

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4047286号
(P4047286)

(45) 発行日 平成20年2月13日(2008.2.13)

(24) 登録日 平成19年11月30日(2007.11.30)

(51) Int.Cl.		F I			
DO1D	5/08	(2006.01)	DO1D	5/08	D
DO4H	1/72	(2006.01)	DO1D	5/08	C
			DO4H	1/72	C

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-578623 (P2003-578623)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年11月20日(2002.11.20)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-520068 (P2005-520068A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年7月7日(2005.7.7)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/KR2002/002165		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02003/080905		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成15年10月2日(2003.10.2)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成15年11月25日(2003.11.25)		7
(31) 優先権主張番号	2002-16489	(74) 代理人	100060782
(32) 優先日	平成14年3月26日(2002.3.26)		弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	キム ヨン ミン
			大韓民国 411-370 キョンギード
			コヤン-シ イルサン-ク ジュヨプ-
			ドン 138 ムンチョン メウル 17
			03-1001
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ繊維ウェブの製造方法及び製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー溶液を出系ノズルに搬送させ、
前記ポリマー溶液を、約 1 ~ 300 kV に印加された、0.1 ~ 5 cc/min・hole の吐出量の出系ノズルを介して吐出させながら前記出系ノズルの下端に隣接して位置付けられたエアノズルを介して圧縮空気を噴射させて、ナノ繊維を形成し、
前記出系ノズルの下部の接地された吸気コレクターに、ナノ繊維ウェブの形態で、ナノ繊維を収集する、
工程を含むことを特徴とする絶縁の具現が容易で且つノズル汚染を最小化できるナノ繊維ウェブの製造方法。

【請求項 2】

前記ポリマーはポリイミド、ナイロン、ポリアラミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルイミド、ポリアクリロニトリル、PET (ポリエチレンテレフタレート)、ポリプロピレン、ポリアニリン、ポリエチレンオキシド、PEN (ポリエチレンナフタレート)、PBT (ポリブチレンテレフタレート)、SBR (スチレンブタジエンラバー)、ポリスチレン、PVC (ポリビニルクロライド)、ポリビニルアルコール、PVDF (ポリビニリデンフロライド)、ポリビニルブチレンおよびこれらの共重合物または誘導体化合物よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ポリマー溶液を製造するための貯蔵槽と、

前記貯蔵槽に連結された入口部分と前記貯蔵槽から供給されたポリマー溶液が吐出するための少なくとも1つの出系ノズルとを備えた出系口金と、

前記出系ノズルの下端に隣接して配置された、圧縮空気が噴射されるエアノズルと、前記出系ノズルに連結された、前記出系ノズルに約1～300kVの電荷を印加することができる高電圧印加手段と、

前記出系ノズルから吐出された出系繊維をウェブ状で捕集するための接地された吸気コレクターと、

を含むことを特徴とする絶縁の具現が容易で且つノズル汚染を最小化できるナノ繊維ウェブの製造装置。

【請求項4】

10

さらに、前記吸気コレクターが前記出系ノズルの下の出系空間から空気を吸引する送風機を具備することを特徴とする請求項3に記載のナノ繊維ウェブの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はエレクトロ・ブローン出系(electro-blown spinning)による超極細ナノ繊維の製造装置及び製造方法に係り、特に熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の両方を使用でき、溶液加熱が必須的でなく、絶縁方法の具現が容易なナノ繊維の製造装置及び製造方法に関する。ここで、“エレクトロ・ブローン(electro-blown)”とは、ナノ繊維を出系する間に高電圧を印加しつつ圧縮空気を噴射することを意味し、“エレクトロ・ブローン出系”とは、エレクトロ・ブローン法を用いた出系を意味する。

20

【背景技術】

【0002】

一般に、不織布はその多様な用途によって全世界的に需要が益々増大しており、その製造方法も様々な形態に展開されている。

【0003】

このうち極細繊維より一歩進んだ超極細ナノ繊維よりなる不織布(以下、‘ナノ繊維ウェブ’と称する)の製造技術の開発のためにアメリカを中心に多くの研究がなされている。これらの技術は今だ初期段階に商用化されたことがなく、既存の技術は極細系(数 μm)を製造する段階に留まっている。既存の極細繊維技術では製造が不可能な数～数百nm直径のナノ繊維は従来の極細系と比較できないほど単位体積当り表面積が広く多様な表面特性、構造及び複合成分のナノ繊維の製造が可能なので、既存の極細系の応用製品が有する限界物性克服及び新機能製品の創出が可能である。

30

【0004】

このような製造技術を用いたナノ繊維は環境産業用超高精密濾過材、電気電子産業用素材、医療用生体材料、高性能複合材料としての用途展開が可能であることが知られている。

【0005】

今までの極細繊維を製造する技術はフラッシュ出系法、静電出系法、メルトブローン出系法のような三つの方法に区分されるが、本出願人が出願した“超極細単繊維の製造方法”という名称の韓国特許出願第10-2001-31586号、第10-2001-31587号においてこれらの技術について言及した。

