

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4025742号  
(P4025742)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月12日(2007.10.12)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>DO2G</b>	<b>3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	DO2G	3/36	
<b>DO2G</b>	<b>3/28</b>	<b>(2006.01)</b>	DO2G	3/28	
<b>DO2G</b>	<b>3/48</b>	<b>(2006.01)</b>	DO2G	3/48	
<b>DO6M</b>	<b>13/123</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6M	13/123	

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-79688 (P2004-79688)	(73) 特許権者	503434298
(22) 出願日	平成16年3月19日(2004.3.19)		ヒョスング コーポレーション
(65) 公開番号	特開2005-154995 (P2005-154995A)		大韓民国 431-080 キョンギード アンヤングーシ ドンガンーク ホグ
(43) 公開日	平成17年6月16日(2005.6.16)		イエードング 183
審査請求日	平成16年3月19日(2004.3.19)	(74) 代理人	100080230
(31) 優先権主張番号	2003-084832		弁理士 石原 詔二
(32) 優先日	平成15年11月27日(2003.11.27)	(72) 発明者	クウォン イクーヒェオン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国 150-043 ソウル ヨングアウングボーグ ドングサンードング
			-3ガ 376
			カングビュン レミアン アパート 3
			06-502

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニールアルコール架橋繊維及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

中孔が形成され、円周面に多数の貫通孔が形成されてポリビニールアルコール生コードが巻取られる円筒形状のポピン軸が備えられ、前記ポピン軸の他側に結合顎が形成される第1ポピンと、中孔が形成され、円周面に多数の貫通孔が形成されてポリビニールアルコール生コードが巻取られる円筒形状のポピン軸が備えられ、前記ポピン軸の一侧に前記第1ポピンに形成された前記結合顎に対応される形状で形成されて前記結合顎に結合される結合溝が形成される第2ポピンから構成される架橋反作用ポピンと、

前記第1ポピンの中孔の他側に結合されて巻取られるポリビニールアルコール生コードの離脱を防止するとともに、前記架橋反作用ポピンの中孔を密閉させる第1ポピンホイールと、

前記第2ポピンの中孔の一侧に結合されて巻取られるポリビニールアルコール生コードの離脱を防止するとともに、前記架橋反作用ポピンの中孔の内側へ架橋剤を加圧又は減圧して供給する架橋剤供給管路が結合される第2ポピンホイールと、

前記架橋剤が充填され、前記架橋剤に前記架橋反作用ポピンが浸漬されるように備えられる密閉容器を備えることを特徴とする架橋剤投入装置。

【請求項2】

(A) 重合度1,000~7,000、鹸化度97.0モル%以上のポリビニールアルコールをジメチルスルフォキシドに溶解して乾湿式又は湿式紡糸によって紡糸した後、前記製造された未延伸糸を延伸した後、熱処理する工程と、

10

20

(B) 前記ポリビニールアルコール延伸糸に撚りを付与して下撚糸を製造し、前記下撚糸を2本又は3本合糸して上撚を加えて生コードを製造する工程と、

(C) 前記生コードを芳香族アルデヒド化合物と酸触媒を含む架橋水溶液にアルコールを加えて請求項1記載の架橋剤投入装置を利用して架橋反応させる工程とを含む方法によって製造される架橋処理された生コード。

【請求項3】

前記(C)工程で架橋水溶液に加えられるアルコールはメタノールであることを特徴とする請求項2記載の架橋処理された生コード。

【請求項4】

前記(C)工程で架橋水溶液に加えられるアルコールの含有量は1~30重量%であることを特徴とする請求項2記載の架橋処理された生コード。 10

【請求項5】

前記(C)工程で生コードに架橋処理された芳香族アルデヒド化合物の含有量は重量比で0.1~5.0重量%であることを特徴とする請求項2記載の架橋処理された生コード。

【請求項6】

前記(C)工程で生コードに架橋処理された芳香族アルデヒド化合物はテレフタルジカルボキシアルデヒド(TDA)であることを特徴とする請求項2記載の架橋処理された生コード。

【請求項7】

前記(C)工程での酸触媒は酢酸であることを特徴とする請求項2記載の架橋処理された生コード。 20

【請求項8】

請求項2記載の架橋処理された生コードを接着液(RFL)で処理して製造された、下記物性を有するタイヤコード用ディップコード。

(1)切断荷重20.0~50.0kg、(2)織度1,000~6,000デニール、(3)耐熱水性130以上、(4)耐疲労度80%以上。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリビニールアルコール架橋繊維及びその製造方法に関し、より詳しくは、ジメチルスルフォキシド(Dimethyl sulfoxide。以下、DMSOという)に重合度1,000以上、鹼化度97.0モル%以上のポリビニールアルコール樹脂を溶解させて、メタノールを凝固溶媒として乾湿式ゲル紡糸と延伸、熱処理した500~3,000デニールのポリビニールアルコール延伸糸に撚りを付与して下撚糸を製造し、前記下撚糸を2本又は3本合糸して上撚を加えて生コードを製造して架橋反応用ポビンに巻取った後、前記架橋反応用ポビンに巻取られた生コードを芳香族アルデヒド化合物と酸触媒を含む架橋水溶液で架橋化反応を進行させる時、巻取られた生コードの架橋反応を効果的に誘導することができる架橋剤投入装置及びこれを利用して製造されるポリビニールアルコール架橋繊維に関する。 40

