | 冷却バス                 | 冷却バス                 |
|      | 冷却温度(°C)           | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   |
| 着色液  | 着色材料               | C.I. Solvent Blue 35 | C.I. Solvent Blue 35 | C.I. Solvent Blue 35 | C.I. Solvent Blue 35 |
|      | 溶媒                 | 水                    | 水                    | 水                    | 水                    |
|      | 添加ポリエチレンの添加量(質量%)  | 10                   | 10                   | 10                   | 20                   |
|      | 添加ポリエチレンの酸価(mgKOH) | 20                   | 30                   | 60                   | 40                   |
|      | 着色材料濃度(質量%)        | 10                   | 10                   | 10                   | 10                   |
|      | 着色液温度(°C)          | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   |
|      | 繊維状物への付与量(質量%)     | 1                    | 1                    | 1                    | 1                    |
|      | 延伸方法               | 窒素の熱風                | 窒素の熱風                | 窒素の熱風                | 窒素の熱風                |
| 延伸条件 | 1 段目延伸温度(°C)       | 100                  | 100                  | 100                  | 100                  |
|      | 1 段目延伸時間(s)        | 15                   | 25                   | 25                   | 25                   |
|      | 1 段目延伸倍率(倍)        | 4                    | 4                    | 3.5                  | 3.5                  |
|      | 2 段目延伸温度(°C)       | 150                  | 150                  | 150                  | 150                  |
|      | 2 段目延伸倍率(倍)        | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    |
|      |                    |                      |                      |                      |                      |
| 物性   | 繊維度(dtex)          | 56                   | 55                   | 58                   | 59                   |
|      | 強度(cN/dtex)        | 31.8                 | 33.2                 | 29.3                 | 29.1                 |
|      | 伸度(%)              | 4.4                  | 4.6                  | 4.3                  | 4.4                  |
|      | 弾性率(cN/dtex)       | 1150                 | 1260                 | 941                  | 929                  |
|      | 繊維ムラ(CV%)          | 4.3                  | 4.1                  | 4.7                  | 4.8                  |
|      |                    |                      |                      |                      |                      |
|      | 繊維の極限粘度(dL/g)      | 15                   | 15                   | 15                   | 15                   |
|      | 繊維の酸価(mgKOH)       | 2                    | 3                    | 6                    | 8                    |
|      | 残留揮発性溶剤濃度(ppm)     | 250                  | 280                  | 260                  | 300                  |
|      |                    |                      |                      |                      |                      |
|      | 色相(初期L値)           | 51.6                 | 59.1                 | 42.6                 | 40.5                 |
|      | 染色堅牢度(乾燥)(級)       | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    |
|      | 染色堅牢度(湿潤)(級)       | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    |
|      |                    |                      |                      |                      |                      |

[0198]

[表4]

