



(10) 申请公布号 CN 117280085 A

(43) 申请公布日 2023.12.22

(21) 申请号 202280033786.X

(22) 申请日 2022.05.20

(30) 优先权数据

2021-096148 2021.06.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/020954 2022.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/259843 JA 2022.12.15

(71) 申请人 株式会社吴羽

地址 日本东京

(72) 发明人 目代晴纪 古川涉 正木崇士

铃木义纪

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理  
有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

D01F 6/60 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

单丝及其制造方法

(57) 摘要

本发明实现在打结时也体现高拉伸特性的聚酰胺4 (PA4) 的单丝。一种单丝,其是PA4的单丝,单丝的由小角X射线散射测定得到的散射矢量为 $0.02\text{nm}^{-1}$ 以上且 $0.04\text{nm}^{-1}$ 以下的范围内的、赤道方向的归一化散射强度 $I_2$ 与子午线方向的归一化散射强度 $I_1$ 之比 $I_2/I_1$ 的平均值为5以下。此外,所述单丝的双折射为 $50 \times 10^{-3}$ 以上。

1. 一种单丝,其是聚酰胺4的单丝,

所述单丝的由小角X射线散射测定得到的散射矢量为 $0.02\text{nm}^{-1}$ 以上且 $0.04\text{nm}^{-1}$ 以下的范围内的、赤道方向的归一化散射强度 $I_2$ 与子午线方向的归一化散射强度 $I_1$ 之比 $I_2/I_1$ 的平均值为5以下,

所述单丝的双折射为 $50 \times 10^{-3}$ 以上。

2. 根据权利要求1所述的单丝,其中,

打结时的拉伸强度为550MPa以上,并且打结时的拉伸伸长率为10%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的单丝,其中,

丝径为 $400\mu\text{m}$ 以下。

4. 一种单丝的制造方法,其是将聚酰胺4的未拉伸丝拉伸来制造聚酰胺4的单丝的方法,包括:

第一拉伸工序,将聚酰胺4的未拉伸丝通过拉伸温度为 $40^\circ\text{C}$ 以上、并且拉伸倍率为2.5倍以上且3.5倍以下的条件下的干热拉伸来拉伸;以及

第二拉伸工序,将第一拉伸工序中生成的聚酰胺4的一次拉伸丝通过拉伸温度为 $80^\circ\text{C}$ 以上且 $120^\circ\text{C}$ 以下、并且特定的拉伸倍率的条件下的湿热拉伸来拉伸,

所述特定的拉伸倍率是通过所述第一拉伸工序和所述第二拉伸工序两者对所述未拉伸丝的拉伸倍率即合计拉伸倍率成为3.5倍以上的拉伸倍率,

其中,在所述合计拉伸倍率为3.5倍的情况下,所述第一拉伸工序的拉伸倍率小于3.5倍。

5. 根据权利要求4所述的单丝的制造方法,其中,

所述未拉伸丝的密度为 $1.225\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

## 单丝及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种单丝及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 聚酰胺4(以下,也称为“PA4”)被期待作为生物塑料而实用化,对其纺丝方法进行了许多研究。PA4的单丝所需的特性之一可列举出具有高拉伸强度的特性。在制造这样的具有高拉伸强度的PA4的单丝的纺丝方法中,已知使用了甲酸等的溶液纺丝方法(例如,参照专利文献1)、使用了离子液体的凝胶纺丝方法以及使用了无机盐的熔融纺丝方法(例如,参照专利文献2)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2019-137934号公报

[0006] 专利文献2:国际公开第2012/157576号

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 单丝通常可认为在结合的状态下使用。因此,对于这样用途的单丝,要求在打结时体现高拉伸特性。然而,就上述的以往的纺丝方法而言,从抑制PA4的单丝中的空隙的产生、提高打结时的拉伸特性的观点考虑,都留有研究的余地。

[0009] 本发明的一个方案的目的在于,实现在打结时也体现高拉伸特性的PA4的单丝。

[0010] 技术方案

[0011] 为了解决上述的问题,本发明的一个方案的单丝是聚酰胺4的单丝,所述单丝的由小角X射线散射测定得到的散射矢量为 $0.02\text{nm}^{-1}$ 以上且 $0.04\text{nm}^{-1}$ 以下的范围内的、赤道方向的归一化散射强度 $I_2$ 与子午线方向的归一化散射强度 $I_1$ 之比 $I_2/I_1$ 的平均值为5以下,所述单丝的双折射为 $50 \times 10^{-3}$ 以上。

[0012] 此外,为了解决上述的问题,本发明的一个方案的单丝的制造方法是将聚酰胺4的未拉伸丝拉伸来制造聚酰胺4的单丝的方法,包括:第一拉伸工序,将聚酰胺4的未拉伸丝通过拉伸温度为 $40^\circ\text{C}$ 以上、并且拉伸倍率为2.5倍以上且3.5倍以下的条件下的干热拉伸来拉伸;以及第二拉伸工序,将第一拉伸工序中生成的聚酰胺4的一次拉伸丝通过拉伸温度为 $80^\circ\text{C}$ 以上且 $120^\circ\text{C}$ 以下、并且特定的拉伸倍率的条件下的湿热拉伸来拉伸,所述特定的拉伸倍率是通过所述第一拉伸工序和所述第二拉伸工序两者对所述未拉伸丝的拉伸倍率即合计拉伸倍率成为3.5倍以上的拉伸倍率(其中,在所述合计拉伸倍率为3.5倍的情况下,所述第一拉伸工序的拉伸倍率小于3.5倍)。

[0013] 有益效果

[0014] 根据本发明的一个方案,实现在打结时也体现高拉伸特性的PA4的单丝。

## 附图说明

[0015] 图1是示出本发明的实施例1的单丝中的小角X射线散射(SAXS)的二维图像的照片的图。

[0016] 图2是示出本发明的比较例1的单丝中的小角X射线散射(SAXS)的二维图像的照片的图。

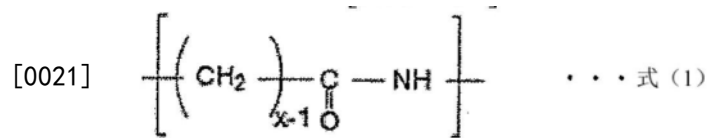
## 具体实施方式

[0017] (单丝)

