

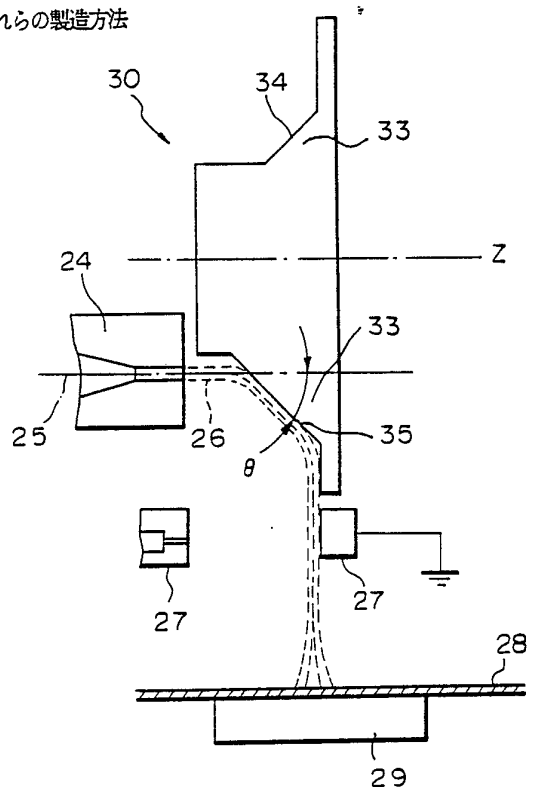
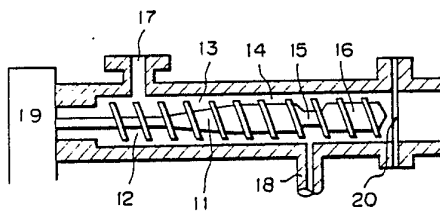


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ D01F 6/04, D01D 5/11 D04H 3/00, 3/03, 3/16 D04H 13/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 88/ 02795</p> <p>(43) 国際公開日 1988年4月21日 (21.04.88)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00765</p> <p>(22) 国際出願日 1987年10月13日 (13. 10. 87)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願昭 61-241450 特願昭 62-95231 特願昭 62-169682 特願昭 62-172073 特願昭 62-172960 特願昭 62-181189 特願昭 62-211422</p> <p>(32) 優先日 1986年10月13日 (13. 10. 86) 1987年4月20日 (20. 04. 87) 1987年7月9日 (09. 07. 87) 1987年7月11日 (11. 07. 87) 1987年7月13日 (13. 07. 87) 1987年7月22日 (22. 07. 87) 1987年8月27日 (27. 08. 87)</p> <p>(33) 優先権主張国 JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p>	<p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 伊藤浩三 (ITO, Kohzoh) (JP/JP) 〒524 滋賀県守山市浮気町300-15 Shiga, (JP) 上野郁雄 (UENO, Ikuo) (JP/JP) 日笠勝次 (HIKASA, Katsuji) (JP/JP) 〒524 滋賀県守山市吉身町710 Shiga, (JP) 中山良秋 (NAKAYAMA, Yoshiaki) (JP/JP) 〒524 滋賀県守山市吉身町620 Shiga, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外 (AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BE (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: HIGH-DENSITY POLYETHYLENE NET-LIKE FIBER, NONWOVEN FABRIC MADE OF THE FIBER AND PRODUCTION OF THEM

(54) 発明の名称 高密度ポリエチレン網状繊維、該繊維より成る不織布及びそれらの製造方法



(57) Abstract

A high-density polyethylene three-dimensional net-like fiber (26) obtained by supplying a polymer to a melting zone (compression portion 13, metering portions 14 - 16) while melting the polymer by use of a heated screw extruder, supplying a solvent (CCl₃F) to the molten polymer (supply port 18), preparing a polymer solution by mixing and dissolving them under a high pressure and discharging the polymer solution from a nozzle (24) disposed in the melting zone into a low-pressure zone. The fiber (26) is caused to impinge against a skirt portion (33) having a fiber rocking surface (34) and a buffer surface (35) and is expanded and opened to obtain a nonwoven fabric. This nonwoven fabric is excellent in strength, coverability and whiteness.

(57) 要約

加熱されたスクリュ-押出機を用いてポリマーを溶融しつつ溶解域へポリマーを供給し(圧縮部13、計量部14~16)、溶融ポリマーに溶剤(CCl₂F)を供給し(供給口18)、高压下で両者を混合溶解してポリマー溶液を作り、これを溶解域に設けられたノズル(Fig 15, 24)から低压域に吐出させて得られる高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維(26)。

該繊維(26)を、繊維揺動面(34)及び緩衝面(35)を持つスカート部(33)に衝突させ拡幅開織させる工程を経させて得られる不織布。

該不織布は、強度、被覆性および白度の点で優れている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

高密度ポリエチレン網状繊維、該繊維より
成る不織布及びそれらの製造方法

5

技術分野

本発明は特殊素材として各種用途に使用しうる新規な三次元網状繊維、三次元網状繊維より成る不織布及びそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは本発明は高密度ポリエチレンから作られ、高度にフィブリル化された三次元の網状形態を有し、かつ極めて高い強度と極めて高い熱機械特性を有し、熱接着性を有する不織布を好適に製造することができる新規な三次元網状繊維、その新規な三次元網状繊維から成る優れた不透明性、優れた被覆力および高い強度を有する不織布、未融着部分を有する高強力不織布、優れた均一性を有する不織布および前記優れた均一性を有する不織布を製造する新規な方法に関する。

本出願は前述のように関連する多数の発明を含有するものである。説明の便宜および容易な理解のために、下記のように A , B … I と符号を付けて分類し、後述の各説明において関連する説明の文頭等にこの符号を付することにする。

- A 新規三次元網状繊維。
- B 溶解域溶融ポリマー封鎖法を用いる製造方法によって製造される新規三次元網状繊維。
- C 高圧力差活性化法を用いる製造方法によって製造され

25

る新規三次元網状繊維。

D 溶解域熔融ポリマー封鎖法を用いる三次元網状繊維の新規製造方法。

E 高圧力差活性化法を用いる三次元網状繊維の新規製造方法。

F 三次元網状繊維から成る新規な高強力不織布。

G 三次元網状繊維から成る新規な未融着部分を有する高強力不織布。

H 三次元網状繊維から成る新規な均一性不織布。

I 均一性不織布の新規な製造方法。

背景技術

A 三次元網状繊維を得る技術として、ポリマーと溶剤を高温・高圧条件からノズルを経て低温・低圧域へ吐出し、溶剤をフラッシュさせて繊維とするフラッシュ紡糸技術が知られている。この繊維は、例えばUSP3,081,519号報に開示されているように、繊維軸方向に引き延ばされ、フィブリルが三次元に網状に構成され、実質的に自由端が含まれない、フィブリルの厚さが4 μ 以下である繊維である。

この網状繊維は、特有の網状構造と共に、細かなフィブリルを有するため、光を乱反射することによって、白度が高く又被覆力が高いという特徴を有し、各種の用途に用いることができる。特に重要な用途としては不織シートがあげられる。

この網状繊維となるポリマーとしては、各種のポリマーが用いられるが、ポリオレフィン、とりわけ高密度ポリエチレ

ンがフラッシュ紡糸に適するものとして多くの研究が成されている。

次に網状繊維とその製造方法に関する従来の技術を説明する。

- 5 B 及び D フラッシュ紡糸の原理は、高温・高圧の均一溶液から、低圧領域への移行に伴う溶液の構造変化及び溶剤のフラッシュとポリマーの固化によって網状構造繊維を発現させるものである。それ故に、連続して安定に網状繊維を製造するためには、ポリマーと溶剤から成る均一溶液からの紡糸が必須である。

- 10 したがって紡糸方法において用いられる溶剤は高温・高圧でポリマーを溶解でき、フラッシュ性を有する比較的低温のものを選択される。また、これらは常温・常圧ではポリマーに対する溶解能を有しておらず、高温・高圧下で始めてポリマーを溶解する。

- 15 フラッシュ紡糸繊維を得るためのプロセスとして、USP 3,169,899号報に示すように、攪拌装置を有する耐圧容器内でポリマーを加熱・加圧し溶解して紡糸する方法が回分式方法として公知である。又、連続して繊維を得る方法として、
20 USP3,227,794号に各種の紡糸プロセスが開示されている。即ち、熔融ポリマーと溶剤を所定量スクレーミキサーに導入した後、攪拌機構を有する溶解槽にて溶解して紡糸する方法、ポリマー粉末と溶剤をスラリー状にして、バッフル付溶解槽に導き、溶解して紡糸する方法、あるいはスラリーをス
25 ラリーポンプと配管とで溶解して紡糸する方法等が公知であ

る。従来公知の三次元網状繊維はこのような方法によって製造された繊維である。

C及びE 前記製造方法を別の観点で見た場合の従来公知の製造方法と該製造方法によって製造される網状繊維を説明する。このフラッシュ紡糸方法における重要な技術として、
5 ポリマー溶液を一液相領域から二液相領域へと変化させた後に紡出する技術がUSP3,227,794号報（第23欄43～49行）に開示されている。即ち、この方法は、

① ポリマー及び溶剤の均一溶液を作成し、

10 ② 減圧オリフィスを通過させて減圧室に移すことで圧力降下によって一液相領域から二液相領域へ変化させ、

③ 紡糸ノズルより紡出し、ポリマーを固化させるフラッシュ紡糸方法である。

又、この方法を実施するための紡出部装置として用いられる、減圧オリフィス、減圧室及び紡糸ノズルより成る紡口ア
15 センブリーについて各種の形状や構造のものが提案されている。

これらフラッシュ紡糸方法については、特にポリオレフィン/ハロゲン化炭化水素系を対象として多くの研究がなされている。例えばこれら方法はUSP3,227,794号報等
20 開示されている。又これらのポリマー/溶剤系において、一液相・二液相境界線は温度と圧力に相関があること、低温溶解型、高圧溶解型であり、減圧オリフィスによる圧力降下で一液相から二液相に変化させうること、及び二液相での紡出が必要であること等が前述の先行技術に開示されている。
25

このように従来公知の網状繊維は、ポリマー溶液を二液相領域へ変化させた後、紡出して製造された繊維である。

次に三次元網状繊維から成る不織布に関する従来技術を説明する。

5 F USP3,081,519号報に開示されているようにフィブリルから成る網状組織で形成された三次元網状繊維を用いて作られた不織布が従来から知られている。

即ち特公昭36-16460号公報に開示されているように前記網状繊維の短繊維をシートにした不織布、あるいはUSP3,169,899
10 号報に開示されているように、熔融フィラメントをシートにした不織布が知られている。特に後者に示されるフラッシュ紡糸した繊維を邪魔板等にあて、網状繊維を広げて堆積し不織ウェブ（以後、熱接合前の繊維堆積シート状物を不織ウェブと称する。）とする方法は好ましい方法である。即ち、フ
15 ラッシュ紡糸においては溶剤のフラッシュ力を利用するものであり、通常その紡糸速度は4,900m/分以上で9,000～13,500m/分に達することが知られており、生産性よく不織シートを得る方法として極めて有用である。

この紡糸したままの連続した網状繊維を広げて、ランダム
20 な方向に配置した不織ウェブは、不織布（以後前記不織ウェブを接合したものを不織布と称する）としての形態の保持、強度の発現やその他の目的に応じて熱接着される。熱接着はカレンダーロール、エンボスロールによる接着やフェルトカレンダーによる接着等によって行われる。かくして、表面が
25 フラットな紙様表面の不織布、エンボス模様を有する不織布

等が得られ、微細なフィブリルの網状繊維から成ることによる不透明性・被覆力や白度、表面の平滑性、耐毛羽性、あるいは柔軟性、そして一定レベルの機械的強度を利用して各種用途へ使用することができる。なお前記ウェブの接合を接着剤で行うことも知られている。

5 G 更に網状繊維から成る不織布としては、各種の形態を有する不織布が知られている。即ち、柔軟に仕上げられたクロスライクな不織布、表面のみ軽く熱接着したものあるいは全く熱接着されていない不織ウェブ等が知られている。これら不織布は高い被覆力や白度、そして強度を活かして各種の用途に用いられる。

10 前記網状繊維の不織布を製造するために用いられるポリマーとしては、各種のポリマーが用いられているが、ポリオレフィン、とりわけ高密度ポリエチレンがフラッシュ紡糸繊維から成る不織布に適するものとして多くの研究が成されている。

15 HおよびI 網状構造繊維から不織ウェブを作る装置としてUSP3,169,899号報に開示されるように紡糸ノズルより出てきた束状の網状繊維を揺動する桶や偏倚装置に衝突させることにより拡幅開織した網状繊維をつくり、次いで動いている捕集面上に堆積させることにより不織ウェブとする装置が知られている。

20 又USP3,497,918号報に開示されるように、網状繊維を拡幅開織し分散させる装置として、円盤部、円盤中央に設置された円筒部そして円筒部側面から傾斜を持って円盤部上表面に

25

ひろがる多葉体状スカート部を有する回転衝突板も公知である。

さらに不織ウェブの目付け均一性を向上させるために、三次元網状繊維を捕集面上に堆積させる前にコロナ放電によって繊維に電荷を与える技術が特公昭44-21817号公報に開示されている。又、USP3,593,074号報、USP3,851,023号報には、衝突開織した網状繊維の捕集面への前進経路を制御する方法が開示されている。

前述のように説明された従来公知の網状繊維、網状繊維の製造方法、網状繊維から成る不織布、および不織布の製造方法には種々の問題点すなわち不利益点を有する。以下それぞれ問題点について説明する。

A 従来公知の紡糸したままの三次元網状繊維は、好適な素材の高密度ポリエチレンを用いた場合においても、その性能はいまだ満足すべきものでないことも明らかにされている。即ち、USP3,081,519号報において、フラッシュ紡糸法によって作られた繊維は、紡糸したままでも分子配向性を示しある程度の物理的性質を有するものの、望ましい物理的性質を持たせるために、この繊維を熱延伸することを必要だとし、その技術が開示されている。

しかし、フラッシュ紡糸における紡糸速度は先述の如く極めて高速であり、延伸スピードとのギャップが大きすぎるため、連続繊維を熱延伸することは、工業的には種々問題を有し、実用的ではない。特に、フラッシュ紡糸繊維をシートにする方法においては、三次元網状繊維の熱延伸を実施するこ

とは事実上不可能である。即ち、紡糸速度と延伸速度に差を
与える操作を工程上入れることができない。例え熱延伸する
操作を用いることができたとしても熱延伸することによって、
繊維の機械的強度は上るが、三次元網状繊維の特徴である白
5 度や被覆力が低下して透明性が生じる。又網状繊維を広げる
ことが出来ず、又均一な不織ウェブにならない、熱接着時の
収縮が生じやすくなるといった数多くの問題点が生じる。

従って、三次元網状繊維からなる不織ウェブを製造する場合、
USP3,169,899号報に示される如く紡糸したままの繊維が
10 用いられる。即ち、フラッシュ紡糸した繊維を邪魔板等で広
げてシート状にして、熱接着するシンプルなプロセスが採用
されている。しかし、不織布の物理的性質は基本的にそれを
構成する繊維の性質によっていることは明らかである。繊維
を広げてシートにする方法、あるいはそのシートを熱接着す
15 る方法に工夫をこらしても得られる不織布の物理的な性質は
構成する繊維の機械的性質、熱的性質、光学的性質等に左右
される。即ち、熱接着された不織布の機械的性質は、構成す
る繊維の機械的性質及び熱的性質によっていること、また、
不織布の光学的性質は、繊維の光学的性質及び熱的性質に左
20 右される。したがって性能の優れた不織布が得られない。フ
ラッシュ紡糸で得られた繊維から成るシートを熱接着する方
法として各種公知の方法が採られる。高密度ポリエチレンで
は、不織布としての強度の発現や形態保持、そして表面毛羽
止めのためには結晶融点に近い温度で接着される。従って、
25 熱接着不織布を考える場合、繊維間の熱接着性が強固である

と共に、熱接着時に収縮が生じにくいこと、接着温度近傍の高温で繊維の機械強度が高いこと等が繊維として要求される。

このような意味から、従来公知の紡糸したままの三次元網状繊維で満足すべき繊維は知られていない。即ち、機械的強度が劣っている、熱機械特性が劣っている、接着温度近辺での劣化が大きい、そして熱接着不織布とした場合の機械的強度（引張・引裂等）が悪い、白度・被覆力が不十分である、斑が目立つ等の問題点を有している。そして、そのため用途が制限されているのが実情である。

10 従って、本発明の目的の1つは紡糸したままの繊維で、高い機械的強度を有し、かつ、熱接着不織布とするのに適する接着温度近傍の特性にすぐれた三次元網状繊維を提供することである。

BおよびD 既に述べた公知の製造技術を用いてポリマーの均一溶液を作成し、フラッシュ紡糸を行って網状繊維を連続して製造する場合に、下記のような各種の問題点が存在する。

公知技術を用いた場合、ポリマーの溶剤への溶解に長時間要する。この理由として、オートクレーブ型の攪拌槽では、溶解に必要な強力な切断力が働かず、単に滞留時間を増すことによって溶解時間を長くとり、この結果として均一なポリマー溶液を得ている。従って大容量の容器を用いることが前提となり、必然的に滞留時間が増し、且つ大容量であるため、容器内圧力も $200 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{G}$ を越えることは極めて難しい。

25 又パイプラインを用いて膨潤したポリマーを層流混合によ

り溶解する場合は、溶解に必要な剪断力は流速差のみであり、極めて長大なパイプラインが必要となり、これは滞留時間の増大を生ずる。又乱流混合を行う場合は、ポリマー溶液は30
5 100センチポイズ位の高い粘度を持っているため、極めて高い流速が必要となり現実には実施困難である巨大なポンプを必要とする。

いずれにしても、フラッシュ紡糸に用いられる溶剤は、常温・常圧ではポリマーを溶解してはならず、高圧・高温にして初めてポリマーを溶解するものでなければならない。フラ
10 ッシュ紡糸において高温・高圧は必須であり、従って従来の公知技術では必然的に滞留時間は増加し、逆により高圧化には制限を受ける。

高温下にてポリマーが長時間系内に滞留すれば、これは直ちにポリマーの劣化に繋がり、良好な網状繊維を安定して得ることが出来ない。ポリマーが高分子量となるとこの困難は
15 ますます増加し、或る分子量を越えると事実上溶解しなくなる。一方、フラッシュ紡糸から網状繊維を製造するのに際し、製品の強度・タフネス・各種の耐性を考慮して高分子量のポリマーを用いることが必要となる。更に、フラッシュ紡糸に
20 於いては溶液として紡糸を行うため、通常の熔融紡糸では紡糸が困難な高分子量ポリマーを用いることが可能である。むしろフラッシュ紡糸の有用性は熔融紡糸困難な高分子量ポリマーを使用できて初めていかに発揮出来る。

しかしながら、従来公知の技術では、ポリマーの溶解は高
25 分子量になる程困難さが増し、フラッシュ紡糸の有用性を生

かした望ましい物性の網状繊維を連続的に安定して得ることが出来ないという事態に至る。

このような事態に至る原因は、ポリマーと溶剤との親和力にあると考えられる。即ち、フラッシュ紡糸はUSP3,227,794号報に開示されているように、高温・高圧の均一溶液を一旦減圧オリフィスによって減圧した後、紡糸ノズルから吐出させることによる、溶液の構造変化と溶剤のフラッシュ力、及びポリマー固化を利用した技術であり、したがってポリマーと溶剤の親和力は極めて重要な意味を有している。このことからフラッシュ紡糸に用いる溶剤は、常温・常圧ではポリマーを溶解させず、高温・高圧でポリマーと均一溶液を形成し得るものが選択される。従って、フラッシュ紡糸に用いるポリマー／溶剤は高温・高圧でなければ相互に溶解しない系であり、そしてポリマーの重合度が大きくなる程溶解力が低下することも明らかである。

連続して望ましい物性及び形態の網状繊維を得るためには、紡出条件の適正化と共にポリマー／溶剤より成る均一溶液の供給が必須である。特に高分子量ポリマーを用いる場合、従来技術とは異なる技術が待望される。

従来技術のもう一つの大きな問題点として、混合・溶解槽の攪拌軸がある。即ち、従来技術によると外部駆動源によって駆動された攪拌槽によって均一なポリマー溶液を得るか、もしくは長大なパイプラインを用いて長時間を要して目的とするポリマー溶液を得るかのいずれかの方法しか採用できない。後者に関しては、強制混合がない為実用上価値のある程

度に高い分子量を持ったポリマーの実質的に均一な溶液が得られない。

従って、前者の攪拌軸による方法の方が実用性があるが、この方法も使用する装置に摺動部を含んでいるので、ある一定以上の高圧にすることが出来ず、又特殊で高価な摺動部の封鎖機構が必要である等の問題がある。

フラッシュ紡糸を行うポリマー／溶剤系は、高温・高圧で溶液を形成し、しかもポリマーと溶剤間の親和力を有効に働かすには同一温度においても圧力を高めれば高める程溶解は速くなり、円滑に均一ポリマー溶液が得られる。

これは、ポリマーの分子量に対しても同じであり、高分子量になる程、その溶解には高圧を必要とする。所が従来の方法ではこの摺動部の封鎖機構の問題から、高分子量ポリマーを溶解させる程の高圧を得ることが出来ず、従って高分子量ポリマーの紡糸は事実上困難であった。

この様にポリマー劣化防止の意味からも、又高分子量ポリマーを用いる意味からも高圧プロセスに適した紡糸方法が強く要望されている。

CおよびE 前記フラッシュ紡糸方法における重要な技術として、ポリマー溶液を一液相領域から二液相領域へと変化させた後に紡出するUSP3,227,794号報（第23欄43～49行）の公知技術では、ポリマー及び溶剤を決定すれば、紡出液の温度に従って、減圧室でとりうる圧力に上限を有し、即ち相分離線より低圧側でフラッシュ紡糸せざるを得ず、このために溶剤のフラッシュ力の活用が制限されるという問題がある。

このことを第1図を用いて説明する。この図は高密度ポリエチレン／トリクロロフルオロメタンの相の状態図を示す一例である。線EFは相分離線（相平衡線）であり、これより上部は一液相であり、下部は二液相であることを示す。この図において従来技術の一液相領域から二液相領域へ変化させることは点Cの状態から点Dの状態へ移ることを意味する。即ち吐出される直前の減圧室の圧力に制限を有している。

フラッシュ紡糸においては、溶剤のフラッシュによって高紡速が得られ、したがって引き取り張力あるいは牽引張力を必要とせず、通常の熔融紡糸や乾式紡糸とは異なり、繊維の形成や延伸・配向は溶液の有するエネルギーのみによって行われる。

特に繊維の延伸・配向は溶剤のフラッシュ力によって行われており、高温・高圧にするほどフラッシュ力が高まり、すぐれた性能の繊維となる。従って、高配向の高強力な繊維を得るためには、紡出・繊維形成の直前の減圧室の条件が極めて重要である。

前述の公知技術によれば、減圧室でとりうる圧力には、各温度に応じた上限が存在する。従って、溶液温度を上げる試みが行われるが、温度の上昇はポリマー／溶剤系に熱分解を生じさせる。この熱分解は、ポリマー／溶剤の相互作用によるものであり、溶剤ではハロゲンイオンが遊離し、ポリマーでは水素引き抜きによる劣化が生じ、互いの存在で熱分解が加速化される。これらの熱分解は高温になるほど激しくなる。又、採用する温度や、溶解及び紡糸の滞留時間等に応じて熱

安定剤が使用され、ある程度の効果は与えるものの本質的な熱分解防止は困難である。したがって例えば、高密度ポリエチレン／トリクロルフルオロメタン（以後、フロン-11と省略する）の場合には、190℃を超える温度での紡糸は困難である。

このように、従来技術ではフラッシュ力の活用が制限されており、特に網状繊維の強度という点からはさらに改善が望まれる。

したがって本発明は、工業上有用な高密度ポリエチレンとフロン-11を用いたフラッシュ紡糸方法に於いて、溶液を活性化することにより、溶剤のフラッシュ力をさらに活用し、十分に延伸・配向されたより高強力な高密度ポリエチレンの網状繊維、及び該網状繊維を得ることができる新規な方法を提供することを目的の1つとする。

F 三次元網状構造を有するフラッシュ紡糸された繊維を用いる不織布は、その独特の繊維構造による特性を活用して、各種用途に用いられている。そして、その不織布は先述のESP3,169,899号報に開示されているように、紡糸したままの繊維が用いられる。即ち、フラッシュ紡糸した繊維を邪魔板等で広げてシート状にして、熱接着するシンプルなプロセスが採用されている。

又三次元網状繊維が有する不透明性・被覆力と機械的強度をある程度兼ね備えた紙様の不織布が、ESP3,532,589号公報に開示されている。即ちこの不織布はシートの厚み方向にわたって配置された層のいずれもが0.5～5.0 m^2/g の比表面

積を有し且つ、内層の比表面積がいずれもの外層よりも少なくとも $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 高い値である三次元網状繊維から成る不織布構造を有する。

5 5 しかしながら、本発明者らの検討によれば、このような構造であっても、その不織布の性能が満足すべきものではないことが明らかとなった。また従来公知のいかなる構造であろうとも、機械的強度と被覆力の双方を満足する不織布は得られていない。即ち、三次元網状繊維不織布として期待される物性である不透明性・被覆力及び引張強度と引裂強度について
10 では極めて不満なものであった。

 周知の如く、不織布においては、同じ接着されてない繊維シートに熱接着を実施した場合、得られた不織布の引張強度と引裂強度は略ね逆相関する。そして、これらの二つの強度の内、一方の強度を満足させるためには他方の強度を犠牲に
15 しなければならないという問題がある。一般に、非接着の繊維シートは大きな引裂強力を有しているものの引張強力が弱く、表面の毛羽も全くとめられていない。これを熱接着することによって引張強力を高めて表面毛羽も良好なものとする
20 ことができるが引裂強度が低下していく。そして熱接着の程度を強める程、この傾向が強まる。

 一方、網状繊維より成る不織布においては、この繊維特有の高い被覆力を活かした用途も多く、不透明性も重要な物性である。上記の如く、例えば引張強度の増大を目指し熱接着の程度を強くしていくことは、この不透明性を損うことになる。
25 そしてあまりに強く熱接着することは透明性のあるファイ

ルムライクなものとなってしまう。

従って、好ましい引張強度と引裂強度の関係を有し、かつ不透明性にすぐれた網状繊維不織布が要望されており、特に60 g/m²以下の目付の低い領域で引張強度および引裂強度が高く、不透明性・被覆力にすぐれた不織布が待ち望まれており、本発明はこのような不織布を提供することを目的の1つとする。

G 三次元網状繊維の不織シートは形態保持、強度発現、そして表面毛羽どめ等の目的で各種の熱接着がなされる。通常これらのシートは三次元網状繊維が広げられて堆積された多層の構造を有しており、シートの断面方向の各層で異なる繊維間の接着状態を設けることができる。

本発明が目的とする不織布の1つとして不織布を構成する多層の繊維層のうち、少なくともその一部に接着程度のゆるやかな層を有する不織布が含まれる。即ち、不織布の表面、あるいは、不織布を層状に剝離した場合の内部の層中に、部分的に未融着の独立した網状形態の繊維を有する不織布が含まれる。従って、このようなタイプの不織布は、嵩高性、柔軟性、被覆力において優れ、且つ引裂強度が高い不織布である。

例えば、このような不織布として、高密度ポリエチレンの三次元網状繊維のシート状物を、部分的に熱接着したTyvek® 14タイプ(E. I. du pont社製)が知られている。この不織布は、比較的強固に熱接着された表面層と、比較的ゆるやかに熱接着された内層とから成り、かつ部分的に圧着されたエンボス

模様を有している。そして、この不織布を層として剥離した場合、比較的ゆるやかに熱接着された内層から20mm以上の独立する連続網状繊維をとり出すことが可能である。

5 しかしながら、このような従来公知の不織布には、その性能上に種々問題点を有する。即ち、三次元網状繊維不織布の最も基本的な物性である、不透明性・被覆力及び引張強度と引裂強度については極めて不満である。

10 HおよびI 網状繊維から成る不織布の製造法についての公知技術を駆使しても均一性に関して満足しうる不織布を得ることはできなかった。これらの不織布は、不織布を構成する開織した三次元網状繊維の開織幅の斑が大きく、極めて大きな繊維密度を有する集束した束状部を多く含む。このため不織布は、繊維密度の大きな部分や繊維密度の小さい部分が混在する不均一な外観となり、又目付け斑の大きなものであ
15 る。

20 このような不織布は、不織布の均一性の要求されるフィルター分野、衛生材等の用途には不適當であり、特に40g/m²以下の低目付けの不織布は繊維密度の小さいところがピンホールとなり、液体やバクテリア等の遮蔽性が要求される分野での使用は不可能であった。

 又その不均一な外観や、目付け斑からも不織布としての用途は極めて制限されるものであった。

25 従って、フラッシュ紡糸された三次元網状繊維から成る不織布の均一性を向上させることは要望されているが、現在それを満足させるもの、及びそれを達成する方法は出現してい

ない。

本発明は、フィルター分野、衛生材等の用途に充分使用できる均一に開織されたフラッシュ紡糸不織布及びその製造方法を提供することを目的の1つとする。

5

発明の開示

本発明の目的は有用な高密度ポリエチレン系の新規な三次元網状繊維、該繊維より成る新規な各種の不織布、及びそれらの製造方法を提供することにある。詳しくは、第1に、極めて高い熱機械特性と、極めて高い強度とを有する三次元に網状の形態を成した繊維 (A)、

10

第2に、フラッシュ紡糸法において、スクリーン押出機を用いて、ポリマー溶解域の入口を熔融ポリマーで封鎖する製造方法によって製造される繊維 (B)、

15

第3に、フラッシュ紡糸法において、高圧力差を発生させ、ポリマー液体を活性化させる製造方法によって製造される繊維 (C)、

第4に、フラッシュ紡糸法において、スクリーン押出機を用いて、ポリマー溶解域の入口を熔融ポリマーで封鎖する上記 (A) の繊維の製造方法 (D)、

20

第5に、フラッシュ紡糸において、高圧力差を発生させ、ポリマー液体を活性化させることによる上記 (A) の繊維の製造方法 (E)、

第6に、上記 (A) の繊維から製造される内層の比表面積が高く、機械的強度の高い不織布 (F)、

25

第7に、上記(A)の繊維から製造され、独立した連続繊維を取り出すことのできる、被覆力、強度に優れる不織布(G)、

5 第8に、目付け、外観の均一性の高い、上記(A)の繊維から成る不織布(H)、

第9に、上記(H)の均一性の高い不織布を、特殊な構造の分散装置及び分散条件によって製造する製造方法(I)、をそれぞれ提供することを目的とする。

10 本発明の第1の目的は40以下の長周期散乱強度比を有することの特徴とするフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維によって達成される。