【背景技術】

【0002】

ポリビニールアルコール(PVAとも称される)繊維は汎用繊維であるポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル繊維より優れた強度と弾性率を示し、特に接着性、水分散性、耐アルカリ性及び耐化学性が非常に優れているため、多様な産業用素材として用いられている。

【0003】

又、最近にはコンクリート及びセメント補強素材と、ゴム及びプラスチック等の補強素材として多様に使用されており、新しい分野に対して応用可能性の高い素材として研究、開発されている。 50

## 【0004】

現在まで、高強度ポリビニールアルコール繊維を得るための様々な方法が紹介されてきた。

## 【0005】

特許文献1には、高分子量のポリエチレンを原料として使用して、高倍率の延伸工程を通じて高強度繊維を得られるゲル紡糸法（特許文献2）をポリビニールアルコール繊維の製造方法に利用して高強度ポリビニールアルコール繊維を製造する方法が開示されている。ゲル紡糸法は高分子化合物と溶媒を混合して均一な溶液を製造した後、紡糸工程で起こる状分離とゲル化速度を適切に調節しながら、高倍率で延伸することにより、高強度繊維を製造する一般的な方法である。

10

## 【0006】

又、このようなゲル紡糸法でより優れた機械的性質を有するポリビニールアルコール繊維を製造する方法に関する技術も発表されたことがある。

## 【0007】

特許文献3には、紡糸孔の直径(D)が0.1~1mmで、紡糸孔長さ(L)と紡糸孔の直径との比(L/D)が3~20である紡糸孔を有する紡糸口金を利用し、乾湿式紡糸をすることにより、引張強度22g/デニール以上、初期弾性率440g/デニール以上であり、単糸の織度均斉度(CV)値が5%以下であるポリビニールアルコールマルチフィラメント繊維を製造する方法が開示されている。

## 【0008】

しかし、前記の方法で製造されたポリビニールアルコール繊維は優れた機械的性質を有するものの、ポリビニールアルコール樹脂自体が有する親水性のため、100以上の高温熱水に溶解されたり、機械的性質が低下されたりするので、産業用繊維の中で最大の市場を有するタイヤコード等の用途に使用するのには多くの制約があった。

20

## 【0009】

タイヤの内部には極少量の水分が存在するが、タイヤが損傷を受けた場合には、過量の水が流入されるおそれがあり、前記水分は自動車の高速走行によってタイヤの温度が130程度まで上昇すると、熱水化されてポリビニールアルコール繊維を損傷させるので、自動車の安定性を危うくさせる。その結果、通常のポリビニールアルコール繊維はタイヤの補強素材として気楽に利用することができなかった。

30

## 【0010】

又、タイヤコードとして使用される場合、ポリビニールアルコール繊維の高い結晶性のため、耐疲労性が著しく低下されるので、疲労に弱いという問題点も解決しなければならない。

## 【0011】

従って、耐熱水性、耐疲労性を向上させるための従来技術として、高重合度のポリビニールアルコールを紡糸して、高倍率熱延伸及び熱処理、アセタール化、酸触媒による架橋反応等様々な方法が開発されたが、長繊維(filament)には工業的に適用することが難しく、又、130以上の熱水でこの技術を使用する時には、問題点が発生している。

## 【0012】

特に、従来に提案された架橋技術では延伸工程前、紡糸ドープに架橋剤を混合したり、抽出工程又は油剤工程で架橋剤を投入した。

40

## 【0013】

特許文献4では、耐熱水性の優れたポリビニールアルコール系繊維の製造方法として、脂肪族ジアルデヒドのアセタール化合物を架橋剤として含む原糸を製造して、これを乾熱延伸した後、酸を使用して架橋処理する方法を提案した。

## 【0014】

特許文献5では、耐熱水性の優れたポリビニールアルコール系繊維の製造方法として、硫酸アンモニウムを架橋剤として含む原糸を乾熱延伸した後、架橋処理する方法を提案した。