[0018] [聚酰胺4]

[0019] 本发明的实施方式的单丝实质上由聚酰胺4(PA4)构成。PA4是具有下述式(1)所示的结构单元的高分子化合物。下述式中的x为4。

[0020] [化学式1]



[0022] 在本发明的实施方式中,构建单丝的纤维结构的高分子化合物可以仅是PA4。在本发明的实施方式中,也可以在得到本实施方式的效果的范围内,还含有PA4以外的其他成分。所述其他成分可以是一种或多种,在其例子中包括:增强材料、增塑剂、润滑剂以及稳定剂。所述其他成分中也可以包含PA4以外的高分子化合物。所述其他成分可以进一步体现由所述其他成分带来的效果的量适当使用。如此,本发明的实施方式的单丝是PA4的单丝。

[0023] [小角X射线散射的散射强度比]

[0024] 本发明的实施方式的单丝具有通过小角X射线散射(SAXS)法测定的特定的散射强度之比。即,所述单丝的由小角X射线散射测定得到的散射矢量 $q$ 为 $0.02\text{nm}^{-1}$ 以上且 $0.04\text{nm}^{-1}$ 以下的范围内的、赤道方向的归一化散射强度 $I_2$ 与子午线方向的归一化散射强度 $I_1$ 之比 $I_2/I_1$ 的平均值为5以下。

[0025]  $I_2/I_1$ 的平均值是指,分别对 $0.02\text{nm}^{-1}$ 以上且 $0.04\text{nm}^{-1}$ 以下的范围内的 $0.000241$ 刻度的散射矢量 $q$ 求出的、子午线方向的归一化散射强度 $I_1$ 与赤道方向的归一化散射强度 $I_2$ 之比 $I_2/I_1$ 的平均值。

[0026] 赤道方向的归一化散射强度 $I_2$ 表示单丝中的空隙(单丝中的微小的空腔)。上述 $I_2$ 越大,表示单丝中的空隙的存在量越大。另一方面,子午线方向的归一化散射强度 $I_1$ 表示单丝中的空隙以外的散射。上述比 $I_2/I_1$ 的平均值为5以下表示:单丝中的空隙得到充分抑制,即使在打结时也显示与不打结时同样的拉伸特性。上述比 $I_2/I_1$ 的平均值为5以下的PA4的单丝在打结时也具有充分高的拉伸特性。

[0027] 从提高PA4的单丝的打结时的拉伸特性的观点考虑,所述比 $I_2/I_1$ 越低越优选。从这样的理由考虑,上述比 $I_2/I_1$ 更优选为1以上且2以下的范围内。

[0028] 上述 $I_2$ 和 $I_1$ 可以使用公知的小角X射线散射测定装置来测定。此外,上述比 $I_2/I_1$ 可以通过后述的包括第一拉伸工序和第二拉伸工序的制造方法来实现,例如存在通过降低第二拉伸工序中的拉伸倍率而 $I_2$ 变小的倾向。

[0029] [双折射]

[0030] 本发明的实施方式的单丝具有特定的双折射。即,所述单丝的双折射为 $50 \times 10^{-3}$ 以上。

[0031] 单丝的双折射是构成单丝的高分子化合物的高分子链相对于纤维轴向的取向度的尺度。所述双折射的绝对值越大上述取向度越大。所述单丝的双折射为 $50 \times 10^{-3}$ 以上意味着所述单丝被供至拉伸工序。

[0032] 从提高单丝的拉伸特性的观点考虑,所述双折射优选为 $50 \times 10^{-3}$ 以上,更优选为 $55 \times 10^{-3}$ 以上,进一步优选为 $60 \times 10^{-3}$ 以上。从体现单丝的打结时的充分高的拉伸特性的观点考虑,所述双折射可以为 $90 \times 10^{-3}$ 以下。

[0033] 上述双折射例如可以使用装接有贝雷克补偿器的偏光显微镜,进行以钠灯为光源的延迟量测定由此测定。此外,上述双折射存在通过提高后述的制造方法中的拉伸倍率而变得更高的倾向。

[0034] [打结时的拉伸特性]

[0035] 从能在结合的状态下使用的用途中实现充分的拉伸强度的观点考虑,本发明的实施方式的单丝中的打结时的拉伸强度优选为550MPa以上。能在结合的状态下使用的用途例如是指钓鱼线。所述打结时的拉伸强度可以根据单丝的用途来适当确定。从防止拉伸时单丝在打结部位断开的观点考虑,所述打结时的拉伸强度优选高,例如更优选为550MPa以上,进一步优选为600MPa以上。另一方面,打结时的拉伸强度只要在PA4的单丝能实现的范围内即可,从这样的观点考虑,打结时的拉伸强度可以为1000MPa以下。

[0036] 单丝中的打结时的拉伸强度可以使用能实施纤维的拉伸试验的公知的装置来测定。单丝的打结时的拉伸强度可以通过后述的包括第一拉伸工序和第二拉伸工序的制造方法来实现。此外,所述打结时的拉伸强度存在通过降低未拉伸丝的密度而变高的倾向。

[0037] 从抑制在结合的状态下使用的情况下的断裂的观点考虑,本发明的实施方式的单丝中的打结时的拉伸伸长率优选为10%以上。所述打结时的拉伸伸长率可以根据单丝的用途来适当确定,从上述的观点考虑,更优选为15%以上,进一步优选为20%以上。另一方面,打结时的拉伸伸长率只要在PA4的单丝能实现的范围内即可,从这样的观点考虑,打结时的拉伸伸长率可以为50%以下。