| 原料                 | 比較例2-1     | 比較例2-2                 | 比較例2-3 | 比較例2-4                 | 比較例2-5                 | 比較例2-6                 | 参考例2-1 |
|--------------------|------------|------------------------|--------|------------------------|------------------------|------------------------|--------|
| 着色材料濃度(質量%)        | 18.5       | 18.5                   | 0.05   | 18.5                   | 18.5                   | 18.5                   | 18.5   |
| 繊維粘度(dL/g)         | 8          | 8                      | 8      | 8                      | 8                      | 8                      | 8      |
| ポリエチレン濃度(質量%)      | 190        | 190                    | 190    | 190                    | 190                    | 190                    | 190    |
| 押し出し機の温度(°C)       | 30         | 30                     | 30     | 30                     | 30                     | 30                     | 30     |
| ノズルのホール数(個)        | 2          | 2                      | 2      | 2                      | 2                      | 2                      | 2      |
| ノズル風孔吐出量(g/min)    | 180        | 180                    | 180    | 180                    | 180                    | 180                    | 180    |
| 紡糸                 | 冷却方法       | 冷却方法                   | 冷却方法   | 冷却方法                   | 冷却方法                   | 冷却方法                   | 冷却方法   |
| 冷却温度(°C)           | 30         | 30                     | 30     | 30                     | 30                     | 30                     | 30     |
| 着色液                | 着色材料       | O.I. Solve<br>ntBlue35 | ---    | O.I. Solve<br>ntBlue35 | O.I. Solve<br>ntBlue35 | O.I. Solve<br>ntBlue35 | ---    |
| 溶媒                 | デカヒドロナフタレン | デカヒドロナフタレン             | ---    | デカヒドロナフタレン             | デカヒドロナフタレン             | 水                      | ---    |
| 添加ポリエチレンの添加量(質量%)  | 0          | 0                      | 0      | 0                      | 0                      | 0                      | 0      |
| 添加ポリエチレンの酸価(meqOH) | ---        | ---                    | ---    | ---                    | ---                    | ---                    | ---    |
| 着色材料濃度(質量%)        | 10         | 15                     | ---    | 20                     | 20                     | 10                     | ---    |
| 着色液温度(°C)          | 30         | 110                    | ---    | 30                     | 30                     | 30                     | ---    |
| 繊維状物への付与量(質量%)     | 1          | 1                      | ---    | 1                      | 12                     | 1                      | ---    |
| 延伸糸                | 延伸方法       | 延伸方法                   | 延伸方法   | 延伸方法                   | 延伸方法                   | 延伸方法                   | 延伸方法   |
| 1段目延伸温度(°C)        | 120        | 120                    | 120    | 90                     | 120                    | 100                    | 120    |
| 1段目延伸時間(s)         | 11         | 11                     | 11     | 5                      | 11                     | 25                     | 11     |
| 1段目延伸倍率(倍)         | 3          | 3                      | 3      | 2                      | 3                      | 3.5                    | 3.5    |
| 2段目延伸温度(°C)        | 150        | 135                    | 150    | 90                     | 135                    | 150                    | 135    |
| 2段目延伸倍率(倍)         | 5          | 5                      | 5      | 4                      | 5                      | 4                      | 5      |
| 物性                 | 強度(dtex)   | 133.4                  | 133    | 198                    | 138                    | 58                     | 129    |
| 強度(cN/dtex)        | 34.8       | 28.8                   | 29.3   | 17                     | 24.1                   | 29.4                   | 32     |
| 伸度(%)              | 4.4        | 3.8                    | 3.9    | 3.2                    | 2.9                    | 4.4                    | 4      |
| 弾性率(cN/dtex)       | 1083       | 960                    | 1079   | 846                    | 816                    | 945                    | 1154   |
| 綿度ムラ(CV%)          | 5.1        | 22.3                   | 16.5   | 12.3                   | 23.8                   | 7.3                    | 13.6   |
| 繊維の制限粘度(dL/g)      | 16.5       | 16.5                   | 16.5   | 16.5                   | 16.5                   | 16.5                   | 16.5   |
| 繊維の酸価(meqOH)       | ---        | ---                    | ---    | ---                    | ---                    | ---                    | ---    |
| 残留揮発性溶剤濃度(ppm)     | 1600       | 2300                   | 450    | 1200                   | 1800                   | ---                    | ---    |
| 色相(初期L値)           | 61.5       | 62.8                   | 83.8   | 69.1                   | 43.6                   | 91.1                   | 92.8   |
| 染色堅牢度(乾燥)(級)       | 4          | 3                      | 3      | 3                      | 1                      | ---                    | ---    |
| 染色堅牢度(湿潤)(級)       | 4          | 3                      | 3      | 2                      | 1                      | ---                    | ---    |

[0199] 表3及び4から分かるように、着色液の溶媒に水を用い、繊維の酸価が0.1mg KOH/g以上50mg KOH/g以下の範囲に入る実施例2-1～2-4は、着色材料の溶媒に有機溶媒（比較例ではデカヒドロナフタレン）を用い、繊維の酸価が0の比較例2-1～2-5に比べて、残留揮発性溶

剤濃度が圧倒的に低く、環境負荷を与え難いことがわかる。また、実施例 2-1~2-4 の繊維は、CIE-L\*a\*b\*表色系によるL\*値が80以下であり、摩擦に対する染色堅牢度が、乾燥状態及び湿潤状態のいずれについても3級以上であり、かつ、酸価が0.1mg KOH/g以上50mg KOH/g以下であるため、濃色に着色されており、且つ、染色堅牢度及び／又は耐溶剤性に優れた繊維であることがわかる。

[0200] (実施例 3-1)

まず、実施例 3-1 では、着色液を次のように作製した。着色材料である C. I. Solvent Blue 58 と、主成分がポリオキシアルキレンアルキルエーテルから成るHLB値が11.7である市販品の界面活性剤とを攪拌させながら、精製水を徐々に滴下しエマルジョン化した着色液を得た。なお、出来上がるエマルジョン化した着色液が、着色材料3質量%、界面活性剤1.2質量%、精製水95.8質量%となるように調整した。

[0201] 上記のように作製した着色液の状態を観察したところ、良好であった。ここで、着色液の観察は次のようにして行う。エマルジョン化した着色液または水分散した着色液を市販のちり紙などへ少量滴下し、染液のしみ具合を観察する。ちり紙などへ着色液が均等に広がれば良好と判断する。ちり紙等で着色材料が凝集し水と分離したしみができただけの場合は、エマルジョン化が十分にできておらず、不安定な着色液であり、着色しても発色が淡くなるため使用は好ましくない。

