

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-211277

(P2004-211277A)

(43) 公開日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int.Cl.⁷

D01F 2/00

B60C 9/00

D01F 1/02

D02G 3/46

F I

D01F 2/00

B60C 9/00

D01F 1/02

D02G 3/46

テーマコード (参考)

4 L O 3 5

4 L O 3 6

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-329894 (P2003-329894)
 (22) 出願日 平成15年9月22日 (2003. 9. 22)
 (31) 優先権主張番号 2002-0084310
 (32) 優先日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 2003-0043260
 (32) 優先日 平成15年6月30日 (2003. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 503189170
 ヒョーソン・コーポレイション
 HYOSUNG CORPORATION
 大韓民国ソウル・マポク・コンドクドン4
 50
 450, Kongduk-dong,
 Mapo-ku, Seoul, Rep
 ublic of Korea
 (74) 代理人 100065950
 弁理士 土屋 勝
 (72) 発明者 イ・テジョン
 大韓民国キョンギド・アンヤンシ・トンア
 ンク・ホゲ2ドン913-2

最終頁に続く

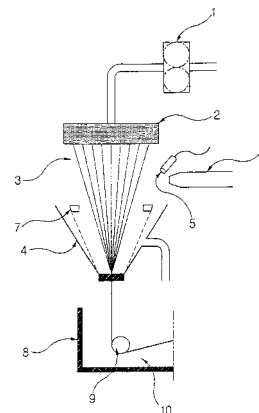
(54) 【発明の名称】 タイヤコード用リヨセルマルチフィラメント及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 操縦安定性、形態安定性及び均一性が改善された乗用車用タイヤを提供することが可能な、強力とモジュラスに優れたタイヤコード用リヨセル原糸を高生産性で製造する方法を提供する。

【解決手段】 i) セルロースとPVAとの混合粉末をNMMO／水の混合溶媒に溶解させて紡糸原液を製造する段階と、ii) 100～300 μmの直径、200～2,400 μmの長さ、2～8倍の直径対長さの比を有するオリフィスを2.0～5.0 mmの間隔で複数含む紡糸ノズルから前記紡糸原液を押し出して紡糸し、繊維状の紡糸原液が空気層を通過して円錐形の上部凝固浴に到達するようにした後、これを凝固させてマルチフィラメントを取得する段階と、iii) 取得されたマルチフィラメントをさらに下部凝固浴に導入し、その進行方向を転換して水洗浴に導入し、これを水洗する段階と、iv) 水洗済みのマルチフィラメントを乾燥及び油剤処理して巻き取る段階とを含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) セルロースとポリビニールアルコール（以下、「PVA」という）との混合粉末を N-メチルモルホリン N-オキサイド（以下、「NMMO」という）／水の混合溶媒に溶解させて紡糸原液(Dope)を製造する段階と、

ii) 100～300 μm の直径、200～2,400 μm の長さ、2～8 倍の直径対長さの比を有するオリフィスを 2.0～5.0 mm の間隔で複数含む紡糸ノズルから前記紡糸原液を押し出して紡糸し、繊維状の紡糸原液が空気層 (air gap) を通過して円錐形の上部凝固浴に到達するようにした後、これを凝固させてマルチフィラメントを取得する段階と、

iii) 取得されたマルチフィラメントをさらに下部凝固浴に導入し、その進行方向を転換して水洗浴に導入し、これを水洗する段階と、

iv) 水洗済みのマルチフィラメントを乾燥及び油剤処理して巻き取る段階とを含んでなることを特徴とするタイヤコード用リヨセルマルチフィラメントの製造方法。

【請求項 2】

前記 i) 段階において、前記セルロース／PVA の混合粉末中の PVA は重合度 1,000～4,000 のポリビニールアルコールであり、混合粉末中の PVA の含量は 0.5～30 重量％であることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

前記 ii) 段階において、前記空気層は 20～300 mm の間隔で存在し、前記空気層に 5℃～20℃ の冷却空気を供給し、空気層内の相対湿度を 10％～50％RH に維持することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記 ii) 段階において、前記オリフィスは前記紡糸ノズル内に 500～1500 個が存在することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

下記の物性を有することを特徴とするリヨセルマルチフィラメント：

- (1) 強力：5～10 g/d、
- (2) 伸度：3～13％、
- (3) モジュラス：200～400 g/d、
- (4) 複屈折率：0.038～0.050、
- (5) 結晶化度：40～52％、
- (6) 収縮率：－0.5～3％、
- (7) 高温・飽和水蒸気処理後の強力維持率：90％以上、
- (8) 繊度：1000～2500 d。

【請求項 6】

マルチフィラメントは、荷重が 4.5 kg の際、伸度が 0.5～4.0％であることを特徴とする請求項 5 記載のリヨセルマルチフィラメント。

【請求項 7】

切断荷重が 5.0～25.0 kg であることを特徴とする請求項 5 記載のリヨセルマルチフィラメント。

【請求項 8】

請求項 5～7 のいずれか 1 項のリヨセルマルチフィラメントを含むタイヤコード。

【請求項 9】

請求項 8 の前記タイヤコードで製造したタイヤコード用ディップコード。

【請求項 10】

前記ディップコードは 3000～6000 d の繊度、0.67～0.85 の撚係数、14.0～28.0 kg の切断荷重を有することを特徴とする請求項 9 記載のディップコード。

【請求項 11】

請求項 5～7 のいずれか 1 項のリヨセルマルチフィラメントを含む乗用車用タイヤ。

10

20

30

40

50

【請求項 12】

請求項 9 のディップコードを含むタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タイヤコード用リヨセルマルチフィラメントの製造方法、これにより製造されたリヨセルマルチフィラメント、そしてこれを用いたタイヤコード及び乗用車用タイヤに関し、より詳しくは、操縦安定性、形態安定性及び均一性が改善された乗用車用タイヤを提供することが可能な、強力とモジュラスに優れたタイヤコード用リヨセル原糸を高生産性で製造する方法、これにより製造されたリヨセルマルチフィラメント、そしてこれを用いたタイヤコード及び乗用車用タイヤに関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