[0038] 单丝中的打结时的拉伸伸长率可以使用能实施纤维的拉伸试验的公知的装置来测定。单丝的打结时的拉伸伸长率可以通过后述的包括第一拉伸工序和第二拉伸工序的制造方法来实现。此外,所述打结时的拉伸伸长率存在通过提高后述的制造方法中的拉伸倍率而变低的倾向,此外存在通过减小未拉伸丝的密度而变高的倾向。

[0039] [丝径]

[0040] 从充分提高单丝的打结时的拉伸特性的观点考虑,本发明的实施方式的单丝的丝径优选为 $400\mu\text{m}$ 以下。若所述丝径大于 $400\mu\text{m}$ ,则有时后述的制造方法的第二拉伸工序中的吸湿变得不充分,打结时的拉伸特性变得不充分。从实现第二拉伸工序中的单丝的充分吸湿的观点考虑,单丝的丝径更优选为 $300\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $200\mu\text{m}$ 以下。另一方面,单丝的丝径只要在根据单丝的用途而PA4的单丝能实现的范围内即可,从充分实施上述的吸湿的观点考虑,可以为 $50\mu\text{m}$ 以上。

[0041] 单丝的丝径可以通过测定纤维直径的公知的技术来测定,例如,可以通过夹着纤维测定纤维的丝径的公知的方法来测定。单丝的丝径存在通过提高后述的制造方法中的拉

伸倍率而变小的倾向。

[0042] [其他物性]

[0043] 本发明的实施方式的单丝只要具有上述的物性即可,也可以在起到上述的本实施方式的效果的范围内,还具有上述以外的其他物性。

[0044] 例如,本实施方式中的PA4的重均分子量没有限定,但从在单丝中充分体现机械物性和耐热性等PA4特有的物理的特性的观点考虑,优选为20000以上,更优选为30000以上,进一步优选为35000以上。此外,PA4的重均分子量只要在能得到PA4的单丝的范围内即可,例如从这样的观点考虑,优选为200000以下,或者优选为100000以下。

[0045] [单丝的制造方法]

[0046] 本发明的实施方式的单丝可以通过以下说明的制造方法来制造。本发明的实施方式的单丝通过如下方式制造:通过下述的第一拉伸工序和第二拉伸工序将聚酰胺4的未拉伸丝拉伸。通过进行这样的两阶段拉伸工序,能如上所述制造打结时的拉伸特性优异的PA4的单丝。

[0047] [未拉伸丝]

[0048] 聚酰胺4的未拉伸丝是通过以聚酰胺4为材料的纺丝而生成的单丝,是实质上未被拉伸的单丝。从进一步提高最终制造的单丝的打结时的拉伸特性的观点考虑,所述未拉伸丝优选为非晶性。从这样的观点考虑,优选未拉伸丝的密度低。从实现上述的单丝中的打结时的拉伸特性(打结时的拉伸强度为550MPa以上,并且打结时的拉伸伸长率为10%以上)的观点考虑,未拉伸丝的密度优选为 $1.225\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $1.223\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0049] 不过,即使未拉伸丝的密度高,也能通过本发明的实施方式的制造方法,得到打结时的拉伸特性进一步提高的单丝。未拉伸丝的密度可以在能体现与单丝的用途相应的打结时的拉伸特性的范围内适当确定,从这样的观点考虑,可以为 $1.240\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,此外也可以为 $1.250\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。需要说明的是,单丝的密度与单丝的结晶度相关,存在密度越低结晶度越低的倾向。例如,所述单丝的密度 $1.230\text{g}/\text{cm}^3$ 相当于所述单丝的结晶度10%左右。

[0050] 未拉伸丝的密度可以通过也被称为“密度梯度法”的方法求出。未拉伸丝的密度可以通过利用熔融纺丝的PA4的纤维状的熔融挤出物的冷却条件来调整。未拉伸丝的密度存在冷却温度越低或者冷却时间越长而越低的倾向。

[0051] [第一拉伸工序]

[0052] 第一拉伸工序是如下工序:将聚酰胺4的未拉伸丝通过拉伸温度为 $40^\circ\text{C}$ 以上、并且拉伸倍率为2.5倍以上且3.5倍以下的条件下的干热拉伸来拉伸。其中,在后述的合计拉伸倍率为3.5倍的情况下,第一拉伸工序的拉伸倍率小于3.5倍。第一拉伸工序可以通过能实施这样的条件下的拉伸的公知的技术来实施。通过在第二拉伸工序之前在上述的条件下将未拉伸丝拉伸一定程度,能防止湿热拉伸时的拉伸断裂。

[0053] 在第一拉伸工序中,拉伸温度为 $40^\circ\text{C}$ 以上。若第一拉伸工序的拉伸温度过低,则有时在单丝中产生白化。从防止单丝的白化的观点考虑,第一拉伸工序的拉伸温度优选为 $40^\circ\text{C}$ 以上,更优选为 $50^\circ\text{C}$ 以上。

[0054] 若第一拉伸工序中的拉伸温度变高,则有时单丝中的PA4的结晶化进展,打结时的拉伸特性降低。从抑制结晶化的进展、充分体现打结时的拉伸特性的观点考虑,第一拉伸工序中的拉伸温度优选为 $100^\circ\text{C}$ 以下,更优选为 $80^\circ\text{C}$ 以下。从在单丝中防止白化、体现打结时

的所期望的拉伸特性的观点考虑,第一拉伸工序的拉伸温度进一步优选在 $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的范围内,最优选为 $60^{\circ}\text{C}$ 。

[0055] 在第一拉伸工序中,拉伸倍率为2.5倍以上且3.5倍以下。若第一拉伸工序的拉伸倍率过低,则有时在对PA的未拉伸丝实施了第一拉伸工序的物质(一次拉伸丝)残留颈缩,在之后的第二拉伸工序中产生局部变形,单丝的丝径变得不均匀。从得到具有均匀丝径的单丝的观点考虑,第一拉伸工序的拉伸倍率优选为2.5倍以上,更优选为2.8倍以上。