[0202] 次に、実施例 3-1 での紡糸について説明する。

極限粘度が17.0dL/gで、繰り返し単位の98%がエチレンである超高分子量ポリエチレンを原料ポリエチレンとし、これをデカヒドロナフタレンに分散させてポリエチレン濃度9質量%の分散液を調製した。この分散液を押出し機にて200℃で加熱して溶液とした後、オリフィス径φ1.0mm、30Hからなる紡糸口金からノズル面温度180℃、単孔吐出量2.0g/minで吐出した。吐出された糸条が固化するまでに8倍で変形し30℃の水冷バスで冷却しポリエチレン繊維状物（未延伸糸）を得た。

[0203] 次いで、上記作製した着色液（30℃）をガイドオイリング法により上記ポリエチレン繊維状物の質量に対し、着色材料が1質量%、着色液に含まれる主成分がポリオキシアルキレンアルキルエーテルである界面活性剤を含む総界面活性剤量（着色液に含まれる界面活性剤と追油剤に含まれる界面活性剤との合計）が0.93質量%の付着量となるように付着させた。着色液接触時のポリエチレン繊維状物の温度は30℃、張力は1.2cNであった。

[0204] 続いて、着色液を付着させたポリエチレン繊維状物に3.7cN/dtexの張力をかけながら、110℃の窒素の熱風で25秒間熱処理した後、同温度で4倍の延伸を行った（1段目）。その後、150℃のオーブン中で、1段延伸後のポリエチレン繊維状物を4倍延伸して（2段目）、巻き取った。

[0205] 着色液付着後（着色後）の着色ポリエチレン繊維の発色は良好、乾摩擦堅牢度4級、湿摩擦堅牢度4級、繊維に残留する界面活性剤量は0.89質量%であった。実施例3-1で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表5に示す。

[0206] （実施例3-2）

着色液に含まれる界面活性剤の主成分をポリオキシエチレンベヘニルエーテルから成るHLB値が7.0である市販品の界面活性剤を用いた以外は実施例3-1と同様にして、着色ポリエチレン繊維を製造した。

実施例3-2の着色液をちり紙へ少量滴下すると、着色材料の凝集物もなく均等に染液が滲み、着色液の状態は良好であった。実施例3-2の着色ポリエチレン繊維の発色は良好、乾摩擦堅牢度4級、湿摩擦堅牢度4級、繊維に残留する界面活性剤量は0.91質量%であった。実施例3-2で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表5に示す。

[0207] （実施例3-3）

着色液に含まれる界面活性剤の主成分をポリオキシエチレンベヘニルエーテルから成る市販品のHLB値が14.0である界面活性剤を用いた以外は実施例3-1と同様にして、着色ポリエチレン繊維を製造した。

実施例 3-3 の着色液をちり紙へ少量滴下すると、着色材料の凝集物もなく均等に染液が滲み、着色液の状態は良好であった。実施例 3-3 の着色ポリエチレン繊維の発色は良好、乾摩擦堅牢度 4 級、湿摩擦堅牢度 4 級、繊維に残留する界面活性剤量は 0.79 質量%であった。実施例 3-3 で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表 5 に示す。

[0208] (実施例 3-4)

着色液に含まれる界面活性剤の主成分をポリオキシエチレンステアリルエーテルから成る市販品の HLB 値が 10.7 である界面活性剤を用いた以外は実施例 3-1 と同様にして、着色ポリエチレン繊維を製造した。

実施例 3-4 の着色液をちり紙へ少量滴下すると、着色材料の凝集物もなく均等に染液が滲み、着色液の状態は良好であった。実施例 3-4 の着色ポリエチレン繊維の発色は良好、乾摩擦堅牢度 4 級、湿摩擦堅牢度 4 級、繊維に残留する界面活性剤量は 0.87 質量%であった。実施例 3-4 で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表 5 に示す。

[0209] (実施例 3-5)

出来上がるエマルジョン化した着色液が、着色材料 3 質量%、界面活性剤 0.6 質量%、精製水 96.4 質量%となるように調整した以外は実施例 3-1 と同様にして、着色液を作製した。この着色液を用いて、総界面活性剤量がポリエチレン繊維状物の質量に対し 0.67 質量%の付着量となるように付着させた以外は実施例 3-1 と同様にして、着色ポリエチレン繊維を製造した。

実施例 3-5 の着色液をちり紙へ少量滴下すると、着色材料の凝集物もなく均等に染液が滲み、着色液の状態は良好であった。実施例 3-5 の着色ポリエチレン繊維の発色は良好、乾摩擦堅牢度 4 級、湿摩擦堅牢度 3-4 級、繊維に残留する界面活性剤量は 0.58 質量%であった。実施例 3-5 で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表 5 に示す。

[0210] (実施例 3-6)