タイヤの内部を成している骨格として用いられているタイヤコードには、現在、ポリエステルコード、ナイロンコード、アラミドコード、レーヨンコード及びスチルコードに至るまで様々な素材のタイヤコードがある。このようなコード素材が備えるべき必要な基本性能としては、(1) 強力及び初期モジュラスが大きいこと、(2) 耐熱性があり、乾・湿熱で脆化しないこと、(3) 耐疲労性、(4) 形態安定性、(5) ゴムとの接着性に優れることなどが挙げられる(非特許文献 1 参照)。ところが、現在公知のいずれのタイヤコードも、必要な前記の様々な機能を全ては満足させていないので、各コード素材の固有物性に依拠してその用途を定めて使用されている。 20

【非特許文献 1】 福原著(繊維と工業、1980 Vol.36, pp290)

【0003】

例えば、前記性能の中でも初期モジュラス(弾性率)、耐熱性及び形態安定性が特に要求される乗用車用高速走行用ラジアルタイヤの場合、繊維自体の固有物性上収縮率が低くて形態安定性に優れたレーヨン繊維からなるタイヤコードが主に用いられている。初期モジュラスは、一定水準の伸張を生じさせるための荷重の傾きで表現されるが、強伸度試験における伸度-荷重曲線の傾きを意味する。モジュラスの大きいタイヤコードを使用したタイヤの場合、一定水準の荷重でタイヤ変形が少ないため、タイヤの疲労性能、発熱及び耐久性などが向上する効果をもたらし、特にラジアルタイヤの横剛性が増加する効果をもたらすため、操縦安定性の向上をもたらすことになる。特に、レーヨンコードの場合、実際のタイヤ走行時の温度(摂氏 80~100℃)範囲で物性の低下が殆どないため、その他の乗用車タイヤ用コード材料に比べて優れた操縦安定性を示す。 30

【0004】

但し、既存のレーヨンタイヤコードの場合、強力が多少低く且つ吸湿によるモジュラスの低下が激しいため、タイヤ生産の際に水分及び工程管理の難しさがあり、またタイヤとして生産された後にもタイヤ表面の損傷などにより水分が浸透すると、強力及びモジュラスの低下によりタイヤ性能の低下が発生するという欠点などがある。よって、強力に優れるだけでなく、生産工程上発生しうる吸湿の際にも強力とモジュラスを維持することが可能な特性が要求されている。 40

【0005】

一方、セルロースからなる人造繊維のリヨセル繊維は、伸度が低く、強力が高くて形態安定性に優れるだけでなく、水分率も低くて湿潤の際にも強力保持率が 80% 以上である。従って、レーヨン(60%)よりも相対的にモジュラスの低下及び形態変化が少ないという利点を持っているので、タイヤコードの要求特性に合う素材であると考えられるが、後述するように、紡糸の難しさがあるため、これを用いたタイヤコードは未だ存在していない。

【0006】

タイヤコード又は産業材料の分野に用いられる繊維は、色相発現及びハンドリング性などが重要な衣料用分野とは異なり、強力及びモジュラスなどの繊維物性がその商品価値を 50

決定する。

【0007】

このような傾向に従って、繊維メーカーは繊維物性が最大限発揮できるように様々な繊維製造技術を駆使して繊維の品質を改善し続けている。繊維物性を向上させることが可能な方法の1つには、繊維軸に沿ってポリマーが配向された構造を持つとき、衣料用及び産業用に良い特性を有する繊維を提供することがある。殆どの場合、配向が延伸によって行われ、いろいろな工程段階の中でも延伸段階が繊維の機械的物性に最大の影響を与えている。

【0008】

溶融紡糸の場合には分子の流動性に優れた熱可塑状態で延伸を行い、溶液紡糸の場合には溶媒、非溶媒及びポリマーの3成分からなる溶液を製造した後、湿式又は乾式紡糸方法を用いることができる。乾式紡糸の場合には溶媒の蒸発中に延伸を行うことができ、湿式紡糸の場合には凝固液の濃度及び温度などに応じて凝固過程で主に延伸が行われる。

【0009】

反面、リヨセル繊維の製造のために通常用いられるNMMO／水／セルロースの3成分からなる紡糸溶液は、80～130℃範囲の高温状態なので、一般的な湿式紡糸のように直ちに紡糸ノズルを凝固浴に浸漬させて紡糸すると、脱溶媒による速い凝固によって十分な延伸性能と物性を確保することが難しく、約10,000 poiseの高粘度を有するセルロース溶液の溶媒の蒸発を乾式紡糸のみでは期待することが難しい。

【0010】

一方、紡糸ノズルと凝固浴との界面にあるエアギャップ（以下、空気層という）を最大限活用して物性及び紡糸性の改善を図る技術としては、乾・湿式紡糸法がある。

【0011】

例えば、特許文献1は、アラミド繊維の製造時に空気層を通過して延伸、凝固させる方法で物性の向上を図ることを開示しており、特許文献2は空気層を用いてセルローストリアセテート(cellulose triacetate)を紡糸することを開示している。また、三菱レイヨン社(Mitsubishi Rayon)の特許文献3は空気層を用いたPAN繊維の高速紡糸を開示しており、特許文献4は、3級アミノオキサイド系水溶液を用いてセルロース溶液を紡糸するに際して、フィラメント同士の粘着を防止するために空気層を使用したことを開示しており、特許文献5は50～300mm範囲の空気層にフィラメント同士の粘着を防止するために非溶媒の水を噴霧することを開示している。