50

## 【0015】

前述したように、今まで提案された架橋技術は延伸工程前、紡糸ドープに架橋剤を混合したり、抽出工程又は油剤工程で架橋剤を投入した。このような従来の架橋処理方法はポリビニールアルコール未延伸系の内部に入っている架橋剤が200以上の高温で熱延伸する場合、架橋反応を起こして延伸性を低下させたり、沸点の低い架橋剤は揮発されて架橋効率性を落とすので、130以上の耐熱水性を有することが困難である。

## 【0016】

又、前述したような架橋処理方法は単に未延伸系が巻取られたボビンを架橋剤の内部に浸漬させて架橋処理するので、ボビンの内側に巻取られた未延伸系には架橋剤が浸透できないので、ボビンの内側に巻取られた未延伸系に架橋処理が不完全にされたり、ボビンに巻取られた未延伸系の外側と内側の架橋処理に著しく差が発生する等の問題点があった。

【特許文献1】米国特許第4,440,711号明細書

【特許文献2】米国特許第4,698,194号明細書

【特許文献3】特開平7-109616号公報

【特許文献4】韓国特許公報第210727号

【特許文献5】韓国公開特許公報第96-41438号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0017】

本発明は500~3,000デニールのポリビニールアルコール延伸系に撚りを付与して下撚糸を製造し、前記下撚糸を2本又は3本合系して上撚を加えて生コードを製造して架橋反作用ボビンに巻取った後、前記架橋反作用ボビンに巻取られた生コードを芳香族アルデヒド化合物と酸触媒を含む架橋水溶液で架橋化反応を進行させることにより、優れた耐熱水性と高強度の繊維物性が発揮されるようにした架橋剤投入装置及びこれを利用して製造されるポリビニールアルコール架橋繊維を提供することにその技術的課題を置いている。

【課題を解決するための手段】

## 【0018】

前記したことによる本発明は、(A)重合度1,000~7,000のポリビニールアルコールを乾湿式又は湿式紡糸によって紡糸した後、前記製造された未延伸糸を高倍率で延伸した後、熱処理する工程と、(B)前記ポリビニールアルコール延伸系に撚りを付与して下撚糸を製造し、前記下撚糸を2本又は3本合系して上撚を加えて生コードを製造する工程と、(C)前記生コードを架橋剤へ浸漬させて架橋反応処理させる工程とを含む方法によって製造される架橋処理された生コードを提供する。

## 【0019】

又、本発明は、中孔が形成され、円周面に多数の貫通孔が形成されてポリビニールアルコール生コードが巻取られる円筒形状のボビンと、前記架橋剤が充填され、前記架橋剤に前記架橋反作用ボビンが浸漬されるように備えられる密閉容器を備えることを特徴とする架橋剤投入装置を提供する。

## 【0020】

又、本発明は、(A)重合度1,000~7,000、鹼化度97.0モル%以上のポリビニールアルコールを、ジメチルスルフォキシドに溶解して乾湿式又は湿式紡糸によって紡糸した後、前記製造された未延伸糸を高倍率で延伸した後、熱処理する工程と、(B)前記ポリビニールアルコール延伸系に撚りを付与して下撚糸を製造し、前記下撚糸を2本又は3本合系して上撚を加えて生コードを製造する工程と、(C)前記生コードを芳香族アルデヒド化合物と酸触媒を含む架橋水溶液にアルコールを加えて前記架橋投入装置によって反応させる工程とを含む方法によって製造される架橋処理された生コードを提供する。

## 【0021】

又、前記(C)工程で架橋水溶液に加えられるアルコールはメタノールであることが好

10

20

30

40

50

ましい。

【0022】

又、前記(C)工程で架橋水溶液に加えられるアルコールの含有量は1~30重量%であることが好ましい。

【0023】

又、前記(C)工程で生コードに架橋処理された芳香族アルデヒド化合物の含有量は重量比で0.1~5.0重量%であることが好ましい。

【0024】

又、前記(C)工程で生コードに架橋処理された芳香族アルデヒド化合物はテレフタルジカルボキシアルデヒド(TDA)であることが好ましい。

10

【0025】

又、前記(C)工程で生コードに架橋処理反応させる時、酸触媒を使用することが好ましい。

【0026】

又、前記(C)工程での酸触媒は酢酸であることが好ましい。

【0027】

又、本発明は前記架橋処理された生コードを接着液(RFL)で処理して製造された、下記物性を有するタイヤコード用ディップコードを提供する。

(1)切断荷重20.0~50.0kg、(2)織度1,000~6,000デニール、(3)耐熱水性130以上、(4)耐疲労度80%以上。

20

【発明の効果】

【0028】

本発明によると、500~3,000デニールのポリビニールアルコール延伸糸に撚りを付与して下撚糸を製造し、前記下撚糸を2本又は3本合糸して上撚を加えて生コードを製造して架橋反応用ボビンに巻取った後、前記架橋反応用ボビンに巻取られた生コードを芳香族アルデヒド化合物と酸触媒を含む架橋水溶液にアルコールを加えて架橋反応させる工程を含む方法によって製造される架橋処理された生コードが提供される。このように架橋処理された生コードは耐熱水性が優れているので、タイヤコード用として適合に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0029】