出来上がるエマルジョン化した着色液が、着色材料 3 質量%、界面活性剤

0.24質量%、精製水96.76質量%となるように調整した以外は実施例3-1と同様にして、着色液を作製した。この着色液を用いて、総界面活性剤量がポリエチレン繊維状物の質量に対し0.51質量%の付着量となるように付着させた以外は実施例3-1と同様にして、着色ポリエチレン繊維を製造した。

実施例3-6の着色ポリエチレン繊維の発色は良好、乾摩擦堅牢度4級、湿摩擦堅牢度3-4級、繊維に残留する界面活性剤量は0.49質量%であった。実施例3-6で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表5に示す。

[0211] (実施例3-7)

出来上がるエマルジョン化した着色液が、着色材料3質量%、界面活性剤10質量%、精製水87質量%となるように調整した以外は実施例3-1と同様にして、着色液を作製した。この着色液を用いて、総界面活性剤量がポリエチレン繊維状物の質量に対し4.6質量%の付着量となるように付着させた以外は実施例3-1の紡糸と同様にして、着色ポリエチレン繊維を製造した。

実施例3-7の着色ポリエチレン繊維の発色は良好、手触りはややベタツキ感が生じたが、乾摩擦堅牢度3級、湿摩擦堅牢度3級、繊維に残留する界面活性剤量は4.1質量%であった。実施例3-7で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表5に示す。

[0212] (比較例3-1)

着色液に含まれる界面活性剤の主成分をポリオキシエチレンステアリルエーテルから成る市販品のHLB値が6.0である界面活性剤を用いた以外は実施例3-1と同様にして、着色ポリエチレン繊維を製造した。

比較例3-1の着色液をちり紙へ該染液を滴下すると着色材料が凝集し水と分離した。着色液を攪拌しながら着色を検討したものの、比較例3-1で得られた着色ポリエチレン繊維は、淡色、乾摩擦堅牢度3級、湿摩擦堅牢度2級、繊維に残留する界面活性剤量は0.46質量%であった。着色液に凝

集が生じたのは界面活性剤のHLB値が低く十分にエマルジョン化ができておらず、着色が進まず堅牢度も劣ったとみられる。比較例3-1で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表6に示す。

[0213] (比較例3-2)

着色液に含まれる界面活性剤の主成分をポリオキシエチレンアルキルエーテルから成る市販品のHLB値が14.7である界面活性剤を用いた以外は実施例3-1と同様にして、着色ポリエチレン繊維を製造した。

比較例3-2の着色液は見かけ安定していたものの、ちり紙へ少量滴下すると着色材料が凝集し水と分離した。着色液を攪拌しながら着色を検討したものの、比較例3-2で得られた着色ポリエチレン繊維は、淡色、乾摩擦堅牢度2級、湿摩擦堅牢度1-2級、繊維に残留する界面活性剤量0.93質量%であった。界面活性剤の親水性が高いと疎水性の着色材料と馴染み難くエマルジョン化が十分でなく着色に影響したとみられる。比較例3-2で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表6に示す。

[0214] (比較例3-3)

主成分がポリオキシエチレンアルキルエーテルから成る市販品のHLB値が11.7である界面活性剤を0.05質量%用いてエマルジョン化を検討した以外は、実施例3-1に順じた。しかしながら作製した着色液は着色材料と水とが混ざらずエマルジョン化ができなかったため、着色を断念した。比較例3-3で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表6に示す。

[0215] (比較例3-4)

着色液に含まれる界面活性剤の主成分をポリオキシエチレンアルキルエーテルから成る市販品のHLB11.7値である界面活性剤を12.5質量%用いて、総界面活性剤量が5.7質量%の付着量となるように着色液を付着させた以外は実施例3-1と同様にして、着色ポリエチレン繊維を製造した。

比較例3-4の着色液をちり紙へ少量滴下すると、着色材料の凝集物も無

く、比較例 3-4 で得られた着色液の状態は良好であった。比較例 3-4 の着色ポリエチレン繊維は、乾摩擦堅牢度 2-3 級、湿摩擦堅牢度 2 級、繊維へ残留する界面活性剤量は 5.2 質量%であった。しかしながら、繊維に若干のベタツキ感が生じ、湿摩擦堅牢度が劣っていた。比較例 3-4 で採用した製造条件及び得られた着色ポリエチレン繊維の物性を表 6 に示す。