【特許文献1】ヨーロッパ公開特許公報EP-A-259,672

【特許文献2】米国特許公報第4,501,886号

【特許文献3】特開昭53-81723号

【特許文献4】東独特許第218,124号

【特許文献5】米国特許第4,261,943号

【0012】

前記のような技術は、空気層を活用して紡糸された繊維の配向性を増加させることはできるが、これをタイヤコード用リヨセルマルチフィラメントの製造に直接に適用する場合、フィラメント数の増加によるフィラメントの相互粘着などの工程の不安要因が存在して、満足すべき紡糸作業性を実現することは難しく、特に前記方法等によって得られたリヨセル繊維は、物性の面においてタイヤコードへの適用に適しない強力及び伸度を示す。

【0013】

また、H.Chanzyなどにより提示された方法（非特許文献2参照）は、重合度（ DP_w ）5,000のセルロースをNMMOに溶かした溶液を塩化アンモニウム又は塩化カルシウムなどの塩を添加して空気層紡糸後の強力56.7 cN/tex、切断伸度4%の繊維を製造したが、塩添加凝固液の回収上の問題点などによって商用化に困難である。

【非特許文献2】H.Chanzy等著(Polymer、1990 Vol.31, pp 400～405)

【0014】

10

20

30

40

50

特許文献6によれば、重合度 (DP_w) 1,360のセルロースをNMMO水化物に溶かした溶液で空気層紡糸を行って強力50~80 cN/tex、伸度6~25%の物性を有する単糸繊維1.5 dtexの繊維を製造したが、フィラメントが50本に過ぎなかった。通常、タイヤコード用フィラメントが1,000デニール前後であるため、数百本のフィラメントからなる特徴を勘案すると、撚糸及びディッピングの後にタイヤコードの要求物性を確保することが難しいと判断される。実際、繊維の紡糸においては、細デニール繊維の紡糸より太デニール繊維の紡糸の際に繊維の冷却、乾燥、水洗条件の調節が難しく、よって、一定水準以上の物性を発現すること及び全体的にフィラメント個々の均一性を維持することが難しいため、単に50本程度の繊維物性を参照して産業用糸に適用するには困難であると判断される。また、空気層紡糸は、フィラメント数の増加によって、紡糸ノズルから吐き出されたフィラメントの粘着に対する工程安定性及び冷却効率が異なるので、紡糸ノズルの外径、オリフィスの直径、オリフィス間の間隔、空気層の長さ、冷却空気付与条件、凝固液の進行方向、及び紡糸速度による乾燥条件などを考慮した新しい設計が必要であり、その設計により物性差異を誘発することができる。

10

【特許文献6】米国特許公報第5,942,327号

【0015】

特許文献7では、フィラメント数を800~1,900本にしたが、10mm以内の短い空気層と巻取速度45m/minの条件で紡糸したところ、低い延伸配向により、伸度は15.4%であって高い方であるが、強力は最大47.8 cN/texであって、強力と生産性の面においてタイヤコード原糸としての活用には困難であるという欠点がある。

20

【特許文献7】米国特許公報第5,252,284号

【0016】

また、NMMO溶媒を用いたセルロースと高分子の混合物の溶液を製造する従来の方法には次の技術が知られている。

【0017】

特許文献8は、セルロースとPVAをNMMOに溶解させた溶液を製造する方法を提案しており、特許文献9は、セルロースとPVAの混合物をNMMOに溶解させて抽出する方法を提案している。また、特許文献10では、セルロースとPVAの組成比が4:1~2:1であり、溶媒に対するポリマーの比率が20%以下の場合、繊維の伸度に優れることが知られているが、セルロースにPVAを加えることにより繊維の強力が向上することは開示していない。

30

【特許文献8】米国特許公報第3,447,939号

【特許文献9】米国特許公報第3,508,941号

【特許文献10】米国特許公報第4,255,300号

【0018】

さらに、特許文献11は、セルロースとポリエチレン、ポリエチレングリコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリルアミドなどとの混合物をNMMO溶液に溶解させて強力27 cN/texの繊維を製造することを提案しているが、一般産業用又はタイヤコード用として使用するのには強力が低いという欠点がある。

【特許文献11】米国特許公報第6,245,837号

40

【0019】

したがって、前述した従来の技術の問題点を解決して高強力セルロース繊維を製造するためのセルロース溶液が依然として求められていると言える。

【0020】

このような要求に応じて、本発明者は、セルロース/PVA/NMMO溶液がセルロース繊維の形成時のフィブリル発生を抑え、柔軟性、特に強力に優れたセルロース繊維を製造することができるため、産業用又はタイヤコード用への適用に適するという事実を発見し、本発明を完成するに至った。

【0021】

また、本発明者は、かかる問題点を解決してタイヤコードとして使用できる形態のリヨ

50

セル原糸を製造するために鋭意研究した結果、紡糸原液としてセルロースとPVAとの混合粉末をNMMO／水の混合溶媒に溶解させて紡糸原液を製造し、前記紡糸原液を特定構造のオリフィスから押し出して紡糸し、繊維状の紡糸原液が空気層を通過して円錐形の上部凝固浴に到達した後、凝固してマルチフィラメントを取得し、取得されたマルチフィラメントをさらに下部凝固浴に導入し、その進行方向を転換して水洗浴に導入し、これを水洗し、水洗済みのマルチフィラメントを乾燥及び油剤処理して巻き取る場合、優れた物性を持つタイヤコード用リヨセルマルチフィラメントを製造することができるという事実を確認し、本発明に至ることになった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0022】

従って、本発明の目的は、操縦安定性、形態安定性及び均一性が改善された乗用車用タイヤを提供することが可能な、強力とモジュラスに優れたタイヤコード用リヨセル原糸を高生産性で製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0023】