15 本発明の第2の目的は加熱されたスクリュウ押出機を用いて熔融しつつポリマーを連続的にポリマー溶解域へ供給し、溶解域の入口を連続的に供給される熔融ポリマーで封鎖しつつ熔融ポリマーに溶剤を添加し、高圧下で両者を混合・溶解してポリマー溶液を製造し、溶解域に用けられたノズルからポリマー溶液を低圧域に連続的に吐出させるフラッシュ紡糸法による網状繊維の製造方法によって得られるフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維によって達成
20 される。

本発明の第3の目的は、高密度ポリエチレン系ポリマーとトリクロロフルオルメタンより成る高圧の均一溶液を、減圧オリフィス、減圧室及び紡糸ノズルから成る紡出装置を経て低圧域へ吐出し、高密度ポリエチレン系ポリマーの網状繊維
25 を得る方法において、減圧オリフィスの前後で高圧力差を発

生させ、液体を活性化するフラッシュ紡糸法による網状繊維の製造方法によって得られるフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維によって達成される。

5 本発明の第4の目的は、フラッシュ紡糸法による網状繊維の製造法において、加熱されたスクリュウ押出機を用いて溶融しつつポリマーを連続的にポリマー溶解域へ供給し、溶解域の入口を連続的に供給される溶融ポリマーで封鎖しつつ溶融ポリマーに溶剤を添加し、高圧下で両者を混合・溶解して
10 ポリマー溶液を製造し、溶解域に用けられたノズルからポリマー溶液を低圧域に連続的に吐出することを特徴とする高密度ポリエチレン系三次元網状繊維の連続的な製造方法によって達成される。

本発明の第5の目的は、高密度ポリエチレン系ポリマーとトリクロルフルホルメタンより成る高圧の均一溶液を、減圧
15 オリフィス、減圧室及び紡糸ノズルから成る紡出装置を経て低圧域へ吐出し、高密度ポリエチレン系ポリマーの網状繊維を得る方法において、減圧オリフィスの前後で高圧力差を発生させ、液体を活性化することを特徴とする高密度ポリエチレン系三次元網状繊維の製造方法によって達成される。

20 本発明の第6の目的は、高密度ポリエチレン系のフィブリル化された連続三次元網状繊維が、ランダムな方向に堆積され、互いに強固に熱接着された表面層と、表面層よりも弱くフィルム状繊維層に熱接着された内層とからなる一体化された不織布において、内層の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ をこえること
25 を特徴とする引張強度と引裂強度の高い三次元網状繊維不織

布によって達成される。

本発明の第7の目的は、高密度ポリエチレン系のフィブリル化された三次元網状繊維が、ランダムな方向に配置され、層状に堆積され、部分的に未融着の独立した網状形態の繊維から成る層を含む不織布において、該独立した網状繊維が
5 40以下の長周期散乱強度比を有することを特徴とする三次元網状繊維から成る不織布によって達成される。

本発明の第8の目的は、開織した高密度ポリエチレン系三次元網状繊維がランダムな方向に堆積された不織布において、
10 不織布を構成する連続網状繊維に存在する束状部が40デニール/mm幅以下の密度を有する束状部か、40デニール/mm幅以上の密度を有する束状部である場合には、その幅が5mm以下、且つ長さが30mm以下の束状部であることを特徴とする均一な不織布によって達成される。

本発明の第9の目的は、回転可能な円盤部と、該円盤部の中央より垂直方向に延び且つ円盤部より小さい直径の円形外表面を有する円筒部と、前記円盤部の片方表面と前記円筒部の円形外表面との間の空間に傾斜して配置されたスカート部から成り、該スカート部には前記円筒部の軸線に実質的に平行な方向で飛来する未開織の三次元網状繊維を揺動させる複数の揺動面と、該揺動面と交互に配置され、前記揺動面によって揺動される三次元網状繊維の揺動方向の急激な変化を緩和する緩衝面とによって構成されている三次元網状繊維の拡散・揺動回転分散板を用いる網状繊維不織布の製造方法において、スカート部を構成する揺動面の中央と円盤部上表面と
25

のなす傾斜角度 α が緩衝面の中央と円盤部上表面とのなす傾斜角度 β にほぼ等しく、緩衝面が円筒部近くの幅より円盤部近くの幅の方が広い扇型形状である三次元網状繊維の拡散・揺動回転分散板を用いることを特徴とする均一な不織布の製造方法によって達成される。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の高性能高密度ポリエチレン三次元網状繊維を製造するための原理を示した図であり、本発明の製造方法の内、高圧力差によってポリマー液体を活性化し紡糸する方法と、従来の紡糸法での圧力と温度関係を説明するグラフである。

第2図は、本発明の網状繊維のX線小角散乱像を示す様式図である。

第3図はX線小角散乱のPSPCにおける、長周期による散乱強度比を求める方法を説明するための図面である。

第4図は高密度ポリエチレン(MI=1.2、重量平均分子量約 14×10^4 、旭化成社製サンテックB-161)とトリクロロフルオロメタンからなるポリマー溶液の相図である。

第5図は本発明の網状繊維の製造方法の一実施例を示す略示フローシートである。

第6図、第7図および第8図はそれぞれ本発明において使用される押出機及びスクリュウ、特殊混合構造体(ダルメージ形、ピン形)の一例を示す概略図である。

第9図および第10図は本発明の網状繊維の製造方法の他

の実施例をそれぞれ示す略示フローシートである。

第11図は本発明と比較のために従来公知のスクリーミキサーを用いた網状繊維の製造方法の一実施例を示すフローシートである。

5 第12図は本発明の不織布の引張・引裂強度の関係図である。

第13図は、本発明の不織布を製造する好適な回転分散板形状の一例を示す略示斜視図である。

第14図は、第13図の回転分散板形状の詳細を示す図であり第14(a)図は平面図、第14(b)図は第14(a)図の線A-A'による断面図である。

第15図は、本発明に係る回転分散板の繊維への作用を説明する略示正面図である。

15 第16(a)図～第16(d)図は、本発明に係る回転分散板を三次元網状繊維の揺動変化点が捕集面上になる距離に設置した場合の三次元網状繊維への作用を順を追って詳細に説明する高速度撮影装置観察略示図である。

20 第17(a)図～第17(d)図は、本発明に係る回転分散板を三次元網状繊維の揺動変化点が捕集面より上方になる距離に設置した場合の三次元網状繊維への作用を詳細に説明する高速度撮影装置観察略示図である。

第18(a)図～第18(d)図は、従来公知の回転分散板の繊維への作用を順を追って詳細に説明する高速度撮影装置観察略示図である。

25 第19図は不織布の断面を示す顕微鏡写真であって、第

1 9 図(a) は本発明による不織布、第 1 9 図(b) 図は、比較例の不織布の断面をそれぞれ示す。

第 2 0 図は不織布の表面状態を示す写真であって、第 2 0 図(a) は本発明による不織布、第 2 0 図(b) 図は、比較例の不織布の表面状態をそれぞれ示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の理解を容易にするために、本発明による網状繊維、その製造方法、該網状繊維から作られた不織布、その不織布の製造方法を説明するのに役立つ添付図面を参照して本発明を詳細に説明する。

本発明の繊維は、前述のように高密度ポリエチレン系のポリマーから構成された繊維である。そして、多数の微細なフィブリルより成り、実質的に自由端を含まない連続した三次元網状繊維である。

このような三次元網状繊維は公知のように、フラッシュ紡糸系から得られる。しかし、本発明の三次元網状繊維は、繊維の微細構造において、そしてフィブリル形態の細かさにおいて、従来公知の繊維とは全く異なる新規な三次元網状繊維である。したがって、機械的な強度及び高温時の特性にすぐれており、特に熱接着不織布を製造するのに適している。

本発明の繊維は、微細構造上、繊維軸方向の長周期構造に特徴を有している。そして、このことは X 線小角散乱を測定することによって明確に知ることができる。

第 2 図に本発明の繊維の小角散乱写真を模式的に図示する。

直射ビーム 1 の近くの赤道上にフィブリルやボイドの存在を示す散乱像 2 を示すと共に、子午線上に層線状散乱像 3 を示す。一般に高分子物質の長周期の X 線小角散乱像として、円環状散乱、層線状散乱、層線様二点散乱、層線状四点散乱等
5 が知られており、本発明の繊維は通常の紡糸・延伸を経る延伸糸の長周期構造に類似していることが判る。

そして、子午線方向の位置敏感型比例計数管 (PSPC) による測定での散乱ピークの解析によれば、本発明の網状繊維は
150 ~ 200 Å の長周期を有する。そして、本発明の網状繊維
10 の長周期による散乱強度は大きくないという予想外の特徴を見い出した。即ち、長周期の散乱強度の意味から考えれば、散乱強度が小さいということは長周期構造が不均一である。あるいは明確でないと考えられ、繊維の微細構造としては機械的物性上、又熱的特性上好ましくないことが予想された。
15 しかし、本発明に示されるこれらの物性にすぐれている三次元網状繊維は意外にも散乱強度は大きくなく、新規な構造の繊維を提供するものである。そして、この構造故に融点近辺の高温特性にすぐれており、熱接着不織布に適する三次元網状繊維となる。

20 本発明において網状繊維の特性を把握するために、長周期及びその散乱強度比を定量する。そこでこれらについて説明する。

子午線方向の PSPC による、実測散乱強度対角度プロットを第 3 図に示す。散乱強度曲線のピーク又はショルダーの部分
25 の極大散乱強度を示す位置を長周期散乱角度 (2θ) とし、

この値をMとする。第3図における長周期散乱ピーク又はシヨルダ-の両端の変曲部の共通接線Pを描く。角度Mの実測散乱強度値をGとし、線P上の値をHとする。一方角度 $(2\theta) \cdot 2.5^\circ$ の実測散乱強度(ブランク)の値をIとして、散乱強度比Rを $R = (G - H) / I$ として求める。

長周期は Bragg の式 $L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ に $2\theta = M$ を入れること
によって求められる。

本発明の三次元網状繊維について、このようにして得た長周期は 150 ~ 200 Å であり、長周期散乱強度比は 40 以下である。

なお前述の X 線小角散乱は、次に示す装置・方法を用いて測定された。X 線回折装置は理学電機社製 RU-200-PL、X 線は Cu-K α で 1.54 Å、ピンホールスリットとして 1st SLIT 0.5 mm ϕ 、2nd SLIT 0.3 mm ϕ を用いた。測定電圧は 45 kV、電流は 140 mA で、照射時間は 2×10^3 sec とした。測定用のサンプルは網状繊維を揃えて照射部分のサンプル巾が約 2.5 mm になるように作った。

この繊維の熱的な性質は各種方法の測定で知ることが出来る。そして、この熱物理的な測定は、不織布としての使用を想定し、燃りのない状態で行なわれる。

本発明の網状繊維は、熱接着温度近傍での熱機械特性が良好で加熱時の伸長率が小さいことに特徴を有している。即ち、熱機械試験機 (TMA) の試験において、デニールの 1/10 の一定荷重下で昇温する時の 130°C での伸長率が好ましくは

3%以下であり、さらに好ましくは2%以下である。測定は、真空理工社製「TM-3000」を用いて、2℃/分の昇温速度で測定された。

5 又、パイブロンによる測定においても、熱的及び動的性質を知ることが出来る。即ち、本発明の網状繊維は、高温でも高い動的弾性率を示し、例えば動的弾性率が 10^{10} dyn/cm²になる温度は、115℃以上が好ましい。

さらに、高温時の結晶の安定性は $\tan \delta$ の結晶分散の開始温度で評価される。そして、本発明の繊維は、結晶分散の開始温度が好ましくは123℃以上、さらに好ましくは125℃以上の高い値を示し、接着温度近傍での結晶の安定性にすぐれていることが判る。これらの測定は、動的粘弾性測定装置を用いて実施され、本発明では東洋ホールドウィン社製

10 「RHEOVIBRON DDV-II-EA」を用い、周波数110Hz、昇温1℃/分で行った。

このように、本発明の三次元網状繊維は高温での熱安定性、熱機械特性にすぐれており、熱接着不織布に適しており、前述の特性は本発明の繊維の微細構造によって生ずる。

20 本発明の網状繊維は、また高度に配向された繊維であり、このことはX線回折による結晶配向角を測定することにより明らかになる。即ち、本発明の繊維のX線による配向角は30°以下が好ましい。さらに好ましくは20°以下である。

また、赤外吸収二色性からも高分子の結晶部と非晶部の配向が測定されることが知られており、二色比配向係数 F_{20}° で
25 評価される。ポリエチレンの平行二色性バンドである2017cm⁻¹

での本発明の繊維の二色比配向係数は0.3以上であることが好ましい。本発明では、日本電子社製「JIR-100」のFT-IR装置を使用し、ATR結晶としてKRS-5を用いる方法で測定した。

5 さらに、マイクロ波による繊維の複屈折測定も分子の配向の程度を現わすものとして用いることが出来る。神崎製紙社製「マイクロ波分子配向計」MOA-2001A型による4GHzの複屈折において、本発明の網状繊維は好ましくは0.13以上の複屈折の値を示す。

10 このように、本発明の三次元網状繊維は、高度に配向された繊維であり、極めて良好な性質を有している。

本発明の三次元網状繊維は、極めて機械的強度がすぐれている。三次元網状繊維は、網状に分岐しており、そのまま糸の強伸度を測定する場合、繊維要素間ですり抜け等が生じ
15 値のバラツキが大きくなる。従って、本発明では引張試験において、4回/cmの撚りをかけて測定した。このような条件で測定された本発明の繊維は、初期モジュラスが15~50g/dであり、好ましくは20~50g/dであり、破断強度は4g/d以上好ましくは7g/d以上である。

20 紡糸したままの三次元網状繊維においては、本発明に示されるような高強度の繊維は知られていない。

本発明の三次元網状繊維は、そのフィブリル化の形態において、極めて微細なフィブリルから成っていることが好ましい。そして、この三次元網状繊維の比表面積が30m²/g以上
25 上であることが好ましい。

三次元網状繊維を構成するフィブリルの微細さを表現する
尺度として比表面積を用いることは、USP3,169,899号報に開
示されているように公知である。本発明の三次元網状繊維は、
公知の繊維と比較して明らかにより微細なフィブリルより構
成されている。本発明の網状繊維の比表面積は $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以
上
5 以上が好ましく、さらに好ましくは $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、
 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の値を有する網状繊維を得ることも可能であ
る。

このように、より微細なフィブリルから成るために本発明
10 の網状繊維は、白度や被覆力、そして吸着性能の点で従来公
知の繊維に対してすぐれている。これらの繊維を用いた不織
布を製造した場合に、その微細なフィブリルのために繊維が
広げられやすく均一なシートにすることが出来る。表面積が
大きく熱接着性が良好である、白度が高く不透明性が高い、
15 そして吸着性能やろ過性能にすぐれる等の多くのすぐれた特
性を持たせることが出来る。

この比表面積は、窒素吸着法によって求められ、本発明に
おいてはカルロエルバ社製「ソープトマチック1800」を用い
て測定した。

20 フィブリルの微細さを測定する方法として、繊維への水銀
圧入法による細孔分布測定用のポロシメーターを用いても良
く、この場合、本発明の繊維の水銀圧入量が従来公知の繊維
よりも多く、微細なフィブリルより成っていることが判る。

このように本発明の三次元網状繊維は、極めて微細なフィ
25 ブリルから構成されているにも拘らず、独特の長周期繊維構

造を有している。そして、融点近い高温での性質にすぐれており、機械的強度が従来になく高いという有用な性質を合わせ有する。一般的に繊維においては繊維の比表面積の増加は断面の異形度の増大を示し、機械的な強度は低下する。しかし、本発明による三次元網状繊維においては、比表面積の増加と機械的強度の増大が併立しており、この事は従来の概念からは到達しえないことである。

本発明の繊維は、三次元網状繊維であり、フラッシュ紡糸として知られる紡糸方法によって得られる。以下本発明の三次元網状繊維を得る好ましい例を説明する。

本発明の三次元網状繊維は、ポリマーと溶剤を用いるフラッシュ紡糸から得られる。しかし、本発明の繊維を得るフラッシュ紡糸機構は、従来公知のそれとは全く異ったものである。

従来公知の三次元網状繊維を得るフラッシュ紡糸の重要な技術として、USP3,227,794号報には、ポリマー溶液を減圧オリフィスで圧力降下させることで、一液相から二液相領域へと変化させた後、紡糸ノズルより吐出する技術が開示されている。

本発明者らは、フラッシュ紡糸された繊維の構造を決定するのは、ポリマーと溶剤の相分離構造にあることに着目し、鋭意研究を重ねて新しいフラッシュ紡糸機構を見出すことにより、本発明に示される新規な三次元網状繊維の完成に到達した。その新規なフラッシュ紡糸機構とは、ポリマーの均一溶液に瞬間的な活性化を与え、従来公知の一液相から二

液相への変化による相分離構造とは異なった活性化構造とした後、紡糸ノズルより紡出し、その活性化構造に基づく繊維構造を形成させることにある。ここでいう「活性化」とは、

5 ポリマー液体が減圧オリフィスを通過する際の圧力損失を大きくすること、即ち減圧オリフィスを前後で圧力差を大きくすることであり、少なくとも 80 kg/cm^2 、さらに好ましくは

10 120 kg/cm^2 以上の圧力差とすることによって活性化を行うことにある。この活性化は、ポリマー溶液の密度や濃度の大きなゆらぎによって生じるものであり、溶液に極めて微細に相分離したかの如き構造を一時的に与える。

そして、この状態で紡糸ノズルより吐出することによって本発明の三次元網状繊維が得られる。即ち、この微細な活性化構造から低圧・低温域に開放された溶剤が急激に気化し、膨張しようとするフラッシュ力が凝固をはじめめるポリマーに

15 配向を与えることになり、高度に配向した三次元網状繊維を形成する。

この活性化は瞬間的なものであり、静的平衡状態で測定される相図の一液相領域内からの紡糸でも好ましい三次元網状繊維を得ることが出来る。従って、この活性化構造から得られる繊維は、従来公知の繊維とは異なり、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の極めて微細なフィブリルより成り、本発明に示される独特の長周期構造を有する高強度な三次元網状繊維である。

20

このポリマーと溶剤から成る溶液の活性化は重合度が大きく、かつ分子量分布の狭いポリマーに対して、上記の圧力差

25

を大きくすることが有効に作用することが本発明者らの研究で明確になった。

本発明の繊維は、高密度ポリエチレン系より成っている。主として用いられる高密度ポリエチレンに特に制限はなく密度0.94以上の高密度ポリエチレンでよい。又、100%エチレン単位から成るものの外、10モル%以内のエチレン以外のモノマー成分をランダム又はブロックで共重合したポリマーであってもよい（当然、ポリマー中に添加剤が含まれることも任意であり、熱安定剤、紫外線安定剤、滑剤や顔料等も本発明を損わない範囲の量で含まれていてよい。）又、この高密度ポリエチレンと他のポリマーをブレンドして成ることも当然可能であり、目的に応じて用いることが出来る。特に本発明の三次元網状繊維はその特殊な構造故に高強度であり、従来高密度ポリエチレンに他のポリマーをブレンドすることで強度低下を生じ実用できなかった種類のポリマーをブレンドすることも可能である。高密度ポリエチレンとブレンドされるポリマーとしては、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

先述の如く、本発明の繊維は新らしい繊維形成機構に基づくものであり、本発明の網状繊維を成す高密度ポリエチレンは、重合度が高いことが好ましい。紡出される繊維のメルトインデックス(MI)は1以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以下である(MIの測定はASTM D-1238-57T 条件Eによる)。又、繊維を構成するポリマーの分子量

分布が狭いことも重要である。即ち、同様のMIであっても分子量分布が広ければ、性能の劣ったものになる傾向がある。本発明の繊維の分子量分布は M_w / M_n で1.5以下、さらに好ましくは1.0以下である。当然ながら本発明の繊維を得るために用いる原料ポリマーのMIは、本発明の繊維のMIと等しいか、それ以下のポリマーが用いられる。

本発明の繊維を得るための溶解プロセスは、特に制限されることはなく、従来公知の溶解プロセスを用いることが出来る。しかし好ましくは、スクリュウ押出機でポリマーを溶融しながら供給し、引続く混合管内で溶剤と混合、溶解する方法を用いる。本発明の繊維は、高分子量で分子量分布の狭い高密度ポリエチレンから成っており、原料ポリマーを短時間で溶剤に溶解し、紡糸してポリマーの変質を防止することが好ましい。又、高圧での溶解が溶解速度及び本発明の紡糸機構から好適である。

又、本発明の繊維を得るために用いる溶剤はフラッシュ紡糸に用いるものであれば特に制限されることなく、従来公知の溶剤が用いられてよい。好ましくは、フロン-11であり、塩化メチレン、トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素、シクロヘキサン等の炭化水素又はこれらの混合液が用いられる。

本発明の繊維を得るための紡口アセンブリーは、先述の紡糸機構をとり得るものであれば制限されることはない。即ち、均一溶液を活性化するための減圧用オリフィス、減圧室やノズル等は従来公知の形状のものが任意に用いられてよい。

次に本発明の三次元網状繊維を製造する方法を説明する。

最初に前記分類Dに属する溶解法溶融ポリマー封鎖法を用いる製造方法を説明する。

分類Dに属する本発明の製造方法は、前述のように、加熱されたスクリー押出機を用いて溶融しつつポリマーを連続的にポリマー溶解域へ供給し、溶解域の入口を連続的に供給される溶融ポリマーで封鎖しつつ溶融ポリマーに溶剤を添加し、高圧下で両者を混合・溶解してポリマー溶液を製造し、溶解域に用けられたノズルからポリマー溶液を低圧域に連続的に吐出することを特徴とする。

前記方法がポリマー溶解域に於いて、混合・溶解が少くとも押出機のスクリーに付設された機械的混合の領域を用いて行われるようにした網状繊維の連続的な製造方法であると好ましい。

前記方法がポリマー溶解域において、ポリマーと溶剤との混合・溶解を多段階に行う様にした網状繊維の連続的な製造方法であるとより好ましい。

前記方法がポリマー溶解域において、溶剤の添加、ポリマーと溶剤との混合・溶解を多段階にて行うようにした網状繊維の連続的な製造方法であると好ましい。

前記方法が溶剤の添加、ポリマーと溶剤との混合・溶解を多段階に行う際に、ポリマー溶解域において、溶剤の添加の都度、ポリマーと混合・溶解し、順次ポリマー濃度を低下させるようにした網状繊維の連続的な製造方法であると好ましい。

更に好ましくは、前記方法がスクリュ－押出機を用いて溶融したポリマーを連続的に供給し、供給された溶融ポリマーにてポリマー溶解域が封鎖され、加圧下にてポリマーと溶剤とを混合・溶解する際に、ポリマー溶解域に於いて、ポリマーに対する溶剤の多段階添加・混合・溶解の少くとも第1段階が、スクリュ－押出機で連続的に溶融供給されるポリマーに対して、該押出機のスクリュ－に付設せられた機械的混合の領域で行われる様にした網状繊維の連続的な製造方法である。

10 その上、更に好ましくは、前記方法がポリマー溶解域に於ける、ポリマーに対する溶剤の多段階添加・混合・溶解の少くとも第1段階が、スクリュ－押出機で連続的に供給される溶融ポリマーに対して、当該押出機のスクリュ－に付設せられた機械的混合の領域で行われる際に、第2段階以降の溶剤
15 添加・混合・溶解が静的混合素子を用いて行われるようにした網状繊維の連続的な製造方法である。

本発明の最も大いなる特徴はスクリュ－押出機を使用することにより、高温・高圧の均一なポリマー溶液を容易に且つ安定して得られるようにしたことである。この結果として、
20 高圧時の溶液の漏洩を解決し、容易に高圧に出来、スクリュ－押出機で溶融供給出来るポリマーなら、たとえ高分子量であろうとも容易に溶解し得るようになる。

又、押出機に付設した機械的混合の領域を援用することにより、強制攪拌下にてポリマーと溶剤とを大きな剪断力により速やかに高圧混合・溶解し得るようにした。このため、極
25

めて短時間にて溶解が起こり、ポリマーの劣化を著しく防止すると云う効果も発揮できる。

このような構成の方法を用いることにより、フラッシュ紡糸に於いて高分子量ポリマー、特に劣化し易い高分子量ポリマーが、本発明によって始めて使用可能となる。

本発明の製造方法の説明に用いられている用語について簡単に説明する。「ポリマー溶解域」とは、ポリマーが溶融している状態にあり、且つ溶剤が無い状態から所定量の溶剤を含む状態にあり、溶剤とポリマーが溶解し始める状態から溶剤とポリマーが溶解し終った状態まで含んでおり、そして混合し合っている状態にある区域を意味する。

「封鎖」とは間隙に溶融したポリマーが充満し溶剤が全く含まれておらず、且つ溶剤が全く侵入出来ない状態を意味する。

「混合・溶解」とは、ポリマーと溶剤とが混合しており、且つ両者が溶解しつつある状態を示す。

「機械的混合」とは、液体を強制的に攪拌する要素があり、そしてその要素が外部からの駆動源によって駆動されて生ずる混合を意味する。

本発明の製造方法において、ポリマーとしては高密度ポリエチレンが使用され、その連続的供給手段としては、繊維・フィルム・その他各種の押出成形品の製造において通常使用されるスクリュウ押出機を用いることが出来る。

即ち、スクリュウ押出機は、駆動モーター・減速機・ポリマー供給用ホッパー及びポリマーを加熱溶融させるバレル部

からなる。このバレルはヒーターが装着されることによって加熱出来る構造である。バレル内にはスクリーが内設され、このスクリーはスラストベアリング・減速機を通して駆動モーターに連結している。

- 5 このスクリーは供給部、圧縮部、計量部の主たる三区域に分割することが出来、ポリマーは供給部で予熱されながら出口の方へ推進する。圧縮部にて圧縮されながら溶融し計量部に到達する。本発明にて用いる押出機には、ポリマーが完全に溶融する計量部に、溶剤注入口が設けられ、ここに逆止弁が接地されている。この弁を介して溶剤供給の為の高圧計
10 量ポンプに連結している。スクリー供給部から来る溶融ポリマーにて充された計量部に溶剤が圧入され、この計量部のスクリーによりポリマーと溶剤とは混合・溶解される。
 溶剤注入部のスクリーでは、溶剤の添加を容易にするため、
15 スクリーの溝深さを前後の溝深さにより若干深くした方が好適である。こうすることによりスクリーの供給例よりもバレル内部の圧力が低くなり、スクリーの供給部への溶剤の逆流、噴出が防止出来る。この混合・溶解部の圧力は押出機
20 の出口側のノズル寸法を変更することにより自由に変えることが出来る。これによって、ポリマーの種類及び分子量に好適な圧力を得ることが出来る。又この部分でのポリマーの滞留時間もスクリーの長さを制御することにより自由に変えることが出来る。即ち、この押出機の混合・溶解領域での
25 状態を溶解させるポリマー／溶剤系に最適なものにする為に、
 圧力・温度・混合剪断力・滞留時間を自由に設定出来、結果

として均一なポリマー溶液を容易に、且つ安定して得ることが出来る。

フラッシュ紡糸系の溶剤／ポリマーは高圧にして始めて溶解する。従ってポリマー溶液の調整には必ず高圧容器を必要とする。特に 350℃までに達する温度条件下の高圧容器を必要とする。更に攪拌付き高圧容器を必要とする。

この時、可動軸の軸封と云う困難な課題に逢着する。フラッシュ紡糸系にて高分子量、例えば高密度ポリエチレンで、
10 10⁴以上)を用いようとする、必然的に高圧にする必要がある。高圧としなければ、用いる分子量を制限されるばかりでなく、比較的低い分子量でも溶解に長時間を要しポリマーの劣化を生ずる。

本発明者等は熔融ポリマーによる液封と云う手法を開発し、
15 この問題を解決した。より具体的には押出機バレルとスクリー
ューとからなる空間にポリマーを充填させて溶剤ガスの噴出を防止する。この場合大切なことは、この空間に熔融ポリマーが充填しながら、スクリー前方に向かって流れていること
であり、従って圧力勾配が生じていることである。

20 この間の事情を更に詳しく説明すると、次の様になる。

米国Zehner Tadmor及び Im Rich Klein著の“Engineering Principles of Plasticating Extruder” (Van Nostrand Reinhold Company発行) の p79～p107及びp359～p400にも詳しく記載されている様に、操作条件により必ず押出機内に圧
25 力の極大部が生ずる。より詳しくは、スクリーを供給部、

5 圧縮部、計量化部に区分した場合、ポリマーの溶融時点以降の計量化部の始まり地点の前後に圧力の極大部が生ずる。この極大部以降徐々に圧力は下がる。特に、計量化部のスクリーユー溝深さを、圧縮部の最小溝深さに相当する圧縮終了点より深くすると多くの場合圧力が下がり、その場合は、圧縮部終了点近傍に圧力最大部が生ずる。この圧力を利用して溶剤のシールを行う。

10 従って、用いるスクリーユーの寸法形態に工夫が必要である。即ち、溶融を完全にするために、供給部の長さはある程度長くする。大抵の場合、押出機の口径とスクリーユーネジのピッチが一致しており、以下にスクリーユーの寸法の好しい具体例を述べる。供給部の長さは7ピッチ以上、好ましくは9ピッチ以上である。

15 又、スクリーユーの圧縮比は、圧力形成に重要であり、ポリマーの供給形態がペレットの場合は、圧縮比が3.0以上、粉末の場合は、4.0以上がよい。

20 圧縮部の長さは通常5ピッチあれば充分であるが、7ピッチ以上ある方が好ましい。又圧縮部の終了点については、計量化部の開始点近傍に、いわゆる混合区域（ミキシングゾーン）を設けてもよい。この部分は短かく、且つ高剪断を与えた方がよい。

25 計量化部の形態は、この部分に溶剤供給口を設けるので長い方がよい。即ち7ピッチ以上、好しくは8ピッチ以上である。溶剤供給口の設置は計量化部が始まってから3ないし4ピッチ目に設ける方がよい。勿論これ以上の長さがあっても

よい。更に溶剤の投入を容易にするために、溶剤投入口のある部分のスクリー口径を小さくする。即ち溝深さを深くした方がよい。この部分の長さはスクリー径の減少もしくは増大も含めて少なくとも2ピッチ以上が望ましい。

- 5 更に計量化部の溝深さとしては、押出機口径が35 mm ϕ なら1 mmから3 mm程度、65 mm ϕ なら2 mmから4 mm程度、90 mm ϕ なら2.5 mmから4.5 mm程度、120 mm ϕ なら3 mmから5 mm程度、150 mm ϕ なら3 mmから6 mm程度等が好しい。

- 10 更にスクリーの外径と押出機バレル径の間に生ずる間隙に関しては通常0.1 ~ 0.8 mmが採用され、口径が小さい程、間隙を狭くした方がよい。

- 又、操作条件は、スクリーを上記寸法にした上で、温度、スクリー回転数、吐出量によって定まる。即ち、押出操作を開始し、所定温度にて試行錯誤法によって溶剤がホッパー
- 15 口から噴出しないスクリー回転数、吐出量の条件を求める。

- 吐出温度の例として、ポリエチレンの場合200℃から280℃が選択される。この時、押出機内の圧力最大点の圧力は少くも100 kg/cm²・Gが好ましい。これ以下でも運転出来ないこともないが、吐出量の変動等により圧力が変動し、溶剤が
- 20 噴出する場合がある。