[0216] [表5]

| 原料                  | 実施例 3-1              | 実施例 3-2              | 実施例 3-3              | 実施例 3-4              | 実施例 3-5              | 実施例 3-6              | 実施例 3-7              |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 着色材料濃度(質量%)         | 17                   | 17                   | 17                   | 17                   | 17                   | 17                   | 17                   |
| 極限粘度(dL/g)          | 9                    | 9                    | 9                    | 9                    | 9                    | 9                    | 9                    |
| ポリエチレン濃度(質量%)       | 200                  | 200                  | 200                  | 200                  | 200                  | 200                  | 200                  |
| 押し出し機の温度(°C)        | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   |
| ノズルのホール数(個)         | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    |
| ノズル出口吐出量(g/min)     | 180                  | 180                  | 180                  | 180                  | 180                  | 180                  | 180                  |
| ノズル内温度(°C)          | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   |
| 冷却方法                | 冷却バス                 | 冷却バス                 | 冷却バス                 | 冷却バス                 | 冷却バス                 | 冷却バス                 | 冷却バス                 |
| 冷却温度(°C)            | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   |
| 着色液                 | C.I. Solvent Blue 58 | C.I. Solvent Blue 58 | C.I. Solvent Blue 58 | C.I. Solvent Blue 58 | C.I. Solvent Blue 58 | C.I. Solvent Blue 58 | C.I. Solvent Blue 58 |
| 着色材料                | 3                    | 3                    | 3                    | 3                    | 3                    | 3                    | 3                    |
| 着色材料濃度(質量%)         | 1.2                  | 1.2                  | 1.2                  | 1.2                  | 1.2                  | 1.2                  | 1.2                  |
| 界面活性剤濃度(質量%)        | 95.8                 | 95.8                 | 95.8                 | 95.8                 | 95.8                 | 95.8                 | 95.8                 |
| 水                   | ポリオキシアルキルエーテル        | ポリオキシエチレンベニルエーテル     | ポリオキシエチレンベニルエーテル     | ポリオキシエチレンステアリルエーテル   | ポリオキシアルキルエーテル        | ポリオキシアルキルエーテル        | ポリオキシアルキルエーテル        |
| 界面活性剤主成分            | 11.7                 | 7.0                  | 14.0                 | 10.7                 | 11.7                 | 11.7                 | 11.7                 |
| HLB値                | 良好                   | 良好                   | 良好                   | 良好                   | 良好                   | 良好                   | 良好                   |
| 着色液の状態              | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   |
| 着色液温度(°C)           | 1                    | 1                    | 1                    | 1                    | 1                    | 1                    | 1                    |
| 繊維状態への着色材料の付与量(質量%) | 0.93                 | 0.93                 | 0.93                 | 0.93                 | 0.67                 | 0.51                 | 4.6                  |
| 繊維状態への界面活性剤量(質量%)   | 100                  | 100                  | 100                  | 100                  | 100                  | 100                  | 100                  |
| 延伸方法                | 25                   | 25                   | 25                   | 25                   | 25                   | 25                   | 25                   |
| 1段目延伸温度(°C)         | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    |
| 1段目延伸時間(s)          | 150                  | 150                  | 150                  | 150                  | 150                  | 150                  | 150                  |
| 1段目延伸倍率(倍)          | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    |
| 2段目延伸温度(°C)         | 56                   | 58                   | 56                   | 58                   | 57                   | 54                   | 57                   |
| 2段目延伸倍率(倍)          | 31.9                 | 29.1                 | 33.2                 | 29.1                 | 30.1                 | 33.3                 | 33.3                 |
| 繊維強度(dtex)          | 4.4                  | 4.4                  | 4.6                  | 4.7                  | 4.3                  | 4.4                  | 4.4                  |
| 伸度(%)               | 1149                 | 1052                 | 1119                 | 1002                 | 1199                 | 1099                 | 1099                 |
| 弾性率(cN/dtex)        | 4.3                  | 4.8                  | 4.1                  | 4.7                  | 4.2                  | 4.2                  | 4.2                  |
| 繊維ムラ(CV%)           | 16                   | 16                   | 16                   | 16                   | 16                   | 16                   | 16                   |
| 極限粘度(dL/g)          | 47.5                 | 52.5                 | 49.8                 | 50.3                 | 53                   | 51                   | 51                   |
| 色相(初期値)             | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    | 3-4                  | 3                    | 3                    |
| 染色堅牢度(乾燥)(級)        | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    | 3                    | 3                    | 3                    |
| 染色堅牢度(沸濯)(級)        | 4                    | 4                    | 4                    | 4                    | 3                    | 3                    | 3                    |
| 繊維に残留する界面活性剤量(質量%)  | 0.89                 | 0.91                 | 0.79                 | 0.87                 | 0.58                 | 0.49                 | 4.1                  |
| 手触り(官能評価)           |                      |                      |                      |                      |                      |                      | ややベタツキ感              |