上記目的を達成するための本発明は、i)セルロースとPVAとの混合粉末をNMMO／水の混合溶媒に溶解させて紡糸原液を製造する段階と、ii)100～300 μ mの直径、200～2,400 μ mの長さ、2～8倍の直径対長さの比を有するオリフィスを2.0～5.0mmの間隔で複数含む紡糸ノズルから前記紡糸原液を押し出して紡糸し、繊維状の紡糸原液が空気層を通過して円錐形の上部凝固浴に到達するようにした後、これを凝固させてマルチフィラメントを取得する段階と、iii)取得されたマルチフィラメントをさらに下部凝固浴に導入し、その進行方向を転換して水洗浴に導入し、これを水洗する段階と、iv)水洗済みのマルチフィラメントを乾燥及び油剤処理して巻き取る段階とを含むタイヤコード用リヨセルマルチフィラメントの製造方法を提供する。

20

【0024】

本発明によるリヨセルマルチフィラメントは、前記製造方法によって製造された、繊度が1,000～2,500dで切断荷重が5.0～25.0kgのものである。前記リヨセルマルチフィラメントは、繊度0.5～4.0dのモノフィラメント500～1,500本から構成されている。

30

【0025】

また、本発明は、前記リヨセルマルチフィラメントを用いて製造された乗用車用タイヤコード、及び前記リヨセルマルチフィラメントを含んだ乗用車用タイヤを提供する。

【発明の効果】

【0026】

本発明に係る方法を使用する場合、タイヤコードとして優れた物性を備えたリヨセルマルチフィラメントを取得することができるので、前記マルチフィラメントをタイヤコードに適用すると、操縦安定性、形態安定性及び均一性が改善された乗用車用タイヤを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0027】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に係る方法は、i)段階において、セルロースとPVAとの混合粉末をNMMO／水の混合溶媒に溶解させて紡糸原液を製造する。

【0028】

本発明に係るタイヤコード用リヨセルマルチフィラメントを製造するためには、セルロースの純度が高いパルプを使用しなければならない。一般に、リグニンは非晶形構造、ヘミセルロース(hemicellulose)は低い結晶性構造をそれぞれ有するものと知られており、高品質のセルロース系繊維を製造するためには、このような成分を最小化し、 α -セルロース含量が高いものを使用することが好ましく、重合度の高いセルロース分子を用いて高

50

配向構造及び高結晶化を図ることにより、優れた物性を期待することができる。好ましくは、重合度 (DP_w) 800又は1200、 α -セルロース含量93%以上のソフトウッドパルプ(soft wood pulp)を使用する。

【0029】

本発明に係るタイヤコード用リヨセルマルチフィラメントを製造するためには、リヨセル繊維の耐フィブリル性、柔軟性及び強力を向上させるために、セルロースにPVA(PVA)を添加し混合して紡糸原液を製造する。また、PVAは、セルロース溶液の粘度を低めることにより、溶液の流動性を増加させて溶液の均一性を高める役割を果たす。高均質のセルロース溶液を製造することにより、紡糸性が向上し、物性に優れたフィラメントを製造することができる。

10

【0030】

本発明による方法では、NMMO/水の混合溶媒を紡糸原液製造の際に溶媒として使用し、NMMOは水の含量が10~20wt%の範囲、さらに好ましくは13wt%の範囲に調整されたNMMO水化物を使用する。

【0031】

本発明による方法では、セルロースの内部に溶媒の浸透力を高めて高均質の高濃度紡糸原液を製造することは、優れた物性を有する繊維を製造するために必須的な要素であって、このため、高い剪断応力を与えることが可能な装置が必要であり、80~130℃範囲の適切な溶解温度が形成されなければならない。溶解温度が130℃超過の場合には、セルロースの熱分解による分子量の低下で分子鎖の末端基が増加して機械的物性を低下させるとともにNMMOの分解を誘発するという欠点がある。溶解温度が80℃未満の場合には、十分な溶解のための所要時間及びエネルギーが増加するとともに、低濃度のセルロース溶液を製造しなければならないという欠点がある。

20

【0032】

また、溶解されていないセルロース粒子が存在しない均質の紡糸原液を製造するためには、溶解工程の前にセルロース/PVAの混合粉末を液相NMMOと均一に混合し、液相NMMOをセルロース粉末の内部に浸透させて膨潤させる工程が必ず必要である。

【0033】

このため、高均質セルロース溶液の製造方法は、PVA混合の粉末化されたセルロースを濃縮の液相NMMOと共にニーダー(kneader)に注入した後、これをニーダー内で混合して分散、剪断、圧着、引張、重畳を繰り返し行い、次に膨潤したセルロース/PVAをペースト化し、ニーダーに連結された押出機内にこれを連続的に注入して溶解する。このような方法で高均質のセルロース/PVAの紡糸原液を製造することができる。

30

【0034】

より具体的には、粉碎機で平均粒径(セルロース粒子の平均サイズ)を500 μ m以下にしたセルロース粉末と、重合度1,000~4,000のPVA粉末とを粉末混合機で混合する。セルロース/PVAの混合粉末におけるPVAの含量は0.5~30重量%とし、さらに好ましくは1~10重量%とする。前記PVAの含量が0.5重量%未満の場合には、耐フィブリル性だけでなく、物性の向上に寄与できず、前記PVAの含量が30重量%超過の場合には、紡糸後に凝固浴で溶出が生じてNMMOの回収費用を増加させる。

40

【0035】

紡糸原液製造過程をより詳細に説明すると、50重量%のNMMO水溶液を通常の方法で濃縮させて水分含量を10~20重量%に低め、これをセルロース/PVAの混合粉末と共にニーダーに同時に注入する。ここで、NMMOはニーダー内でのセルロース/PVAの混合粉末の膨潤に使用されるので、ニーダーに輸送される間のNMMOの温度は70~100℃、さらに好ましくは80~90℃に維持する。製造されたセルロース/PVAの粉末と濃縮されたNMMO溶液を、65~90℃、さらに好ましくは75~80℃に維持されたニーダーに注入する。NMMOに対するセルロース/PVAの混合粉末の含量は、セルロース重合体の重合度に応じて最終濃度が5~20重量%、さらに好ましくは9~14重量%となるようにする。注入されたセルロース/PVAの粉末と液相NMMOは、