[0056] 若第一拉伸工序的拉伸倍率过高,则有时一次拉伸丝过度伸长,产生空隙,打结时的所期望的拉伸特性变得不充分。从抑制单丝中的空隙的产生的观点考虑,第一拉伸工序的拉伸倍率优选为3.5倍以下,更优选为3.2倍以下。从具有均匀的丝径、抑制空隙的产生的观点考虑,第一拉伸工序的拉伸倍率进一步优选在 $3\pm 0.1$ 倍的范围内,最优选为3倍。

[0057] 第一拉伸工序中的拉伸的方式为干热拉伸。在此所说的干热拉伸是指,在温度被控制为上述的拉伸温度的气相(例如空气)中将单丝拉伸。第一拉伸工序中的湿度没有限定,例如以相对湿度计可以为80%以下。

[0058] [第二拉伸工序]

[0059] 第二拉伸工序是如下工序:将第一拉伸工序中生成的聚酰胺4的一次拉伸丝通过拉伸温度为 $80^{\circ}\text{C}$ 以上且 $120^{\circ}\text{C}$ 以下、并且拉伸倍率为4倍以上的条件下的湿热拉伸来拉伸。第二拉伸工序可以通过能实施这样的条件下的拉伸的公知的技术来实施。通过在第一拉伸工序之后将一次拉伸丝在吸湿而柔软化的状态下拉伸,能如上所述制造打结时的拉伸特性优异的PA4的单丝。

[0060] 第二拉伸工序的拉伸温度为 $80^{\circ}\text{C}$ 以上且 $120^{\circ}\text{C}$ 以下。若第二拉伸工序的拉伸温度过低,则有时一次拉伸丝的吸湿变得不充分,生成的单丝的打结时的拉伸特性变得不充分。从使一次拉伸丝充分吸湿的观点考虑,第二拉伸工序的拉伸温度优选为 $85^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为 $90^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0061] 第二拉伸工序的拉伸温度可以在能用蒸汽实现拉伸的气氛的范围内适当设定。从能设定为拉伸的气氛的观点考虑,第二拉伸工序的拉伸温度优选为 $110^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为 $105^{\circ}\text{C}$ 以下。从能简易地构成拉伸的装置并且使一次拉伸丝充分吸湿的观点考虑,第二拉伸工序的拉伸温度进一步优选在 $100\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的范围内,最优选为 $100^{\circ}\text{C}$ 。

[0062] 第二拉伸工序的拉伸倍率为3.5倍以上。本发明的实施方式中的第二拉伸工序的拉伸倍率以通过第一拉伸工序和第二拉伸工序两者的拉伸而上述的未拉伸丝最终拉伸的倍率(也称为“合计拉伸倍率”)表示。第二拉伸工序单独的拉伸倍率根据第一拉伸工序的拉伸倍率和合计拉伸倍率来适当确定。第二拉伸工序的拉伸倍率通常比第一拉伸工序的拉伸倍率大,在该情况下,若拉伸工序仅为两阶段,则合计拉伸倍率与第二拉伸工序的拉伸倍率相同。

[0063] 若第二拉伸工序的拉伸倍率过低,则有时单丝的打结时的拉伸特性降低,无法得到打结时的所期望的拉伸特性。从对单丝赋予充分的强度的观点考虑,第二拉伸工序的拉伸倍率优选为以合计拉伸倍率计为3.8倍以上的拉伸倍率,更优选为以合计拉伸倍率计成为4倍以上的拉伸倍率。

[0064] 另一方面,若第二拉伸工序的拉伸倍率过高,则有时在单丝中产生空隙。从充分抑制单丝中的空隙的产生的观点考虑,第二拉伸工序的拉伸倍率优选为以合计拉伸倍率计成

为5倍以下的拉伸倍率,更优选为以合计拉伸倍率计成为4.5倍以下的拉伸倍率。从充分体现单丝的打结时的拉伸特性并且充分抑制空隙的产生的观点考虑,第二拉伸工序的拉伸倍率进一步优选在以合计拉伸倍率计成为 $4 \pm 0.3$ 倍的范围内的拉伸倍率,最优选为以合计拉伸倍率计成为4倍的拉伸倍率。

[0065] 第二拉伸工序中的拉伸的方式为湿热拉伸。在此所说的湿热拉伸是指,在温度被控制为上述的拉伸温度的蒸汽的气氛中将单丝拉伸。第二拉伸工序中的湿度没有限定,例如以相对湿度计可以为90%以上。

[0066] 从使一次拉伸丝更充分湿润的观点考虑,第二拉伸工序中的拉伸时间优选长。从这样的观点考虑,所述拉伸时间优选为5秒以上,更优选为8秒以上,进一步优选为10秒以上。另一方面,从单丝的生产性的观点考虑,第二拉伸工序中的拉伸时间优选短。从这样的观点考虑,所述拉伸时间优选为60秒以下,更优选为45秒以下,进一步优选为30秒以下。

[0067] 此外,从在第二拉伸工序中使一次拉伸丝更充分湿润的观点考虑,一次拉伸丝的丝径优选小。若从实现上述的单丝中的打结时的拉伸特性(打结时的拉伸强度为550MPa以上,并且打结时的拉伸伸长率为10%以上)的观点考虑,则一次拉伸丝的丝径优选为500 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为400 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为300 $\mu\text{m}$ 以下。

[0068] [其他工序]

[0069] 本发明的实施方式中的单丝的制造方法也可以在得到本发明的实施方式的效果的范围内,还包括除了上述的第一拉伸工序和第二拉伸工序以外的其他工序。例如,所述制造方法还可以包括生成PA4的未拉伸丝的纺丝工序。纺丝工序的方式为所谓的熔融纺丝,所述纺丝工序可以包括:熔融挤出工序,通过挤出成型将PA4的熔融混炼物挤出,生成PA4的纤维状的熔融挤出物;以及冷却工序,将熔融挤出工序中生成出的熔融挤出物在制冷剂液中冷却。这样的纺丝工序可以通过利用液冷生成未拉伸丝的公知的熔融纺丝技术来实施。