この方法はフラッシュ紡糸からの網状繊維を得るためのものであり、この工程を経た後、

- ① 直ちに紡出装置に供給する、
 - ② 次の混合装置に導入した後、紡出装置に供給する、
 - ③ 新たな溶剤と共に次の混合装置で混合して、紡出装置
- 25

に供給する、
等の工程が選択される。

① の工程は、混合に要する滞留時間を考慮して本発明の混合部のホールドアップ体積を大きくすることが必要であるが、最も簡単なプロセスとなり、好適なものである。

本発明において、ポリマーと溶剤の高温・高圧溶液は紡出装置でフラッシュ吐出され、網状繊維が得られる。このフラッシュ吐出方法は、従来公知の技術を用いてよく減圧オリフィス、減圧室、及び紡糸ノズルより成る紡口アセンブリーの使用によるフラッシュ吐出が好ましい。そして、これらの装置の形状や構造は任意に選択できる。

本発明に用いるポリマー／溶剤系は常温・常圧では溶解せず、高温・高圧にて始めて溶解する。従って、一般的特徴としては相互に溶解しにくい系に属し、たとえ高温・高圧にしても簡単には溶けない。このため、押出機のスクリューに付設して機械的混合の領域を設けることが好ましい。即ち、ポリマーと溶剤の接触面積を拡大することにより、溶解面積を広くして、速やかに溶解させる。このための一つの方法は、押出機と同一軸上に特別な機械的混合部を設けることである。

「特別な」と云う用語は、押出機スクリューの供給部、圧縮部及び計量部のネジ構造とは異なった、混合・攪拌効果の向上を狙った構造体を意味する。例えば、ダルメージと称される構造体などがこれに当る。

本発明では、押出機の駆動系は一つで、押出機のスクリューは、溶融供給部と溶剤との特別な機械的混合部とを有し且

つ、その中間部分のバレルに溶剤注入部を有している。この
押出機は通常の溶融成形に用いられている供給、圧縮、計量
各部よりなる通常のスクリュウの先端に、混合機能を有する
形状に構成された構造体を継ぎ足すか、あるいは溶剤注入口
5 のついた特別な機械的混合部を有するバレルを継ぎ足して形
成することができる。又本発明に使用するために独自に設計
されたものであってもよい。

この好ましい実施例においては、押出機スクリュウの回転
によって、溶融ポリマーが供給され、引続いてこの溶融ポリ
10 マーと別途定量ポンプ等で供給される溶剤とが特別な構造体
により機械的に混合される。この押出機と構造体とは駆動系
が一つであり、その摺動部は通常の押出機と同一構造でよく、
低粘度である溶剤は、溶融ポリマーで遮ぎられた形でこの摺
動部には到達しない。

15 溶融ポリマーと溶剤との混合に用いる混合機能を有する構
造体のタイプは、各種の構造や形状のものがあり、これらを
本発明に用いることができる。

即ち、ダルメージ構造のもの、切欠きのある多条ネジ構造の
もの、せき止め構造のもの、多列ピン構造のもの等であり、
20 又これらを組合わせたものでもよい。更にバレル側にせき止
め、溝、ピンを設けて前記構造体と組合わせてもよい。更に
は、回転体とバレルを多角形にしニードル効果を狙ったもの
でもよい。これらは、用いるポリマーの種類、溶融粘度や溶
剤の種類・混合割合等によって選択される。

25 この好ましい実施例により、高分子量ポリマーでも容易に、

短時間に且つ劣化させることなく溶剤に溶解させることが出来、より好ましい網状繊維が安定して連続的に得られる。

更により好ましい実施例として、多段階で混合すること、その上好ましい方法として多段階にて溶剤を添加し、混合・溶解させる方法がある。

最も好適な実施例として、第1段階はスクリーンに付設した機械的混合の領域に溶剤の1部を添加し、混合・溶解させた後、第二段階以降の混合・溶解手段として静的混合素子を用い、その静的混合素子毎に残りの溶剤を順次添加せしめて混合・溶解せしめる方法がある。

先述した従来公知の技術においては、所定濃度の溶液とする為に、必要量のポリマーと溶剤を一挙に合わせて混合・溶解している。所がこの方法では、混合・溶解なかならずく溶解にかなりの長時間を要し、なかなか均一なポリマー溶液とならない。

本発明者らは、この問題点に就いて種々考慮した所、フラッシュ紡糸に用いるポリマー／溶剤系はポリマー濃度が高い程溶解し易いことを見出し、更に高圧にすれば益々溶解し易いことを見い出した。この結果、本発明の押出機溶解法の更に好ましい方法を発明するに至った。

即ち、例として高密度ポリエチレン／フロン-11（トリクロロフルオロメタン）系を用いて説明すれば、第4図のグラフの相図に示すように、ポリマー濃度が12wt%より15wt%の方がより溶解し易いことが分る。更にポリマー濃度を増加して行けばより溶解し易いことを見い出された。このグ

ラフから高分子溶液論に云うLCST型の相図を持つことが示され、本発明者らの研究の結果と、挙動が一致する（高分子学会編、共立出版発行、高分子実験学、第11巻“高分子溶液” p189-204 参照）。

- 5 従って、溶融ポリマーに多段階にて順次溶剤を添加して、多段階に溶解させて順次ポリマー濃度を下げてゆけば、本発明の効果は益々発揮される。

本発明では多段階でポンプ等を用いて溶剤を添加するが、それぞれの溶剤添加後、ポリマーと溶剤の混合操作を加えることが好ましい。この混合操作は、いかなる技術が用いられてもよく、攪拌翼やミキシングスクリューによる機械攪拌、
10 静的混合素子等を用いた混合が採用されてよい。又、これらを組み合わせることによって極めて好ましいプロセスとすることも可能である。

- 15 本発明でいう溶剤の多段階添加とは2段階以上に分割された添加を意味し、最初にポリマーと溶剤とが合流したところが1段階目であり、2段階以上であれば制限はされない。

この第2段階目以降の溶剤添加のための手段としては、特に制限されるものではないが、静的混合素子を用いることが好ましい。即ち、十分な混合能力を有し、摺動部を持たない装置としてこれらが推奨される。この静的混合素子のタイプ
20 に特に制限はなく、従来公知のものでも、又はこれらの改良型でもよい。公知のタイプの例としては、ケニックス社のスタティックミキサー、スルザー社のスルザーミキサー、東レ社
25 のハイミキサー等がある。

本発明においては、ポリマーは混合の初期に予め一部の溶剤と混合されており、その粘性が小さくなっており、更に加えられる溶剤との親和力も大きくなっているため、静的混合素子における圧損は小さく、均一溶液が容易に得られる。従って、静的混合素子の形状や段数に対する自由度は大きく、適宜に選択できる。

又、本発明の方法では、用いるポリマーに応じて、任意の溶剤が採用される。即ち、フラッシュ紡糸から網状繊維を得るために用いられる公知のポリマー／溶剤の組み合わせが可能であり、溶剤としては、塩化メチレン、トリクロロフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素等が用いられる。そしてこれらは混合物であってもよい。

本発明の目的はフラッシュ紡糸からの網状繊維を得ることにあり、本発明におけるポリマーと溶剤の量比は、この目的の範囲内で任意に選択することができる。この観点から、網状繊維を得るための紡出溶液のポリマー濃度は好ましくは5～20wt%である。

従って本発明に示される溶剤を多段階で添加する方法では、連続して供給されるポリマーに対して、最終的な紡出溶液のポリマー濃度となるために必要な溶剤量を分割して注入する。実質的に多段階で添加するため、各段で全溶剤量のうち1～99%の範囲の溶剤量が添加されるとよい。第一段目で1～90%の溶剤が添加されることが好ましく、5～80%がさらに好ましい。そして、必要な残りの溶剤が後段で添加され

るが、これらを更に分割して添加することも任意であり、分割法は任意に選択されてよい。

高密度ポリエチレンとF-11との系のフラッシュ紡糸について前述の条件を具体的に説明する。メルトインデックス (M. I.) で表現した、用いられるポリマーの分子量は、
5 1.0 (重量平均分子量約 7×10^4) 以下好ましくは 1 (重量平均分子量約 15×10^4) 以下、更に好ましくは 0.8 (重量平均分子量約 16×10^4) 以下であって、0.05 (重量平均分子量約 40×10^4) まで用いることが出来る。

10 特に好ましい範囲としてメルトインデックス 1.0 から 0.1 が推奨できる。特に好ましい範囲としてメルトインデックスにて 0.8 から 0.3 がよい。

このポリマーは押出機にて 200℃ から 300℃ の範囲で熔融される。メルトインデックスは小さくなるに従って押出機の加熱温度は高く設定する必要がある。用いるスクリュウ形状は通常用いられるスクリュウネジピッチとスクリュウ径とが
15 一致した等ピッチ構造のものでよいが、高分子量 (MI が小さい) のポリマーでは、供給部の長さを大きくする必要がある。又、更に熔融を容易に、且つ速やかに行うために圧縮部の
20 の終りと計量化部の始まりの所に特別に剪断作用を加え、熔融を完了させるスクリュウミキシングゾーンがあってもよい。

ポリマーの熔融が完全に終るとポリマー溶解域に入る。ポリマー溶解域には溶剤注入口があり、ここから溶剤が注入される。溶剤の注入圧力はポリマー溶解域の圧力に応じて定まる。このポリマー溶解域の圧力は均一ポリマー溶液の作成に
25

重要であり、従って、ポリマーの分子量に応じて定まる。ポリマーの分子量に対応してポリマー溶解域の圧力は定まり、これに対応して溶剤注入圧力が定まる。従って、最高耐圧を高くし（例えば $500 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 程度）、圧力に無関係に一定容積を送り出すポンプを用いるとよい。この例としてプランジャーポンプがある。

又注入する溶剤は加熱してもよいし、加熱しなくてもよいが、少し加熱した方が混合・溶解を安定して行えるので好ましい。例えば、溶剤の種類にもよるが、フロン-11なら 50°C から 200°C の温度範囲である。

溶剤の注入口にはポリマーの逆流を防止する逆止弁を取りつけるとよい。この逆止弁は通常用いられる構造のものでよいが、ポリマーが詰った時に掃除し易い構造のものが好ましい。更にこの弁を加熱するとよい。

次にポリマー溶解域の圧力であるが、この領域の圧力は溶解したポリマーで完全に充満された地点、即ち溶剤入口の少し前、スクリュウのネジのピッチ数で云えば2～3ピッチ前から始まり、減圧室オリフィスに至るまでの領域の圧力である。

この圧力はポリマーが高密度ポリエチレンの場合には次のようになる。即ち、メルトインデックス (MI) 5.0 のポリマーであるなら $150 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ から $350 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 程度、1.2 のポリマーなら $160 \sim 360 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 程度、0.8 のポリマーなら $170 \sim 400 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、0.3 のポリマーであれば $200 \sim 450 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、0.3 を越えて0.03位までならば 250

~500 kg/cm²・Gの加圧によって混合・溶解は充分に行うことができる。

5 一般に高密度ポリエチレンに限らずポリマーの分子量が高くなれば、ポリマー溶解域の圧力を高くする必要がある。従ってスクリーユ-押出機をはじめ、特殊な機械的混合部、静的混合部等各装置の耐圧は充分高くしておく必要がある。一般に耐圧強度は 200~750 kg/cm²・Gあることが好ましい。

10 従って、各フランジ部及び圧力・温度等の検出端のシールには充分に留意する必要がある。フランジ部のシールとしては金属中空リング形が使い易い。又検出端のシールは金属接触形が便利である。

又、スクリーユ-軸方向のシールは溶融したポリマーにて流体シールが行われる。従って、少くとも、スクリーユのネジのピッチ数にて、ピッチ前の位置における圧力は溶剤注入部の圧力より高くなければならない。このために、溶剤注入部の空間体積は、押出機ホッパー側の部分の空間体積より大きくするとよい。即ち、溝深さを深くすればよい。このような構成により溶剤注入口の直前はポリマー溶解域の圧力よりも高くなる。この圧力勾配によって溶剤は完全にシールされ、
15 ホッパー側に逆流、もしくは噴出することがない。この部分の圧力を常に最大に保つ好ましい方法としてポリマー溶解域のいずれかの地点にギヤ-ポンプを設置するとよい。最も好ましい設置点は特殊機械混合部の後がよい。このような構成により、ポリマー融体による流体シールはより完全なものとなる。
20
25

溶剤注入部にてポリマーと溶剤は合流し、引続いて特殊な機械混合部に流入する。この部分は、好ましい形態として、スクリー軸と同一軸を形成している。従って、回転数はスクリー回転数と同一となる。然し、この機械混合部は大抵
5 の場合ポンプ能力はなく、混合攪拌機能が主となる。

この場合、ポンプ能力はスクリー押出機及び溶剤ポンプに負担される。スクリー押出機のポンプ能力はスクリーの計量化部にある。従って、この部分の長さはポリマー溶解域の圧力が高くなるに従って、長く取る必要がある。

10 機械的混合部の温度は、スクリー押出機の温度よりも低く設定するとよい。特にフラッシュ紡糸するポリマー／溶剤系は前述した様に高分子溶液論で云うLCST型溶液なので、低温・高圧型の溶解挙動を示すので、必要以上にこの部分の温度を高める必要はない。ポリマー劣化防止の意味からも適正な温度が好ましい。高密度ポリエチレンの例では、170～
15 220℃であり、より好ましくは180～200℃である。

この特殊機械混合部の長さ、形態は前述した様に種々あるが、混合能力の点からは長くした方がよい。又形態はダルメージ型、もしくはニーダー型、バリヤー型がよいが、この形態を採用し、特にその長さを長くすると負荷が大きくなり、
20 機械的発熱が大きくなる傾向がある。この発熱を抑止するために、ピン型混合構造に、その一部を変えてもよい。

一般に、吐出量が大きくなる程、そしてポリマーの分子量が高くなる程、この部分の長さは大きくすることが好ましい。

25 又、多段に溶剤を添加する場合は、この特殊機械混合部へ

の溶剤添加が第1段目となる。この場合、溶剤添加量の配分を考慮する必要がある。

5 一般にポリマーの分子量が大きくなる程、第1段目の溶剤添加量を増加した方がよい。特に大きな障害が生じなければ、各添加個所で使用される溶剤ポンプ形式を同一とするために、等分配方式の溶剤添加がよい。

高密度ポリエチレン/フロン-11の系では、第1段目の添加量を全添加量の10~70%にするとよい。

10 特殊な機械的混合部の次にギヤーポンプを設けてもよい。このギヤーポンプの形態については、通常押出成形に用いられているものでよい。特に注意を要するのはギヤーポンプの軸シールである。この部分での混合ポリマー溶液の粘度は30~500センチポイズ程度であって、一般の流体に比較して粘度は高い。従って、通常のグラウンドシールでも使用可能である。

15 更に好適なシール方法としては、初期に溶液を少し漏洩させるとよい。なぜならば、漏洩により軸の間隙にポリマーが析出・充填され、このポリマーが潤滑剤の働きをするからである。

20 更にギヤーポンプの設置により、以降の領域の圧力を、更に高めることが可能となり、溶解の程度を自由に制御出来る。特に特殊な機械的混合部の圧力をギヤーポンプの回転数により、自在に制御出来る。従って、この部分の圧力を高めて、より高圧での溶解を実施でき、溶解を速めることが出来る。

25 これらの圧力の設定は、ポリマー・溶剤の種類、量に依って

変化するので試行錯誤法にて最適値を設定すればよい。

引続いて二段目の静的混合部に入る。この二段目の静的混合部の前に溶剤注入口を設けた方がより好ましい。但し注入口を設けなくてもよい。

- 5 この溶剤注入口の構造については、前段からの混合ポリマー溶液と新たに添加された溶剤とが、配管の全断面に亘って均一に分布するように設計することが肝要である。

なぜならば、静的混合体は層流混合となるので、混合する液体の粘度比が著しく異なる場合、溶剤を集中添加すると混合が不十分となり、溶解が不完全となり、好ましくない結果を与える。このため全断面に均一に分布するようにする。

例えば、多孔板を用いて、前段からの混合ポリマー溶液をあたかも“そう麺”の如くに溶剤中に吐出させるか又は多数の溶剤噴出口を配管断面内に設ける等の工夫をすることが好ましい。

15 静的混合素子として少くとも40段が必要であり、このために静的混合素子1個当りの圧損は小さくても、全体としてはかなりの圧損となる。従って、各単位毎にまとめて支持し、全段数を集積し出口側にて一括して支持する形式を避ける。

20 この様な対策を取らないと最終段の所で座屈が生ずる場合がある。

 この静的混合素子も含めて配管系の温度は、前段より低めでもよい。この部分においてポリマー溶液の温度が定まるので、特に障害が発生しない場合は低めた方が好ましい。高密度ポリエチレンの例では160~200℃、好ましくは170~180

てである。

更に留意すべきは、最終混合部を出た所のポリマー溶液の圧力である。この部分の圧力は直接減圧室の圧力に影響を及ぼし、直ちに紡糸状態を左右する。

- 5 この最終段混合部を出た所での圧力が著しく変動しているのは、まだポリマーが完全に溶剤に溶解していないことを示す。従って、もし圧力変動巾が大きい場合は、更に混合段数を増すか、溶剤添加段数を増す必要がある。

- 10 一般に、混合最終段直後、減圧室直後の圧力変動巾は $5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $3 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以下である。

- この混合最終段、減圧室直前にフィルターを設けてもよい。このフィルターの形式には多種あるが、濾過面積が大きく圧損の少ないものがよい。一般には、プリーツ型もしくはディスク型の面濾過方式のものを用いるとよい。

- 15 更に混合領域も含めて配管系は可能な限り滞留部が生じない構造とする。滞留を生ずる死角があると劣化ポリマーが生じ、この劣化物が剥落してオリフィスの孔に詰まる。これは非常に好ましくない結果を生じる。

- 20 更に、押出機系も含めて、フランジ部、検出端部に狭い間隙が生じないようにする。この部分にポリマー溶液が入ると応力腐食を発生し、クラックが生じ、そこからポリマー溶液が噴出する場合がある。この腐食を防止するためには、耐食性の高い材質を用いればよい。

- 25 引続いてフラッシュ紡糸部に至る。この部分は減圧室オリ

フィス・減圧室及び紡口オリフィスからなる。この部の形状・寸法等については従来公知の技術に同じである。但し、オリフィス寸法については、ポリマー溶解域の圧力、減圧室の圧力を考慮して決定する。

5 圧力及び温度が最終的に紡糸状態と得られた繊維の物性に影響する。減圧室フラッシュ紡糸部のこの部分の圧力及び温度は、高密度ポリエチレンの場合、 $40 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} \sim 150 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 及び $150 \sim 190$ °C である。この温度・圧力の最適値は運転条件によって変化し、特にポリマー分子量の影響を強く受ける。基本的には、なんらかの意味で、相分離の欠点が生ずることであり、従って、運転条件と相分離状態を考慮して減圧室の条件を決定する。

第5図から第10図までに本発明の網状繊維を製造する方法を実施する装置の実施例を示す。

15 第5図は本発明の典型的な工程のフローチャートを示し、第6図はこれに使用されるスクリュウ押出機の内部を示す。即ち、第5図に示すように、製造装置には押出機4、バレル5及び溶剤ポンプ6、紡糸装置7が設けられている。押出機4にてポリマーは溶融され、バレル5内の溶融ポリマーにて封鎖されたポリマー溶解域に送られる。別置の溶剤ポンプ6より溶剤がポリマーの逆止弁（図示せず）を通して前記ポリマー溶解域に送り込まれる。バレル5内の回転するスクリュウにより溶剤とポリマーは混合・溶解されて均一なポリマー溶液となり、紡出装置7に送液される。この紡出装置7は減
25 圧オリフィス、減圧室及び紡口オリフィス、加熱装置からな

り、こゝにおいて紡口オリフィスを通してポリマー溶液は低圧域に紡出され、連続した網状繊維となる。

押出機バレル5は、第6図に示す様にバレル内にスクリュー11があり、このスクリューは供給部12、圧縮部13、計量化部14、15、16からなっている。この計量化部を更に細かく見ると、計量化部14は圧縮部13から来た熔融ポリマーにて充満されており、溶剤はホッパー口17へ逆流することは出来ない。又計量化部15は前部16及び後部14よりも溝深さが大きくそのために計量化部に圧力の極小部を形成している。このために、溶剤流入口18よりの溶剤は容易に押出機バレル内に注入される。計量化前部14から来た熔融ポリマーと流入口18から来た溶剤は計量化後部16にてスクリューが回転していることにより混合・溶解され、ポリマー溶液となって出口開口部20から流出する。計量化部14、15、16はポリマー流量、溶剤流量により適宜最適化される。

第7図、第8図は押出機の好ましい他の実施例である。

第7図は、本発明の実施に用いる押出機、及びそのスクリューと共軸の特別な混合構造体（混合ミキサー）の構造を示す。

本装置は、ポリマーの投入口17からポリマーが供給され、駆動系19の回転によってスクリュー21で熔融され、前方（図で右方）に押出される。一方バレル5に設置された溶剤注入口18より溶剤が添加され、混合構造体（ダルメージ形）22によって両者は混合され、混合物の出口開口部20に到達する。

第 8 図は、第 7 図とは異なる形状の混合構造体（ダルメージ形及びピン形）22' 及び 22'' を有する場合の構造図である。

5 本発明においては、出口開口部 20 から出てくる混合物をそのまま紡出装置に導いたり、或るいは、この後溶剤を更に添加して混合操作を加えてから紡出装置に導き、網状繊維を得る。

10 押出機スクリーンの径は、製造する網状繊維の生産量に応じて選定され、これと同一軸の構造体の径は、押出機のスクリーン径と同一であっても異なってもよい。又、構造体の長さはそれぞれの場合において、必要混合程度や、滞留時間を加味したホールドアップ体積から適宜任意に決定される。

15 第 9 図及び第 10 図は本発明の更に好ましい実施態様（装置）を示す概略のフローシートであり、符号 4 は押出機 5 はバレル、8 はこれと同一軸上にある特殊混合部、6 は溶剤ポンプ、7 は紡出装置、9 は静的混合素子からなる混合部を示す。

20 第 9 図は多段混合の例であり、即ちポリマーは符号 8 の特殊混合部にて混合・溶解したのち、更に静的混合部 9 にて混合・溶解される。

25 第 10 図は多段に溶剤を添加し、その都度混合・溶解させるプロセスのフローシートを示す。即ち、第 1 段混合部 8 に第 1 段溶剤ポンプ 6 より溶剤を添加混合・溶解し、更に第 2 段混合部 9 にて第 2 段ポンプ 6 より溶剤を添加混合・溶解し所定のポリマー濃度のポリマー溶液を得る。

以上説明したように、分類Dに属する本発明は、ポリマーを溶解するための攪拌機構の封鎖が確実に行えるので、高圧条件を作り易いことと、混合効果が大きく、また溶液の熱力学的特性を利用したポリマーの溶解を行うために、短時間で
5 ポリマーが溶解でき、ポリマーの劣化が抑制されることのために、高分子量の、かつ分子量分布の狭いポリマーが均一溶解できるので、また、高圧下の紡糸によりフラッシュ力を極めて高くすることができるので、40以下の長周期散乱強度比を有した高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維が生成され、更に、150 Å以上 200 Å以下の長周期を有する三次元網状繊維が得られ、更に、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する
10 三次元網状繊維が生成される。(B)

次に本発明の三次元網状繊維を製造する方法で前記分類Eに属する高圧力差活性化法を用いる三次元網状繊維の製造方法を説明する。
15

分類Eに属する本発明の製造方法は、前述のように、高密度ポリエチレン系ポリマーとフロン-11より成る高圧の均一溶液を、減圧オリフィス、減圧室及び紡糸ノズルから成る紡出装置を経て、低圧域へフラッシュし、高密度ポリエチレン系ポリマーの網状繊維を得る方法において、減圧オリフィスの前後で、高圧力差を発生させて、液体を活性化すること
20 を特徴とする。

さらに分類Eに属する本発明の製造方法は、減圧室の条件をポリマー液が二液相領域に属するように定めて紡出する従来公知の方法とは異なり、より高圧の一液相領域からの紡出
25

を採用しているため、紡出時の減圧室の圧力をより高圧にできるという明らかな優位性を有している。

したがって本発明によれば、従来公知の技術よりも大きな溶剤のフラッシュ力を得ることができ、より高度に延伸・配向された高強度の繊維を得ることができる。又、減圧室の圧力を高められることから、ポリマー／溶剤の分解が生じない比較的低い温度での紡糸で高強度の繊維を得ることが可能となる。

本発明に云う液体とは、一液相溶液・二液相溶液の両方を意味する。

本発明に云う高圧力差とは、例えば減圧室の入口にオリフィスを設けて、このオリフィスにより圧力差を発生させる際に従来の方法では実施されていない程の高い圧力差を意味する。例えば少くも $80 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 以上の圧力差を意味する。

活性化とは一液相から二液相に相分離する場合、相分離が容易に発生する様に、液体に熱力学的ゆらぎを与えることを意味する。例えば、密度などのゆらぎを生じさせることを意味する。活性化されているか否かは、光学窓付き圧力容器にて光の透過を測定することに依って知ることが出来る。即ち、一液相溶液に高圧力差を発生させる時透過光が全く透過しなくなる。しかる後又透明な溶液となる。この一時的なゆらぎが液体の活性化を意味する。

本発明において、従来推奨されていない一液相領域からの紡出によって高度にフィブリル化された高強力な網状繊維が得られることは、従来予想し得なかったことである。

これは、本発明では活性化を液体にほどこすことに依って始めて可能となったものであり、本発明ではこの活性化を液体に高圧力差を発生させることに依って達成した。

この圧力差は必ず液体を活性化する程度に高くなければならず、用いるポリマーや濃度等に応じて任意に選定されるが、
5 例えは少なくとも 80 kg/cm^2 とすることが好ましい。本発明は、減圧オリフィスにおいて急激に大きな圧力差を発生させることによって溶液に何らかの構造変化をもたらして減圧室に導き、紡糸ノズルより高圧で吐出する方法である。この
10 構造変化は高圧力差による熱力学的ゆらぎに依って生じている。この熱力学的ゆらぎは一般的には例えば密度のゆらぎといわれている。

本発明でいうポリマー／溶剤の一液相・二液相の境界条件を示す相図は、ポリマー溶液の相平衡を測定することによって得られ、これらは通常の方法によって求められる。即ち、光学窓を有する高温高圧容器を用い、一液相の場合と二液相の場合の透過光の変化を、可視光線又はレーザー光線で観測し、その境界（曇り点）条件を求めること
15 によって得られる。

これらの曇り点は、ポリマーの種類（分子量、分子量分布や分岐度）、溶剤の種類、溶液中のポリマー濃度、温度、及び圧力が要因である。そして通常の方法に従い、ポリマー／溶剤の種類及び濃度を定めた溶液を用いた場合の平衡的な曇り点の発生を観察することによって求められる。即ち、溶液
25 を一定温度に保ちつつ圧力を徐々に変化させる。又溶液を一

定圧力に保ちつつ温度を徐々に変化させる。あるいは場合によって温度と圧力を同時にゆっくりと変化させる等の方法によって測定され、いずれの方法が採られてもよい。

5 本発明における具体的な溶液の活性化方法は、第1図のA → Bに示すように、大きな圧力変化を意味する。即ちAは、溶液の圧力であり、Bは減圧室での圧力を示す。そしてこのような大きな圧力差から得られる網状繊維は先に示したように従来にないすぐれた繊維であり、特に第1図に例示するようにB点を一液相に属させる紡糸方法は好ましい。

10 本発明の製造方法において、ポリマー溶液中のポリマー濃度は、4～25wt%であり、好ましくは5～20wt%である。

以下本発明の分類Eに属する紡糸方法を具体的に説明する。バッチ式では、一般に、攪拌機装置のあるオートクレーブを用いる。オートクレーブは、ポリマー溶液混合攪拌用の攪拌機、オートクレーブ内温度検出用測温抵抗体、ならびにオートクレーブ内圧力検出用ダイヤフラム式圧力計を備えている。一般的操作においては、オートクレーブ中にポリマーを添加し、締め付けボルトによりオートクレーブの一部分をなす蓋と胴部を接続する。次にオートクレーブ内をバルブを通して真空にし、空気を完全に除去した後、バルブより溶媒を導入し、密閉する。

20 オートクレーブ内のポリマーと溶媒は、攪拌機により攪拌されながら、オートクレーブ全面に備えられている鑄込みヒーターにより加熱されることによって、ポリマーを溶媒に溶解させることができる。このポリマーの溶媒への溶解過程に

5 おいて重要なことは、与えられたポリマー、溶媒の組み合わせにおいて、ポリマー溶液を透明で均一な相に維持することのできる温度と圧力条件にすることである。これは、オートクレーブ内条件を相図における一液相条件とすることに該当する。

10 本発明の分類Eに属する方法では、ポリマー及び溶媒の熱劣化を防ぐため、好ましい溶液の温度は、ポリマーが溶媒に溶解する温度以上で、かつ断熱的に起こるフラッシュ押出しにおいてすべての溶媒を気化させるために必要な蒸発熱量を供給するに必要な熱量を持つ温度である。押出し温度が高すぎる場合には、ポリマーの熱劣化や溶媒の熱分解によって生成するラジカルによってポリマーの劣化が著るしく促進され、網状繊維の強度低下や着色を生じる。

15 オートクレーブ内の溶液の圧力は、前記した透明な均一溶液を維持する二液相境界圧力より高い圧力であれば、任意に選択できる。必要な圧力は、機械的ポンプや不活性ガスの加圧等により得ることができるが、溶液でオートクレーブ内を完全に満たし、溶液の熱膨張を利用して所望の圧力を得る方法が好ましい。溶液の圧力は、ダイヤフラム式圧力計によって測定される。

20 次に、均一相から成るポリマー溶液は、放出バルブを開くことにより、オートクレーブ内の圧力によって、減圧オリフィス、減圧室を通り、次いで紡糸ノズルを通り、大気圧下に急速に放出され、フラッシュ紡糸が行なわれる。オートクレーブのようなバッチ運転においては、溶液は放出中オートク

25

レーブ内圧を一定に保ち、紡糸ノズルを通る溶液流量速度を一定にするため、窒素のような不活性ガス圧又は液圧を用いて加圧する方法がとられるとよい。

放出バルブより押出されたポリマー溶液は、減圧オリフィスを通る際、圧力低下を引き起こさせ、ダイヤフラム式圧力計で測定される減圧室内の圧力と溶液の加圧圧力の差を、液体が活性化するに十分な高圧力差にすることが本発明では必要である。例えば少くとも $80 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 以上が好ましい。