本発明で使用される架橋剤としては、ポリビニールアルコールのヒドロキシ基と架橋反応ができるアルデヒド化合物を使用し、架橋効率性を高めるためにはアルデヒド基を2個以上有する化合物を使用することが好ましい。アルデヒド化合物としては、繊維非結晶領域にだけ浸透する芳香族化合物がさらに好ましい。

【0030】

このような芳香族アルデヒド化合物としては、テレフタルジカルボキシアルデヒド(TDA)、イソフタルジカルボキシアルデヒド(IDA)、ナフタルジカルボキシアルデヒド(ND A)等があり、2種以上のアルデヒド化合物を混合して使用してもいい。

【0031】

本発明において、好ましい芳香族アルデヒド化合物は、テレフタルジカルボキシアルデヒド(TDA)である。

40

【0032】

本発明の核心的技術事項は、架橋剤として延伸糸の非結晶領域にだけ浸透可能な芳香族アルデヒドを使用することである。前記芳香族アルデヒドは主として非結晶領域にだけ浸透するので、架橋剤による延伸糸の強力低下を防止することができる。

【0033】

本発明の一番重要な特徴は架橋処理工程にある。一般的な架橋処理は、架橋剤を繊維内部まで浸透させるために、抽出工程で架橋剤を有機溶媒に溶解する方法を使用した。このように未延伸繊維の内部にある架橋剤は200以上の高温の熱延伸工程で延伸作業性

50

を低下させるので、十分な耐熱水性及び耐疲労性を有することができない。抽出工程で使用された架橋剤は有機溶媒の回収を難しくさせて、全体的な工程を困難にさせる。

【0034】

従って、本発明では架橋効率を高め、又、繊維の損傷を防止するために、撚糸されたポリビニールアルコール生コードに架橋剤を浸透させた後、架橋反応させることにより、130以上の耐熱水性と80%以上の高い耐疲労性を有する高強度ポリビニールアルコール繊維を製造する。

【0035】

本発明の他の核心的技術事項は、生コードを芳香族アルデヒド化合物と酸触媒を含む架橋水溶液にアルコールを加えて架橋反応させることにある。架橋液にアルコールを添加することにより、架橋反応後の強力低下を相当な水準で防止することができる。

【0036】

以下で、本発明のポリビニールアルコール繊維の製造方法について、具体的に説明する。

【0037】

ポリビニールアルコールは重合度1,000~7,000程度のものが使用され、好ましくは1,500~4,000の高重合度を有するポリビニールアルコールを使用することが効果的である。重合度が1,000以下であると、繊維の形成が困難であり、7,000以上であると、粘度が高すぎて紡糸の工程性が落ちる。産業用素材分野で通常使用される高強度ポリビニールアルコール繊維は耐熱水性を必要とするので、鹼化度97.0モル%以上のポリビニールアルコールが使用される。有機溶媒としては、エチレングリコール、グリセリン及びDMSOが使用可能であるが、ポリビニールアルコールに対する溶解力が一番優れているDMSOを使用するのが適切である。DMSOは水分含有量を数十ppm以下に精製して使用することが好ましい。

【0038】

ポリビニールアルコールドープは粘度が50~4,000ポイズ(poise)の範囲になるように濃度を調節することが好ましいが、優れた物性を得るために、粘度は500~3,000ポイズであることが効果的である。粘度が50以下であると、繊維の形成が難しく、4,000以上であると、繊維の紡糸性が落ちるので好ましくない。

【0039】

凝固槽は-30~30の温度にして紡糸が可能であるが、均一なゲル形成のために凝固槽の温度は-10~10にすることが効果的である。凝固層の温度が-30以下であると、ポリビニールアルコール紡糸ドープが凍結されるおそれがあるので好ましくない。凝固槽の温度が30以上であると、ゲル形成が不可能になるので、紡糸性が落ちる。

【0040】

ポリビニールアルコール繊維の製造方法は乾式法、湿式法及びこれら二つの方法を混合した乾湿式法があるが、高倍率延伸工程を必要とする高強度ポリビニールアルコール繊維製造法では、乾湿式法が効果的である。ポリビニールアルコールフィラメントの製造のために、乾湿式法でのエアギャップは5~200mmとすることが可能であるが、高倍率の熱延伸のためには、5~50mmの狭いエアギャップが好ましい。エアギャップが5mm以下であると、作業性が落ちる。その反面、200mm以上であると、ゲル化に比べ結晶化度がより大きいため、高倍率熱延伸が不可能になり、又、ノズル断面で繊維間の融着が発生するので、生産性が低下する。