[0217] [表6]

|     |                      | 比較例3-1               | 比較例3-2                  | 比較例3-3               | 比較例3-4               |
|-----|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|
| 原料  | 着色材料濃度 (wt%)         | ---                  | ---                     | ---                  | ---                  |
|     | 極限粘度 (dL/g)          | 17                   | 17                      | 17                   | 17                   |
|     | ポリエチレン濃度 (wt%)       | 9                    | 9                       | 9                    | 9                    |
|     | 押し出し機の温度 (°C)        | 200                  | 200                     | 200                  | 200                  |
|     | ノズルのホール数 (個)         | 30                   | 30                      | 30                   | 30                   |
|     | ノズル単孔吐出量 (g/min)     | 2                    | 2                       | 2                    | 2                    |
| 紡糸  | ノズル面温度 (°C)          | 180                  | 180                     | 180                  | 180                  |
|     | 冷却方法                 | 冷却バス                 | 冷却バス                    | 冷却バス                 | 冷却バス                 |
|     | 冷却温度 (°C)            | 30                   | 30                      | 30                   | 30                   |
| 着色液 | 着色材料                 | C.I. Solvent Blue 58 | C.I. Solvent Blue 58    | C.I. Solvent Blue 58 | C.I. Solvent Blue 58 |
|     | 着色材料濃度 (質量%)         | 3                    | 3                       | 3                    | 3                    |
|     | 界面活性剤濃度 (質量%)        | 1.2                  | 1.2                     | 0.05                 | 12.5                 |
|     | 水                    | 95.8                 | 95.8                    | 96.95                | 84.5                 |
|     | 界面活性剤主成分             | ポリオキシエチレンステアリルエーテル   | ポリオキシエチレンアルキルエーテル       | ポリオキシアルキレンアルキルエーテル   | ポリオキシアルキレンアルキルエーテル   |
|     | HLB値                 | 6.0                  | 14.7                    | 11.7                 | 11.7                 |
|     | 着色液の状態               | 着色液不安定<br>着色材料凝集     | 着色液不安定<br>着色材料凝集<br>集気味 | エマルジョン化<br>できず       | 良好                   |
|     | 着色液温度 (°C)           | 30                   | 30                      | 30                   | 30                   |
|     | 繊維状物への着色材料の付与量 (質量%) | 1                    | 1                       | ---                  | 1                    |
|     | 総界面活性剤量 (質量%)        | 0.93                 | 0.93                    | ---                  | 5.7                  |
|     | 延伸方法                 | 窒素の熱風                | 窒素の熱風                   | ---                  | 窒素の熱風                |
| 延伸  | 1段目延伸温度 (°C)         | 100                  | 100                     |                      | 100                  |
|     | 1段目延伸時間 (s)          | 25                   | 25                      |                      | 25                   |
|     | 1段目延伸倍率 (倍)          | 4                    | 4                       |                      | 4                    |
|     | 2段目延伸温度 (°C)         | 150                  | 150                     |                      | 150                  |
|     | 2段目延伸倍率 (倍)          | 4                    | 4                       |                      | 4                    |
|     | 織度 (dtex)            | 55                   | 56                      |                      | 60                   |
|     | 強度 (cN/dtex)         | 31.8                 | 32.6                    |                      | 31.7                 |
|     | 伸度 (%)               | 4.4                  | 4.5                     |                      | 4.8                  |
|     | 弾性率 (cN/dtex)        | 1083                 | 1050                    |                      | 1094                 |
|     | 織度ムラ (CV%)           | 5.1                  | 4.3                     |                      | 4.9                  |
| 物性  | 極限粘度 (dL/g)          | 16                   | 16                      |                      | 16                   |
|     | 色相 (初期L値)            | 86                   | 84.1                    |                      | 52.9                 |
|     | 染色堅牢度 (乾燥) (級)       | 3                    | 2                       |                      | 2-3                  |
|     | 染色堅牢度 (湿潤) (級)       | 2                    | 1-2                     |                      | 2                    |
|     | 繊維に残留する界面活性剤量 (質量%)  | 0.46                 | 0.64                    |                      | 5.2                  |
|     | 手触り (官能評価)           |                      |                         |                      | ベタツキ感                |

[0218] 表5及び6から分かるように、実施例3-1～3-7の繊維は、比較例3-1～3-4の繊維に比べて、CIE-L\*a\*b\*表色系によるL\*値が80以下であり、摩擦に対する染色堅牢度が、乾燥状態及び湿潤状態のいずれについても3級以上であり、かつ、HLB値が7.0以上14.0以下の界面活性剤を0.4%以上5.0%以下含有しているため、濃色に着色されており、且つ、染色堅牢度及び／又は耐溶剤性に優れた繊維であることがわかる。

[0219] 以上で説明した各実施の形態および各実施例は、すべての点で例示であって、制限的なものではない。本発明の技術的範囲は、請求の範囲によって画定され、また請求の範囲の記載と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含むものである。