そして、この減圧室の温度は、溶液と同程度又は、わずかに低下する程度に保たれる。

紡糸ノズルより吐出された溶液は、溶剤のフラッシュとポリマーの固化により、高度にフィブリル化し、そして十分に延伸・配向された高強度の網状繊維を与える。

これらの紡糸に用いる減圧オリフィス、減圧室及び紡糸ノズルは、従来公知のいかなる形状及び構造のものを用いることができる。即ち、本発明に必要な条件である減圧オリフィスの圧力差が液体を活性化するに充分であればよい。更にポリマー液が減圧室において、相図における一液相領域に属するように、溶液の粘度、流量、押出し圧力、及び紡糸温度等に適切に対応する減圧オリフィスや紡糸ノズルの径や形状が任意に選択される。減圧室の容積は、液体の活性化状態が保持される滞留時間となるように選定され、通常 $0.5 \sim 10 \text{ cc}$ 程度が採用されるが特に制限されない。

本発明の紡糸方法は、バッチ式・連続式のいずれにおいても実施することができる。

特に連続式においては、スクリー推し機を用いて、ポリマー溶解域の入口を熔融ポリマーで封鎖する方法をとれば、高圧の均一溶液を作り易い。更に、ポリマー溶解域に於いて、ポリマーに対する溶剤の多段階添加・混合・溶解の少くとも第1段階が、スクリー推し機で連続的に熔融供給されるポリマーに対して、該推し機のスクリーに付設せられた機械的混合の領域で行われ、第2段階以降の溶剤添加・混合・溶解が静的混合素子を用いて行われる場合は、更に均一溶液を作り易い。

10 以上説明したように、分類Eに属する本発明は、ポリマー溶液に高圧力差を発生させ、瞬間的な熱学的ゆらぎを発生させて、すなわち活性化させて紡糸されること、更に一液相領域内から紡糸されること、そのため、減圧室内での圧力に上限がなく、高圧条件がとれ、フラッシュ力大きいことから、40以下の長周期散乱強度比、更に150Å以上200Å以下の長周期、更に30m²/g以上の比表面積を有する高度に
15 フィブリル化した三次元網状繊維が生成される。(C)

第4図は、本発明の実施例で測定した高密度ポリエチレンとフロン-11の相図を示すものであり、ポリマー濃度12
20 wt%、及び15wt%を図示した。

この相図は、オートクレーブ本体の側面底部に一对の光学窓を有し、底部バルブに接続され増圧・減圧機構を有する装置を用い、一定組成の溶液を一定温度に保ちつつ、液の圧力を1分間に約5kg/cm²G以下の速度で変化させ、光学窓から
25 曇り点を観察することによって測定した。

次に三次元網状繊維から成る新規な高強力不織布（F）について説明する。

即ち、分類Fに属する不織布は高密度ポリエチレン系のファイブリル化された三次元網状繊維が、ランダムな方向に堆積され、互いに強固に熱接着された表面層と、表面層よりも弱くフィルム状繊維層に熱接着された内層とからなる一体化された紙様の不織布であって、内層の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ をこえることを特徴とする引張強度と引裂強度の高い連続網状繊維不織布であり、更に好ましくは、不織布の引裂強度を X

10 (kg / 50 g / m^2 - エレメントルフ法)、引張強度を Y (kg / 3 cm / 50 g / m^2) として、(いずれの強度も不織布の目付けを基準目付 $50 \text{ g} / \text{m}^2$ に比例換算した値)、 $X \geq 0.4$ で、かつ

$$- 20 X - 28 \leq Y \leq 30$$

15 であることを特徴とする。

以下分類Fに属する不織布について、詳細に説明する。

この不織布では、前述のように高密度ポリエチレン系の三次元連続網状繊維がランダムに配置され、堆積されている。即ちフラッシュ紡糸された実質的に末端を含まない三次元網状繊維が広げられて各繊維要素が全方向に対して、おおむね均一になるように配置され、堆積されて不織状となっている。

20

そして紙様の不織布としての形態保持、あるいは機械的強度の発揮のために、表面層において繊維が熱接着されている。この表面層の熱接着は強固であり、表面を指で強く摩擦しても毛羽立つことはない。そして、この強固に接着された層は、

25

表面及び裏面の両面、又はいずれか一面を形成している。

この不織布の内層における熱接着の強度は、表面層における熱接着強度と異なる。即ち、内層では、熱接着程度がその表面層に較べてゆるやかであり、したがって内層は繊維形態をより多く残しているフィルム状繊維層である。その結果、この表面層と内層が一体となって不織布構造を形成している。

このような不織布の断面構造自体は公知のものであり、先述のUSP3,532,589号報にも開示されている。

しかし、分類Fに属する不織布は従来公知の紙様の三次元網状繊維不織布よりも、各層の比表面積が高いことを特徴としており、それにも拘らず、かつてない高い機械的物性を有する。

本発明でいう内層のフィルム状繊維層とは、一部がフィルム状で一部が繊維状である層をいい、無理に他の層と剥離された層において、剥離により露出した繊維状物の一端部を把持し、繊維として剥離しようとした時に、10～数10cm以上の長さを有する独立した三次元網状繊維の連続体として繊維を採取できず、途中で切断される程度の熱接着をうけた層を言う。

分類Fに属する不織布は、この内層の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ をこえることを特徴としている。即ち、紙様の三次元網状繊維不織布を構成する層として従来にない高い比表面積を有し、不透明性・被覆力にすぐれた不織布である。

即ち、三次元網状繊維状物が、大きな比表面積を有すると、光の乱反射を生じ、不透明性・被覆力や白度を増加させる。

前記内層の比表面積は、表面層と内層を機械的に剝離し、剝離時に層間にまたがるフィルム状物、又は繊維状物をあまり強く引きはがさず、カッター等で切断して層に分離し、各層の比表面を測定することで求められる。本発明ではこの比表面積の測定は窒素吸着のBET法によって実施し、カルロエルバ社製ソープトマチック1800を用いて測定した。

この不織布において、不織布の内層・表面層を剝離することなく測定した不織布の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

この不織布は、前述のような高い比表面積を有しているにも拘らず、従来にない高い機械的強度を有する。三次元網状繊維の不織布において、比表面積が大きいことは繊維間の接着が不十分であり、機械的強度は期待できないものであるが、本発明においては、この両者が同時に達成されるという驚くべき効果が得られる。即ち、不織布の機械的強度を代表する引張強度と引裂強度の関係がかってなく良好な不織布である。

引張強度 Y ($\text{kg}/3 \text{ cm}$ 巾/ $50 \text{ g}/\text{m}^2$)とエレメントルフによる引裂強度 X ($\text{kg}/50 \text{ g}/\text{m}^2$)の間に、 $X \geq 0.4$

$-20X + 28 \leq Y \leq 30$ の関係を有する。

ここにおいて、不織布の強度は基準目付に比例換算した値であり、本発明では基準目付を $50 \text{ g}/\text{m}^2$ としている。即ち、分類Fに属する不織布の目付は $15 \sim 200 \text{ g}/\text{m}^2$ であってよいが、好ましくは $20 \sim 120 \text{ g}/\text{m}^2$ であり、中心となる目付が $50 \text{ g}/\text{m}^2$ であることにより、 50 g を基準として強度を規定した。

この引張強度と引裂強度の関係を第12図に示す。

第12図に示すように分類Fに属する不織布の強度の範囲は $X = 0.4$ 、 $Y = 30$ と $Y = -20X + 28$ 及び $X = 0$ にかこまれる領域内にある。

5 前記範囲に記されたプロットは後述の実施例で示すデータであり、同一繊維を用いた不織布に対しては同一のマークでプロットしてある。

一方、前記本発明の範囲外の点線は比較例にあげた繊維を用いたデータを示している。

10 不織布は、通常方向性があるために、その機械的物性を測定するにおいて、タテ方向及びヨコ方向、そして必要に応じて斜め方向が測定される。分類Fに属する不織布は、先述の如く網状繊維の各繊維要素が全方向に対しておおむね均一になるように配置されているため、タテ方向とヨコ方向の物性を測定し、その平均を採用することができる。そして、この
15 タテ/ヨコの物性比は分類Fに属する不織布では $1.3 / 1 \sim 1 / 1.3$ の範囲に含まれる。

また、不織布中の繊維の方向性については、各方向に対するマイクロ波偏波の透過率からも比較的容易に求めることができ、この方法を用いることにより本発明の分類Fに属する
20 不織布の方向に対する均一性を確認できる。そして、マイクロ波から求められる方向性と機械的強度、特に引張強度の方向性はほぼ一致する。

このマイクロ波による不織布の方向性は、例えば神埼製紙社製「マイクロ波分子配向計」MOA-2001Aを用いて測定さ
25 れる。

本発明において、不織布の引張強度は JIS-L-1068によ
って測定し、これを基準目付 50 g/m^2 に比例換算したもの
を Y (kg/3 cm巾/50 g/m^2) とした。又、不織布のエレ
メントルフ引裂強度は、JIS-L-1085によって測定し、同
5 じく基準目付に換算したものを X (kg/50 g/m^2) とした。

フラッシュ紡糸繊維シートを熱接着する方法としては、各
種公知の方法が採られる。高密度ポリエチレンでは、不織布
としての強度の発現や形態保持、そして表面毛羽止めのため
には結晶融点に近い温度で接着する。従って、熱接着不織布
10 を得る場合、繊維間の熱接着性が強固であると共に、熱接着
時に収縮が生じにくいこと、接着温度近傍の高温で繊維の機
械強度が高いこと等を必要とし、それを満足する繊維として
本発明による前述の三次元網状繊維を用いる。

前述のように、極めて微細なフィブリルより成り、長周期
15 に独特の構造を有し、かつ高温特性にすぐれた本発明による
網状繊維を用い熱接着することによって前記 F に属する不織
布が得られ、その不織布は高い機械的強度を有することを特
徴とする。

三次元網状繊維不織布については、前述の USP3,169,899号
20 報、特公昭43-21112号報をはじめ、多くの研究が成され、す
でに一部は商品として市販(Du Pont社:Tyvek®) されている。
しかし本発明に示されるような良好な機械的物性を有するも
のは知られていない。

前記分類 F に属する本発明の不織布は不透明性にすぐれて
25 いることもその特徴である。即ち、従来公知の熱接着方法に

よっても、本来その網状繊維が有する比表面積が大きいために光を乱反射しやすくすぐれた不透明性を有する。さらに機械的強度が高く、高温特性が良好であるため、熱接着によって繊維が損傷されることが少なく、接着程度を高くせずとも

5 機械的強度が発現されることと相まって、不透明性にすぐれた不織布となっている。

この不織布の不透明性は、包材、筒封、衣料等の被覆材として非常に重要な性質であり、肉眼での観察結果と合致する方法として、He - Ne レーザー透過光量を測定する方法が

10 推奨される。この測定は暗室中で出力5 mWビーム径2.5 mmφのレーザー光を不織布に照射させ、不織布を透過する光量をレーザーパワーメーターで測定し、この位置を連続してずらして平均することによって求めた。

当然不織布の目付によって透過光量が変化し、目付が増加すれば光量は減少する。本発明の不織布においては、目付けが25 g/m²で25 μW以下の光量であり、40 g/m²では20 μW以下、50 g/m²では18 μW以下、60 g/m²では16 μW以下であり、比較的低い目付においても従来にない良好な被覆力を示している。さらに、25 g/m²で22

20 μW以下、40 g/m²で16 μW以下、50 g/m²で14 μW以下、60 g/m²で12 μW以下であることが好ましい。

又、分類Fに属する本発明の不織布に対して、上記の如き機械的強度と不透明性を保持しつつ、その他の有用な物性を付与させることができる。

25 例えば、採用する接着方法の種類によって、これらの物性

にバラエティーを持たせることが可能である。即ち、本発明の不織布は、その熱接着工程において、従来公知の各種方法も採用することが出来、通常は、不織布の機械的強度が高いことをめざすため、接着面積を多くできる熱接着法が採用される。それら熱接着法においては、フラットロールを用いる、1000個/cm²以上の浅いエンボスロール、あるいはサンドブラストロールを用いるロールプレス法やロールカレンダー法、そしてフェルトカレンダー法を採用することができる。これらから得られる分類Fに属する本発明の不織布の接着表面は平滑な外観を有する。

付与できるその他の物性として、1000 mm H₂O 以上5000 mm H₂O 以下の耐水圧や $1 \sim 10^4 \cdot \text{sec} / 50 \text{ ml}$ の範囲のガーレー・ヒル透気度があげられる。

耐水圧の測定は JIS L1092により測定し、ガーレー・ヒル透気度はB型ガーレ式デンスメーターで測定した。

分類Fに属する本発明の不織布は、フラッシュ紡糸されたままの三次元網状繊維を広げて繊維要素がランダムな方向に配置され堆積された非接着シートを前述のように熱接着したものである。この非接着シートを得るためのプロセスは従来公知の任意のプロセスが選定されてよい。

本発明の不織布を構成する繊維を得るための溶解プロセスは、特に制限されることはなく、従来公知の溶解プロセスを用いることが出来る。この繊維は、高分子量で分子量分布の狭い高密度ポリエチレンから成っており、原料ポリマーを短時間で溶剤に溶解し、紡糸してポリマーの変質を防止するこ

とが必要であり、又、紡糸機構から高圧での溶解を必要としている。又、この繊維を得るための紡口アセンブリーは先述の紡糸機構をとり得るものであれば制限されることはない。即ち、均一溶液を活性化するための減圧用オリフィス、減圧室やノズル等は従来公知の形状のものを任意に用いる。

又、この三次元網状繊維を広げて、非接着の不織シートとする方法としても従来公知の如何なる方法・装置が用いられてよい。基本的には、紡出される網状繊維を広げる衝突装置、衝突して広がった繊維の進行方向を決める装置、広がった繊維に電荷を与える装置、繊維を受け取り堆積させる装置より成っている。即ち、USP3,169,899号報、特公昭44-21817号報やUSP3,456,156号報、さらにそれらの改良等多数の方法が公知であり、これらを用いることができ、特に制限されることはない。

次に三次元網状繊維から成る未融着部分を有する高強力不織布（G）について説明する。

即ち分類Gに属する不織布は高密度ポリエチレン系のフィブリル化された三次元網状繊維が、ランダムな方向に配置され、層状に堆積され、部分的に未融着の独立した網状形態の繊維から成る層を含む不織布であって前記独立した網状繊維が40以下の長周期散乱強度比を有することを特徴とする。

即ち分類Gに属する不織布は、高密度ポリエチレン系の三次元網状連続繊維より成っており、これらはランダムに配置され、堆積されている。即ちフラッシュ紡糸された実質的に末端を含まない三次元網状繊維が、広げられて各繊維要素が

全方向に対して、おおむね均一になるように配置され、連続繊維が層を成すように堆積されて不織布状となっている。

そして、この不織布は、これを構成する多くの繊維層のうち、部分的に未融着な、少なくともその一部に接着程度のゆるやかな層を有している。即ち、不織布の表面、あるいは内層部に前記層を有しており、この層から独立した網状繊維を取り出すことが出来る。ここでいう独立した網状繊維とは、例えば、層間を剥離した場合端面に生じる繊維状物の束を持ち、入念に引っ張ることによって、他の繊維状物と分離され連続的に引きとれる網状繊維をいう。従ってこの層においては、強固にフィルム状に接着されていず、全く接着されていないか、ゆるやかに接着されている。したがってこの不織布は前記分類 F に属する不織布と異り、不織布内で構成する網状繊維が移動の自由度を有し、その結果柔軟性が付与される。

このような独立する網状繊維は、繊維形態を保持しており、20 mm 以上の連続する繊維であり、引き揃えて、X線小角散乱の測定が行うことができる。

そして、本発明の不織布を構成する網状繊維の微細構造の特徴があらわれる。即ち、X線小角散乱による長周期散乱強度が40以下であることを特徴としている。このことは、本発明の不織布を製造するのに用いられる網状繊維の特徴がそのまま現われていることを示す。そして、他の部分の繊維が強固に熱接着される処理を受けたとしても繊維形状を残す部分の長周期散乱強度比は、紡糸された直後と比較して、殆んど変化していないことを示す。

一方、熱接着処理を受けた場合の不織布中の独立した網状形態の繊維は、長周期は増加傾向にあり、150 Å以上であることが好ましい。

5 前記分類Gに属する不織布は前記分類Fに属する不織布と同様に極めて微細なフィブリルより成り、長周期に独特の構造を有し、高温特性にすぐれた網状繊維から成る主として熱接着不織布であって、その高い機械的強度と融点近傍での高温特性を有すると共に、不透明性にすぐれている。

10 分類Gに属する本発明の不織布は、独立した網状繊維形態を取り出しうる層を含むものであり、他の層は、同様の層であっても、さらに強固にフィルム状に接着されていてもよい。即ち、シートを熱接着するための従来公知のいかなる方法が採られてよく、ロール間でのプレスやカレンダー、エンボスロールによる部分熱接着、フェルトカレンダーによる接着
15 や、オープン中又は強制的な熱気流による接着法等が採られてよい。当然、両面同時に処理する、片面のみ処理する、片面づつ順次処理する等の各種の方法が採られてよい。そして、熱接着後に揉み加工等を実施し、構成繊維層の層間の一部を剝離して柔軟にする等の処置をした不織布であってもよい。

20 一方、シート状物に何ら接着に寄与する熱処理を行わず、全体が非接着状態、あるいは圧力で押し固めた状態の不織布であってもよい。又、ニードルパンチやウォーターパンチ等で繊維間を交絡させた不織布、さらに、これらに熱接着が併用された不織布も含まれる。

25 次に三次元網状繊維から成る均一性に優れた不織布(H)

について説明する。

分類Hに属する本発明による不織布は、前述のように、開織した三次元網状繊維がランダムな方向に堆積された不織布であって、不織布を構成する網状繊維に存在する束状部が
5 40デニール/mm幅以下の密度を有する束状部か、40デニール/mm幅以上の密度を有する束状部である場合には、その幅が5mm以下、且つ長さが30mm以下の束状部であることを特徴とする。

本発明者等は、不織布を構成する開織した三次元網状繊維
10 が特定の開織不良部を持たない場合に不織布の外観上及び目付け分布上極めて均一な不織布となる事を見だし、鋭意研究の結果本発明による分類Hに属する不織布を得た。

この特定の開織不良部とは、フラッシュ紡糸後、開織させられた三次元網状繊維が、シート状化の過程で集束し、
15 40デニール/mm幅の繊維密度以上に集束し且つ幅5mm以上、長さが30mm以上の束状部となったものをいう。この束状部は、三次元網状繊維全体のフィブリルが集束したもの及び三次元網状繊維の一部のフィブリルが集束してできたものを意味する。繊維密度は、長さ2cm以上の連続した繊維を長さ約100
20 cm分取り出し、2cm毎に開織幅を測定し、織度を開織幅で除して求めた。

このような特定の開織不良部を持たない開織した三次元網状繊維より成る不織布が、不織布の巨視的な均一性を表現するシートの幅方向の目付け変動率(R/\bar{x})が0.3以下であり、
25 且つ不織布の微視的な均一性を表現するレーザースポッ

ト光の透過光量変動率が0.5以下であるとより好ましい。かかる条件を満たすことによって極めて均一な不織布を提供することができる。前記目付け変動率 (R/\bar{x}) および透過光量変動率は下記のように定義される。

$$\text{目付け変動率} = R/\bar{x}$$

1 cm幅 × 5 cm長の試料で目付け x_i を測定しその平均値、

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n \quad (n: \text{測定数で} 30 \text{以上とする})、$$

$R = x_{\max} - x_{\min}$ を用いて算出する。

透過光量変動率 = $r/\bar{y} \times \sqrt{(\text{目付け})/50}$ レーザースポット光 (スポット径は2.5 mm ϕ) の透過光量をシートの幅方向に測定し y_i とし、その平均値 $\bar{y} = \sum_{i=1}^n y_i / n$ (n : 測定数で100以上とする)、 $r = y_{\max} - y_{\min}$ を用いて算

出する。 $\sqrt{(\text{目付け})/50}$ は平均目付けの違いにより変化する不織布中の網状繊維収束部の検知感度を補正するための係数であり、50 g/m²目付けを基準とした。この補正は、不織布の目付け増加に対してレーザー透過光量が目付け変化率の平方根で変化する事によるものである。

かくして本発明による分類Hに属する不織布は、巨視的にも微視的にも均一な不織布である。

即ち、この不織布では、不織布を構成する開織した網状繊維が40デニール/mm幅の繊維密度に集束した5mm幅以上で長さ30mm以上の束状部を含まないことになり、このような均一性の高い不織布はこれまで知られておらず、本発明の不織布により初めて均一性を満足するフラッシュ紡糸法による

三次元網状繊維不織布が得られる。

更に、本発明の均一な不織布に於て、構成される開織された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維が、40以下の長周期散乱強度比および150Å以上の長周期を有すれば、既に
5 詳しく述べてきたように従来にみられない高強度、高熱機械特性、高不透明性、高被覆力を兼ね備えた均一性に優れた不織布となる。

このようにして得られた分類Hに属する不織布は高度の均一性を利用してフィルター分野等の用途に展開することができる。
10

次に前記分類Hに属する均一性に優れた不織布を製造する方法Iを説明する。

分類Iに属する製造方法は、回転可能な円盤部と、該円盤部の中央より垂直方向に延び且つ円盤部より小さい直径の円形外表面を有する円筒部と、前記円盤部の片方表面と前記円筒部の円形外表面との間の空間に傾斜して配置されたスカート部から成り、該スカート部には前記円筒部の軸線に実質的に平行な方向で飛来する未開織の三次元網状繊維を揺動させる複数の揺動面と、該揺動面と交互に配置され、前記揺動面
15 によって揺動される三次元網状繊維の揺動方向の急激な変化を緩和する緩衝面とによって構成されている三次元網状繊維の拡散・揺動回転分散板を用いる網状繊維不織布の製造方法であって、スカート部を構成する揺動面の中央と円盤部上表面とのなす傾斜角度 α が緩衝面の中央と円盤部上表面とのなす傾斜角度 β にほぼ等しい範囲であり、緩衝面が円筒部近く
20
25

の幅より円盤部近くの幅の方が広い扇型形状であることを特徴とする三次元網状繊維の拡散・揺動回転分散板を用いることを特徴とする。

5 なお前記傾斜角度 α が傾斜角度 β にほぼ等しい範囲とは $\alpha = \beta \pm 5^\circ$ を意味する。

以下、分類Iに属する本発明による不織布を製造する好適な方法の一例に基づき、本製造方法を説明する。

10 本来、フラッシュ紡糸法による三次元網状繊維は、紡糸した一本一本の独立した繊維から成る通常のスパンボンド法と異なり網状に連結された繊維を開繊分散させなければならぬため均一な不織布を得ることは困難である。

本発明者らは、この不織布中に存在する不均一性の発生原因を解明すべく高速度撮影装置（菅原研究所製ストロボビジョンアナライザー SVA・1）を使用し開繊分散部の三次元網状繊維の状態を1/30万秒の瞬間写真で追跡した。好適な開
15 繊分散技術としては、高速回転の分散板に未開繊の三次元網状繊維を衝突させて開繊分散する方法が不織ウェブの高速生産に適している事からこの方法を用いた。

20 前記観察の結果フラッシュ紡糸法による不織シート中の構成繊維の開繊が不均一である最大の原因が開繊した三次元網状繊維中に開繊不良部が存在する事にあることを見出した。フラッシュ紡糸法による三次元網状繊維は、連続した三次元網状構造をとるため、一旦開繊した後でも繊維に作用する僅かな張力で容易に数ミリ幅の束状部に集束される性質を有す
25 る。すなわち本発明者等の知見によれば、①回転分散板に衝

突拡幅された三次元網状繊維が、回転分散板とウェブ捕集面との間の空間領域を走行する場合、周囲の空気との粘性抵抗により繊維に張力が発生する。この張力が、拡幅された三次元網状繊維幅を縮小する作用を与える。又②回転分散板に衝突

5 突拡幅された三次元網状繊維は、回転分散板とウェブ捕集面との間の空間領域を走行する場合、三次元網状繊維の揺動方向変化点が捕集面上より上の空間領域で発生する場合には、捕集面に向う前進速度が低下して、あたかも空間を浮遊するがごとき状態で落下する。この状態での三次元網状繊維は、

10 開繊維幅が縮少しやすく、外的要因、例えば周囲の気流の影響を受けやすく容易に集束し束状部となることが確認された。

このような束状部を含むウェブは、適当な熱接合により不織布とした際、繊維密度の大きな部分や繊維密度の小さな部分が混在する不均一な外観となり、又目付け斑が極めて大きなものとなる。

15

前述の観点から本発明者らは、均一性の満足された不織布を得るべく鋭意研究の結果前述の構成の分類Iに属する製造方法に到達した。

なおスカート部を構成する揺動面が実質的に平面であり、

20 緩衝面が実質的に凸型曲面である拡散・揺動分散板を用いると好ましく、さらにより好ましくは、回転分散板最下部と開織した三次元網状繊維捕集面との間の距離を回転分散板最下部と三次元網状繊維の揺動方向変化点との間の距離以下に設定する事を組み合わせるとよい。

25 三次元網状繊維の揺動方向変化点とは、回転分散板により

回転分散板の円筒部の軸線と実質的に直交する方向に往復運動される三次元網状繊維が運動方向変化により折り返される点を言う。

この回転分散板最下部と三次元網状繊維の捕集面との間の距離は、紡糸ノズル1錘あたりの溶液吐出量及び紡糸ノズルと回転分散板との位置関係により決められ、回転分散板最下部と網状繊維の揺動変化点との間の距離以下とし、好ましくは三次元網状繊維捕集面が網状繊維の揺動変化点直前にあるとよい。この距離の確認は、前記高速度撮影装置により $1/3 \times 10^5$ 秒の瞬間写真で観察することにより行なうことができる。

本発明に係る回転分散板は、十分に拡幅開織された三次元網状繊維の形状を一定に保ちつつ捕集面上に三次元網状繊維を導くようにしたものである。ノズルより噴出した高速流体と三次元網状繊維は、スカート部中の揺動部と緩衝部のどちらに衝突した場合でも同じ幅を持つ扇状に拡幅開織され、重力方向の落下速度はほぼ一定で拡幅開織三次元網状繊維を集束させる張力を発生させることなく捕集面上に導く。勿論ノズルから噴出された流体は、回転分散板と衝突する際一部雰囲気中に飛散するが大部分は三次元網状繊維を捕集面に導く働きをする。

本発明に係る回転分散板を用いた場合はどのような分散条件であろうとも、不織布を構成する開織した網状繊維が40デニール/ mm 幅の繊維密度以上に集束した幅5 mm 以上で、長さ30 mm 以上の束状物を含まない不織布を得ることができる。

さらに本発明に係る回転分散板と、回転分散板最下部と開織した三次元網状繊維捕集面との間の距離を回転分散板最下部と三次元網状繊維の揺動方向変化点との間の距離以下に設定する事を組み合わせる事により得られた不織布を構成する

5 三次元網状繊維は上記束状部を含まない事はもちろんの事、開織幅が不織布の全域にわたってほぼ一定であった。

これらの不織布は、幅方向の目付け変動率が0.3以下であり、幅方向のレーザースポット光の透過光量変動率が0.5以下という極めて均一なものであった。

10 このような均一な不織布は、製造原理上目付けの限定はないが、通常平均目付け重量5～500 g / m²（好ましくは15～300 g / m²）のものが有用である。

このような均一な不織布は特殊繊維として優れた特長を持つフラッシュ紡糸網状繊維の不織布としての利用範囲を広げ

15 ることが可能でありその有用性ははかり知れないものがある。

以下分類Iに属する本発明の三次元網状繊維より成る不織布を製造する好適な一例を添付図面を参照して詳述する。

第13、第14(a)図、第14(b)図において32は円筒状突起部であり、スカート部33に衝突した三次元網状繊維

20 及び高速気流の上方への吹き上げを防止する役目を果す。

31は円盤部であり、スカート部33で偏向された三次元網状繊維の進行方向を制御する。スカート部33は三次元網状繊維の拡幅開織及び広幅ウェブ化のために拡幅開織三次元網状繊維の揺動を行う。

25 スカート部33は、揺動面34と緩衝面35が交互に配置

された連続面として形成され、揺動面 3 4 は通常 2 ~ 5 個配置される。

揺動面 3 4 は実質的に平面形状に作られ、緩衝面 3 5 は実質的に凸型曲面形状に作られていると好ましい。揺動面 3 4 が実質的に平面であるとは、第 1 4 (a) 図に示すように揺動面 3 4 と円盤表面との交線 3 7 が直線に近い面形状のものを意味する。三次元網状繊維が円滑に揺動される範囲であれば、交線 3 7 が極めて緩やかな曲率を持つ曲面、即ち凹面又は凸面であってもよい。ただし隣接する緩衝面 3 5 の形状が円筒部近くの幅より円盤部近くの幅の方が広い扇型形状となるように、揺動面 3 4 と緩衝面 3 5 間の接続端形状が形成されているのが好ましい。

緩衝面 3 5 が実質的に凸型曲面であるとは、第 1 4 (b) 図で示される円筒部 3 2 との交線の高さ Y_2 が一定である円錐曲面のことを意味する。ただし緩衝面としての役割りを保持する範囲であれば、平面又は数個の平面からなる多面体面であってもよい。

又、揺動面 3 4、緩衝面 3 5 共に円筒部 3 2 の側面との接続及び円盤部 3 1 の上表面との接続が曲率を持ってなめらかに行われていてもよいことは当然である。

第 1 4 (b) 図で示されるスカート部 3 3 の揺動面 3 4 と円盤 3 1 の表面とのなす傾斜角度 α は、緩衝面 3 5 と円盤 3 1 の表面とのなす角度 β の関係は、 $\alpha = \beta \pm 5^\circ$ 好ましくは、 $\alpha = \beta$ であることが本発明の目的を達成するために重要である。この関係を満足する場合には、緩衝面 3 5 は円筒部 3 2

の近くの幅より円盤部 3 1 の近くの幅の方が広い扇型形状になる。USP3,497,918号公報に開示されているように、緩衝面 3 5 は円盤部 3 1 の近くの幅の方が円筒部 3 2 の近くの幅より狭いくさび型形状を取る場合には、揺動部 3 4 の傾斜角度 α と緩衝部 3 5 の傾斜角度 β とは上記関係をみたさず、緩衝部 3 5 の傾斜角度 β は、揺動部 3 4 の傾斜角度 α に比べ必然的に小さな構造となる。この回転分散板の三次元網状繊維への作用を第 1 8 図に示す。

傾斜角度 α は $30^\circ \sim 60^\circ$ の範囲が好ましく、吐出流量や所望するウェブ幅との関係により選択される。傾斜角度 α が大きい場合は、三次元網状繊維および高速流体ともに衝突によって損失する運動量が少くなるため、三次元網状繊維を捕集面へ導く運動量が多く広幅のウェブとなる。

回転分散板の揺動面 3 4 及び緩衝面 3 5 の形状は、第 1 4 (b) 図で示した X_1 , Y_1 , X_2 , Y_2 の長さと同様に第 1 4 (a) 図で示した揺動面 3 4 の振り分け中心角度 τ 及び η が決まれば自動的に決定される。又 X_1 , Y_1 と X_2 , Y_2 との関係は、傾斜角度 α と β の関係より決められる。