【0041】

高強度ポリビニールアルコール繊維の製造法で延伸工程は、高強度及び耐熱水性の向上のために非常に重要である。延伸工程の加熱方式は熱風加熱式とローラー加熱式があるが、ローラー加熱式ではフィラメントがローラー面と接触して繊維表面が損傷されやすいので、高強度ポリビニールアルコール繊維製造には熱風加熱式がより効果的である。140~250の温度で加熱が可能であるが、好ましくは160~230が適当である。140以下の加熱温度では分子鎖が十分に挙動しないので、高倍率の熱延伸が不可能であ

10

20

30

40

50

り、250 以上ではポリビニールアルコールが分解されやすいので、物性の低下をもたらす。

【0042】

次に、産業用素材の中でタイヤコードとして使用されるポリビニールアルコール繊維には高い強力と耐疲労性が要求され、このためにポリビニールアルコール延伸糸を撚糸して生コードを製造する。一般的な合成繊維の撚糸工程で撚数が増加すると強力は低下されるが、耐疲労性は向上される傾向がある。従って、使用目的によって適正撚数を選定する作業は非常に重要である。例えば、タイヤカカス部分に使用されるタイヤコードは1500 d/2pを300～500TPM(撚数/M)として下撚及び上撚の撚数を付与して使用される。

10

【0043】

撚糸されたポリビニールアルコール生コードに耐熱水性及び耐疲労性を向上させるために架橋剤を付与して反応させる。

【0044】

高倍率で撚糸されたポリビニールアルコール繊維の非結晶領域にだけ架橋剤が浸透するために、架橋剤として前で記述したように、芳香族アルデヒドを使用する。

【0045】

本発明において、好ましい芳香族アルデヒド化合物としてはテレフタルジカルボキシアルデヒド(TDA)を挙げることができる。架橋化合物は繊維に対して0.1～5重量%の濃度のものが使用されるが、0.5～2.0重量%の範囲のものが選好される。架橋化合物の濃度が0.1重量%以下であると、耐熱水性が130以下で充分でない。架橋化合物の濃度が5.0重量%以上であると、強力低下が大きくて高強力タイヤコードとしての使用は難しくなる。

20

【0046】

架橋化合物をポリビニールアルコールのOH基と反応させるためには、架橋化合物水溶液に酸触媒が必要である。酸触媒としては、硫酸又は酢酸等の酸が使用可能であるが、反応速度の調節及び安定性を考慮すると、酢酸が選好される。酸触媒の濃度は、架橋化合物水溶液に対して5～30重量%であることが好ましい。酸触媒の濃度が5重量%未満であると架橋化反応の速度があまりにも遅く進行され、30重量%を超えると、反応後に水洗工程での除去が難しいので好ましくない。

30

【0047】

本発明の他の核心的技術事項は、生コードを芳香族アルデヒド化合物と酸触媒を含む架橋水溶液にアルコールを添加して架橋反応させることにある。架橋液にアルコールを添加することにより、架橋反応後の強力低下を相当な水準で防止することができた。

【0048】

本発明で架橋水溶液に添加される好ましいアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等があり、この中でメタノールがより好ましい。添加されるアルコールは架橋水溶液に対して1～30重量%の範囲が選好される。アルコールが1重量%未満であると、架橋反応の際、強力低下が大きくて高強力タイヤコードとしての使用は難しくなり、30重量%を超えると、費用面で不利であり、又、架橋化反応があまりにも遅く進行されるので好ましくない。

40

【0049】

本発明の他の核心的技術事項は、ポリビニールアルコール延伸糸を2本又は3本合糸して架橋反应用ボビンに巻取られた生コードを製造した後、前記架橋反應用ボビンに巻取られた生コードを架橋液に浸漬させて架橋化反応を進行させることにある。

【0050】

結晶性の高いポリビニールアルコール繊維の非結晶領域に架橋化合物を浸透させるために、反応液の温度を50以上にして架橋化合物の活性度を高める方法が用いられ、反応容器を加圧して使用した。又、架橋反応の時間は架橋化合物及び条件によって異なるが、30分以上が効果的である。しかし、あまりにも過度な時間の間、架橋反応させる場合に

50

は、強力の低下が大きくなるので好ましくない。

【0051】

架橋処理されたポリビニールアルコール生コードは洗浄及び乾燥してゴムとの接着性を向上させるためにRFL液を付着（以下、ディッピングという）して、乾燥及び熱処理を実施する。ディッピング工程をより詳しく説明すると、ディッピングは繊維の表面にRFL (Resorcinol-Formalin-Latex)と呼ばれる樹脂層を含浸させることにより達成されるが、これは元々ゴム