## 産業上の利用可能性

[0220] 本発明によれば、濃色に着色されており、且つ、染色堅牢度及び／又は耐溶剤性に優れる着色ポリエチレン繊維を提供できる。この着色ポリエチレン繊維は、強度、織度のムラが少ない。よって、組紐、釣糸、手袋、ロープ、ネット、織物及び編物等の材料として好適に用いられる。

## 請求の範囲

[請求項1] C I E - L \* a \* b 表色系による L \* 値が 80 以下であり、かつ、摩擦に対する染色堅牢度が、乾燥状態及び湿潤状態のいずれについても 3 級以上である、ことを特徴とする着色ポリエチレン繊維。

[請求項2] 長手方向の任意の 10 箇所 で測定した引張強度について下記式 1 で定義される変動係数が 10 % 以下である請求項 1 に記載の着色ポリエチレン繊維。

引張強度の変動係数 (%) = (引張強度の標準偏差 / 引張強度の平均値) × 100 (式 1)

[請求項3] 酸価が 0.1 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の着色ポリエチレン繊維。

[請求項4] H L B 値 (H y d r o p h i l e - L i p o p h i l e B a l a n c e) が 7.0 以上 14.0 以下の界面活性剤を 0.4 % 以上 5.0 % 以下含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の着色ポリエチレン繊維。

[請求項5] 下記測定方法により求められる耐溶剤性が 75 % 以上であることを特徴とする着色ポリエチレン繊維。

[耐溶剤性の測定方法]

アセトンに対して、0.1 g / mL となるように着色ポリエチレン繊維を浸漬し、室温下で 24 時間静置する。着色ポリエチレン繊維の浸漬に使用したアセトンと、着色ポリエチレン繊維を浸漬し  $20 \pm 5$  °C で 24 時間静置した後のアセトンについて、紫外可視分光光度計を使用して波長 350 nm ~ 780 nm の範囲の透過率を測定し、得られた透過率曲線から上記波長領域における透過率の積分値を求め、下記式 2 より耐溶剤性を算出する。

耐溶剤性 (%) =  $(T_1 / T_0) \times 100$  (式 2)

[式 2 中、 $T_0$  は波長 350 nm ~ 780 nm におけるアセトンの透過率の積分値を示し、 $T_1$  は波長 350 nm ~ 780 nm における着

色ポリエチレン繊維浸漬後のアセトンの透過率の積分値を示す。]

- [請求項6] 長手方向の織度ムラが10%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維。
- [請求項7] 引張強度が18 cN/dtex以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維。
- [請求項8] 油溶性染料である着色材料を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維。
- [請求項9] 含有する単糸の織度が1 dtex以上80 dtex以下である請求項1～8のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維を少なくとも1本含むことを特徴とする組紐。
- [請求項11] 組紐から解いた繊維の強度が15 cN/dtex以上である請求項10に記載の組紐。
- [請求項12] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維を含む釣糸。
- [請求項13] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維を含む手袋。
- [請求項14] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維を含むロープ。
- [請求項15] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維を含むネット。
- [請求項16] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維を含む織物又は編物。
- [請求項17] 極限粘度 $[\eta]$ が5.0 dL/g以上25 dL/g以下であり、その繰返し単位が90モル%以上エチレンからなるポリエチレンを濃度0.5～40質量%となるように有機溶媒に溶解させたポリエチレン溶液を紡糸してポリエチレン繊維状物を得る工程、  
20質量%未満の有機溶媒を含むポリエチレン繊維状物を、着色材

料と有機溶媒とを含む、温度が0℃以上、60℃未満の着色液と接触させる工程、

着色液が付与され繊維重量に対し25%未満の有機溶媒を含むポリエチレン繊維状物を110℃以上で10秒以上加熱する工程、及び、  
ポリエチレン繊維状物を延伸する工程、  
を含むことを特徴とする着色ポリエチレン繊維の製造方法。

[請求項18] 極限粘度 $[\eta]$ が5.0 dL/g以上25 dL/g以下であり、その繰返し単位が90モル%以上エチレンからなるポリエチレンを濃度0.5～40質量%となるように有機溶媒に溶解させたポリエチレン溶液を紡糸してポリエチレン繊維状物を得る工程と、

前記ポリエチレン繊維状物を、着色材料と片末端に親水基を備えたポリオレフィンとを含み、温度が0℃以上60℃未満の着色液と接触させる工程と、

前記着色液が付与されたポリエチレン繊維状物を110℃以上で10秒以上加熱する工程、及び、

前記ポリエチレン繊維状物を延伸する工程、  
を含むことを特徴とする着色ポリエチレン繊維の製造方法。

[請求項19] 極限粘度 $[\eta]$ が5.0 dL/g以上25 dL/g以下であり、その繰返し単位が90モル%以上エチレンからなるポリエチレンを濃度0.5～40質量%となるように有機溶媒に溶解させたポリエチレン溶液を紡糸してポリエチレン繊維状物を得る工程、