第 1 5 図に示すように、ノズル 2 4 より高速流体と共に噴出された未開織の三次元網状繊維 2 6 は、ノズル 2 4 の先端付近に近接して設けられた回転分散板のスカート部 3 3 と衝突して拡幅開織され、三次元網状繊維の進行方向を変換する。上記スカート部 3 3 を構成する三次元網状繊維揺動面 3 4 及び緩衝面 3 5 は、ノズル軸線 2 5 に対し θ の傾斜を持って配置されている。

また第15図に示したように、拡幅開繊した三次元網状繊維に、回転分散板より放出された直後に回転分散板の下流に配置したコロナ放電装置27等により電荷を付与した方が網状繊維を均一に開繊させ、より均一な不織ウェブを得ることができるので好ましい。この場合本発明に係る装置では、回転分散板から放出される三次元網状繊維の拡幅開繊程度が経時的に均一であるために、コロナ放電装置で得られる静電気による分散状態を極めて均一にすることができる。これにより開繊された三次元網状繊維を安定して捕集面上28上に堆積させることができるので、捕集面上での気流によるウェブの乱れを抑制し不織ウェブの均一性を一層向上させることができる。

第16(a)図～第16(d)図は、高速回転を行っている本発明に係る回転分散板を網状繊維の揺動変化点が捕集面上になる距離に設置した場合の三次元網状繊維への作用状態を前記した高速度撮影装置で観察した概略図である。

回転分散板は、200Wのサーボモータを用い第15図に示すZを回転軸とし100～3000rpmで回転させ、実際の三次元網状繊維の揺動回数は300～9000rpmであった。

第16(a)図は、揺動面34の中央部に衝突した三次元網状繊維が回転分散板上で拡幅しつつほぼ垂直方向に落下している状態を示す。第16(b)図は、第16(a)図より約50°回転し、回転分散板の揺動面34右端部に衝突した三次元網状繊維が回転分散板上で拡幅しつつ図面上の左斜め方向に落下している状態を示す。第16(c)図は、第16(b)図より

さらに約 10° 回転し、回転分散板30の緩衝面35の中央部に衝突した三次元網状繊維が回転分散板上で拡幅しつつほぼ垂直方向に落下している状態を示す。第16(d)図は、第16(c)図よりさらに約 10° 回転し、回転分散板の揺動面34の左端部に衝突した三次元網状繊維が回転分散板上で拡幅しつつ図面上の右斜め方向に落下している状態を示す。第16(a)図～第16(d)図に示すように、回転分散板に衝突した三次元網状繊維は扇状に広幅開織され、繊維衝突点39よりスカート部33と円盤部31の上表面との交線(揺動面34と円盤部31の上表面との交線37又は緩衝面35と円盤部31の上表面との交線38)に立てた垂線方向へ、拡幅三次元網状繊維形状を保ちながら進行し捕集面36上へ流体とともに導かれている。

又、回転分散板の網状繊維揺動面34に衝突後の三次元網状繊維の落下状態を示す第16(a)図、第16(b)図および第16(d)図と緩衝面35に衝突後の三次元網状繊維の落下状態を示す第16(c)図とを比較すると、三次元網状繊維の拡幅開織状態は捕集面36上に導かれるまでほぼ同一であることが確認される。又開織の不均一性や部分的な三次元網状繊維の集束、空中での挫屈は見られない。すなわち回転分散板の高速回転中においてさえも三次元網状繊維の拡幅開織幅は衝突点の位置により変化することなく揺動し走行三次元網状繊維を均一に捕集面上へ導いている。

第18(a)図～第18(d)図は、USP3,497,918号公報の第3図および第4図に開示されている緩衝面の形状がくさび型

である回転分散板の三次元網状繊維への作用を第16(a)図～第16(d)図と同じ方法で観察した概略図である。

第18(a)図～第18(d)図の回転分散板の静止状態位置は第16(a)図～第16(d)図と各々対応している。

- 5 第18(a)図、第18(b)図および第18(d)図に示す揺動面34に衝突した三次元網状繊維の拡幅開織幅 H_1 に比べ、第18(c)図に示す緩衝面35に衝突した三次元網状繊維の拡幅開織幅 H_2 は約1.5～2倍の大きさとなることが確認され、開織性が不均一となっている。

- 10 観察されたように三次元網状繊維の拡幅開織幅が変化することにより、落下走行三次元網状繊維に発生する張力は、回転分散板の回転中脈動的に変化するため第18(a)図、第18(b)図および第18(d)図中に示すような拡幅三次元網状繊維の挫屈部④や部分的収束部⑤を誘発することが確認される。

15 第17(a)図～第17(d)図は、本発明に係る回転分散板を三次元網状繊維の揺動変化点が捕集面より上方になる距離に設置した場合の三次元網状繊維への作用を第16(a)図～第16(d)図と同じ方法で観察した概略図である。

- 20 第17(a)図～第17(d)図の回転分散板の静止状態位置は第16(a)図～第16(d)図と各々対応している。

- 25 第17(a)図～第17(d)図に示されるように三次元網状繊維の揺動変化点⑥が捕集面により上に発生する場合、揺動変化点以降の落下三次元網状繊維の拡幅開織幅 H_3 は、揺動変化点より上の三次元網状繊維の開織幅 H_2 に比べ狭くなる

ことが確認された。

又、揺動変化点以降の落下三次元網状繊維は、図中④領域に示されるような落下速度の遅い浮遊状態となっている。この浮遊三次元網状繊維は、外的要因、例えば外界の気流の影響を受けやすく繊維密度は40デニール/mm幅よりは小さいが若干集束した③部を発生しやすい傾向がある。

以下本発明の各種実験例により本発明をさらに詳述する。

実験例1

第10図に示すフローシートを用いて高密度ポリエチレンのフラッシュ紡糸を行った。

用いた押出機及びそのスクリューに付設された機械的混合装置の形状は、第8図にモデル的に示す。

各部分の寸法を示すと、スクリュー寸法は径35mmφ、供給部長さ/深さ=315mm/5mm、圧縮部長さ/深さ=315mm/5→1.6mm、計量部長さ/深さ=245mm/1.6mmである。ダルメージ部の形状は多状ネジ構造にて、長さは210mm、口径は約50mmφ、用いたネジは16条にて、半円形状の溝を持ち、溝深さ3.6mm(最大)、ねじれ角右35°である。更に、ピン混合部の形状は円筒ピンの多列配列の構造体であり、ピン配置は8条17列であり、その大きさは長さ285mm、口径は約50mmφである。このピン混合部はスクリューと同軸上の軸にピンを植えると同様に、バレル側にも同一形状のピンが同じ8条17列で植えられており、スクリューが回転すると固定ピンの間をスクリューと同一軸上の可動ピンが動きポリマーと溶剤を混合する。バレルと可動ピン軸との間隙は

7 mmである。さらに、これらは第10図の符号9に示される
静的混合部を有しており、用いた静的混合素子は、スルザー
社製ミキサーSMX型（呼び径15 mm ϕ ）で、形態は金属細
片が井桁状に溶接されそれらが90°ずつ角度をずらして連
5 結されている。このものを50段用いた。

各混合装置部には、溶剤注入口が設けられ、それぞれ二連
のプランジャーポンプに連結されている。この押出・溶解装
置の先に第10図の符号7で示す紡糸装置を取り付けた。紡
糸装置は、ろ過用フィルター、0.6 mm ϕ - 5 mm Lの減圧用オ
10 リフィス、約2 ccの減圧室、0.55 mm ϕ 、0.55 mm Lの孔とそれ
に続く3 mm ϕ 、3 mm Lのトンネルフレアーを有する紡糸ノズ
ルの組み合わせとした。

ポリマーとして、高密度ポリエチレン（ $M_I = 0.31 M_w /$
 $M_n = 4.8$ 、密度 0.960 g/cm³）を押出機のホッパーより供
15 給し、二台の定量ポンプから同一量のフロン-11を供給す
る。ポリマー流速 8.8 kg/Hrにおいてポリマー濃度を12.0wt
%とした。この時溶液は温度 190℃、圧力 350 kg/cm²を示し、
減圧室内では温度 190℃で圧力 110 kg/cm²であった。従って
20 減圧オリフィス前後の圧力差は 240 kg/cm²であり、減圧室内
の条件は1液相領域内の条件であった。その結果、紡糸ノズ
ルより高度にスィブル化した純白の連続した三次元網状織
維が吐出された。

この繊維は、繊度が 112 dで、比表面積は 4.8 m²/gであ
った。そして、X線小角散乱による長周期が 165 Åで長周期
25 による散乱強度比は 6.7であった。

撚り回数が4回/cmでの引張試験において初期モジュラスが40.3 g/d、破断強度が9.5 g/dであった。

又、TMAでの130℃での伸長率は1.5%、パイプロンでの動的粘弾性率が $1 \cdot 10^{10}$ dyn/cm²である温度は123℃、

5 tan δの結晶分散開始温度は127℃であった。

そして、X線回折による配向角は16°で、波数2017 cm⁻¹での赤外吸収二色性による配向係数F₂₀は0.50の値を示した。また、マイクロ波複屈折は0.149である。

この繊維はMI = 0.35、M_w / M_n = 4.6であった。

10 実験例2

容積が約500 ccの実験用の高圧オートクレーブに、高密度ポリエチレン(MI = 0.31、M_w / M_n = 4.8、密度0.960 g/cm³)を77.7 g入れ、中の空気を脱気後、フロン-11

570 gを加えた。攪拌しながら、加熱・加圧して溶解させ、
15 ポリマー濃度12 wt%の溶液を作成する。溶液の温度を185℃に調整し、攪拌を停止した後、直ちにオートクレーブ内を295 kg/cm² Gに保つ背圧をかけつつ、紡口アセンブリーとを接続する底部バルブを開放してフラッシュ防止を行った。この時、紡口アセンブリーは、0.4 mm φ、5 mm Lの減圧用オリ
20 フィス、約2 ccの減圧室、そして0.5 mm φ、0.5 mm Lの孔とそれに続く3 mm φ、3 mm Lのトンネルフレアーを有する紡糸ノズルとした。

紡糸時、減圧室内の圧力は105 kg/cm²で温度は185℃を保っていた。

25 紡糸ノズルより高度にフィブリル化した連続した三次元網

状繊維が得られた。

この繊維は、繊度が85 dで比表面積は40 m²/gであった。そして、X線小角散乱による長周期が168 Åであり、長周期による散乱強度比は7.2であった。

- 5 然り回数4回/cmでの引張試験において、初期モジュラスが36.7 g/d、破断強度が9.0 g/dであった。

この実験において、使用した高密度ポリエチレンとフロン-11の1.2 wt%溶液の相図を第1図に示すが、オートクレーブ内が点A、減圧室内が点Bで示され、高圧力差による一液相領域からの紡糸である。

比較例 1

実験例2と同一の原料を用い、同じポリマー濃度1.2 wt%の溶液からのフラッシュ紡糸を実施した。この時紡口アセンブリで、減圧室、紡糸ノズルは実験例2と同一であるが、0.5 mm φ、5 mm Lの減圧用オリフィスを用いた。又、溶液温度は185℃と同一であるが、オートクレーブ内の圧力を120 kg/cm²とした。

この時減圧室内の温度は184℃で、圧力は70 kg/cm² Gであった。

- 20 繊度77 dの網状繊維が得られたが、フィブリルが実験例2に比べて太く、比表面積が20 m²/gであった。

又、然り回数4回/cmでの引張試験で初期モジュラスが18 g/dであり、破断伸度は4.3 g/dであった。

この例における、オートクレーブ内、及び減圧室内の相図上の位置は、それぞれ第1図の点C、点Dで示される点であ

る。

実験例 3

実験例 1 の溶解装置を用い、高密度ポリエチレンを $M I = 0.78$ 、 $M_w / M_n = 8.0$ 密度 0.962 g/cm^3 に変更し、ポリ
5 マー濃度 $12.0 \text{ wt}\%$ のフロン-11 溶液を作製して紡糸を行っ
た。但し、この時、減圧オリフィスは $0.6 \text{ mm } \phi$ 、 5 mm L 、紡
糸ノズルは $0.5 \text{ mm } \phi$ 、 0.5 mm L の孔と $4 \text{ mm } \phi$ 、 4 mm L のトン
ネルフレアーから成る紡口アセンブリーを用いた。

ポリマー流速 7.4 kg/Hr において、溶液圧力 $270 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$
10 から減圧室圧力 $9.8 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ (温度 186°C) に減じ、紡糸ノ
ズルより吐出された繊維は繊度 106 d の純白の連続した三次
元網状繊維であった。減圧室の条件は 1 液相領域内の条件で
あった。

この繊維は、比表面積が $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 4 回/cm の撚
15 りでの引張試験で、初期モジュラスが 3.3 g/d 、破断強度
が 7.9 g/d の値を示した。

又、この繊維の X 線小角散乱から、長周期は 175 \AA で長周
期散乱強度比は 15.0 であることが判った。

TMA の 130°C での伸長率は 1.5% であり、パイブロンで
20 動的弾性率が 10^{10} dyn/cm^2 になる温度は 120°C 、 $\tan \delta$ の
結晶分散開始温度は 124°C であった。

この繊維の X 線回折による配向角は 20° で、赤外での配
向係数 F_{20° は 0.53 であり、高配向性を示した。

また、この場合、繊維の $M I = 0.93$ で $M_w / M_n = 6.3$ で
25 あった。

実験例 4

実験例 1 と同様の装置、同一のポリマーと溶剤を用いて、
ポリマー濃度 9.2 wt% の均一溶液を調整し、0.55 mm ϕ 、5 mm
L の減圧オリフィス、0.55 mm ϕ 、0.55 mm L の孔とそれに続く
5 3 mm ϕ 、3 mm L のトンネルフレアーを有する紡糸ノズルから
成る紡口アセンブリーを用いてフラッシュ紡糸を実施した。

ポリマー流速 7.5 kg/Hr において、溶液は温度 191 $^{\circ}$ C、圧
力 325 kg/cm² G を示し、減圧室内では温度 191 $^{\circ}$ C、圧力 110
kg/cm² G に変化して、紡糸ノズルより大気圧中に吐出して織
10 度が 101 d で純白の連続した三次元網状繊維を得た。

この繊維は、比表面積が 4 l m²/g であった。

X 線小角散乱による長周期が 162 Å で、長周期による散乱
強度比は 8.4 であった。

然り回数が 4 回/cm での引張試験において、初期モジュラ
15 スが 38.5 g/d、破断強度が 9.3 g/d であった。

又、TMA での 130 $^{\circ}$ C での伸長率は 1.5%、パイブロンで
の動的弾性率が 10¹⁰ dyn/cm² である温度は 122 $^{\circ}$ C、tan δ
の結晶分散開始温度は 126 $^{\circ}$ C であった。

X 線回折による配向角は 18 $^{\circ}$ で、波数 2017 cm⁻¹ での赤外
20 吸収二色性による配向係数 F_{90}° は 0.43 の値を示した。また、
マイクロ波複屈折は 0.147 である。

この繊維は $M I = 0.34$ 、 $M_w / M_n = 4.8$ であった。

実験例 5

実験例 1 と同じ溶解装置及び紡口アセンブリーを用いて、
25 高密度ポリエチレンを $M I = 0.78$ 、 $M_w / M_n = 8.0$ 、密度

0.962 g / cm³に変更し、フロン-11の12.4wt%の溶液を
製して紡糸を行った。

ポリマー流速 9.7 kg / Hrで溶液圧力 210 kg / cm² Gから減圧
室内圧力 33 kg / cm² Gに変化し（減圧室温度 190℃）、紡糸
5 ノズルから吐出される繊度 145 dの純白の連続した三次元網
状繊維を得た。

この繊維は比表面積が 33 m² / gであった。

X線小角散乱での長周期が 173 Åで、長周期による散乱強
度比が19.2であった。

10 この繊維は撚り回数 4回 / cmでの引張試験において、初期
モジュラスが23.6 g / d、破断強度は 7.4 g / dの値を示し
た。

また、TMA測定の 130℃での伸長率は 1.7%であり、バ
イブロンでの動的弾性率が 10¹⁰ dyn / cm²になる温度は 116
15 ℃、tan δの結晶分散開始温度が 124℃の高温特性を有して
いる。

そして、X線回折による結晶配向角は 27°であり、波数
2017 cm⁻¹での赤外配向係数 F₂₀²⁰は0.51である。また、マイク
ロ波複屈折は 0.133の値を示した。

20 なお、この紡糸した繊維は、MI = 0.94で M_w / M_n = 6.0
と測定された。

比較例 2

実験例 1の溶解装置を用いて、高密度ポリエチレン（MI
= 5.0、M_w / M_n = 7.0、密度 0.969 g / cm³）のフロン-
25 11 10 wt%溶液を作成して紡糸した。この際、減圧オリ

フィスを0.7 mm ϕ 、5 mm L、紡糸ノズルを0.7 mm ϕ 、0.7 mm Lの孔とそれに続く4 mm ϕ 、4 mm Lのトンネルフレアーを有する紡口アセンブリーを用いた。

5 ポリマー流速8.8 kg/Hrにおいて、溶液圧力130 kg/cm² Gが減圧室圧力53 kg/cm² G（温度173℃）に低下し紡糸ノズルより、繊度157 dの連続した三次元網状繊維を得た。減圧室の条件は、2液相領域内の条件であった。

この繊維は、比表面積が18 m²/gであり、撚り回数4回/cmの引張試験での初期モジュラスが10.8 g/d、破断強度は3.8 g/dにすぎなかった。

10 又、X線小角散乱の測定では、長周期が133 Åで、散乱強度比は52.4であった。

TMAによる130℃での伸長率は8.6%であり、パイプロンでのtan δ の結晶分散開始温度は113℃で熱的性質が劣るものであった。

次に、この繊維を120℃に加熱したホットプレート上で4回/cmの撚りをかけたまま、約2倍に延伸した。

この熱延伸繊維は、引張試験では初期モジュラスが19.2 g/d、破断強度10.1 g/dと向上したが、糸に透明感が生じ、比表面積は9.1 m²/gに低下していた。

20 また、X線小角散乱における長周期は235 Åにシフトし、散乱強度比も90に増加していた。

実験例6

第5図に示すフローチャートに従って、第6図に示す押出機スクリーンを用いる方法（以下A₁法と云う）及び第8図

に示す押出機スクリュー及び特殊混合構造体を用いる法（以下A₂法と云う）にてフラッシュ紡糸を行った。

第5図に示す押出機はバレル口径35 mm φであり、A₁法に用いられたスクリューは、第6図の符号を用いて説明すると、符号12の供給部の長さ316 mm（9山）、溝深さ約5 mm、符号13の圧縮部の長さ245 mm（7山）、符号14の前部計量化部の長さ140 mm（4山）、溝深さ1.6 mm、符号15の溶剤添加部の長さ70 mm（2山）、溝深さ3 mm、符号16の後部計量化部（混合・溶解部）の長さ140 mm（4山）、溝深さ1.6 mmの寸法を有する。この押出機の先端にスクリーン装置を装着し、配管を介して紡糸装置を取り付けた。紡糸装置の減圧室オリフィス口径、0.5 mm φ、減圧室の容積約2 cc、紡口オリフィス口径、0.5 mm φである。

又、押出機への溶剤の供給は、二連プランジャーポンプを用いて、注入口18を介して行った。

マルチインデックス（MI）が5.0（重量平均分子量約 9×10^4 ）の高密度ポリエチレン（旭化成社製サンテックJ-240）とフロン-11のポリマー濃度11重量%のポリマー溶液を用いて紡糸した。即ち押出機のバレル温度を230℃として、スクリュー回転数を50 rpmにて、ポリマー流量77 g/分、溶剤流量623 g/分にて運転した。なお、押出機先端以降の配管及び紡糸装置の加熱温度は175℃とし、且つ溶剤の加熱温度は100℃であった。又この時の紡糸直前の液温は175℃、減圧室の圧力は約40 kg/cm²・Gであった。紡糸状態は極めて安定しており、減圧室の圧力変動巾は4～5 kg/

cm³・Gであった。

又、押出機先端の圧力は約 200 kg/cm³・Gであったが、どこからも溶剤漏洩は生じなかった。尚、フランジ部のシールは中空金属リングを用いたが、全く溶液の漏洩は生じなかった。

吐出量を更に上昇させて、ポリマー流量 110 g/分、溶剤流量 890 g/分まで持って行くと、減圧室の圧力変動巾は極めて大きくなり、その値も 10 kg/cm³・Gを越え、事実上安定紡糸は困難となった。

次に A₂ 法の紡糸を行った。用いた特別な機械的混合部の形状は第 8 図にモデル的に示す。各部分の寸法を示すと、スクリー寸法は供給部長さ/深さ = 315 mm/5 mm、圧縮部長さ/深さ = 315 mm/5 → 1.6 mm、計量部長さ/深さ = 245 mm/1.6 mm である。ダルメージ部の形状は多状ネジ構造にて、長さは 210 mm、口径は約 50 mm φ、用いたネジは 16 条にて、半円形状の溝を持ち、溝深さ 3.6 mm (最大)、ねじれ角右 35° である。更に、ピン混合部の形状は円筒ピンの多列配列の構造体であり、長さ 285 mm、口径は約 50 mm φにて、ピン配置は 8 条 17 列である。このピン混合部はスクリーと同軸上の軸にピンを植えると同様に、バレル側にも同一形状のピンが同じ 8 条 17 列で植えられており、スクリーが回転すると固定ピンの間をスクリーと同一軸上の可動ピンが動きポリマーと溶剤を混合する。バレルと可動ピン軸との間隙は 7 mm である。

A₁ 法と全く同様な方法・条件にてフラッシュ紡糸した。

総吐出量を1000 g /分即ちポリマー流量 110 g /分、溶剤流量 890 g /分、にしても極めて安定して紡糸できた。この時の減圧室の圧力は5.5 kg / cm² · Gにて、圧力の変動巾も4 ~ 5 kg / cm² · Gであった。

- 5 又押出機先端の圧力は約 250 kg / cm² · Gにて、どこからも溶剤漏洩は生じなかった。

実験例 7

第9図に示す方法（以下B法という）にてフラッシュ紡糸を行った。即ち、実験例6に記載したA₂法のスクリュウー押出機の次に配管を介して、第9図の符号9に相当する静的混合素子からなる混合装置を設置した。用いた静的混合素子は、スルザー社製ミキサーSMX型（呼び径15 mm φ）で、形態は金属細片が井桁状に溶接され、それらが90°ずつ角度をずらせて連結されている。このものを50段用いた。

- 15 紡糸方法としては、メルトインデックスが1.2（重量平均分子量約14×10⁴）の高密度ポリエチレン（旭化成社製サンテックB-161）とフロナー11からなるポリマー溶液を用いた。又スクリュウー押出機の温度は230℃、A₂法の特殊混合部の温度は200℃、配管及び静的混合部の温度は175℃とし、ポリマー濃度は1.1重量%とした。ポリマー流量77 g /分、溶剤流量623 g /分、総吐出量700 g /分の条件で紡糸し、紡糸直前の液温は175℃、減圧室の圧力は7.0 kg / cm² · Gであった。紡糸状態は極めて安定しており、減圧室の圧力変動巾も2 ~ 3 kg / cm² · Gであった。

実験例 8

第 10 図に示す方法（以下 C 法という）にてフラッシュ紡糸を行った。即ち、実験例 7 に記載した方法にて、押出機部先端と静的混合部 9 の間に溶剤注入口を設け、二連プランジ
5 ャーポンプに連結した。従って、押出機にて溶融したポリマーはポリマー溶解域に至る。この領域にプランジヤーポンプより溶剤が添加され特殊混合部 8 にてポリマーと溶剤は混合し、ポリマーが溶解する。更にこの混合溶液は押出機先端より静的混合域に至る。この間途中で更に溶剤が添加される。
10 このポリマー／溶剤の混合溶液は静的混合体に至り、混合・溶解に完全に均一なポリマー溶液となって紡口から吐出される。

メルトインデックスが 0.78（重量平均分子量約 16×10^4 ）の高密度ポリエチレン（旭化成社製サンテック S-160）とフロ
15 ンゾー 11 からなるポリマー濃度 11 重量%のポリマー溶液を用いて紡糸を行った。押出機の温度 270℃、特殊混合部の温度 200℃、静的混合部の温度 175℃、紡糸部の温度 175℃とした。又減圧室ノズル 0.5 mm ϕ 、減圧室容積約 2 cc、紡口ノズル 0.5 mm ϕ とした。特殊混合部の圧力を 250 kg/cm²・G、
20 静的混合部の圧力 200 kg/cm²・G として混合溶解させた。紡糸直前の液温は 175℃、減圧室の圧力は 80 kg/cm²・G にて極めて安定して紡糸出来た。減圧室の圧力変動巾は 2～3 kg/cm²・G であった。

この時のポリマー流量は 77 g/分にて、溶剤流量は 623
25 g/分であり、溶剤の添加法として第 1 段目の特殊混合部直

前での添加量は77 g /分とし、第2段目の静的混合部直前には残りの溶剤流量 546 g /分を添加した。従って、第1段目にて50 wt%のポリマー濃度となり、第2段目にて11 wt%となる。

5 実験例 9

実験例6から実験例8までに記載したA₁、A₂、B、C法を用いて、それぞれ異なったメルトインデックスを持つ高密度ポリエチレンとフロンF-11とを用いてフラッシュ紡糸を行った。

10 ポリマーの溶解状態は紡糸直前の圧力変動、特に減圧室の圧力変動と対応している。即ち、ポリマーの溶解が不完全なほど減圧室の圧力変動は大きくなり、遂には紡糸不能となった。又紡糸可能であっても、圧力変動巾が大きいと未溶解のポリマーが吐出されることになり、繊維はさくくれ立ち、強度も低く使用出来なかった。

15 この溶解状態を表わす圧力変動巾を用いて各法を比較し、第1表に示した。ポリマーはすべて高密度ポリエチレン（旭化成社製）であった。溶剤はフロン-11を用いた。又ポリマー濃度は11重量%で、総吐出量は1000 g /分であった。

20 紡糸条件及び装置は実験例6～実験例8のものを用いた。

第1表から明らかな様に、A₁法からA₂法、更にB法、C法へと行くに従って、より好ましい紡糸方法であることが明確に示されている。

25 尚、本実験例での試作ポリマー（旭化成社製、MI = 0.31、重量平均分子量約 21×10^4 ）を用いて、C法にて紡糸した例の

条件等を説明すると次の様になる。

即ち、押出機スクリー部の温度 300℃、同軸で連結する特殊混合部の温度 200℃、配管及び静的混合部の温度は 170℃であった。ポリマー溶解域の圧力としては、特殊混合部において 250 kg/cm²・G、静的混合部において 200 kg/cm²・G となり、この圧力を二区分して制御するために、特殊混合部の先に 1 回転当りの押出し容積が 35 cc のギヤーポンプを設置した。この部分は 200℃に加熱した。又減圧室の圧力は 110 kg/cm²・G、減圧室の液温は 190℃であった。

更にいずれの紡糸例に於いても、フランジ部等から漏洩は全く生じなかった。又ギヤーポンプの回転軸からは少量のポリマーを潤滑のため僅かずつ積極的に漏洩させた。

第1表 減圧室の圧力変動巾または紡糸状態 (単位、kg/cm²・G)

第一段溶剤 添加量	第二段溶剤 添加量	J-240 (MI=5) (M _w = 9×10 ⁴)	B-161 (MI=1.2) (M _w = 14×10 ⁴)	S-160 (MI=0.78) (M _w = 16×10 ⁴)	試作ポリマー (MI=0.31) (M _w = 21×10 ⁴)
A ₁ 890 g/分	—	15	紡糸困難	紡糸不可能	紡糸不可能
A ₂ 890 g/分	—	2~3	20	紡糸困難	紡糸不可能
B 890 g/分	—	1~2	5~7	22	紡糸困難
C 150 g/分	740 g/分	1	1~2	2~3	2~3

ポリマー溶液総吐出量 1,000 g/分、ポリマー濃度、11重量%

実験例 10

第 10 図に示されるプロセスで、高密度ポリエチレンから成る網状繊維を得た。

5 マルチインデックス (MI) が 0.35 (重量平均分子量、約
21 × 10⁴) の高密度ポリエチレン (旭化成工業社製サンテック
HD : B 871) のチップを押出機で連続して熔融押出を行い、
一方、溶剤としてフロン-11 を定量ポンプで加えて、押出
機と共軸の特殊混合部にて混合した。この時用いた押出機及
10 び混合部の構造は第 8 図に示されるようなものであり、スク
リュー部、ダルメージ部、及びピン部を有するスクリューで、
それぞれの長さは、700 mm、210 mm、250 mm であり、そして
対応するバレル内径は、35 mm φ、50 mm φ、50 mm φ であ
った。そして、ダルメージ部の前のバレルに溶剤注入口が付
けられていた。

15 スクリュー回転数 46 rpm におけるポリマー供給量は 74
g / 分であり、ミキサー部に注入される溶剤量は 240 g / 分
であった。

 この混合物を、さらに添加される溶剤 360 g / 分と共に静
20 的混合部に導入し、所定のポリマー濃度の溶液とした。この
時、静的混合素子として、スルザー社製ミキサー S M X 型
(呼び径 15 mm) を 50 段としたものを用いた。

 この液を紡出させるに際し、0.5 mm φ (L / D = 10) の
減圧オリフィス、約 2 cc の減圧室、0.5 mm φ (L / D = 1)
25 の紡糸ノズルからなる紡口アセンブリーを用いた。吐出状態
は極めて安定していた。

比較例 3

実験例 10 の条件下で、本発明の押出しスクリューと同一軸のミキサーのみを、従来公知の独立駆動のスクリューミキサーに代えた第 11 図のプロセスを実施した。

5 3.5 mm ϕ の押出機を用いて熔融ポリマーをスクリューミキサーに導入し、一方溶剤を全量スクリューミキサーに導入した。このスクリューミキサーは注入口を二ヶ有する一軸の混練用ミキサーで 3.5 mm ϕ のバレル側に突起を有しスクリューフライトに切り欠きを有するものであった。

10 実験例 10 と同じ静的ミキサー、紡出装置を用いたが、この例ではスクリューミキサーのグランド部からの漏れが発生し、紡糸が不能であった。

実験例 11

15 内容積が約 500 cc のオートクレーブに高密度ポリエチレン（旭化成工業製サンテック HD・B871, MI: 0.35) 77.7 g を入れ、中の空気を脱気後、フロン-11 570 g を加えた（ポリマー濃度は 1.2 wt%）。なお、この溶剤には、熱安定剤として、2,6-di-tert-butylperoxyl をポリマーに対して 0.2 wt% となるように、あらかじめ溶解したものである。

20 この時、減圧室容積が約 2 cc で、減圧オリフィスが 0.75 mm ϕ ($L/D = 6$)、そして紡糸ノズルが 0.75 mm ϕ (リード孔導入角度が 60° 、 $L/D = 1.3$) の円形ノズルである紡口アセンブリーを用いた。

25 攪拌しながら加熱・加圧して溶解し、オートクレーブ内の

溶液温度が 161℃である時に攪拌を停止した。ただちに、液体増圧器にてオートクレーブ内を 300 kg/cm² G に加圧しつつ、底部バルブを開放してフラッシュ紡糸を行ったところ、繊度 260 d、強度 4.0 g/d の高度にフィブリル化した純白色の網状フィラメントを得た。