50

ニードル内で圧縮、引張、重畳、剪断の反復工程を経て、均一に分散されたセルロース／PVAのペーストを製造し、これを押出機へ移送する間、温度を75～80℃に維持する。押出機に所定の速度で強制移送されたセルロース／PVAのペーストを85～105℃で溶解して紡糸原液を製造する。

【0036】

本発明に係る方法のii)段階では、100～300μmの直径(D)、200～2,400μmの長さ(L)、2～8倍の直径対長さの比(L/D)を有するオリフィスを2.0～5.0mmの間隔で複数含む紡糸ノズルから前記紡糸原液を押し出して紡糸し、繊維状の紡糸原液が空気層を通過して円錐形の上部凝固浴を通過するようにした後、これを凝固させてマルチフィラメントを取得する。

10

【0037】

図1は本発明に係る紡糸工程を模式的に示す図である。図1において、ギャポンプ1からセルロース溶液を定量的に供給すると、紡糸ノズル2から吐き出された紡糸原液が垂直方向に空気層3を通過して凝固液の界面に到達する。通常、使用する紡糸ノズル2は、円形を有し、直径が50～160mm、さらに好ましくは80～130mmである。ノズルの直径が50mm未満の場合、オリフィス間の間隔が狭過ぎて溶液の冷却効率が低下し、吐き出された溶液が凝固する前に粘着が生ずる可能性があり、ノズルの直径が160mm超過の場合、紡糸用バック及びノズルなどの周辺装置が大きくなって設備の面において不利である。また、ノズルのオリフィス直径が100μm未満であれば、紡糸の際に糸切が多数発生するなど紡糸性に悪影響を及ぼし、ノズルのオリフィス直径が300μmを超過すれば、紡糸後に凝固浴で溶液の凝固速度が遅く、NMMOの水洗が難しい。ノズルのオリフィス長さが200μm未満であれば、紡糸原液の配向が悪くなくて物性が悪く、ノズルのオリフィス長さが2,400μmを超過すれば、ノズルのオリフィス製作に過大な費用と努力がかかるという不利な点がある。

20

【0038】

用途の面においてタイヤコード用及び産業用であることを勘案し、溶液の均一な冷却のためのオリフィス間の間隔を考慮して、オリフィス数は500～1,500個、さらに好ましくは800～1,200個とする。これまで産業用リヨセル繊維の開発が試みられたことはあるが、タイヤコードなどの高強力フィラメントに開発した報告は全くない。これは、紡糸されるフィラメント数が多いほど紡糸性に及ぼす影響が大きく、高度の紡糸技術が要求されるためである。本発明は、これを解決するために、特定の条件を満足するオリフィスを前記範囲内の数だけ含んだ紡糸ノズル2を使用した。オリフィス数が500個未満であれば、各フィラメントの繊維が大きくなって短時間内にNMMOが充分抜け出なくて完全な凝固と水洗が行われない。そして、オリフィス数が1,500個超過であれば、空気層区間で隣接フィラメントとの接糸が発生し易く、紡糸後に各フィラメントの安定性が低下し、物性の低下が生ずるだけでなく、以後タイヤコードに適用するための撚糸及び熱処理工程において問題を引き起こすおそれがある。

30

【0039】

紡糸ノズル2を通過した繊維状の紡糸原液が上部凝固液中で凝固する際、流体の直径が大きければ、表面と内部と間の凝固速度差が大きくなるので、緻密で均一な組織の繊維を得ることが難しくなる。従って、セルロース溶液を紡糸する際、同一の吐出量でも適切な空気層3を維持することにより、紡糸された繊維がより細い直径をもって凝固液中に入ることができる。短過ぎる空気層の距離は、速い表面層の凝固と脱溶媒過程で発生する微細空隙発生分率が増加して延伸比の増加に妨害となるので、紡糸速度を高めることが難しい反面、長過ぎる空気層の距離はフィラメントの粘着、雰囲気温度、湿度の影響を相対的に多く受けて工程の安定性を維持することが難しい。前記空気層は、好ましくは20～300mm、さらに好ましくは30～200mmである。

40

【0040】

前記空気層3を通過する際は、フィラメントを冷却、固化させて融着を防止すると同時に、凝固液に対する浸透抵抗性を高めるために冷却空気を供給し、空気層3の雰囲気を把

50

握するために冷却空気供給装置 6 の入口とフィラメントとの間にセンサ 5 を取り付けて温度と湿度をモニタリングすることにより、温度及び湿度を調節する。一般に、供給される空気の温度は $5^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲に維持する。温度が 5°C 未満の場合、フィラメント固化が促進されて高速紡糸に不利であり、温度が 20°C 超過の場合、凝固液界面への浸透抵抗性が低下して糸切が発生するおそれがある。

【0041】

また、空気内の水分含量もフィラメントの凝固過程に影響を与えることが可能な重要な因子なので、空気層 3 内の相対湿度は $10\% \sim 50\% \text{RH}$ に調節しなければならない。より詳細には、ノズルの付近では $10\% \sim 30\% \text{RH}$ の乾燥した空気、凝固液の付近では $30\% \sim 50\% \text{RH}$ の湿っぽい空気を与えることがフィラメントの凝固速度と紡糸ノズル表面の融着の面において安定性を高めることができる。冷却空気は垂直に吐き出されるフィラメントの側面に水平に吹き付け、風速は $1 \sim 10 \text{ m/sec}$ の範囲が有利であり、さらに好ましくは $2 \sim 7 \text{ m/sec}$ の範囲が安定である。風速が 1 m/sec 未満であれば、冷却空気は空気層に吐き出されるフィラメントの周囲にある大気の影響を防ぐことができず、紡糸ノズル上で冷却空気が最も遅く到達するフィラメントに固化速度差及び糸切を誘発して均一なフィラメントを製造することが難しい。風速が 10 m/sec を超過すれば、フィラメント糸道も揺れて粘着の危険性があり均一な紡糸原液の流れを妨害するので、紡糸安定性を阻害する。