[0070] 在上述的冷却工序中,从降低未拉伸丝的的密度的观点考虑,冷却温度优选低,更具体而言优选为-10 $^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为-15 $^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选为-20 $^{\circ}\text{C}$ 以下。冷却温度可以根据制冷剂液体的种类和制造成本来适当确定,在制冷剂液体为后述的非极性溶剂的情况下,从成本的观点考虑可以为-60 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0071] 在上述的冷却工序中,从降低未拉伸丝的的密度的观点考虑,冷却时间优选长,更具体而言优选为0.1秒以上,更优选为0.2秒以上,进一步优选为0.3秒以上。从生产性的观点考虑,冷却时间优选短,就这样的观点而言优选为5秒以下,更优选为3秒以下,进一步优选为2秒以下。

[0072] 在上述的冷却工序中,从防止未拉伸丝的表面粗糙或者发生白化的观点考虑,制冷剂液体优选对PA4的熔融挤出物实质上为惰性。“实质上为惰性”是指实质上不作用于熔融挤出物,更具体而言,可列举出对PA4难溶或不溶以及不具有对PA4的熔融挤出物的渗透性。这样的制冷剂液体优选为非极性溶剂。在非极性溶剂的例子中包括:硅油、己烷、壬烷、癸烷、乙基环己烷、异丙基环己烷、甲苯和对异丙基甲苯。

[0073] 需要说明的是,在纺丝工序中,通常在以比熔融挤出物的排出速度快的速度将纤维状的熔融挤出物拉伸的同时冷却,向之后的拉伸装置供给。在本发明的实施方式中,用于从熔融挤出工序供给至冷却工序和之后的拉伸工序的上述熔融挤出物的拉伸不包括在拉伸工序中,此外可以在得到本实施方式的效果的范围内适当设定。

[0074] 此外,本发明的实施方式中的单丝的制造方法也可以在第二拉伸工序之后实施实质上不产生空隙的进一步的拉伸工序。这样的进一步的拉伸工序可以通过与其他拉伸工序相比温度高(例如200℃)、并且适当的拉伸倍率(例如以包括进一步的拉伸工序的最终的拉伸倍率(合计拉伸倍率)计为5倍)的干热拉伸来实施。所述进一步的拉伸工序从进一步提高单丝的拉伸特性的观点考虑是有利的。

[0075] (作用效果)

[0076] 本发明的实施方式中的单丝的制造方法包括上述的第一拉伸工序和第二拉伸工序。通过包括这些拉伸工序的本实施方式的制造方法制造出的PA4的单丝与经过除了这些拉伸工序以外的拉伸工序制造出的PA4的单丝相比,具有更高的打结时的拉伸特性。因此,根据本发明的实施方式,能抑制单丝中的空隙的产生,其结果是,能实现具有打结时得到了改善的拉伸特性的单丝。更具体而言,根据本发明的实施方式,能实现打结时的拉伸强度和拉伸伸长率高的单丝。

[0077] 在本发明的实施方式中,通过第一拉伸工序使一次拉伸丝的吸湿量降低,之后通过第二拉伸工序实施湿热拉伸。由此,一次拉伸丝充分吸湿,通过在该状态下进一步拉伸,能充分抑制空隙的产生和结晶化。需要说明的是,在干热拉伸中,通常由于拉伸而在单丝中产生的应力变高,容易形成空隙。在空隙中,在单丝的打结时应力容易集中,以此为起点单丝变得容易断裂。因此,若通过干热拉伸来实施第二拉伸工序,则打结时的拉伸特性存在降低的倾向。

[0078] 此外,在本发明的实施方式中,在第一拉伸工序和第二拉伸工序中均在不发生拉伸断裂的程度下以充分高的拉伸倍率进行拉伸。因此,单丝的强度得到充分体现。需要说明的是,打结时的拉伸强度一定比直线下的拉伸强度小。因此,若降低拉伸工序中的拉伸倍率,则所得到的单丝的直线下的拉伸强度变低。因此,若拉伸倍率低,则所得到的单丝的打结时的拉伸强度也变低。

[0079] 通过本实施方式的制造方法制造出的PA4的单丝可以通过实质上不存在空隙和拉伸的痕迹来特定。空隙的有无可以通过小角X射线散射法来确认,拉伸的痕迹可以通过PA4的分子取向度来确认。

[0080] 在本发明的实施方式中,在单丝的丝径充分小的情况下,供至第二拉伸工序的一次拉伸丝的丝径也根据第二拉伸工序中的拉伸倍率而充分变小,一次拉伸丝可以在第二拉伸工序中在充分湿润的状态下拉伸。例如,若单丝的丝径为400 $\mu\text{m}$ 以下,则有利于实现上述的单丝中的打结时的拉伸特性(打结时的拉伸强度为550MPa以上,并且打结时的拉伸伸长率为10%以上)。

[0081] 此外,在本发明的实施方式中,若单丝的密度更低则从提高打结时的拉伸特性的观点考虑是有利的,降低未拉伸丝的密度从降低单丝(拉伸丝)的密度的观点考虑是有利的。从这样的观点考虑,未拉伸丝的密度为1.225g/cm<sup>3</sup>以下从体现上述的单丝中的打结时的拉伸特性的观点考虑是有利的。

[0082] (总结)

[0083] 由以上的说明可知,本发明的实施方式的单丝是聚酰胺4的单丝,所述单丝的由小角X射线散射测定得到的散射矢量为0.02nm<sup>-1</sup>以上且0.04nm<sup>-1</sup>以下的范围内的、赤道方向的归一化散射强度I<sub>2</sub>与子午线方向的归一化散射强度I<sub>1</sub>之比I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub>为5以下,单丝的双折射的