との接着性が劣るタイヤコード用繊維の短所を改善するために実施されることである。

【0052】

本発明ではPVA生コードとゴムとの接着のための接着液として、下記のような方法を利用して調製したものを使用することができる。下記に記載された例は本発明をさらに明確に理解させるためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0053】

29.4重量%のレソルシノール	45.6重量部
純水	255.5重量部
37%のホルマリン	20重量部
10重量%の水酸化ナトリウム	3.8重量部

【0054】

前記液を調製した後、25 で5時間攪拌させながら反応させた後、次の成分を追加する。

【0055】

40重量%のVP-ラテックス	300重量部
純水	129重量部
28%のアンモニア水	23.8重量部

【0056】

前記成分を添加した後、25 で20時間熟成させて、固形分濃度19.05%を保持する。

【0057】

RFL液付着の際、RFL液が内部まで深く浸透されることを避けるために、RFL液付着の際、0.5~3%のストレッチ(stretch)を付与し、又、RFL液の付着率(以下、DPUという)は3.0~9.0重量%とする。ストレッチが0.5%以下であると、DPUが9重量%以上と過量になり、単繊維の内部まで深く浸透して耐疲労性を低下させる。又、ストレッチが3%以上であると、生コードに過度な張力が掛かり、生コードに損傷をもたらす。熱処理は170~230 で実施されなければならない、特に非結晶部分のポリビニールアルコール分子の動きが一番いい200~220 で実施することが好ましい。この際、繊維に付与される張力を最小化して分子の動きを最大限許容して熱処理効果を極大化させることにより、高強力ポリビニールアルコールディップコードの製造が可能になる。生コードをディッピング液に浸漬した後に行われる熱処理工程では、ストレッチ率を0~-5%にすることが重要である。熱処理でストレッチが0%以上であると、ディップコードの伸度が低いため、60%以下の高い耐疲労性を要求するタイヤコードに使用する場合、コード切断又は離脱現象が発生する。その反面、-5%以下であると、過度な分子の動きによって繊維軸と垂直方向に再結晶が発生して強力低下が発生する。前もっての架橋処理工程で洗浄されなかった架橋剤が繊維の内部に残存する場合、ポリビニールアルコール繊維が使用された製品に不純物として作用するので、200 以上で熱処理することにより、残存架橋剤を反応又は揮発させて、架橋効率性をより向上させることができる。

【0058】

ここで、前述した架橋処理の際使用される架橋反応用ボビン及びこれの使用状態を簡単に説明する。

【0059】

10

20

30

40

50

図 1 は本発明による架橋反作用ボピンを示した斜視図であり、図 2 は本発明による架橋反作用ボピンの使用状態を示した使用状態図である。

【 0 0 6 0 】

前述した架橋処理の際には、架橋反作用ボピン 1 0 が備えられ、前記架橋反作用ボピン 1 0 は、架橋反作用ボピン 1 0 の一側を形成する第 1 ボピン 1 0 a と、前記第 1 ボピン 1 0 a に分離可能に結合されて架橋反作用ボピン 1 0 の他側を形成する第 2 ボピン 1 0 b が備えられ、前記第 1 , 第 2 ボピン 1 0 a 、 1 0 b はそれぞれ中孔 1 6 a 、 1 6 b が形成され、円周面に多数の貫通孔 1 3 a 、 1 3 b が形成されてポリビニールアルコール生コード 1 が巻取られる円筒形状のボピン軸 1 2 a 、 1 2 b が備えられ、前記第 1 , 第 2 ボピン 1 0 a 、 1 0 b の内側端部には前記第 1 ボピン 1 0 a と、前記第 2 ボピン 1 0 b が結合されるために対応される結合顎 1 8 a と結合溝 1 8 b が形成される。

10

【 0 0 6 1 】

ここで、前記第 1 ボピン 1 0 a に結合される前記第 1 ボピンホイール 1 4 a は、結合された前記架橋反作用ボピン 1 0 によって形成される中孔 1 6 a の一側を密閉させるように備われ、前記第 2 ボピン 1 0 b に結合される前記第 2 ボピンホイール 1 4 b は、前記架橋剤 2 を所定の圧力で供給する供給装置によって前記架橋剤 2 を前記架橋反作用ボピン 1 0 に形成された中孔 1 6 a 、 1 6 b へ加圧又は減圧して前記架橋反作用ボピン 1 0 に巻取られたポリビニールアルコール生コード 1 の内側へ架橋剤 2 が投入されるように前記架橋剤 2 を供給する架橋剤供給管路 3 0 が備われる。