【0042】

本発明で使用する上部凝固浴の組成は、NMMO 水溶液の濃度が $5 \sim 20\%$ となるようにする。

【0043】

上部凝固浴 4 をフィラメントが通過する際、紡糸速度が 50 m/min 以上へ増加すると、フィラメントと凝固液との摩擦によって凝固液の揺れが激しくなる。延伸配向によって優れた物性と紡糸速度を増加させて生産性を向上させることにおいて、このような現象は工程の安定性を阻害する要因となるので最小化させる必要がある。従って、上部凝固浴 4 の表面にドーナツ状のメッシュ網 7 を設置し、凝固液の流れをフィラメントの進行方向と同一に下方に流れるように凝固浴を設計し、延伸配向が自然に行われるようにする。

【0044】

本発明に係る方法の iii) 段階では、取得されたマルチフィラメントをさらに下部凝固浴 8 に導入し、その進行方向を転換して水洗浴に導入する。また、下部凝固浴 8 は、上部凝固浴 4 でフィラメントと同伴して流下する凝固液 10 を回収し、内部には水平方向に転換するローラ 9 を設置する。ローラ 9 は摩擦抵抗の減少のために回転させる。上部凝固浴 4 の濃度と下部凝固浴 8 の濃度が同一になるか或いは 0.5% 以内の偏差を有するように、制御浴(control bath)を別途に設置して循環させる。上部凝固浴 4 と下部凝固浴 8 をフィラメントが通過しながら、物性の形成に大きい影響を与える脱溶媒と延伸とが同時に行われるので、この際の凝固液の温度と濃度は一定に管理されるべきである。下部凝固浴 8 を通過したフィラメントは水洗浴で水洗される。水洗方法は公知の通常の方法に従う。

【0045】

本発明に係る方法の iv) 段階では、前記水洗済みのマルチフィラメントを乾燥及び油剤処理して巻き取る。乾燥、油剤処理及び巻取工程は公知になっている通常の方法に従う。乾燥及び巻取工程を経てタイヤコード及び産業用フィラメント原糸として提供される。

【0046】

本発明に係る方法によって製造されたリヨセルマルチフィラメントは、繊度が $1,000 \sim 2,500 \text{ d}$ であり、切断荷重が $5.0 \sim 25.0 \text{ kg}$ である。前記マルチフィラメントは、繊度 $0.5 \sim 4.0 \text{ d}$ のモノフィラメント $500 \sim 1,500$ 本から構成されている。この際、前記マルチフィラメントは、 $5 \sim 10 \text{ g/d}$ の強力、 $3 \sim 13\%$ の伸度、 $200 \sim 400 \text{ g/d}$ のモジュラス、 $0.038 \sim 0.050$ の複屈折率、 $40 \sim 51\%$ の結晶化度、 $-0.5 \sim 3\%$ の収縮率を有し、高温・飽和水蒸気処理後の強力維持率が 90% 以

10

20

30

40

50

上なので、乗用車用タイヤコードとして有利に使用されることができる。

【0047】

本発明は、リヨセルフィラメント紡糸の際、前述したような方法によってリヨセルマルチフィラメントの湿式紡糸という限界点を克服したので、本発明に係る方法による場合、紡糸速度が最大 250 m/min まで可能である。すなわち、本発明によれば、紡糸ノズルのオリフィス数が多いにも拘らず、均質のセルロース溶液を使用し、適当な温湿度の冷却空気を与えることにより、紡糸性を向上させ、凝固浴から発生する摩擦を最小化して高速紡糸を達成することができる。

【実施例】

【0048】

以下、具体的な実施例及び比較例によって本発明の構成及び効果をより詳細に説明する。しかし、これらの実施例は、単に本発明をより明確に理解させるためのものに過ぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

【0049】

実施例及び比較例において、紡糸原液、リヨセルマルチフィラメントなどは下記の方法でその物性を評価した。

【0050】

(a) 重合度 (DP_w)

溶解したセルロースの固有粘度 $[IV]$ は、ウベローデ型粘度計を用いて、ASTM D 539-51Tによって作られた 0.5 M キュプリエチレンジアミンヒドロキシド溶液で $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \sim 0.6 \text{ g/dl}$ の濃度にて測定した。固有粘度は比粘度を濃度に応じて外挿して求め、これをMark-Houwink式に代入して重合度を求める。

$$[IV] = 0.98 \times 10^{-2} DP_w^{0.9}$$

【0051】

(b) フィラメントの粘着

フィラメント原糸を 1 m 単位で切断し、その中でも 0.1 m のみを切り取る方法で5つの試料を作った後、 107°C で2時間無荷重状態で乾燥させ、その後イメージアナライザ (Image Analyzer) によって肉眼でフィラメントの粘着有無を確認する。この際、1本でも粘着された場合は「fail (F)」、そうでない場合は「pass (P)」と判定する。

【0052】

(c) 強力 (kgf) と中間伸度 (%)

107°C で2時間乾燥させた後、インストロン社の低速伸張型引張試験機を用いたが、 80 TPM (80 twist/m) の撚りを付加した後、試料長 250 mm 、引張速度 300 m/min で測定する。この際、付加した中間伸度 (Elongation at specific load) は荷重が 4.5 kg の時の伸度を示す。

【0053】

(d) 乾熱収縮率 (%、Shrinkage)

25°C 、 $65\% \text{ RH}$ で25時間放置した後、 20 g の定荷重で測定した長さ (L_0) と 150°C で30分間 20 g の定荷重で処理した後の長さ (L_1) との比を用いて乾熱収縮率を示す。

$$S(\%) = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100$$

【0054】

(e) 複屈折率

光源として Na-D を使用する偏光顕微鏡でベレーク補償板 (Berek compensator) を用いて測定した。

【0055】

(f) 結晶化度

フィラメントの結晶化度を測定するために次のように広角X線回折法を使用した。X線発生装置：理学社製、X線源：CuKa (Niフィルタ使用)、出力： 50 kV 、 200