平均值为 $50 \times 10^{-3}$ 以上。

[0084] 此外,本发明的实施方式中的单丝的制造方法是将聚酰胺4的未拉伸丝拉伸来制造聚酰胺4的单丝的方法,包括:第一拉伸工序,将聚酰胺4的未拉伸丝通过拉伸温度为 $40^{\circ}\text{C}$ 以上、并且拉伸倍率为2.5倍以上且3.5倍以下的条件下的干热拉伸来拉伸;以及第二拉伸工序,将第一拉伸工序中生成的聚酰胺4的一次拉伸丝通过拉伸温度为 $80^{\circ}\text{C}$ 以上且 $120^{\circ}\text{C}$ 以下、并且特定的拉伸倍率的条件下的湿热拉伸来拉伸。并且,所述特定的拉伸倍率是通过第一拉伸工序和第二拉伸工序两者对未拉伸丝的最终拉伸倍率即合计拉伸倍率成为3.5倍以上的拉伸倍率。其中,在合计拉伸倍率为3.5倍的情况下,第一拉伸工序的拉伸倍率小于3.5倍。

[0085] 因此,根据本发明的实施方式,能实现在打结时也体现高拉伸特性的PA4的单丝。

[0086] 在本发明的实施方式中,单丝的打结时的拉伸强度可以为 $550\text{MPa}$ 以上,此外单丝的打结时的拉伸伸长率可以为 $10\%$ 以上。该构成从实现在能在结合的状态下使用的用途中具有充分的拉伸强度的单丝的观点考虑是更有效的。

[0087] 在本发明的实施方式中,单丝的丝径可以为 $400\mu\text{m}$ 以下。该构成从充分提高单丝的打结时的拉伸特性的观点考虑是更有效的。

[0088] 在本发明的实施方式中,未拉伸丝的密度可以为 $1.225\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。该构成从实现上述的单丝中的打结时的拉伸特性(打结时的拉伸强度为 $550\text{MPa}$ 以上,并且打结时的拉伸伸长率为 $10\%$ 以上)的观点考虑是更有效的。

[0089] 本发明不限于上述的各实施方式,可以在权利要求所示的范围内进行各种变更。将不同的实施方式中分别公开的技术手段适当组合而得到的实施方式也包括在本发明的技术的范围内。

[0090] 实施例

[0091] (实施例1)

[0092] 在室温下,在聚合容器中向 $\alpha$ -吡咯烷酮中加入 $2\text{mol}\%$ 的叔丁醇钾,进行了搅拌。叔丁醇钾溶解后,加入作为聚合助剂的 $2\text{mol}\%$ 的四甲基氯化铵、作为引发剂的 $0.1\text{mol}\%$ 的N,N'-己二酰二吡咯烷酮(adipyl dipyrrolidone)。添加后,体系白浊,不久变得难以搅拌。从搅拌停止后72小时后,将烧瓶中生成的块状物取出并,将块状物粉碎。用丙酮清洗未反应物和低分子物。使清洗后的粉碎物干燥,由此得到了粉末状的PA4。所得到的PA4的重均分子量( $M_w$ )为140000。

[0093] 需要说明的是,PA4的 $M_w$ 通过以下的步骤、分析装置以及条件来测定出。

[0094] [测定步骤]

[0095] 使如上所述得到的PA4试样 $10\text{mg}$ 溶解于以 $5\text{mM}$ 的浓度溶解了三氟乙酸钠的六氟异丙醇(HFIP)中,制成 $10\text{cm}^3$ 后,用膜过滤器过滤而得到试样溶液。将该试样溶液 $10\mu\text{L}$ 注入到以下所示的分析装置中,以后述的测定条件测定PA4的重均分子量。需要说明的是,在本说明书中,“~”表示包括其两端的数值的以上以下的范围。

[0096] [分析装置]

[0097] GPC装置:Tosoh制HLC-8420GPC。

[0098] [测定条件]

[0099] A) 色谱柱:Shoko-science制GPC HFIP806M $\times$ 2(串联连接)。

[0100] B) 洗脱液:5mM  $\text{CF}_3\text{COONa}$ /HFIP。

[0101] C) MALS:Wyatt制DAWN HELEOS2。

[0102] D) 样品10~11mg/5mM  $\text{CF}_3\text{COONa}$ /HFIP 10mL。

[0103] E) 流量:1.0mL/min。

[0104] F) dn/dc:0.240。

[0105] 将PA4在265℃的温度下通过熔融挤出而成型为纤维状,将所得到的纤维状的熔融挤出物在刚成型后立即经过-20℃的挥发性硅油(“KF-995”,信越有机硅公司制)浴0.3秒,进行了冷却、固化。如此制造出PA4的未拉伸丝。通过下述方法求出了未拉伸丝的密度,其结果是,未拉伸丝的密度为1.220g/cm<sup>3</sup>。

[0106] [密度的测定方法]

[0107] 未拉伸丝的密度通过密度梯度法来求出。溶剂使用了通过改变庚烷和四氯化碳的混合比,在1.20~1.30g/cm<sup>3</sup>之间以0.02刻度调整了密度的六种混合溶剂。

[0108] 接着,将制造出的未拉伸丝通过拉伸温度60℃、拉伸倍率3.0倍的干热拉伸来拉伸。干热拉伸的气氛的湿度为10%RH以下。接着,作为第二阶段的拉伸(二次拉伸),将制造出的一次拉伸丝通过拉伸温度100℃、以合计拉伸倍率计为4.0倍的湿热拉伸来拉伸。湿热拉伸的气氛的湿度为100%RH。如此,制造出PA4的拉伸丝的单丝。

[0109] 用千分尺夹住单丝,对制造出的单丝的丝径进行了测定。对随机抽取的五根单丝分别测定长度方向上的任意一处的丝径,求出所得到的测定值的平均值,将其作为单丝的丝径。单丝的丝径为168μm。

[0110] (实施例2)

[0111] 将二次拉伸的湿热拉伸中的一次拉伸丝的拉伸倍率变更为以合计拉伸倍率计为4.8倍,除此以外,与实施例1同样地制造出单丝。单丝的丝径为147μm。

[0112] (实施例3)

[0113] 将纤维状的熔融挤出物冷却的硅油浴的温度变更为40℃,除此以外,与实施例1同样地制造出单丝。未拉伸丝的密度为1.239g/cm<sup>3</sup>。