このフラッシュ紡糸中の減圧室の圧力は、110 kg/cm² G であり、減圧オリフィスでの圧損、即ち減圧オリフィスの前後の圧力差は 190 kg/cm² G であった。

又、この系の一液相・二液相の相図を光学窓付圧力容器で求めたところ、減圧室条件は明らかに一液相領域であった。

又、活性化の状態を観測する為に、相図を求めた装置と同一のものを用いて、減圧室オリフィス前後で観測される圧力差と液体の透過光量変化を測定した。その結果、圧力差 190 kg/cm² G で、圧力差が発生した時、一時的に液体が完全に暗視野になることを確認した。即ち、当該圧力差で液体が活性化されていることが分った。又、この減圧室条件は一液相条件であることも確認した。

実験例 1 2

実験例 1 1 と同様の装置及びポリマー／溶剤を用いたが、この場合、減圧室前のオリフィスを 0.5 mm φ (L/D = 10)、紡糸ノズルとして 0.5 mm φ (リード孔角度が 60°、L/D = 2) の円形ノズルを用いた。実験例 1 1 と同様の操作で (但しこの実験例では熱安定剤を用いなかった) オートクレーブ内の液温が 160℃、圧力を 240 kg/cm² G としてフラッシュ紡糸を行い、高密度ポリエチレンの純白色の高度にフィブ

5 リル化した網状フィラメントを得た。そして、この時の減圧室の圧力は $90 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ であり、減圧オリフィス前後の圧力差は $190 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ であり、フィラメントの繊度は 202 d 、強度は 3.6 g/d であった。又液体の活性化も実験例 1 1 と同様の方法にて測定し、活性化されていることが確認された。そしてこの減圧室条件が一液相に属することも確認した。

比較例 4

10 実験例 1 2 と同様の装置及びポリマー／溶剤を用いたが、この場合、減圧オリフィスを $1.5 \text{ mm } \phi$ ($L/D = 3.3$) とした。

 又、オートクレーブの圧力を $150 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ としてフラッシュ紡糸を行い、この時の減圧室の圧力は実験例 1 2 と同様の $90 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ となったが、得られた糸は、フィブリル間の分離が充分でないベタツキの見られる、繊度 275 d 、強度 1.5 g/d の極めて弱い糸であった。更に活性化の状態を実験例 1 2 と同一にて測定したが、液体の活性化が発生していないことが分った。

実験例 1 3

20 実験例 1 2 と同様の装置及びポリマー／溶剤を用いたが、この場合、 $0.5 \text{ mm } \phi$ (リード孔角度が 60° 、 $L/D = 2$) の円形孔に続き、頭部が切断された形の円錐フレアーを一体化した紡糸ノズルを用いた。

 オートクレーブ内の液温を 161°C 、圧力を $280 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ として、紡糸したところ減圧室圧力が $90 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ となり、繊度 130 d 、強度 5.9 g/d の純白のフィラメントを得た。こ

のフィラメントは糸の巾がせまく一見フィブリル化が不十分にみえるが、非常に細かいフィブリルより成る網状フィラメントであった。又液体の活性化も観測され、減圧室条件は一液相に属することも確認した。

5 実験例 1 4

実験例 1 1 と同様の装置を用い、減圧オリフィスを 0.45ϕ ($L/D = 1.1$)、紡糸ノズルが $0.45 \text{ mm } \phi$ (リード孔角度が 60° 、 $L/D = 2$) の円形ノズルを用いて実施した。

この場合、異なる銘柄の高密度ポリエチレン (旭化成工業製サンテック HD・B161, $MI = 1.2$) を用い、ポリマー濃度 10 1.4 wt% で行った。同様の操作により、液温 180°C 、圧力 $250 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ で吐出し、繊度 120 d、強度が 4.6 g/d の高度にフィブリル化した高強力な純白のフィラメントを得た。なおこの時の減圧室の圧力は $80 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ であった。又、この減圧室圧力は一液相条件であり、この条件でも活性化が発生していた。 15

実験例 1 5

実験例 4 で得られた繊維を、USP3,456,156号報に示されるが如き、回転偏向板、コロナ放電装置を有する分散装置を用いて、移動するネットコンベア上に捕集した。この時、紡口 20 から吐出する三次元網状繊維は、巾が $30 \sim 60 \text{ mm}$ に広がった状態でネットコンベア上に連続的に左右に振られながら堆積された。この非接着ウェブを全面圧着ロール (温度 135°C) とゴムロールの間で線圧 1.3 kg/cm のプレスを表裏各 1 回、 25 1.0 m/分 で実施した。

このようにして得られた不織布は内層及び表面層に剥離した時のそれぞれの比表面積が $8.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。又、層を剥離することなく不織布全体として測定した比表面積は $6.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

- 5 この不織布は、目付 $40 \text{ g}/\text{m}^2$ で引張強度がタテ/ヨコが $13.8/14.2$ ($\text{kg}/3 \text{ cm}$ 幅)、エレメントルフ引裂強度 $1.02/1.02$ (kg)、これを基準目付 $50 \text{ g}/\text{m}^2$ に換算した値は引張強度がタテ/ヨコが $17.3/17.7$ ($\text{kg}/3 \text{ cm}$ 巾)、エレメントルフ引裂強度が $1.28/1.28$ (kg) という高強力不織布であった。
- 10 た。

又、この不織布のレーザー透過光量は $13.7 \mu \text{ W}$ であり、十分な不透明性を有していた。

そして、この不織布は、耐水圧 $3600 \text{ mmH}_2\text{O}$ で、ガーレーヒル通気度は $900 \text{ sec}/50 \text{ ml}$ であった。

- 15 また、不織布の MI 及び分子量分布は繊維のそれと変わらなかった。

実験例16~19

- 実験例15と同じ方法で得た非接着不織ウェブを同じプレスロールを使用して各種の条件で接着を実施した。接着は表裏各1回実施し、その結果を第2表に示す。
- 20

第 2 表

	実験例 1 6	実験例 1 7	実験例 1 8	実験例 1 9
不織布の目付 (g/m ²)	39	41	60	25
ロール温度 (°C)	137	139	135	133
ロール線圧 (kg/cm)	13	2	10	13
熱接着速度 (m/分)	10	4	10	10
比表面積 (m ² /g)	内層	7.2	8.9	7.2
	表面層	5.2	4.3	6.1
	不織布全体	6.0	5.4	7.2
引張強度 タテ/ヨコ (kg/3cm)	18.4/19.5	14.0/14.2	25.4/24.5	8.4/7.7
換算引張強度 タテ/ヨコ (kg/3cm/50g/m ²)	23.6/25.0	17.1/17.3	21.2/20.4	16.8/15.4
引裂強度 タテ/ヨコ (kg)	0.35/0.44	1.00/0.83	1.06/1.07	0.61/0.54
換算引裂強度 タテ/ヨコ (kg/50g/m ²)	0.45/0.57	1.22/1.01	0.88/0.89	1.22/1.08
レーザ一透過光量 (μW)	19.8	11.6	10.5	15.3
耐水圧 (mm H ₂ O)	4,100	3,000	3,500	
ガーレーヒル通気度 (sec/50ml)	3,000	250	2,000	

実験例20～23

実験例5で得られた繊維を、実験例15と同様にして、30～65mmに広げながら、左右に振りつつ、ネットコンベア上に捕集した。実験例15～19に使用したロールを用いて熱接着を行った。表・裏の各1回を処理し、第3表の結果を得た。

第 3 表

	実験例 2 0	実験例 2 1	実験例 2 2	実験例 2 3
不織布の目付 (g/m ²)	40	40	42	60
ロール温度 (°C)	135	135	137	137
ロール線圧 (kg/cm)	13	20	2	13
接着速度 (m/分)	10	10	5	10
比表面積 (m ² /g)	内層	7.2	5.7	7.1
	表面層	5.3	5.0	4.6
	不織布全体	6.1	5.2	5.3
引張強度 タテ/ヨコ (kg/3cm)	12.3/11.8	13.8/14.2	0.81/9.0	21.4/21.8
換算引張強度 タテ/ヨコ (kg/3cm/50g/m ²)	15.4/14.7	17.3/17.7	9.6/10.7	17.8/18.2
引裂強度 タテ/ヨコ エレメンドルフ (kg)	0.55/0.66	0.50/0.52	0.77/0.80	0.68/0.66
換算引裂強度 タテ/ヨコ エレメンドルフ (kg/50g/m ²)	0.69/0.82	0.62/0.65	0.92/0.95	0.57/0.55
レーザ透過光量 (μW)	15.1	18.8	13.3	11.7
耐水圧 (mmH ₂ O)	2,400	2,800	2,100	2,600
ガーレーヒル通気度 (sec/50ml)	800	950	58	540

実験例24~27

実験例3で得た繊維を実験例15と同様にネットコンベア上に非接着ウェブとして捕集した後、同様にロールで両面を接着した。この結果を第4表に示す。

5 実験例28

実験例1で得た三次元網状繊維から実験例15と同様にして非接着不織ウェブを得た。この非接着不織ウェブをフェルトカレンダーで両面処理した。136℃に加熱したドラムで35m/分の高速で処理し、表面が熱接着された紙様の不織布を得た。

10

この不織布の内層部の比表面積は $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、この不織布は目付 $60 \text{ g}/\text{m}^2$ でレーザー平均透過光量が $8 \mu\text{W}$ で、ガーレヒル透気度は 4.4 sec であり、被覆力にすぐれた通気性のある不織布であり、封筒、ラベル、通気性包装材料、その他多様な紙的用途に利用しうるものである。この不織布のタテ/ヨコの物性は目付 $50 \text{ g}/\text{m}^2$ に換算して引張強力が、 $17.1/17.6 \text{ (kg}/3 \text{ cm)}$ でエレメントルク引裂強力は $1.0/1.1 \text{ (kg)}$ であった。写真19(a)は得られた不織布の長手方向に切断して現われた断面の顕微鏡写真である。写真19(b)は後述の比較例5のTyvek®Cの同様にして得た断面の顕微鏡写真である。本実験例不織布は、比較例と比べて同様の目付であるにもかかわらず、三次元網状繊維がより密に詰まっている。これは、二次元網状繊維のフィブリルがより細かいことを示している。

15

20

25

第 4 表

	実験例 2 4	実験例 2 5	実験例 2 6	実験例 2 7
不織布の目付 (g/m ²)	25	50	75	100
ロール温度 (°C)	132	135	136	136
ロール線圧 (kg/cm)	13	10	4	4
接着速度 (m/分)	10	10	5	10
比表面積 (m ² /g)	内層	7.0	7.9	8.2
	表面層	4.7	5.4	5.4
	不織布全体	5.0	6.0	6.4
引張強度 タテ/ヨコ (kg/3cm)	7.7/7.4	19.0/19.4	23.0/23.6	39.2/39.0
引張強度 タテ/ヨコ (kg/3cm/50g/m ²)	15.3/14.8	同上	15.3/15.7	19.6/19.5
引裂強度 タテ/ヨコ	0.49/0.47	0.74/0.68	1.26/1.34	1.16/1.30
引裂強度 エレメンタル/ヨコ	0.97/0.94	同上	0.84/0.89	0.58/0.65
エレメンタル/ヨコ (kg/50g/m ²)	18.3	12.0	6.3	4.0
レーザ一透過光量 (μW)				

比較例 4

比較例 2 の繊維を用いて実験例 1 5 と同じように非接着ウェブを得て同様の熱接着を行った。

表面毛羽を止め、引張強力を保有するように接着する場合
5 引張強度、引裂強度の関係は第 1 2 図の破線に示される領域
であり、内層の比表面積は 2.5 ~ 4.0 m²/g の値を示した。
又、レーザー透過光量による不透明性評価も劣ったものであ
る。

比較例 5

10 三次元網状繊維不織布で市販されている Du Pont 社の
Tyvek® の紙様タイプ (10 タイプ) について、本発明の三
次元網状繊維不織布と比較した。

		Tyvek® A	Tyvek® B	Tyvek® C
目付 (g / m ²)		4 4	5 5	6 1
比表面積 (m ² / g)	内 層	2. 6	2. 4	3. 0
	表 面 積	1. 5	1. 5	1. 7
	不織布全体	1. 8	1. 8	1. 9
換算引張強度 タテ / ヨコ (kg / 3 cm / 50 g / m ²)		13.1 / 14.7	14.1 / 16.1	14.4 / 16.4
換算引裂強度 タテ / ヨコ エレメントルフ (kg / 50 g / m ²)		0.48 / 0.54	0.33 / 0.32	0.33 / 0.52
レーザー透過光量 (μW)		2 2	1 6	1 8

いずれも内層の比表面積が 5 m² / g 未満であり、レーザー透過光量で示される不透明性や引張・引裂強度が本発明の不織布に劣ったものであった。

実験例 2 9

実験例 4 で得られた繊維を、USP 3,456,156 号報に示されるような、回転偏向板、コロナ放電装置を有する分散装置を用いて、移動するネットコンベア上に捕集した。この時、紡口から吐出する三次元網状繊維は、巾が 30~60 mm に広がった状態でネットコンベア上に連続的に左右に振られながら堆積された。

この非接着不織ウェブをエンボスロールとゴムロールを用いて部分的に接着した。即ち、エンボスロールとして、それぞれの突起部が 0.7 mm × 0.7 mm の正方形で巾方向及び周方向

のピッチがいずれも1.25mmでエンボス深さが0.3mmのロールを用いた。

エンボスロールを132℃に加熱し、ゴムロールとニップすることによって、表・裏の両面処理を行い、模様付きの熱接着不織布を得た。この不織布は表面の耐摩擦性にすぐれた不織布であったが、手ざわりが少し固いため、手によって揉み加工を行ったところ極めて柔軟な不織布となった。

この不織布に切れ目を入れ、無理やり引き裂いたところ、強固に熱接着された表面層と、網状繊維形態を保持した繊維より成る内層部に剥離された。内層部の網状繊維の一端を把持して入念に他の網状繊維と分離することによって、約30～100cmの連続する網状繊維を多数取り出した。これらの網状繊維を用いてX線小角散乱を測定したところ、長周期散乱強度比は、9.0であった。一方、長周期は若干増加し、181Åの値を示した。

この不織布は、極めて柔軟で、なおかつ表面の耐摩擦性にすぐれており、指で強く表面をこすっても毛羽が出ない不織布であり、被覆力も極めて高く、保護衣、簡易衣料、乾燥剤・脱酸素材等の通気性包装材や、その他柔軟な包装材として適するものであった。

この不織布は目付50g/m²で、レーザー光平均透過光量が14μWであった。そして、不織布のタテ/ヨコの物性は、引張強力が9.5/10.3(kg/3cm巾)、シングルタング引裂強力が1.9/2.0(kg)であり、カンチレバー法による柔軟度は5.2/5.6(cm)であった。

実験例 3 0

実験例 2 9 で得た非接着不織ウェブを全面圧着ロールとゴムロールの間で処理した。この場合、表面のみの処理とし、
5
ロール温度は 135℃ ロール線圧 1 0 kg/cm で速度 1 0 m/分とした。得られた不織布は一方の表面が強固に熱接着され、他方の表面及び内層にかけては熱接着されていない不織布であり、熱をかけていない面から網状形態を保持する繊維を独立に取り出した。

この繊維の X 線小角散乱の測定において、長周期散乱強度
10
比は 8.5 であり、長周期は 180 Å であった。

この不織布は、両表面の差異を活用した用途に使用でき、
接着されていない面に吸着剤や脱臭剤を添加して、吸着用フィルター、脱臭用フィルターにするとか、他の面材（フィルムや織布等）を貼り合わせて、被覆力の高く、かつ引裂強力の
15
高い複合材として用いられる。

この不織布は、目付 5 0 g/m² において、レーザー平均透過光量が、5 μW であり、極めて高い被覆力を示す。又、不織布のタテ/ヨコの物性は、引張強力が 11.2/11.8 (kg/3 cm 巾) であり、エレメンドルフ引裂強力は 1.6/1.6 (kg)
20
と極めて高い値を示した。

実験例 3 1

実験例 2 9 で得た非接着不織ウェブをフェルトカレンダーで両面処理した。132℃ に加熱したドラムとの接触を 1 秒として高速で処理することにより、表面層が熱接着され、内層部に網状繊維形態を有する不織布を得た。
25

この不織布の内層部より取り出した繊維の X 線小角散乱は、長周期散乱強度比は 7.0 であり、長周期は 230 Å であった。

又、この不織布は、目付 40 g / m² でレーザー平均透過光量が 8 μW で、被覆力にすぐれ、嵩高な紙様の不織布であり、
5 封筒、ラベル、その他多様な紙的用途に使用することができる。

そして、この不織布のタテ / ヨコの物性は、引張張力が 10.8 / 12.0 (kg / 3 cm 巾) でエレメントルフ引裂強度は 1.4 / 1.4 (kg) であった。

10 実験例 3 2

実験例 5 で得られた繊維を実験例 2 9 と同様に非接着不織ウェブとして捕集した後、全く同様にエンボス模様のある柔軟な不織布とした。

同様に内層より取り出した繊維の X 線小角散乱の測定で、
15 長周期散乱強度比は 20 であり、長周期は 210 Å であった。

この不織布は目付 50 g / m² で、レーザー平均透過光量が 15 μW であった。又、不織布のタテ / ヨコの物性は、引張強度が 9.3 / 9.0 (kg / 3 cm 巾)、シングルタング引裂強度は、1.7 / 1.8 (kg) であり、カンチレバー法による柔軟度
20 は 5.0 / 5.0 (cm) であった。

比較例 6

比較例 2 で得られた繊維を用いて、実験例 2 9 と同様にし
て、非接着不織ウェブを作成し全く同様に柔軟性不織布を製造した。

25 同様に、内層部から網状繊維形態の繊維をとり出し、X 線

小角散乱の測定を行った。この長周期散乱強度比は、60で、長周期は240Åであった。

又、この不織布は、目付50g/m²で、レーザー平均透過光量は20μWで実験例29に比べて劣ったものであった。

5 そして不織布のタテ/ヨコの物性は、引張強力が6.5/6.4 (kg/3cm巾)、シングルタング引裂強力は、0.8/0.8 (kg)であり、強度的にも実験例29に比べ劣っていた。

比較例7

市販のE.I. du Pont社製のTyvek® 1443Rの不織布を解析
10 した。

この不織布は、エンボス模様を有する柔軟型の不織布であり、本発明に示される如く内層に網状繊維形態を保持している。

本発明に従って、独立する網状繊維をX線小角散乱の測定
15 を行ったところ、長周期散乱強度比は50で、長周期は172Åであった。

又、不織布の目付は44g/m²であり、レーザー平均透過光量は22μWであり、斑が目立ったもので被覆力が劣ったものである。

20 そして、不織布のタテ/ヨコの物性は、引張強力が7.9/9.0 (kg/3cm巾)で、シングルタング引裂強力は、1.4/1.6 (kg)であり、カンチレバー法による柔軟度は6.2/6.3 (cm)であった。

実験例33

25 フロン-11溶剤にメルトインデックス(MI)0.78の高

密度ポリエチレン樹脂を溶解させた濃度 11 wt% の溶液を直径 0.8 mm、長さ 5 mm の減圧用オリフィスを通し、直径 8 mm、長さ 40 mm の減圧室内で減圧した後、ノズル径 0.90 mm、長さ 0.75 mm のノズルを通過させてフラッシュ紡糸した。

紡糸条件及び糸物性を第 5 表に示す。

第 5 表

紡 糸 条 件	溶液温度	195 (°C)
	溶液圧力	300 (kg/cm ² G)
	減圧室内温度	191 (°C)
	減圧室内圧力	80 (kg/cm ² G)
	ポリマー流速	18 (kg/Hr)
糸 物 性	繊度	270 (d)
	引張り強度* ①	6.5 (g/d)
	比表面積* ②	49 (m ² /g)

* ① 引張り強度

把握長 5 cm、引張り速度 10 cm/分の条件で、4回/cm のねじりを与えた三次元網状繊維試料を測定。

* ② 比表面積

アムコ社製 (カルロエルバ、ソーブトマチック 1800) を用いて測定。

紡出された三次元網状繊維及びガス流は、紡糸口金より水平方向に 5 mm の距離を置いて紡口軸に直角に配置した本発明の不織布を製造するために好適な一例である回転分散板に供給し不織ウェブを製造した。

回転分散板は、第14(a) 図および第14(b) 図に例示した回転分散板と同様の3個の揺動面を持つものを用いた。回転分散板の各寸法は下記の通りである。円盤直径 D_1 100 mm、円筒部直径 D_2 40 mm、スカート部を構成する揺動面は傾斜角度 $\alpha = 45^\circ$ ($X_1 = 10$ mm、 $Y_1 = 10$ mm)。揺動面は、揺動面と円筒部側面とが接触する交線部の円盤回転軸を中心とした中心角 $\gamma = 106.2^\circ$ 、揺動面と円盤部上面とが接触する交線部の円盤回転軸を中心とした中心角 $\eta = 75.7^\circ$ で規定される平面とした。緩衝面は、傾斜角度 $\beta = 45^\circ$ ($X_2 = 18$ mm、 $Y_2 = 18$ mm) で両端が平面部と連続している凸型曲面とした。

この回転分散板は、回転数 1000rpm、2000rpm、3000rpm で回転させた。

回転分散板を出た三次元網状繊維にはコロナ放電を行い電気帯電を行なわせしめた。このコロナ放電は11 mmピッチ、針本数16本の回転円盤回り半円状に配置された電極針に約20 kvの負の直流高電圧をかけて行った。

回転分散板最下部とネットコンベア間の距離を200 mmに設定し、回転分散板を回転させることにより、三次元網状繊維は回転数の3倍の揺動サイクルで振り子運動させられながら、ネットコンベア下部に設けた吸引ダクトの補助作用を受けネットコンベア上下有効幅約30 cmの均一な不織ウェブを形成した。

開繊繊維の落下状態は、高速度撮影装置を使用し観察した結果、網状繊維の揺動方向変化点は、捕集面上にあることが

確認された。

ネットコンベア移動速度は、ウェブの目付けを変化させるため12~45m/分の範囲で運転した。この得られたウェブの長さ100cmから構成する三次元網状繊維を取り出し開繊幅を調べた。平均開繊幅は約90mmで、最小開繊幅は約70mm

(繊維密度3.8デニール/mm幅)であり網状繊維中の束状部の繊維密度は4.0デニール/mm幅以下であった。

形成された不織ウェブは、表面が平滑な金属ロール(温度132℃)とゴムロール間で熱プレスを表裏各1回行ない不織布とした。

このようにして作成した不織布の幅方向の目付け変動率

$$R/\bar{x} \text{ 及びレーザースポット透過光量変動率 } r/\bar{y} \times \sqrt{\frac{\bar{y}}{50}}$$

を第6表に示す。

第 6 表

平均目付け \bar{x} (g/m ²)	分散板 回転数 (rpm)	幅方向目付け* ^① 変動率 $R/\bar{x} \times 100$ (%)	レーザースポット 透過光量* ^② 変動率 $r/\bar{y} \times \sqrt{\frac{\bar{y}}{50}} \times 100$ (%)
1.9	3000	2.5	4.7
3.9	2000	2.4	4.3
7.0	1000	1.5	3.0

*^① 幅方向目付け変動率

幅方向1cm毎に1cm×5cm片の重量を測定

* ② レーザースポット光の透過光量変動率

出力 5 mW、ビーム径 2.5 mm ϕ の He - Ne レーザ
光を熱接合された不織布に照射させ、不織布を透過す
る透過光量をレーザーパワーメーターで検知し、不織
5 布の幅方向に連続的に測定し且つ長さ方向には 5 cm お
きに 10 箇所測定。

第 6 表より不織布の巨視的な斑を表す幅方向の目付け変動
率は、30%以内であり、不織布の微視的な斑を表す幅方向
のレーザースポット透過光量変動率は、50%以内であって
10 本発明の不織布が均一性の高い不織布であることが証明され
た。また、この不織布を柔軟加工した後、内層から独立の三
次元網状繊維を採取し、X線小角散乱状態を調べたところ、
長周期散乱強度比は 1.1、長周期は 180 Å であった。

実験例 3.4

15 回転分散板最下部とネットコンベアー間の距離を 320 mm に
替える以外は実験例 3.3 と同様の条件で実施した。回転分散
板の回転数は、2000 rpm、ネット移動速度は 1.7 m / 分とし
た。

形成されたウェブは、有効幅 4.5 cm、平均目付け 3.9 g /
20 m² であった。このウェブの長さ 100 cm において構成する三次
元網状繊維を取り出し開繊幅を調べた。この結果平均開繊幅
は約 7.5 mm で、最小開繊幅は 2.0 mm (繊維密度は 13.5 デニール / mm)
であり、網状繊維が 4.0 デニール / mm 幅以上の繊維
密度に集束した束状部は全く存在しなかった。

25 形成された不織ウェブは、実験例 3.3 と同様に熱プレス

表裏各 1 回行ない不織布とした。

この不織布は、幅方向目付け変動率 30%、レーザースポット透過光量変動率 49%と巨視的斑、微視的斑共に満足する均一な不織布であった。

5 比較例 8

回転分散板を第 7 表に示すスカート部形状のものに替える以外は実験例 3 3 と同様の条件で実施し、得られた不織布の目付け均一性、開繊性を第 7 表に示す。回転分散板の回転数は、3000rpm、ネット移動速度は 20 m/分 で一定とした。

10 形成されたウェブは有効幅約 30 cm 平均目付け 48 g/m² であった。

このウェブの長さ 100 cm において構成する三次元網状繊維を取り出し調べた結果、平均開繊幅は、約 70 mm で最小開繊幅は 5 mm (繊維密度は 54 デニール/mm) に集束した長さ

15 60 mm の束状部を多く含んでいた。

このウェブは、実験例 3 3 と同様に熱プレスを表裏各 1 回行ない不織布とした。

第 7 表より明らかな如く本発明の不織布より外れる不織布は、巨視的斑を表現する幅方向目付け変動率は、30% 以上
20 であり、微視的な斑を表現するレーザースポット光の透過光量変動率は、50% 以上である不均一な不織布であった。

第 7 表

No.	回転分散板スカー卜部形状		不織布均		性		
	揺動面傾斜 角度 α (°) X_1 (mm) Y_1 (mm)	緩衝面傾斜 角度 β (°) X_2 (mm) Y_2 (mm)	中心角 γ (°)	中心角 η (°)		平均目付け (g/m ²)	幅方向目付 け変動率 (%)
C-1	4.5 ($X_1 = 5$ $Y_1 = 5$)	26.5 ($X_2 = 2.2$ $Y_2 = 1.1$)	87.9	103.8	4.0	5.0	110
C-2	4.5 ($X_1 = 5.0$ $Y_1 = 5.0$)	31.8 ($X_2 = 2.1$ $Y_2 = 1.3$)	106.3	106.3	4.0	6.5	9.5
C-3	6.0 ($X_1 = 5.0$ $Y_1 = 8.7$)	4.7 ($X_2 = 21.0$ $Y_2 = 22.5$)	106.3	106.3	3.5	7.0	108

* 円盤部直径 $D_1 = 100\text{mm } \phi$

円筒部直径 C-1 : $D_2 = 50\text{mm } \phi$ 、C-2、C-3 : $D_2 = 40\text{mm}$

実験例 3 5

回転分散板を第 8 表に示すスカート部形状のものに替える
5 以外は実験例 3 3 と同様の条件で実施し得られた不織布の目
付け均一性、開繊性を第 8 表に示す。回転分散板の回転数は、
3000rpm、ネット移動速度は 20 m/分 で一定とした。

得られたウェブを構成する開繊した三次元網状繊維中の大
10 部分の束状部の繊維密度は、40 デニール/mm 幅以下であり
極く少量混入する繊維密度 40 デニール/mm 幅以上の束状部
もその大きさが幅 5 mm 以下、長さ 30 mm 以下であった。

このウェブは、実験例 3 3 と同様に表裏各 1 回熱プレスし
15 不織布とした。

第 8 表に示す如く得られた不織布は均一性を十分に満足す
るものであった。

写真 20 (a) は本実験例の E-2 の不織布の下部より光
15 を照射し、上部から撮影したものである。写真 20 (b) は
比較例 5 の Tyvek® B を同様にして撮影したものである。

実験例 3 5 の場合、束状部が見えず、微視的に均一性がよ
い。それに対して、比較例 5 の場合は、束状部が観測され、
20 微視的な均一性が劣ることが示される。

第 8 表

No.	回転分散板スカー卜部形状				不織布		物性 レーザー光量変動率 (%)
	揺動面傾斜 角度 α (°) X_1 (mm) Y_1 (mm)	緩衝面傾斜 角度 β (°) X_2 (mm) Y_2 (mm)	中心角 γ (°)	中心角 η (°)	平均目付け (g/m ²)	幅方向目付け 変動率 (%)	
E-1	4.5 ($X_1 = 10.0$ $Y_1 = 10.0$)	4.0 ($X_2 = 21.5$ $Y_2 = 18.0$)	106.3	87.4	4.2	2.3	4.1
E-2	4.5 ($X_1 = 10.0$ $Y_1 = 10.0$)	5.0 ($X_2 = 15.1$ $Y_2 = 18.0$)	106.3	62.5	4.8	2.0	3.9

実験例 3 6

フラッシュ紡糸法により高密度ポリエチレン網状繊維からなる幅 100 cm の不織布を得るに際して、4 個の紡糸口金をウェブの幅方向に間隔 280 mm、ウェブの長さ方向に間隔 280 mm で並べ、高密度ポリエチレン樹脂は、メルトインデックス (MI) 5 のものを用いフロン-11 溶剤に溶解させ濃度 1.3 wt% の溶液とした。この溶液は直径 0.6 mm ϕ 、長さ 5 mm の減圧用オリフィスを通り、直径 8 mm、長さ 40 mm の減圧室内で減圧した後、ノズル直径 0.65 mm ϕ 、長さ 0.65 mm のノズルを通過させてフラッシュ紡糸した。

紡糸条件及び糸物性を第 9 表に示す。

第 9 表

紡 糸 条 件	溶液温度	181 (°C)
	溶液圧力	200 (kg/cm ² G)
	減圧室内温度	178 (°C)
	減圧室内圧力	7.0 (kg/cm ² G)
	ポリマー流速	1.2 (kg/Hr・錠)
糸 物 性	織 度	160 (d)
	引張り強度	4.7 (g/d)
	比表面積	3.5 (m ² /g)

それぞれの紡糸口金より噴出される三次元網状繊維は、紡糸口金より水平方向に1 mmの距離を置いて配置した実験例33と同様の本発明に係る回転分散板に供給し不織ウェブを製造した。

5 回転分散板最下部とネットコンベア間の距離は150 mmに設定した。

各錘の回転分散板を2000rpmで同期運転させることにより三次元網状繊維は4000 c / 分の揺動サイクルで振り子運動を行ないながらネットコンベア下部に設けた吸引ダクトの補助作用を受け、移動するネットコンベア上に堆積し、順次積層された。