10

20

30

40

50

m A、測定範囲： $2\theta = 5 \sim 45^\circ$

【0056】

(g) 飽和水蒸気処理後の強力維持率

高温及び水分に露出した後、フィラメントの形態及び物性の安定性を評価するために、フィラメントを、自作のオートクレーブに温度 170°C 、10分間飽和水蒸気状態で放置した。これを再乾燥させて強力を測定し、飽和水蒸気処理前との強力の比を計算して強力維持率を評価した。

【0057】

実施例 1

重合度 (DP_w) 1,200 (α -セルロース含量；97%) のパルプ及びPVAを重量比20：1で混合した粉末と共にNMMO・ $1H_2O$ 、没食子酸プロピル(propyl gallate)0.01wt%を用いて濃度11.5%のセルロース溶液を製造した。直径が120mmでオリフィス数がそれぞれ800、1,000、1,200個の紡糸ノズルを使用し、オリフィスの直径は $150\mu\text{m}$ であった。この際、オリフィスの直径対長さの比 (L/D) が全て4のノズルを使用した。紡糸ノズル(head temp.; 110°C) から吐き出された溶液は、空気層(air gap)距離50mmを通過する時点に温・湿度 $20^\circ\text{C}/40\%RH$ の冷却空気を $4\text{m}/\text{sec}$ の風速で付与し、最終フィラメント繊度が $1,500 \sim 2,000\text{d}$ となるように吐出量と紡糸速度を調節して紡糸した。凝固液の温度を 20°C 、凝固液の濃度を水80%、NMMO20%に調整して上部凝固浴と下部凝固浴の凝固液を循環させた。この際、冷却空気と凝固液の濃度はセンサと屈折計を用いて連続的にモニタリングした。凝固浴を抜け出たフィラメントの残存NMMOを水洗工程によって除去し、乾燥後に巻き取った。この際のマルチフィラメント原系の物性を表1に示した。

【0058】

【表1】

条件	実施例 1				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
ノズル直径(mm)	120	120	120	120	120
ノズルオリフィス数	800	1000	1200	1000	1000
ノズルオリフィス直径(μm)	150	150	150	150	150
フィラメント繊度(d)	1510	1508	1502	1720	2000
フィラメント原系の物性					
粘着性	P	P	P	P	P
強力(g/d)	6.5	7.7	9.4	7.5	5.7
中間伸度(%)	2.1	1.9	1.1	1.9	2.7
切断伸度(%)	8.4	6.7	3.9	9.7	12.5
モジュラス(g/d)	230	270	350	280	205
結晶化度(%)	44	48	51	50	42
複屈折率($\Delta n \times 10^3$)	0.043	0.046	0.048	0.049	0.042
飽和水蒸気処理後の強力維持率(%)	93	94	92	95	95

【0059】

ノズルのオリフィス数は紡糸性には問題を起こさなかった。物性の面からみれば、オリフィス数が増加するほど、強力が多少増加し、中間伸度及び切断伸度が低くなった。モジュラスはオリフィス数が1,200個の際に最も高かった。吐出量と紡糸速度を調節してフィラメント繊度を $1,500 \sim 2,000\text{d}$ に調節した際、紡糸時の粘着に大きい影響はなかったが、物性の面からみれば、フィラメント繊度が増加するほど、強力は減少するが伸度は増加する傾向を示した。

【0060】

実施例 2

重合度 (DP_w) がそれぞれ 800 (α -セルロース含量; 97%) と 1,200 (α -セルロース含量; 97%) のパルプ及び PVA を重量比 20:1 で混合した粉末と共に $NMMO \cdot 1H_2O$ 、没食子酸プロピル 0.01 wt% を用いてセルロース溶液を製造した。

【0061】

この際、重合度 800 のパルプは濃度を 13.5% とし、重合度 1,200 のパルプは濃度を 11.5% とした。直径 120 mm、オリフィス数 1,000 個の紡糸ノズルを使用した。この際、オリフィスの直径対長さの比 (L/D) が全て 5 のノズルを使用した。実施例 1 と同じ条件で空気層に冷却空気を付与し、最終フィラメント繊度が 1,500 d となるように吐出量と紡糸速度を調節して紡糸し、凝固液を経て水洗、乾燥後に巻き取った。この際のフィラメント原糸の物性を表 2 に示した。

10

【0062】

オリフィス数 1,000 個のノズルを用いて、 DP_w 800 と DP_w 1,200 のパルプをそれぞれ使用してみた。ノズルのオリフィス直径が大きくなるにつれて、大抵強力が増加する傾向を示したが、 DP_w 800 のパルプを使用した際、その変化程度がさらに大きかった。伸度は減少しモジュラスは増加する傾向を示し、 DP_w 1,200 のパルプを使用し、ノズルのオリフィス直径が 200 μm の際に最高の強力とモジュラスを示した。

【0063】

比較例 1

重合度 (DP_w) 1200 (α -セルロース含量; 97%) のパルプを使用し、PVA 粉末を混合せず、 $NMMO \cdot 1H_2O$ 、没食子酸プロピル 0.01 wt% を用いて濃度 11.5% のセルロース溶液を製造した。直径 120 mm、オリフィス数 1,000 個の紡糸ノズルを使用した。この際、オリフィスの直径対長さの比 (L/D) が全て 5 のノズルを使用した。実施例 1 と同じ条件で空気層に冷却空気を付与し、最終フィラメント繊度が 1,500 d となるように吐出量と紡糸速度を調節して紡糸し、凝固液を経て水洗、乾燥後に巻き取った。この際のフィラメント原糸の物性を表 2 に示した。