【 0 0 6 2 】

20

ポリビニールアルコール生コード 1 が巻取られた前記架橋反作用ボピン 1 0 は架橋処理の際架橋剤 2 が充填された密閉容器 4 0 に前記架橋剤 2 に浸漬される状態として備えられ、前記架橋剤供給管路 3 0 を通じて架橋剤 2 が所定の圧力で加圧又は減圧されて供給され、供給される前記架橋剤 2 は前記架橋反作用ボピン 1 0 の各ボピン軸 1 2 a 、 1 2 b に形成された多数の貫通孔 1 3 a 、 1 3 b を通じて巻取られたポリビニールアルコール生コード 1 の内側から外側へ移動されたり、又はポリビニールアルコール生コード 1 の外側から内側へ移動されて、前記架橋反作用ボピン 1 0 に巻取られたポリビニールアルコール生コード 1 の内部と外部を均一に架橋反応させることができる。

【 実施例 】

【 0 0 6 3 】

30

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて、本発明の構成及び効果をより詳しく説明するが、これら実施例は本発明をより明確に理解させるためのものであって、本発明の範囲を限定するものではない。実施例及び比較例では次のような方法でその物性を評価した。

【 0 0 6 4 】

( a ) ポリビニールアルコールコード強力 ( k g f )

1 0 7 で 2 時間乾燥後にインストロン社の低速伸張型引張試験機を利用して、8 0 T P M ( 8 0 回 t u r n / m ) の撚りを付加した後、試料長 2 5 0 m m 、引張速度 3 0 0 m / m i n で測定する。

【 0 0 6 5 】

( b ) 耐熱水性 ( W T b , )

40

撚糸された生コードの中で 3 , 0 0 0 デニールのものを選択して 4 c m に切断した後、末端の荷重を 3 g / 本になるようにする。これを水のある加圧用ガラス容器に沈積させた後、2 / m i n の速度で乗温させながら、繊維が切断される温度を測定する。

【 0 0 6 6 】

( c ) 耐疲労度

タイヤコードの疲労試験に通常的に使用されるグッドリッチ・ディスク疲労度試験機 ( Goodrich Disc Fatigue Tester ) を利用して疲労試験を行った後、残余強度を測定して耐疲労度を比較した。疲労試験の条件は 1 2 0 、 2 5 0 0 R P M 、圧縮 1 0 % 及び 1 8 % であり、疲労試験後、テトラクロロエチレン液に 2 4 時間浸漬してゴムを膨潤させた後、ゴムとコードを分離し、残余強度を測定した。残余強度の測定は 1 0 7 、 2 時間乾燥後

50

、通常の引張強度試験機を利用して、前記した(a)の方法に従って測定した。

【0067】

(実施例1)

ポリビニールアルコールは鹸化度及び重合度がそれぞれ99.9モル%、2,000である粉末形態のものを使用し、メチルアルコールとDMSOは水分含有量が100ppm以上の精製された溶媒を使用した。溶媒中のメチルアルコールの含有量が5vol%になるように、DMSOとメチルアルコールを混合して混合溶媒を製造し、ポリビニールアルコール紡糸ドープに対して22重量%になるように、ポリビニールアルコールを溶解した。その後、ゲル紡糸を利用した乾湿式紡糸法によってポリビニールアルコール繊維を溶解した。この際、ノズルの数及び直径はそれぞれ500個及び0.5mmであり、L/Dが5である円形ノズルを使用した。エアギャップは50mmであり、凝固浴内の溶媒はメタノールを使用した。この際、凝固浴は溶媒/メタノールの混合比率20/80、温度0の条件を保持した。抽出槽を通過した後、ポリビニールアルコール繊維には溶媒であるDMSOがあってはいけない。もし、フィラメント内に溶媒が残留すると、高温の熱延伸工程で変色して、最終フィラメントの物性低下の重要な原因となる。熱延伸は2段階熱風加熱式を使用し、熱風加熱温度は1段階は200、2段階は220とし、総延伸倍率が13.5倍になるように調整した。結果的に、強度13.0g/d、伸度7.0%である高強度ポリビニールアルコール繊維が製造された。このような延伸系を下撚と上撚がそれぞれ300/300TPMになるように、撚りを与えてコード糸を製造する。製造された生コードは34kgfの強力を有する。架橋反应用ポビンに巻取られた生コードを、架橋反応を効果的に誘導できる架橋剤投入装置により、芳香族アルデヒドであるテレフタルジカルボキシアリデヒド(TDA)に浸漬させて架橋処理する。架橋処理はテレフタルジカルボキシアリデヒド2重量%と酢酸10重量%を水に溶解した架橋水溶液を製造した後、前記架橋水溶液に追加にメタノール10重量%を添加した後、架橋反应用ポビンに巻取られた状態の生コードを70で1時間浸漬させて反応後に水で洗浄した。架橋後の生コードの強力は33.6kgfであり、RFL液で含浸してポリビニールアルコールディップコードを製造する。物性評価の結果は表1に示した。

10

20

【0068】

(実施例2及び3)