得られたウェブを構成する開織した三次元網状繊維中の大部分の束状部の繊維密度は40デニール/mm幅以下であり、極く少量混入する繊維密度40デニール/mm幅以上の束状部もその大きさが幅5 mm以下、長さ30 mm以下であった。

形成されたウェブは、全面圧着ロール(温度130℃)とゴムロール間で熱プレスを表裏各1回行ない不織布とした。

このようにして得た不織布は、有効幅100 cm目付け41 g / m²の幅方向の目付け変動率19%、レーザースポット透過光量変動率40%の極めて均一なものであった。

産業上の利用可能性

本発明による三次元網状繊維、三次元網状繊維より成る不織布及びそれらの製造方法は前述のように構成されているのでそれぞれ優れた特徴と用途を有する。

以下順を追って説明する。

A、BおよびC 本発明の新規な三次元網状繊維は、その性能における大きな特徴として、

- ① 極めて微細なフィブリルより成っている
- 5 ② 機械的強度が非常にすぐれている
- ③ 高温特性にすぐれている

が挙げられる。そして、これらをすべて満足する繊維は従来なく、これらの特徴は不織布として用いるのに適している。

又、本発明の繊維は紡糸したままの繊維であるにもかかわらず前述のような特徴を有するので、工業的に有利に生産し且つ利用される。従って、繊維の強度が要求されて従来延伸を必要としていた各種の産業資材繊維用途への展開も又期待される。

本発明の三次元網状繊維を用いた紡糸直結型の連続繊維不織布はきわめて有用であり、従来にない高性能の不織布とすることが出来る。

この繊維は、その強度、白度、網状構造及び高い比表面積を利して、不織布にしたり、繊維のまま使用することにより、各種の用途に展開しうる。

20 D 本発明に示されたスクリュウ押出機を用いて、熔融ポリマーで封鎖する紡糸方法及びプロセスを採用することにより、極めて安定にフラッシュ紡糸された高強力な網状繊維の製造が可能になる。

即ち、高分子量ポリマーを用いた紡糸が可能となる他、高圧での溶液作成が可能になる、装置のコンパクト化、攪拌シ

ール部からの漏れによる工程トラブルの解消、紡糸系の圧力の安定化等極めて大きな効果がもたらされる。

5 E 本発明による高密度ポリエチレンとトリクロロフルオリメタンを用いた高圧力差を利用する、又減圧室の液体が一相領域に属するフラッシュ紡糸方法を用いることにより従来より高強度である高度にフィブリル化した高密度ポリエチレンの網状繊維を得ることが出来る。又、より高圧の吐出であるため、紡糸速度も増大され、生産速度における工業的メリットも大きい。さらに従来よりも低温での紡糸でも高強力な
10 繊維が得られるため、ポリマーの劣化や溶剤の分解が抑制され、製品の安定化や、溶剤回収コストの低減にも効果を及ぼす。

F 本発明の紙様の三次元網状繊維不織布は、それを構成する繊維の機械特性、熱接着特性から、比表面積の大きな内層と、大きな機械的強度（引張強度と引裂強度）を有する新規な不織布である。そのため、被覆力、均一性、機械的強度の点で従来にない性能の展開が可能となり、比較的low目付領域（25～70 g / m²）に適用されるのが好ましい。

分類Fに属する本発明の不織布の用途として、封筒、ブックカバー、壁装材、ハウスラップ・屋根下材等の建材用途、
20 滅菌包装材、衛生材料等の他、ろ過性能を活かしたフィルター、フロッピーディスクスリーブ、通気包装材、各種袋物、記録紙、無塵紙、離型紙、含浸紙、各種テープ、FRP用材料等に使用できる。

25 G 本発明の、部分的に未融着の網状繊維から成る層を含

む不織布は、本発明による三次元網状繊維から成る不織布であって、特に機械的強度、熱機械特性に優れた高不透明性、高被覆性を有した不織布である。

この不織布の用途として、防護衣、安全衣、無菌衣、無塵衣、透湿防水布、耐水布、印刷布、袋物等に使用できる。

5 H 本発明による均一な不織布は、有効幅の全域に渡って目付けの均一性が高く、外観上の均一性の優れたものとなる。したがって、この不織布は、不織布の最終用途より要望される高度な均一性を持つ不織布として又低目付けでも均一性が高い不織布として極めて有用である。

部分的に未融着の独立した網状繊維から成る層を含む不織布の均一性を高めることも可能であり、この場合には、均一性に、高性能性が付加されるので、極めて有用な不織布となる。

15 I 本発明による回転分散板を用いる網状繊維不織布の製造方法は必要とするシート幅の全域にわたって目付けが均一で、開繊性の優れたウェブを得ることができる。したがって本発明による回転分散板を用いる方法により、不織布の最終用途より要望される高度な均一性や 30 g/m^2 以下の低目付けの不織布に容易に対応することができる。

20

請求の範囲

- 5 1. 40以下の長周期散乱強度比を有することを特徴とする
ファイブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。
2. 三次元網状繊維が150 Å以上200 Å以下の長周期を有
することを特徴とする請求の範囲第1項記載のファイブリル化
された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。
- 10 3. 三次元網状繊維が、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有す
ることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載のフ
ィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。
- 15 4. フラッシュ紡糸法による網状繊維の製造法において、
加熱されたスクリュウ押出機を用いて熔融しつつポリマーを
連続的にポリマー溶解域へ供給し、溶解域の入口を連続的に
供給される熔融ポリマーで封鎖しつつ熔融ポリマーに溶剤を
20 添加し、高圧下で両者を混合・溶解してポリマー溶液を製造
し、溶解域に設けられたノズルからポリマー溶液を低圧域に
連続的に吐出させて得られるファイブリル化された高密度ポリ
エチレン系の三次元網状繊維。
5. 三次元網状繊維が40以下の長周期散乱強度比を有す
ることを特徴とする請求の範囲第4項記載のファイブリル化さ
れた高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。
- 25 6. 三次元網状繊維が150 Å以上200 Å以下の長周期を有
することを特徴とする請求の範囲第5項記載のファイブリル化
された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。

7. 三次元網状繊維が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することを特徴とする請求の範囲第5項または第6項記載のフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。
- 5 8. 高密度ポリエチレン系ポリマーとトリクロルフルオルメタンより成る高圧の均一溶液を、減圧オリフィス、減圧室及び紡糸ノズルから成る紡出装置を通して低圧域へ吐出し、高密度ポリエチレン系ポリマーの網状繊維を得る方法において、減圧オリフィスの前後で高圧力差を発生させて、液体を活性化して得られるフィブリル化された高密度ポリエチレン
- 10 系の三次元網状繊維。
9. 高密度ポリエチレン系ポリマーとトリクロルフルオルメタンより成る減圧室の液体を相図における一液相領域に属させて得られる請求の範囲第8項記載のフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。
- 15 10. 三次元網状繊維が40以下の長周期散乱強度比を有することを特徴とする請求の範囲第8項または第9項記載のフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。
- 20 11. 三次元網状繊維が 150 \AA 以上 200 \AA 以下の長周期を有することを特徴とする請求の範囲第10項記載のフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。
12. 三次元網状繊維が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することを特徴とする請求の範囲第10項記載のフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。
- 25 13. 三次元網状繊維が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することを特徴とする請求の範囲第11項記載のフィブリル化さ

れた高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。

14. 加熱されたスクリュウ押出機を用いて熔融しつつポリマーを連続的にポリマー溶解域へ供給し、溶解域の入口を連続的に供給される熔融ポリマーで封鎖しつつ熔融ポリマーに
5 溶剤を添加し、高圧下で両者を混合・溶解してポリマーの均一溶液が製造されることを特徴とする請求の範囲第8項、第9項、第11項、第12項または第13項記載のフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状繊維。

15. 加熱されたスクリュウ押出機を用いて熔融しつつポリマーを連続的にポリマー溶解域へ供給し、溶解域の入口を連続的に供給される熔融ポリマーで封鎖しつつ熔融ポリマーに
10 溶剤を添加し、高圧下で両者を混合・溶解してポリマーの均一溶液が製造されることを特徴とする請求の範囲第10項記載のフィブリル化された高密度ポリエチレン系の三次元網状
15 繊維。

16. フラッシュ紡糸法による網状繊維の製造法において、加熱されたスクリュウ押出機を用いて熔融しつつポリマーを連続的にポリマー溶解域へ供給し、溶解域の入口を連続的に供給される熔融ポリマーで封鎖しつつ熔融ポリマーに溶剤を
20 添加し、高圧下で両者を混合・溶解してポリマー溶液を製造し、溶解域に設けられたノズルからポリマー溶液を低圧域に連続的に吐出することを特徴とする高密度ポリエチレン系三次元網状繊維の連続的な製造方法。

17. ポリマー溶解域に於いて、混合・溶解が少くとも押出機のスクリュウに付設された機械的混合の領域を用いて行わ
25

れことを特徴とする請求の範囲第16項記載の網状繊維の連続的な製造方法。

5 18. ポリマー溶解域に於いて、ポリマーと溶剤との混合・溶解を多段階に行うことを特徴とする請求の範囲第16項記載の網状繊維の連続的な製造方法。

19. ポリマー溶解域に於いて、ポリマーと溶剤との混合・溶解を多段階に行うことを特徴とする請求の範囲第17項記載の網状繊維の連続的な製造方法。

10 20. ポリマー溶解域に於いて、溶剤の添加、ポリマーと溶剤との混合・溶解を多段階に行うことを特徴とする請求の範囲第18項記載の網状繊維の連続的な製造方法。

21. ポリマー溶解域に於いて、溶剤の添加、ポリマーと溶剤との混合・溶解を多段階に行うことを特徴とする請求の範囲第19項記載の網状繊維の連続的な製造方法。

15 22. ポリマー溶解域に於いて、溶剤の添加の都度、ポリマーと混合・溶解し、順次ポリマー濃度を低下させることを特徴とする請求の範囲第20項記載の網状繊維の連続的な製造方法。

20 23. ポリマー溶解域に於いて、溶剤の添加の都度、ポリマーと混合・溶解し、順次ポリマー濃度を低下させることを特徴とする請求の範囲第21項記載の網状繊維の連続的な製造方法。

25 24. ポリマー溶解域に於いて、ポリマーに対する溶剤の多段階添加・混合・溶解の少なくとも第1段階が、スクリュエー押出機で連続的に熔融供給されるポリマーに対して、該押出機

のスクリーに付設せられた機械的混合の領域で行われることを特徴とする請求の範囲第21項または第23項記載の網状繊維の連続的な製造方法。

25. ポリマー溶解域に於いて、第2段階以降の溶剤添加・混合・溶解が静的混合素子を用いて行われることを特徴とする請求の範囲第24項記載の網状繊維の連続的な製造方法。

26. 高密度ポリエチレン系ポリマーとトリクロルフルオルメタンより成る高圧の均一溶液を、減圧用オリフィス、減圧室及び紡糸ノズルから成る紡出装置を経て低圧域へ吐出し、高密度ポリエチレン系ポリマーの網状繊維を得る方法において、減圧オリフィスの前後で高圧力差を発生させて、液体を活性化することを特徴とする高密度ポリエチレン系三次元網状繊維の製造方法。

27. 高密度ポリエチレン系ポリマーとトリクロルフルオルメタンより成る減圧室の液体を相図における一液相領域に属させることを特徴とする請求の範囲第26項記載の高密度ポリエチレン系三次元網状繊維の製造方法。

28. 加熱されたスクリー押出機を用いて熔融しつつポリマーを連続的にポリマー溶解域へ供給し、溶解域の入口を連続的に供給される熔融ポリマーで封鎖しつつ熔融ポリマーに溶剤を添加し、高圧下で両者を混合・溶解してポリマーの均一溶液が製造されることを特徴とする請求の範囲第26項または第27項記載の高密度ポリエチレン系三次元網状繊維の製造方法。

29. ポリマー溶解域に於いて、ポリマーに対する溶剤の多

5 段階添加・混合・溶解の少くとも第1段階が、スクリー押出機で連続的に溶融供給されるポリマーに対して、該押出機のスクリーに付設せられた機械的混合の領域で行われ、第2段階以降の溶剤添加・混合・溶解が静的混合素子を用いて行われることを特徴とする請求の範囲第28項記載の高密度ポリエチレン系三次元網状繊維の製造方法。

10 30. 高密度ポリエチレン系のフィブリル化された連続三次元網状繊維が、ランダムな方向に堆積され、互いに強固に熱接着された表面層と、表面層よりも弱くフィルム状繊維層に熱接着された内層とからなる一体化された紙様の不織布において、内層の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ をこえることを特徴とする引張強度と引裂強度の高い三次元網状繊維不織布。

15 31. 不織布の引裂強度を X ($\text{kg}/50 \text{ g}/\text{m}^2$ - エレメントルフ法)、引張強度を Y ($\text{kg}/3 \text{ cm } 50 \text{ g}/\text{m}^2$) とし、
(いずれの強度も不織布の目付けを基準目付 $50 \text{ g}/\text{m}^2$ に比例換算した値)、 $X \geq 0.4$ で、かつ

$$-20X + 28 \leq Y \leq 30$$

である請求の範囲第30項記載の連続網状繊維不織布。

20 32. 高密度ポリエチレン系のフィブリル化された三次元網状繊維が、ランダムな方向に配置され、層状に堆積され、部分的に未融着の独立した網状形態の繊維から成る層を含む不織布において、該独立した網状繊維が40以下の長周期散乱強度比を有することを特徴とする三次元網状繊維から成る不織布。

25 33. 独立した網状繊維が 150 \AA 以上の長周期を有すること

を特徴とする請求の範囲第32項記載の高密度ポリエチレン系三次元網状繊維不織布。

34. 開織した高密度ポリエチレン系三次元網状繊維がランダムな方向に堆積された不織布において、不織布を構成する連続網状繊維に存在する束状部が40デニール/mm幅以下の密度を有する束状部か、40デニール/mm幅以上の密度を有する束状部である場合には、その幅が5mm以下、且つ長さが30mm以下の束状部であることを特徴とする均一な不織布。

35. 開織した高密度ポリエチレン系三次元網状繊維が40以下の長周期散乱強度比を有することを特徴とする請求の範囲第34項記載の均一な不織布。

36. 開織した高密度ポリエチレン系三次元網状繊維が150Å以上の長周期を有することを特徴とする請求の範囲第35項記載の均一な不織布。

37. 回転可能な円盤部と、該円盤部の中央より垂直方向に延び且つ円盤部より小さい直径の円形外表面を有する円筒部と、前記円盤部の片方表面と前記円筒部の円形外表面との間の空間に傾斜して配置されたスカート部から成り、該スカート部には前記円筒部の軸線に実質的に平行な方向で飛来する未開織の三次元網状繊維を揺動させる複数の揺動面と、該揺動面と交互に配置され、前記揺動面によって揺動される三次元網状繊維の揺動方向の急激な変化を緩和する緩衝面とによって構成されている三次元網状繊維の拡散・揺動回転分散板を用いる網状繊維不織布の製造方法において、

スカート部を構成する揺動面の中央と円盤部上表面とのな

す傾斜角度 α が緩衝面の中央と円盤部上表面とのなす傾斜角度 β にほぼ等しい範囲であり、緩衝面が円筒部近くの幅より円盤部近くの幅の方が広い扇型形状である三次元網状繊維の拡散・揺動回転分散板を用いることを特徴とする均一な不織布の製造方法。

5

38. スカート部を構成する揺動面が実質的に平面であり、緩衝面が実質的に凸型曲面である拡散・揺動分散板を用いることを特徴とする請求の範囲第37項記載の均一な不織布の製造方法。

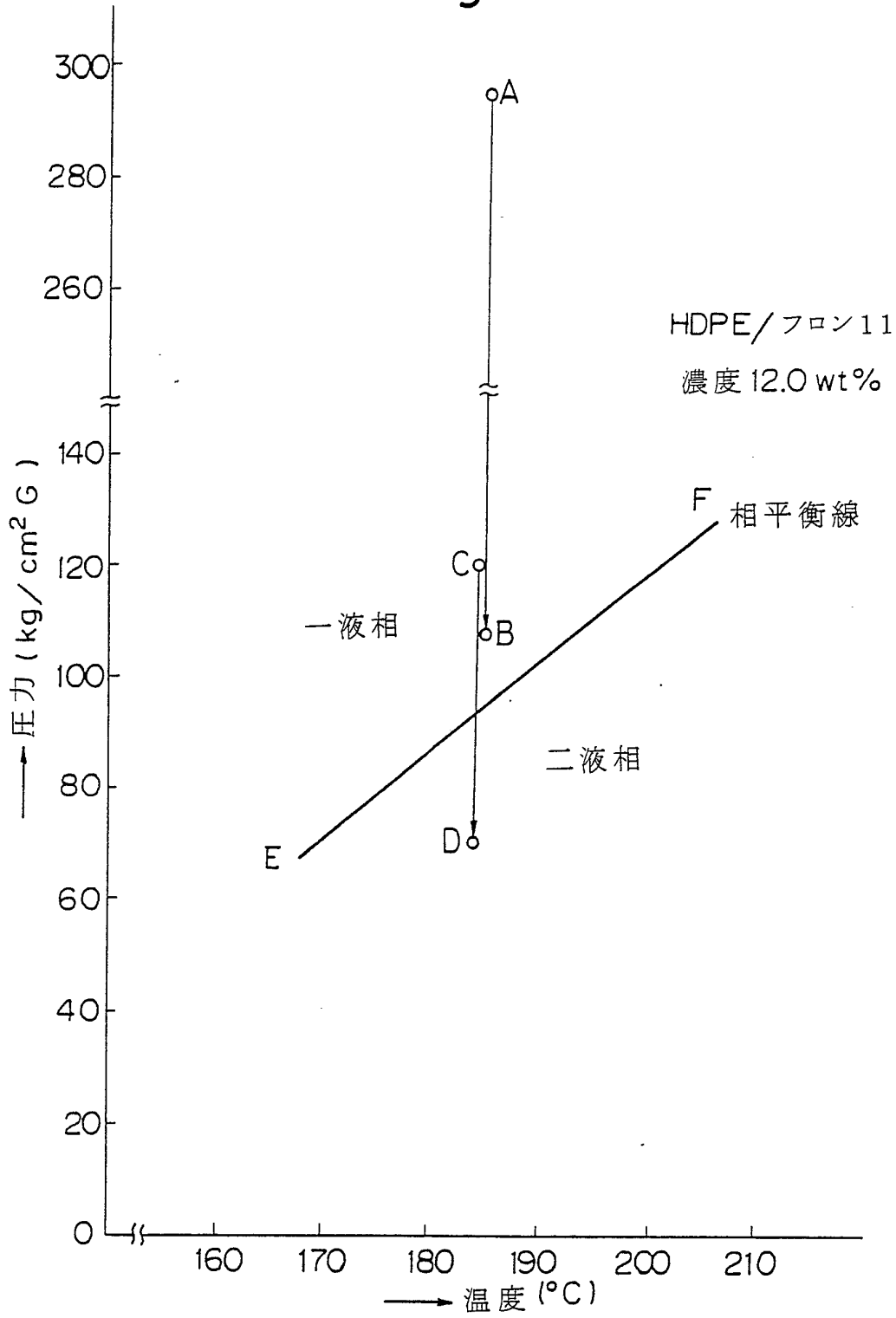
10

39. 回転分散板最下部と開繊した三次元網状繊維の捕集面との間の距離を回転分散板最下部と三次元網状繊維の揺動方向変化点との間の距離以下に設定することを特徴とする請求の範囲第37項または第38項記載の均一な不織布の製造方法。

15

1/16

Fig. 1



2/16

Fig. 2

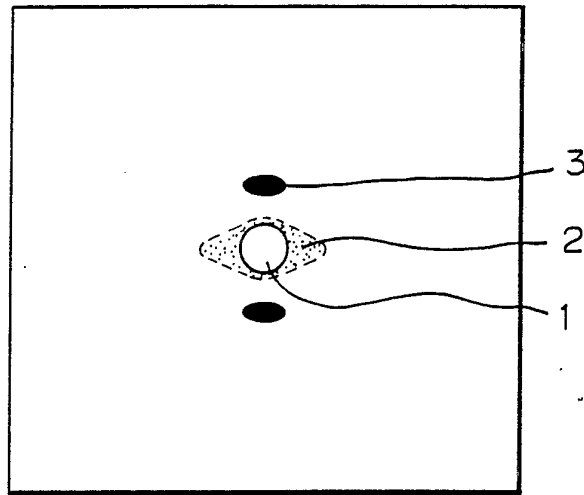
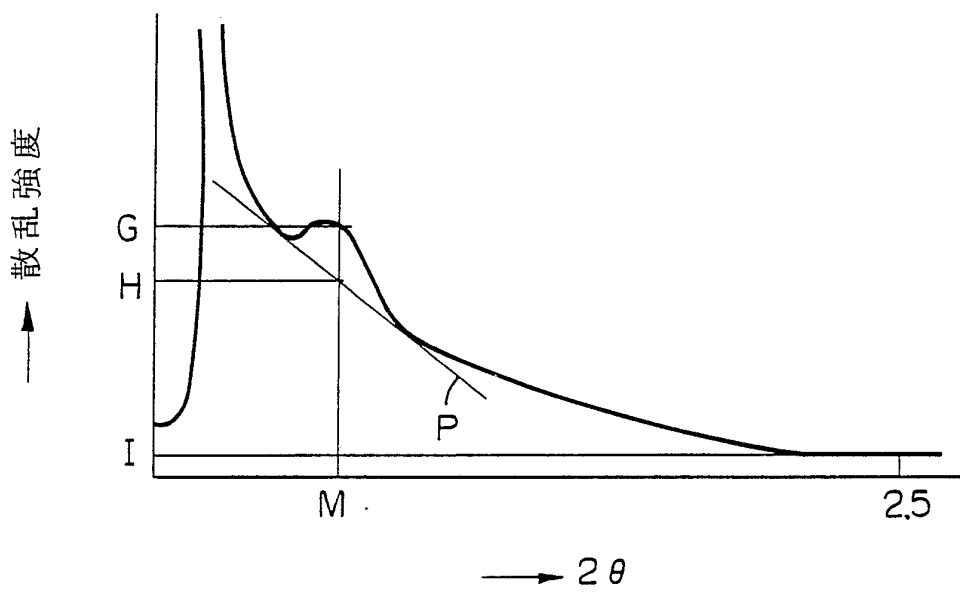


Fig. 3



3/16

Fig. 4

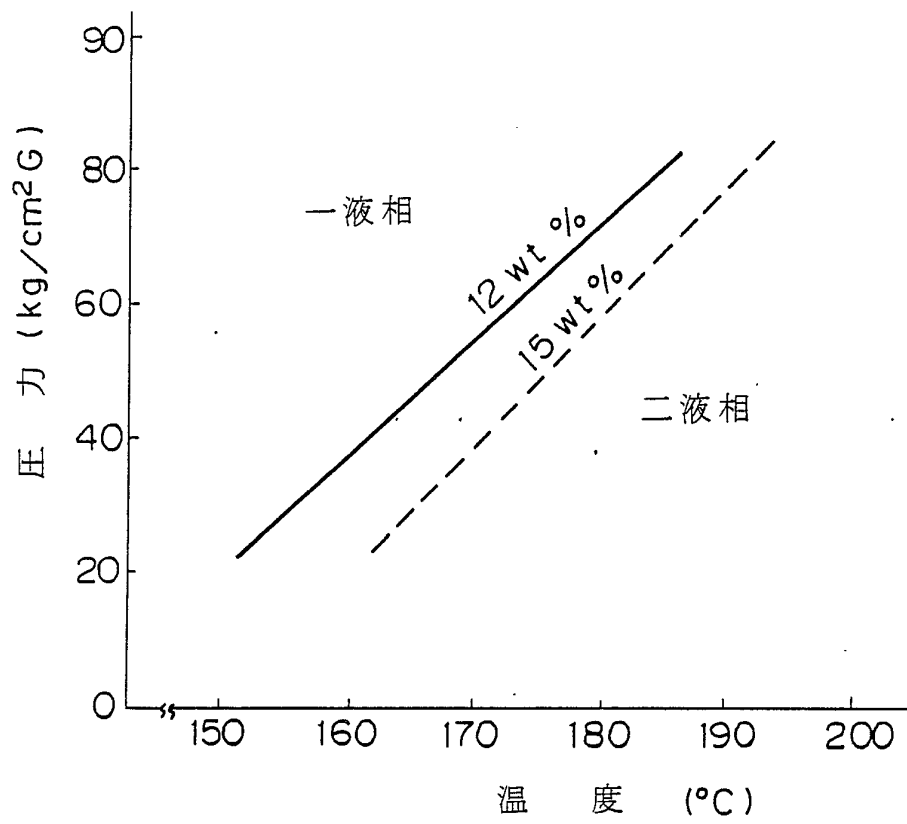


Fig. 5

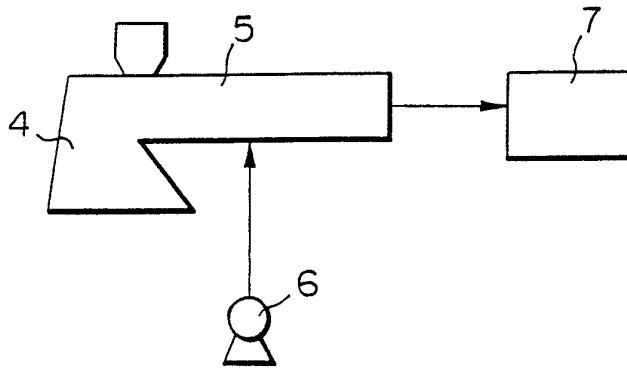
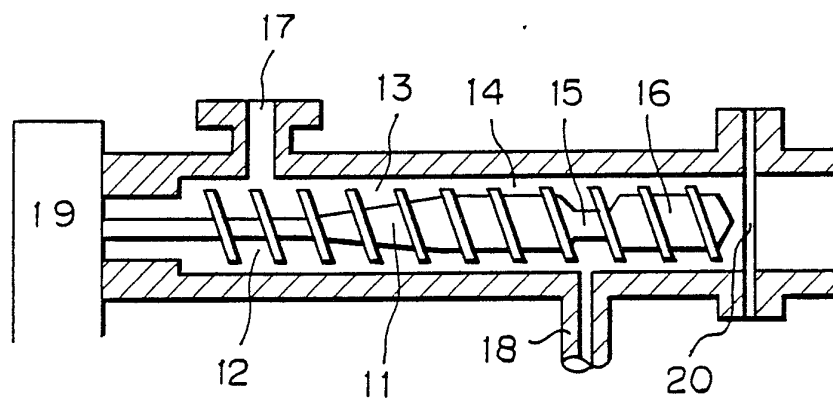