[0114] (实施例4)

[0115] 将未拉伸丝的一次拉伸倍率变更为2.5倍,除此以外,与实施例1同样地制造出单丝。

[0116] (实施例5)

[0117] 将未拉伸丝的一次拉伸倍率变更为3.5倍,除此以外,与实施例1同样地制造出单丝。

[0118] (实施例6)

[0119] 将未拉伸丝的一次拉伸温度变更为50℃,除此以外,与实施例1同样地制造出单丝。

[0120] (实施例7)

[0121] 将未拉伸丝的一次拉伸温度变更为100℃,除此以外,与实施例1同样地制造出单丝。

[0122] (比较例1)

[0123] 将一次拉伸丝的二次拉伸中的拉伸温度(二次拉伸温度)变更为200℃,通过干热

拉伸代替湿热拉伸来将一次拉伸丝拉伸,除此以外,与实施例1同样地制造出单丝。

[0124] (比较例2)

[0125] 将二次拉伸温度变更为200℃,通过干热拉伸代替湿热拉伸来将一次拉伸丝二次拉伸,除此以外,与实施例3同样地制造出单丝。

[0126] (比较例3)

[0127] 将二次拉伸温度变更为200℃,将拉伸倍率变更为以合计拉伸倍率计为4.6倍,通过干热拉伸代替湿热拉伸来将一次拉伸丝二次拉伸,除此以外,与实施例3同样地制造出单丝。

[0128] (比较例4)

[0129] 将二次拉伸温度变更为200℃,将拉伸倍率变更为以合计拉伸倍率计为4.8倍,通过干热拉伸代替湿热拉伸来将一次拉伸丝二次拉伸,除此以外,与实施例3同样地尝试了单丝的制造。在二次拉伸中发生拉伸断裂,无法实施拉伸。

[0130] (比较例5)

[0131] 将未拉伸丝通过拉伸温度100℃、拉伸倍率3.0倍的湿热拉伸来拉伸,尝试了PA4的单丝的制造。在湿热拉伸中发生拉伸断裂,无法实施拉伸。

[0132] (比较例6)

[0133] 将未拉伸丝的一次拉伸倍率变更为2.5倍,除此以外,与比较例1同样地制造出单丝。

[0134] (比较例7)

[0135] 将未拉伸丝的一次拉伸倍率变更为3.5倍,除此以外,与比较例1同样地制造出单丝。

[0136] (比较例8)

[0137] 将未拉伸丝的一次拉伸温度变更为50℃,除此以外,与比较例1同样地制造出单丝。

[0138] (比较例9)

[0139] 将未拉伸丝的一次拉伸温度变更为100℃,除此以外,与比较例1同样地制造出单丝。

[0140] (比较例10)

[0141] 不实施二次拉伸,除此以外,与比较例1同样地制造出单丝。

[0142] (评价)

[0143] [由小角X射线散射测定(SAXS)得到的散射矢量]

[0144] 对于上述的实施例和比较例中的单丝,分别通过下述的测定方法对子午线方向的归一化散射强度 $I_1$ 和赤道方向的归一化散射强度 $I_2$ 进行测定,求出它们之比 $I_2/I_1$ 。比 $I_2/I_1$ 是以散射矢量 $q$ 为 $0.02\text{nm}^{-1}$ 以上且 $0.04\text{nm}^{-1}$ 以下的范围内的 $0.000241$ 刻度的各散射矢量 $q$ 求出的比 $I_2/I_1$ 的全部的比 $I_2/I_1$ 的值的平均值。

[0145] <归一化散射强度的测定方法>

[0146] 将16根单丝捆扎而成的纤维试样放入样品池,在浸渍于十四烷中的状态下在以下的条件下进行了X射线散射的测定。

[0147] 装置:(株)Rigaku制,Nano-Viewer。

[0148] X射线发生源:CuK $\alpha$ 。

[0149] 电流-电压:40kV-20mA。

[0150] 照射时间:45min。

[0151] 相机长度:830mm(小角)。

[0152] 狭缝:0.7mm $\Phi$ -0.6mm $\Phi$ -0.8mm $\Phi$ 。

[0153] [单丝的双折射]

[0154] 对于上述的实施例和比较例中的单丝,分别通过下述的测定方法对单丝的双折射进行了测定。

[0155] <双折射的测定方法>

[0156] 单丝的双折射使用装接有贝雷克补偿器偏光显微镜,以钠灯为光源,进行延迟量测定由此求出。

[0157] [单丝中的打结时的拉伸特性]

[0158] 对于上述的实施例和比较例中的单丝,分别通过下述的测定方法对单丝中的打结时的拉伸强度和拉伸伸长率进行了测定。若打结时的拉伸强度为550MPa以上,并且打结时的拉伸伸长率为10%以上,则能判断在如钓鱼线那样结合而利用的用途中也没有实用上的问题。

[0159] <拉伸强度和拉伸伸长率的测定方法>

[0160] 使用Tensilon RTF-1210作为试验机,在23℃湿度50%RH下将卡盘间距离设定为150mm、将拉伸速度设定为150mm/min,进行了拉伸测定。打结时,使打结部成为卡盘之间的中心。

[0161] 将上述的实施例和比较例中的单丝的制造条件和性状示于表1。此外,将SAXS中的实施例1的单丝的二维图像的照片示于图1,将SAXS中的比较例1的单丝的二维图像的照片示于图2。在图1和图2中,箭头I1表示SAXS的二维图像中的子午线方向,箭头I2表示SAXS的二维图像中的赤道方向。

[0162] [表1]

[0163]