前記ポリエチレン繊維状物を、着色材料とHLB値(Hydrophilic-Lipophile Balance)が7.0以上14.0以下の界面活性剤とを含み、温度が0℃以上60℃未満の着色液と接触させる工程、

前記着色液が付与されたポリエチレン繊維状物を110℃以上で10秒以上加熱する工程、及び、

前記ポリエチレン繊維状物を延伸する工程、

を含むことを特徴とする着色ポリエチレン繊維の製造方法。

[請求項20] 前記着色液と接触させる前記ポリエチレン繊維状物の温度が50℃以下である請求項17～19のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維の製造方法。

[請求項21] 前記着色液が付与されたポリエチレン繊維状物に0.8～6.5 cN/dtexの張力をかけながら上記加熱を行う請求項17～20のいずれか1項に記載の着色ポリエチレン繊維の製造方法。

[請求項22] 前記着色液が付与されたポリエチレン繊維状物を2倍以上の延伸倍率で延伸する工程を含む請求項17～21のいずれかに記載の着色ポリエチレン繊維の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006822

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F6/04(2006.01)i, D02J1/22(2006.01)i, D03D15/00(2006.01)i

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)

D01F6/04, D02J1/22, D03D15/00

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 4-289212 A (Toyobo Co., Ltd.),<br>14 October 1992 (14.10.1992),<br>claims; paragraphs [0013] to [0015]; examples<br>(Family: none) | 5-16                  |
| X         | JP 4-289213 A (Toyobo Co., Ltd.),<br>14 October 1992 (14.10.1992),<br>paragraph [0009] to examples<br>(Family: none)                  | 5-16                  |
| X         | JP 4-289214 A (Toyobo Co., Ltd.),<br>14 October 1992 (14.10.1992),<br>paragraph [0009] to examples<br>(Family: none)                  | 5-16                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 May 2017 (09.05.17)

Date of mailing of the international search report  
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006822

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 7-268784 A (Gosen Co., Ltd.),<br>17 October 1995 (17.10.1995),<br>(Family: none)                                                                                                   | 1-22                  |
| A         | WO 2011/49026 A1 (Toyobo Co., Ltd.),<br>28 April 2011 (28.04.2011),<br>& US 2012/0204322 A1 & EP 2492380 A1<br>& CN 102203331 A & KR 10-2012-0089320 A                                | 1-22                  |
| A         | WO 2012/117596 A1 (Toyobo Co., Ltd.),<br>07 September 2012 (07.09.2012),<br>& US 2014/0000007 A1 & EP 2682504 A1<br>& KR 10-2013-0117872 A                                            | 1-22                  |
| A         | JP 2011-513597 A (Shandong ICD High<br>Performance Fibres Co., Ltd.),<br>28 April 2011 (28.04.2011),<br>& US 2010/0233479 A1 & US 2013/0267650 A1<br>& EP 2154274 A1 & CN 101230499 A | 1-22                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. D01F6/04(2006.01)i, D02J1/22(2006.01)i, D03D15/00(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. D01F6/04, D02J1/22, D03D15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 4-289212 A（東洋紡績株式会社）1992. 10. 14,<br>【特許請求の範囲】、【0013】～【0015】、実施例<br>（ファミリーなし） | 5-16           |
| X               | JP 4-289213 A（東洋紡績株式会社）1992. 10. 14,<br>【0009】～実施例（ファミリーなし）                      | 5-16           |
| X               | JP 4-289214 A（東洋紡績株式会社）1992. 10. 14,<br>【0009】～実施例（ファミリーなし）                      | 5-16           |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.05.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福井 弘子

4S

5814

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                   |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                 | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 7-268784 A (株式会社ゴーセン) 1995. 10. 17,<br>(ファミリーなし)                                                                                                               | 1-22           |
| A                     | WO 2011/49026 A1 (東洋紡株式会社) 2011. 04. 28,<br>& US 2012/0204322 A1 & EP 2492380 A1 & CN 102203331 A<br>& KR 10-2012-0089320 A                                       | 1-22           |
| A                     | WO 2012/117596 A1 (東洋紡株式会社) 2012. 09. 07,<br>& US 2014/0000007 A1 & EP 2682504 A1 & KR 10-2013-0117872 A                                                          | 1-22           |
| A                     | JP 2011-513597 A (シャンドン アイシーディー ハイ パフォー<br>マンス ファイバース カンパニー リミテッド) 2011. 04. 28,<br>& US 2010/0233479 A1 & US 2013/0267650 A1 & EP 2154274 A1<br>& CN 101230499 A | 1-22           |