Fig. 6 ✓



5/16

Fig. 7

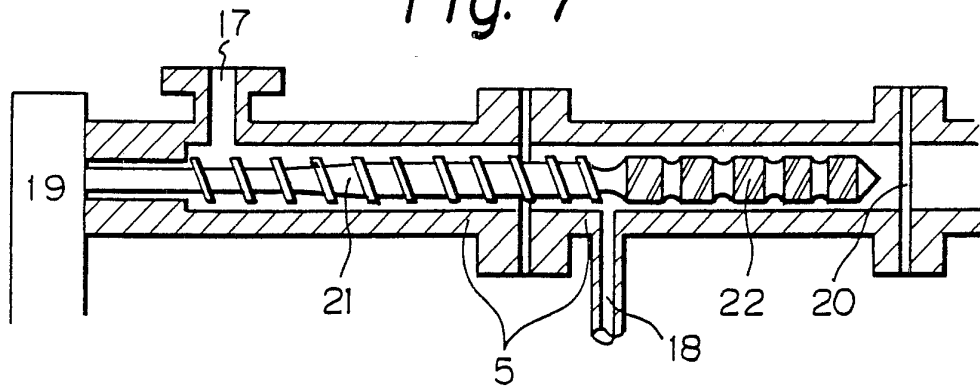


Fig. 8

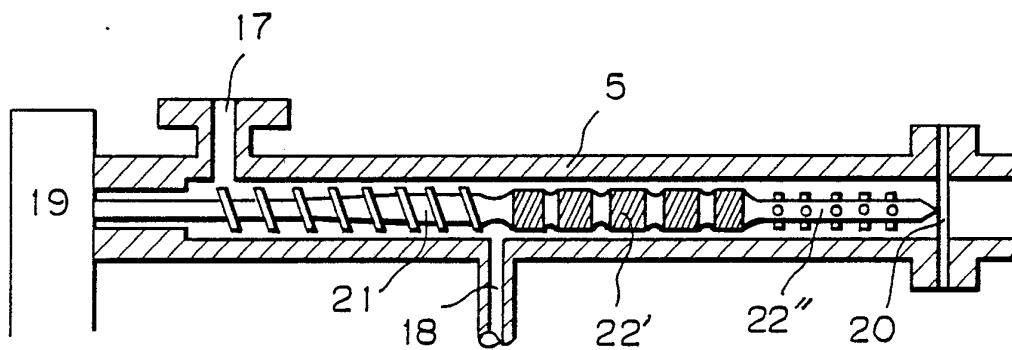


Fig. 9

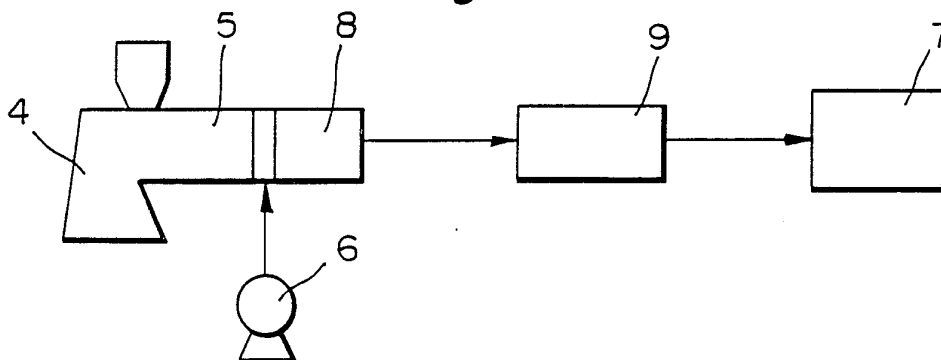


Fig. 10

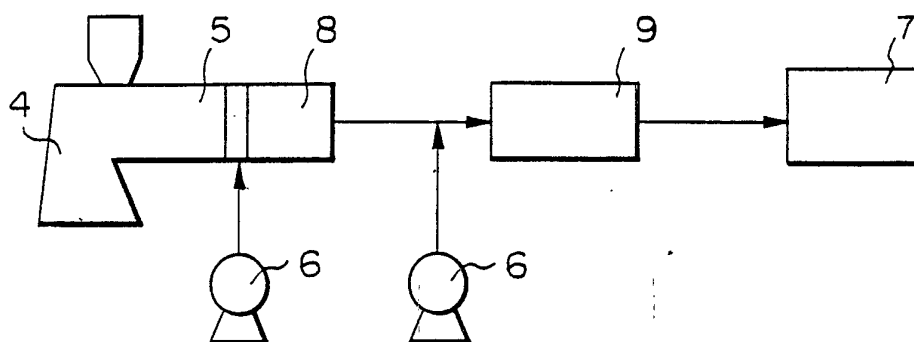


Fig. 11

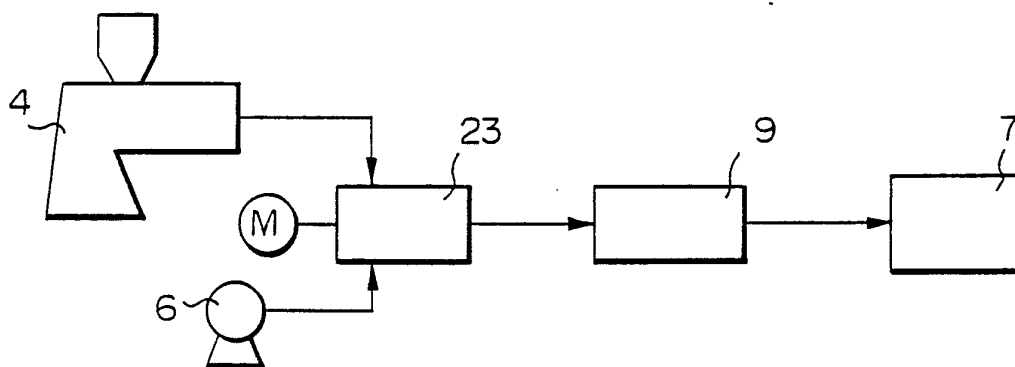
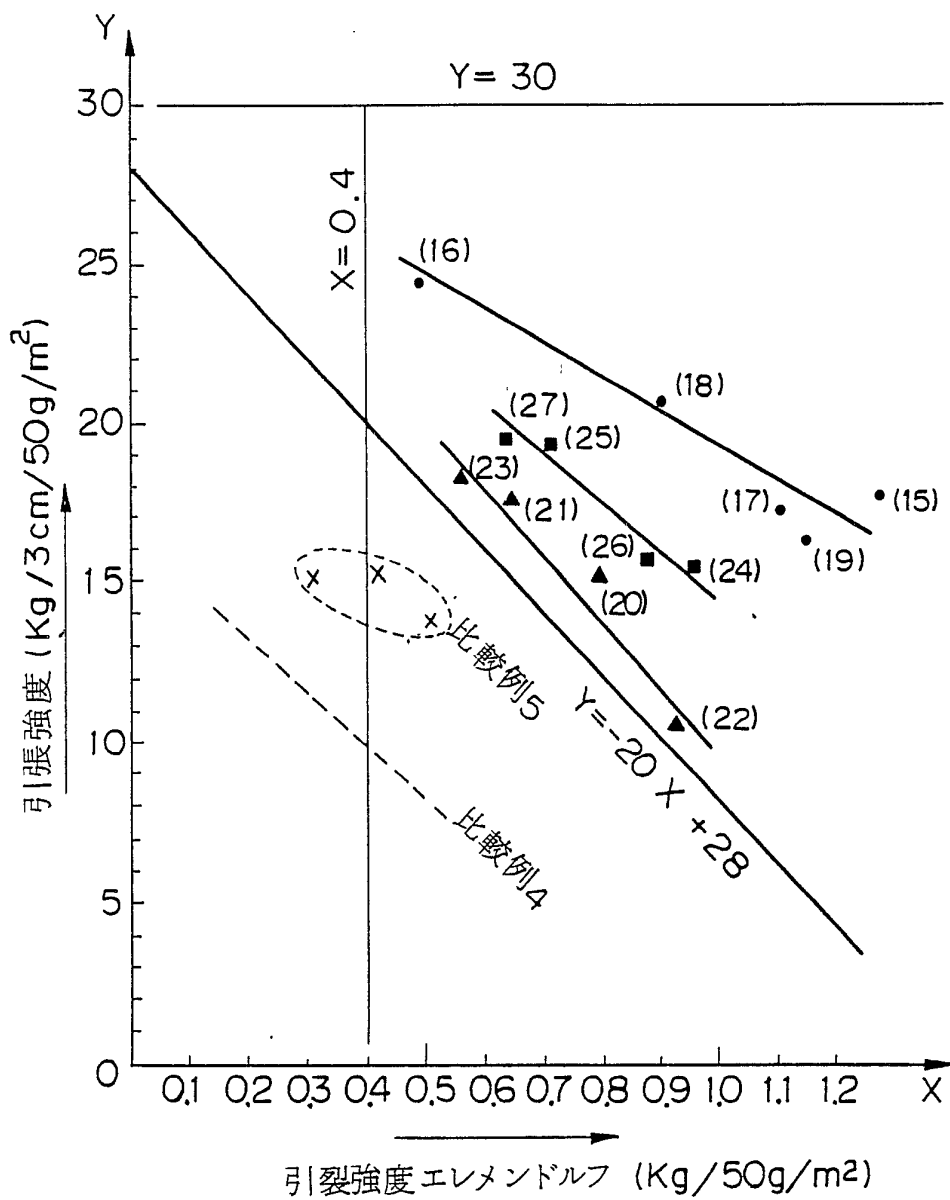


Fig. 12



() : 実験例番号

8/16

Fig. 13

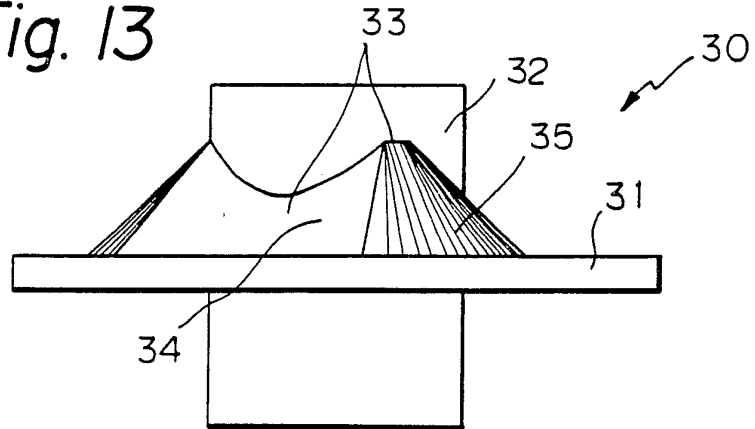
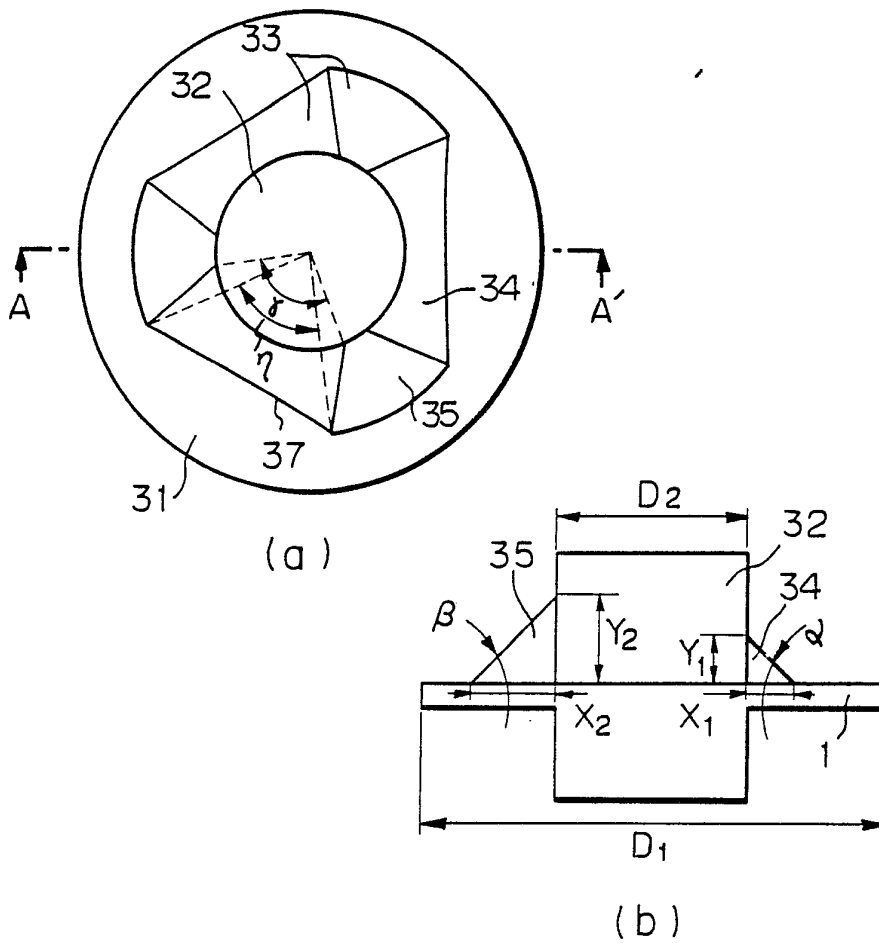
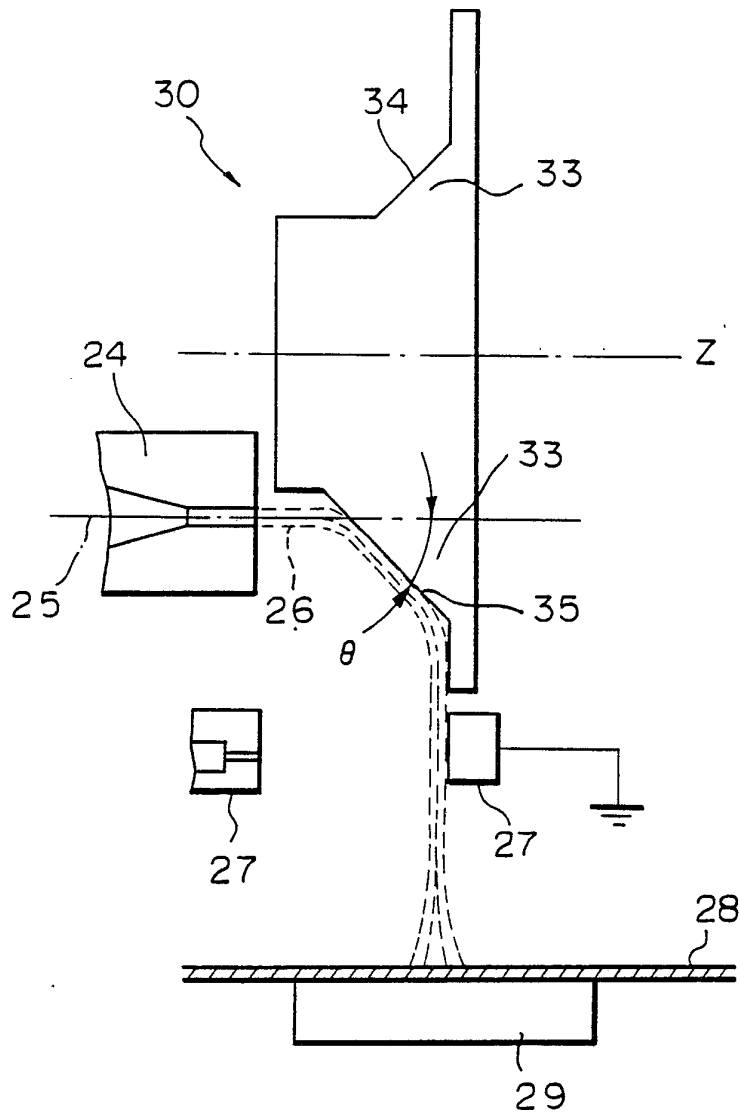


Fig. 14



9/16

Fig. 15 ✓



10/16

Fig. 16

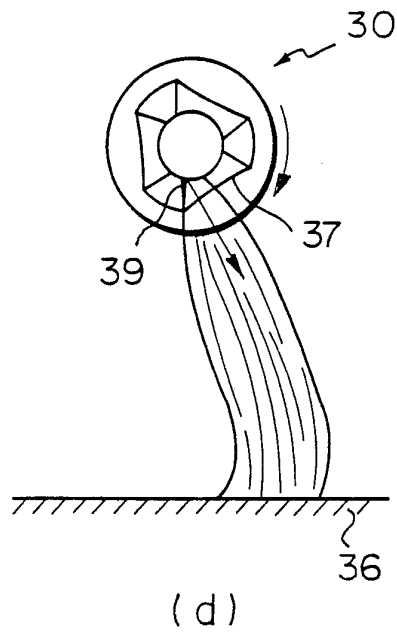
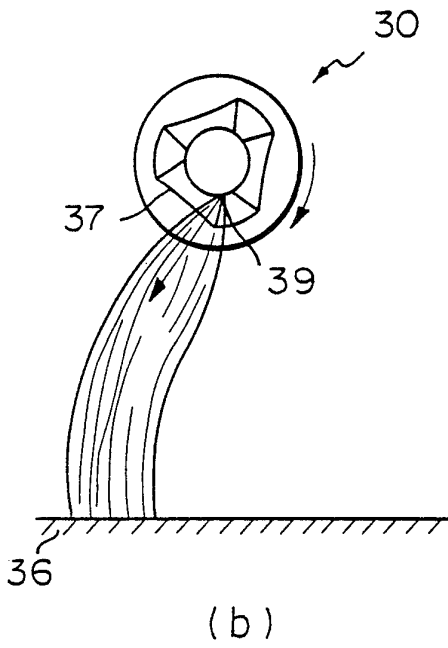
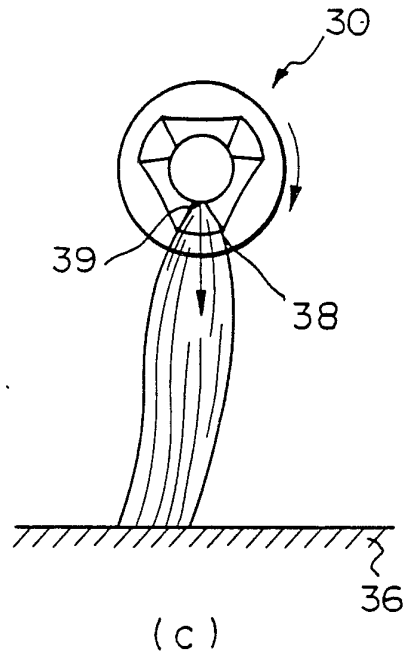
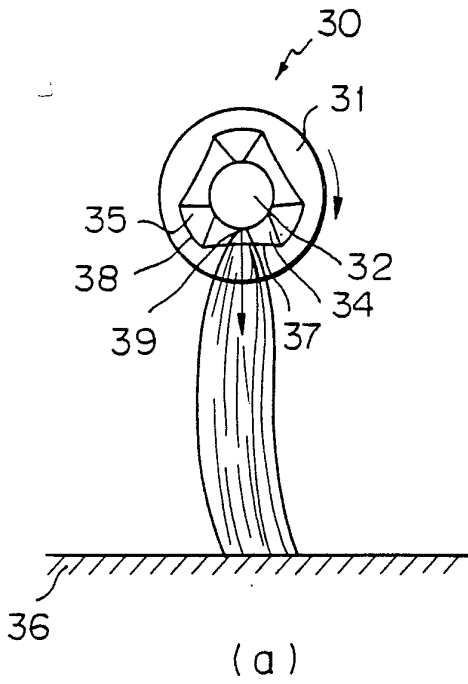
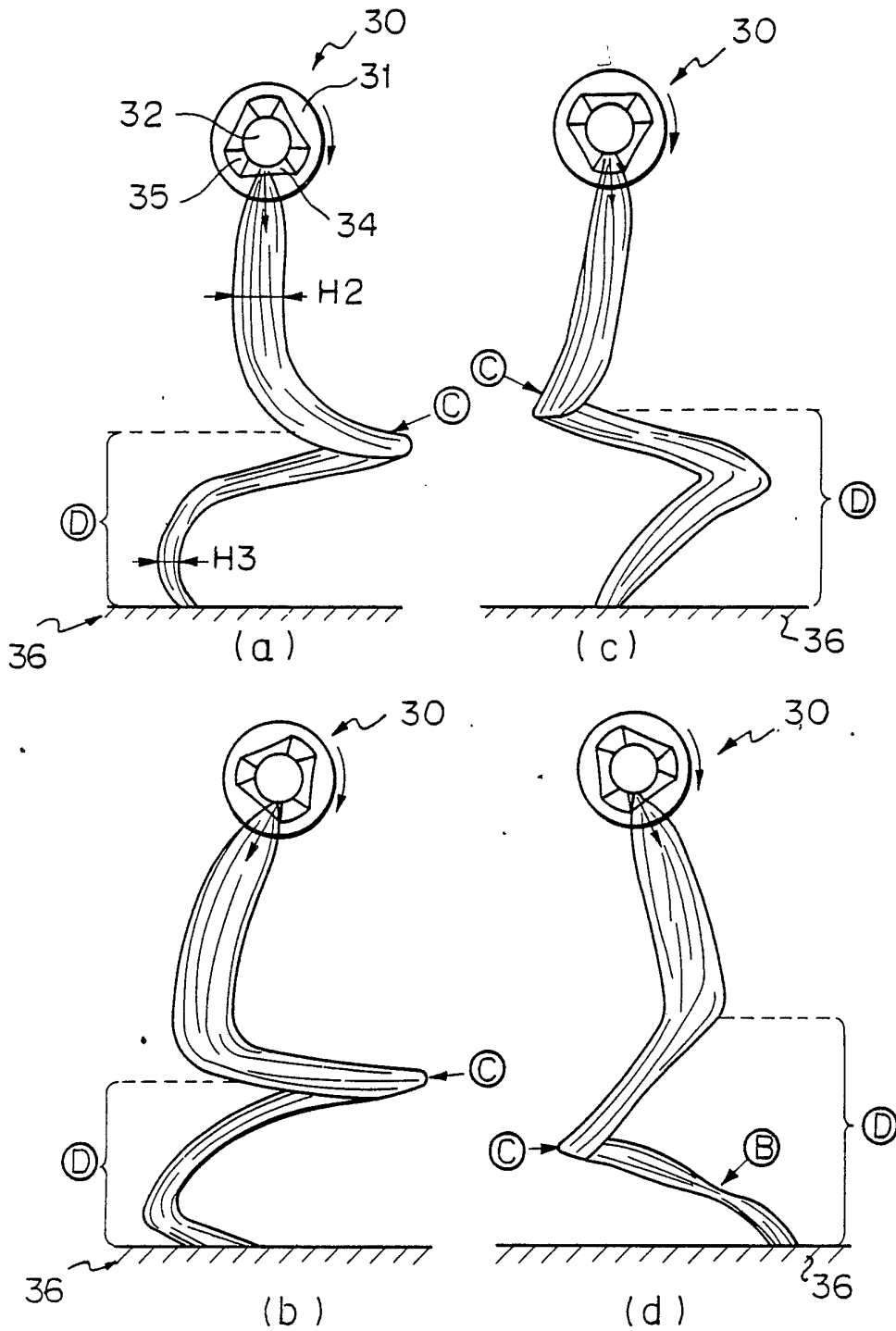
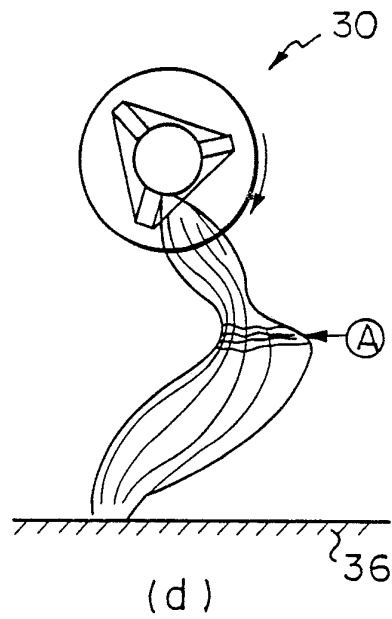
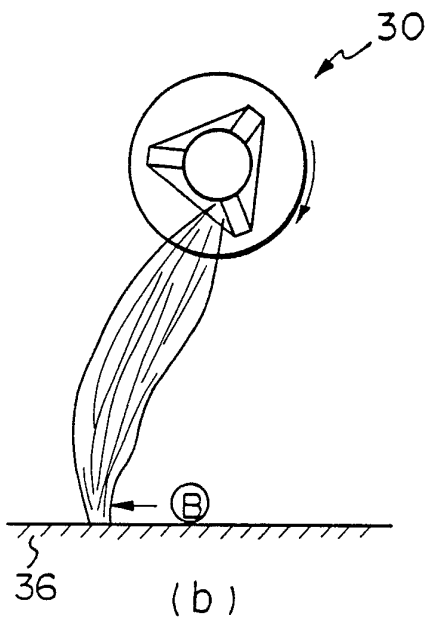
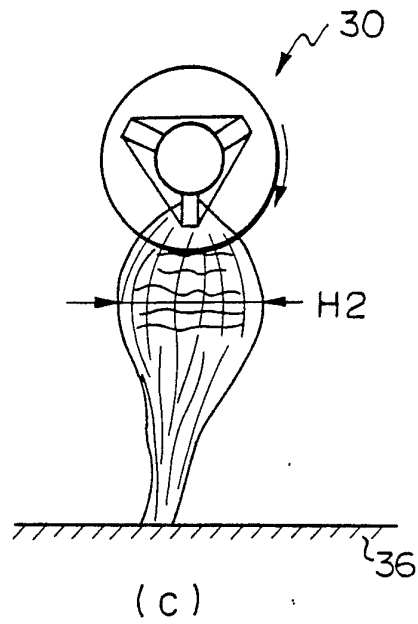
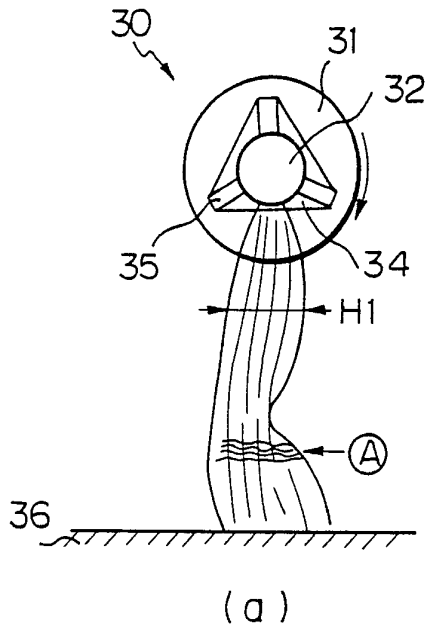


Fig. 17



12/16
Fig. 18



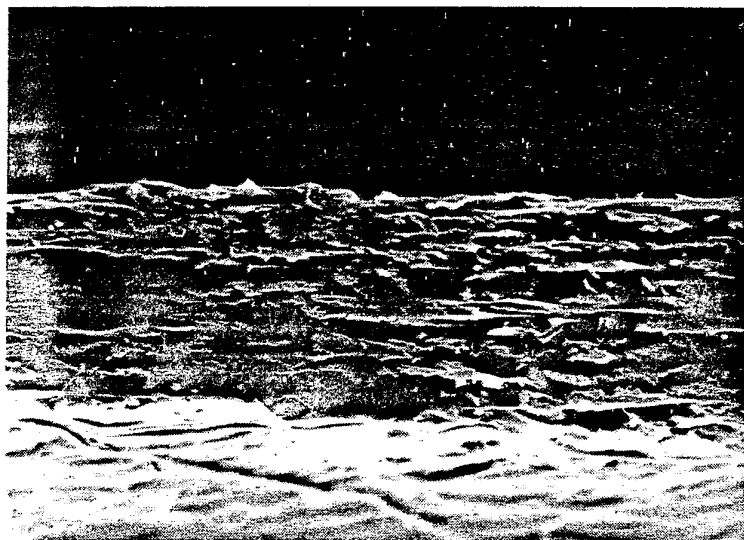
13/
16

Fig. 19 (a)



200μm

Fig. 19 (b)



200μm

14/16

Fig. 20(a)

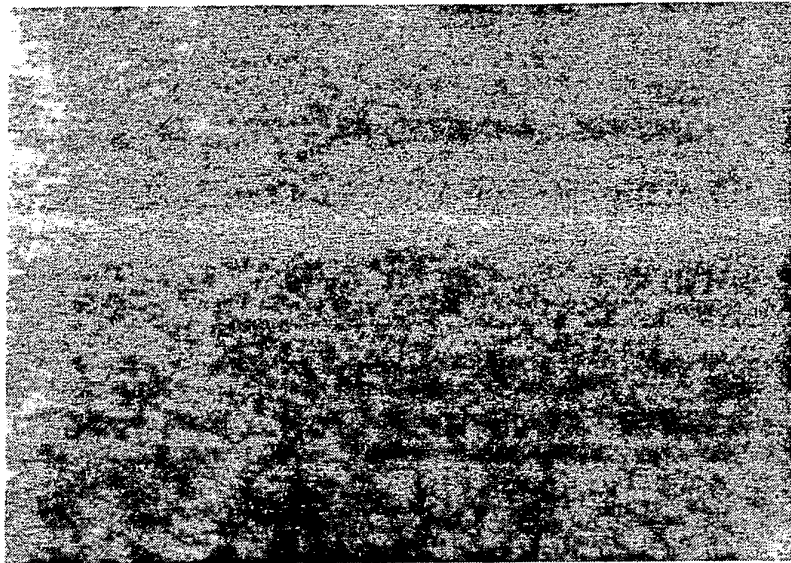
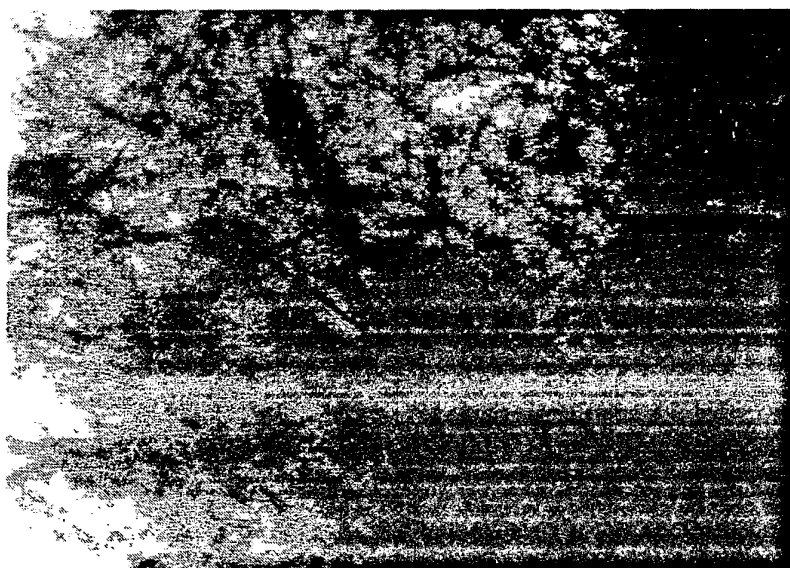


Fig. 20(b)



参照番号・符号一覧表

2 … 赤道上の散乱像	3 … 子午線上の散乱像
4 … 押出機	5 … バレル
6 … 溶剤ポンプ	7 … 紡糸装置
8 … 特殊混合部	
9 … 静的混合素子から成る混合部	
11, 12 … スクリュー	1 2 … スクリュー供給部
1 3 … スクリュー圧縮部	
14, 15, 16 … スクリュー計量化部	
1 7 … ホッパー口	1 8 … 溶剤流入口
2 0 … 混合物出口	2 2 … 混合構造体
2 2 ' … 混合構造体 (ダルメージ型)	
2 2 '' … 混合構造体 (ピン型)	
2 3 … スクリューミキサー	2 4 … 紡糸口金
2 6 … 繊維	2 8 … ネットコンベア
2 9 … 吸引ダクト	3 0 … 回転分散板
3 1 … 円盤部	3 2 … 円筒部
3 3 … スカート部	3 4 … 繊維揺動面
3 5 … 緩衝面	3 6 … 繊維捕集面
3 7 … 揺動面と円盤上表面との交線	
3 8 … 緩衝面と円盤上表面との交線	
3 9 … 繊維衝突点	
A … 本発明における溶液条件 (温度、圧力)	
B … 本発明における減圧室条件 (温度、圧力)	

16/16

C ... 比較例における溶液条件 (温度、圧力)

D ... 比較例における減圧室条件 (温度、圧力)

θ ... 平面部傾斜角度

α ... 揺動面の中央が円盤部上表面となす傾斜角度

β ... 緩衝面の中央が円盤部上表面となす傾斜角度

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP87/00765

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl ⁴	D01F6/04, D01D5/11, D04H3/00, D04H3/03, D04H3/16, D04H13/02			
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁴				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	D01F6/04, D01D5/11, D04H3/00, 3/03, 3/16, 13/02			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵				
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1987			
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1987			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴				
Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸		
Y	JP, B1, 42-18570 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.) 23 September 1967 (23. 09. 67) Page (7), right column, line 21 to page (9), left column, line 25 & US, A, 3,227,794	1-3, 30-36		
Y	JP, B2, 55-10683 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) 18 March 1980 (18. 03. 80) Column 1, lines 25 to 33, column 5, line 37 to column 6, line 26 & US, A, 377624	1-3, 30-36		
Y	US, A, 4537733 (E. I. Du Pont de Nemours and Co.) (Family: none)	1-3, 30-36, 37-39		
P	JP, A, 62-184170 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.) (Family: none)	37-39		
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search ³	Date of Mailing of this International Search Report ²			
December 9, 1987 (09.12.87)	December 21, 1987 (21.12.87)			
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰			
Japanese Patent Office				

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A

JP, B1, 42-18570 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.)
& US, A, 3,227,794

4-29

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers....., because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers....., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. D01F6/04, D01D5/11, D04H3/00, D04H3/03, D04H3/16, D04H13/02		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	D01F6/04, D01D5/11, D04H3/00, 3/03, 3/16, 13/02	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1987年 日本国公開実用新案公報 1971-1987年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の 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	請求の範囲の番号
Y	JP, B1, 42-18570 (イー・アイ・デュポン・デ・ ニモアス・アンド・カンパニー) 23. 9月. 1967 (23. 09. 67) 第(7)頁右欄 21 行 - 第(9)頁左欄 25 行 & US, A, 3,227,794	1-3, 30-36
Y	JP, B2, 55-10683 (三井石油化学工業株式会社) 18. 3月. 1980 (18. 03. 80) 第1欄 25 行 - 33 行, 第5欄 37 行 - 第6欄 26 行 & US, A, 377624	1-3, 30-36
Y	US, A, 4537733 (E. I. Du Pont de Nemours and Co.) (ファミリーなし)	1-3, 30-36, 37-39
P	JP, A, 62-184170 (イー・アイ・デュポン・デ・ ニモアス・アンド・カンパニー) (ファミリーなし)	37-39
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「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」先行文献ではあるが、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</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の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 「&」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 09. 12. 87	国際調査報告の発送日 21.12.87	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 官 本 晴 視	4 L 6 7 9 1

第2ページから続く情報

A	<p>(I 欄の続き)</p> <p>JP, B1, 42-18570 (イー・アイ・デュポン・デ・ ニモアス・アンド・カンパニー) & U.S. A, 3,227,794</p>	4-29
---	--	------

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。
追加手数料異議の申立てに関する注意
 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。