	拉伸条件					单丝				
	未拉伸 丝密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	拉伸温度 [°C]		拉伸倍率 [-]		I2/I1 [-]	双折射 [×10 <sup>-3</sup> ]	打结时的拉伸特性		丝径 [μm]
		第一	第二	第一	合计			拉伸强度 [MPa]	拉伸伸长率 [%]	
实施例 1	1.220	60	湿热 100	3.0	4.0	1.5	58.5	604	28	168
实施例 2	1.220	60	湿热 100	3.0	4.8	2.8	64.4	607	13	154
实施例 3	1.239	60	湿热 100	3.0	4.0	1.9	60.2	562	19	168
实施例 4	1.220	60	湿热 100	2.5	4.0	1.1	58.1	570	28	168
实施例 5	1.220	60	湿热 100	3.5	4.0	1.4	58.3	620	29	168
实施例 6	1.220	50	湿热 100	3.0	4.0	2.1	59.2	572	30	168
实施例 7	1.220	100	湿热 100	3.0	4.0	1.8	60.4	565	33	168
比较例 1	1.220	60	200	3.0	4.0	10.2	64.5	471	15	168
比较例 2	1.239	60	200	3.0	4.0	14.4	64.8	456	10	168
比较例 3	1.239	60	200	3.0	4.6	65.4	66.8	357	7	157
比较例 4	1.239	60	200	3.0	4.8	-	-	无法拉伸		-
比较例 5	1.239	湿热 100	-	3.0	-	-	-	无法拉伸		-
比较例 6	1.220	60	200	2.5	4.0	9.3	63.5	455	17	168
比较例 7	1.220	60	200	3.5	4.0	10.3	64.7	464	16	168
比较例 8	1.220	50	200	3.0	4.0	9.8	64.2	452	15	168
比较例 9	1.220	100	200	3.0	4.0	11.2	63.2	432	14	168
比较例 10	1.220	60	-	3.0	-	1.3	36.2	471	69	193

[0164] (实施例和比较例的考察)

[0165] 由图1明显可知,实施例的单丝在SAXS的二维图像中,中央的赤道方向的空隙散射(源自空隙的散射)小。此外,由表1明显可知,实施例的单丝的I2/I1均为5以下,双折射为 $50 \times 10^{-3}$ 以上。并且,实施例的单丝与比较例的单丝相比,打结时的拉伸特性提高。而且,在未拉伸丝的密度更低的实施例1、2、4~7中,与实施例3相比,打结时的拉伸强度更高。

[0166] 另一方面,在比较例1~3以及7~9中,与实施例相比,打结时的拉伸特性均实质上降低。此外,由图2明显可知,在比较例1的单丝中,在SAXS的二维图像中,在中央的赤道方向观察到强条纹,如此确认到空隙散射。可认为这是因为:由于在高拉伸温度和高拉伸倍率下实施第二拉伸工序,在单丝内部形成有空隙。

[0167] 此外,在比较例4中,在一次拉伸丝的拉伸中发生了拉伸断裂,在比较例5中,在未拉伸丝的拉伸中发生了拉伸断裂。在比较例4中,可认为是因为未拉伸丝未湿润地被拉伸,产生空隙而断裂。在比较例5中,可认为是因为由未拉伸丝的湿润产生的强度降低的影响超过了由未拉伸丝的拉伸产生的强度提高的影响。

[0168] 根据比较例1和比较例10与实施例的比较,发现如下倾向:实施例的单丝在通过未拉伸丝的干热拉伸而体现出的拉伸特性中,拉伸强度比通过湿热的二次拉伸变高。此外,对于拉伸伸长率,发现如下倾向:在利用湿热拉伸的二次拉伸中,与利用干热拉伸的二次拉伸相比,由二次拉伸实现的拉伸伸长率的降低变少。而且,根据实施例1~7,可期待能通过调整干热的一次拉伸和湿热的二次拉伸的条件,来适当调整拉伸强度与拉伸伸长率的平衡。

[0169] 需要说明的是,PA4具有较高的亲水性,因此可认为在水的存在下单丝中的强度降低。由此可认为干热拉伸有利于体现PA4的单丝中的强度。因此可认为若是具有比PA4更高的疏水性的聚酰胺例如PA6,则更难以受到拉伸时的吸湿的影响。由此可认为若是PA6的未拉伸丝,则即使通过湿热拉伸来拉伸,强度也充分提高。

[0170] 工业上的可利用性

[0171] 本发明的PA4的单丝能用作拉伸特性优异的合成纤维,根据本发明,可期待进一步减轻所述合成纤维的利用中对环境的负荷。

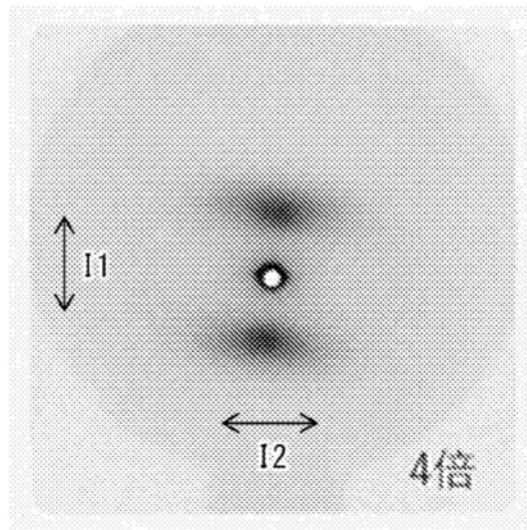


图1

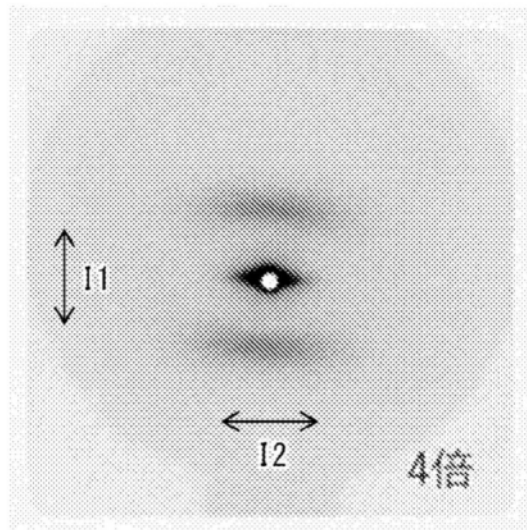


图2