20

【0064】

【表 2】

30

	実施例 2						比較例 1	
試料条件	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	1-1	1-2
セルロース重合度 (DP_w)	800	800	800	1200	1200	1200	1200	1200
セルロース濃度 (%)	13.5	13.5	13.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
ノズルオリフィス直径 (μm)	120	150	200	120	150	200	120	150
フィラメント繊度 (d)	1510	1505	1511	1500	1508	1507	1502	1505
フィラメント原糸の物性								
粘着性	P	P	P	P	P	P	P	P
強力 (g/d)	5.7	6.3	7.5	7.9	9.4	9.7	4.5	4.8
中間伸度 (%)	2.9	1.6	1.0	1.2	1.1	1.0	2.5	2.7
切断伸度 (%)	7.2	5.8	4.9	7.5	3.9	3.8	8.7	6.9
モジュラス (g/d)	210	247	266	280	330	368	173	188
結晶化度 (%)	48	48	49	50	50	51	38	39
複屈折率 ($\Delta n \times 10^3$)	0.045	0.045	0.042	0.048	0.049	0.049	0.037	0.037
飽和水蒸気処理後の強力維持率 (%)	93	94	92	92	95	98	84	88

40

【0065】

比較例 2

比較例 1 と同様にセルロースノズル溶液を製造し、ノズルのオリフィス直径が 150 μ

50

mの際にノズルのオリフィス数に対するフィラメントの物性を評価した。オリフィス数が400個の際、紡糸性には大きい問題がないが、巻取速度に比べてノズルからの溶液吐出速度が非常に速くて全体的にドラフト(Draft)(巻取速度/溶液吐出速度の比)が劣って強力が低下するという問題点を引き起こした。

【0066】

オリフィス数1,000個のノズルを使用し、全体フィラメント織度を800及び2,300dに調節して紡糸した結果は表3の通りである。織度が800dの場合、強力が非常に低下して、以後タイヤコードへの適用時に要求される強力に大きく至らず、織度が2,300dの際はタイヤに必要な適正なコード量より過度に入ってしまう大きな問題となる。ノズルのオリフィス直径を変更して実験してみた結果、90 μ mと350 μ mのノズルを使用した場合、いずれも紡糸性が良好でなくて断糸が発生し、特に350 μ mの場合には隣接フィラメントとの粘着が多く発生して紡糸後にフィラメントの物性が著しく低下した。

【0067】

【表3】

試料条件	比較例2					
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
セルロース重合度(DP _w)	1200	1200	1200	1200	1200	1200
ノズルオリフィス直径(μ m)	150	150	150	90	350	150
ノズルオリフィス数	400	1000	1000	1000	1000	1000
フィラメント織度(d)	1503	800	2300	1511	1510	1508
フィラメント原糸の物性						
粘着性	F	F	F	F	F	P
強力(g/d)	4.9	4.1	4.8	2.9	4.2	4.7
中間伸度(%)	2.1	1.6	1.3	1.5	1.9	1.1
切断伸度(%)	6.5	3.4	9.1	6.0	6.3	5.3
モジュラス(g/d)	173	169	174	119	170	177
結晶化度(%)	39	36	39	34	36	36
複屈折率($\Delta n \times 10^3$)	0.044	0.044	0.042	0.045	0.039	0.044
飽和水蒸気処理後の強力維持率(%)	88	89	87	80	85	88

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明によるリヨセルマルチフィラメントは、タイヤコード及び乗用車用タイヤの製造に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】本発明に係る紡糸工程を概略的に示す模式図である。

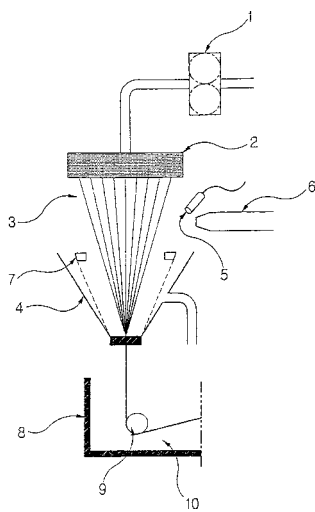
【符号の説明】

【0070】

- 1 ギヤポンプ
- 2 紡糸ノズル
- 3 空気層
- 4 上部凝固浴
- 5 センサ
- 6 冷却空気供給装置
- 7 メッシュ網
- 8 下部凝固浴
- 9 ローラ

1 0 凝固液

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 チェ・スミョン
大韓民国キョンギド・アンヤンシ・トンアंक・ホゲドン1055 ムグンファ・アパートメント
110-502
- (72)発明者 ワン・ヨンス
大韓民国プサンクァンヨクシ・トンレク・ラクミンドン ドンウォン・アパートメント103-4
01
- (72)発明者 ハン・ソクジョン
大韓民国キョンギド・スウォンシ・チャンアंक・ファソドン683-7-302
- (72)発明者 キム・チョル
大韓民国キョンギド・アンヤンシ・トンアंक・ブリムドン ハンアラム・シンラ・アパートメン
ト403-703
- (72)発明者 キム・ミョンウ
大韓民国キョンサンナムド・マサンシ・フェウォンク・ヤンドク1ドン ムハク・アパートメント
315
- (72)発明者 コン・イクヒョン
大韓民国ソウル・ヨンドンポク・ダンサンドン3ガ・376 ガンビョン・レミアン・アパートメ
ント306-502
- (72)発明者 キム・ソンヨン
大韓民国テジョンクァンヨクシ・ソク・ドンサン2ドン スジョン・タウン・アパートメント9-
406
- (72)発明者 チェ・ジェシク
大韓民国ソウル・ヨンドンポク・ヤンピョンドン3ガ ヒュンダイ2チャ・アパートメント202
-102

Fターム(参考) 4L035 AA04 AA08 AA09 BB04 BB20 BB56 BB61 BB66 BB69 CC01
EE08 EE09 EE20 FF01 FF07
4L036 MA04 MA24 MA37 PA01 PA03 PA26 RA24 UA07