表1に示した比でテレフタルジカルボキシアリデヒド、酢酸、メタノールの比率を調節して架橋処理した後、強力及び耐疲労度を比較した。

30

【0069】

(比較例1及び2)

比較例1は架橋処理を実施しなかった場合で、その結果は表1のようである。比較例2は水溶液中メタノールを使用しなかった場合の繊維物性であり、結果は表1のようである。

【0070】

(比較例3及び4)

比較例3は架橋反応を6時間実施した場合で、その結果は表1のようである。比較例4は反応温度を30にした場合で、その結果は表1のようである。

40

【0071】

【表 1】

区分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
架橋剤の濃度 (重量%/水溶液)	2	2	2	-	5	2	2
酢酸の濃度 (重量%/水溶液)	10	10	15	-	10	10	10
メタノールの濃度 (重量%/水溶液)	10	5	10	-	-	10	10
反応温度 (°C)	70	70	70	-	70	70	30
反応時間 (分)	60	60	60	-	60	360	60
延伸糸の引張強度 (g/d)	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
生コードの強度 (k g f)	34	34	34	34	34	34	34
架橋生コードの強度 (k g f)	33.6	32.8	32.1	-	21.2	28.2	33.4
ディップコードの強度 (k g f)	37.9	37.2	36.5	38	26.4	31.5	38.2
耐疲労性 (%)	99	95	97	62	98	98	68
耐熱水性 (°C)	172	167	172	107	170	171	108

10

20

30

## 【図面の簡単な説明】

【0072】

【図 1】本発明による架橋反作用ポピンを示した斜視図である。

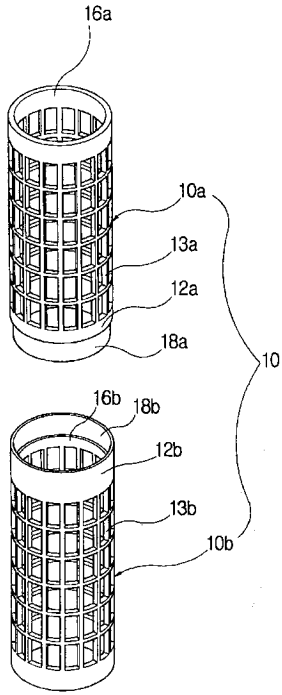
【図 2】本発明による架橋反作用ポピンを利用した架橋剤投入装置を示した使用状態図である。 40

## 【符号の説明】

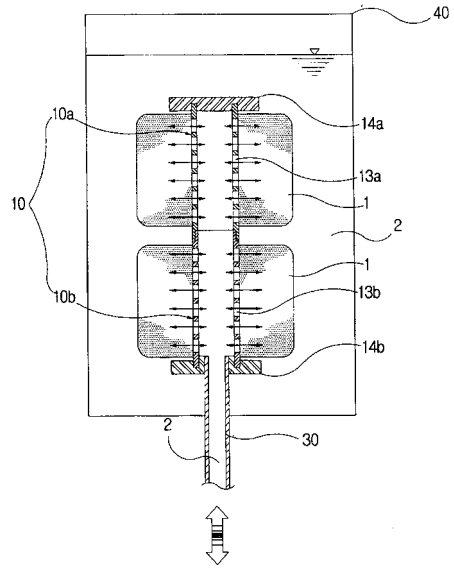
【0073】

10 : 架橋反作用ポピン、12 a , 12 b : ポピン軸、13 a , 13 b : 貫通孔、30 : 架橋剤供給管路、40 : 密閉容器。

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 チョイ ソオ - ミュング  
大韓民国 431-0801055 キョンッギ - ド アンヤング - シ ドンガン - グ ホグイエ - ドング  
ムグングワ アパート 110-502
- (72)発明者 パーク セオング - ホー  
大韓民国 431-080183 キョンッギ - ド アンヤング - シ ドンガン - ク ホグイエ - ドング  
ファイバーアンドテキスタイル研究開発センター内
- (72)発明者 キム ハク - スング  
大韓民国 431-080183 キョンッギ - ド アンヤング - シ ドンガン - ク ホグイエ - ドング  
ファイバーアンドテキスタイル研究開発センター内
- (72)発明者 オー イン - セオク  
大韓民国 431-080183 キョンッギ - ド アンヤング - シ ドンガン - ク ホグイエ - ドング  
ファイバーアンドテキスタイル研究開発センター内

審査官 佐野 健治

- (56)参考文献 特開平02-249705(JP,A)  
特開平05-321020(JP,A)  
特開2000-096372(JP,A)  
米国特許第03433432(US,A)  
特開平02-084587(JP,A)  
特開平02-133605(JP,A)  
特開2000-136430(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D02G 3/36  
D02G 3/28  
D02G 3/48  
D06M 13/123