40

【0006】

ところで、韓国特許出願第10-2001-31586号においてメルトブローン出系法と静電出系法を有機的に結合してナノメータースケールのナノ繊維を高い生産性及び収率で大量製造できることが判明した。図3は本技術の説明のための工程概略図であって、熱可塑性ポリマーをホッパー10を通して圧出機12に供給した後溶融してポリマー溶液を製造してから、出系口金14に搬送して出系ノズル16を通して加熱空気と共に電界内に出系させる。前記電界は電圧が印加されている出系ノズル16とコレクター18との間に形成される。吸込みのための送風機20が設けられたコレクター18上に出系された

50

単繊維をウェブ状に捕集する。

【 0 0 0 7 】

そして、本願の韓国特許出願第 1 0 - 2 0 0 1 - 3 1 5 8 7 号ではフラッシュ出糸法と静電出糸法を有機的に結合してナノメータースケールのナノ繊維を高い生産性及び収率で大量製造できることを開示したが、図 4 は本技術の説明のための工程概略図である。貯蔵タンク 2 2 に貯留されたポリマー溶液を圧力ポンプ 2 4 を利用して出糸口金 2 6 に搬送させ、減圧オリフィス 2 8 を経て出糸ノズル 3 0 を介して電界内に出糸させる。この電界は電圧が印加されている出糸ノズル 3 0 とコレクター 3 2 との間に形成される。吸込送風機 3 4 が設けられたコレクター 3 2 上に出糸された単繊維をウェブ状に捕集する。

このような二つの技術でナノ繊維よりなるナノ繊維ウェブを製造できることが分かる。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかし、前述した技術は絶縁方法の具現が容易でなく、採択できる樹脂に限りがあり、加熱が必須的であるという点などの限界を抱えている。

本発明は前述した問題点を解決するために案出されたもので、その目的は熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の両方を使用でき、溶液加熱が必須的ではなく、絶縁方法の具現が容易なナノ繊維の製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は前述した製造方法を具現するためのナノ繊維の製造装置を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

前述した目的を達成するための本発明に係るナノ繊維の製造方法は、所定溶媒に溶解されたポリマー溶液を出糸ノズルに搬送させ、前記ポリマー溶液を高電圧が印加された出糸ノズルを介して吐出させながら前記出糸ノズルの下部に圧縮空気を噴射させ、下部の接地された吸気コレクター上に出糸するものである。

前述した他の目的を達成するための本発明に係るナノ繊維の製造装置は、ポリマー溶液を製造するための貯蔵槽と、該貯蔵槽から搬送されたポリマー溶液が吐出される出糸ノズルと、該出糸ノズルの下部に圧縮空気が噴射されるエアノズルと、前記出糸ノズルに高電圧を印加する電圧付与手段と、前記出糸ノズルから吐出された出糸繊維をウェブ状に捕集するための接地されたコレクターとよりなる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

図 1 は前述したような製造装置及び製造方法の説明のためのナノ繊維の製造装置の構成図であり、図 2 a 及び図 2 b は出糸ノズルとエアノズルの説明のためのノズル構成図である。図 1 から図 2 b を通して本発明のナノ繊維の製造方法を詳述する。

貯蔵槽 1 0 0 はポリマー溶液製造のためのもので、ポリマーと溶媒の配合を通してポリマー溶液を製造する。本発明において使用可能なポリマーは熱可塑性樹脂だけに制限されず、熱硬化性樹脂などのほとんどの合成樹脂が使用できる。

【 0 0 1 1 】

使用可能なポリマーとして、ポリアミド、ナイロン、ポリアラミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルイミド、ポリアクリロニトリル、PET (ポリエチレンテレフタレート)、ポリプロピレン、ポリアニリン、ポリエチレンオキシド、PEN (ポリエチレンナフタレート)、PBT (ポリブチレンテレフタレート)、SBR (スチレンブタジエンラバー)、ポリスチレン、PVC (ポリビニルクロライド)、ポリビニルアルコール、PVDF (ポリビニリデンフロライド)、ポリビニルブチレンおよびこれらの共重合物または誘導体化合物である。

【 0 0 1 2 】

これらポリマーによって溶媒を選択してポリマー溶液を製造する。前記貯蔵槽 1 0 0 のポリマー溶液の搬送のため、図 1 の装置では貯蔵槽 1 0 0 に圧縮空気や窒素ガスを吹き込

10

20

30

40

50

んで加圧する構造を選択したが、ポンプなどのように公知の搬送方法を用いることができ、搬送方法に別に制限はない。前記ポリマー溶液には該当ポリマーと相容性のある樹脂、可塑剤、紫外線安定剤、架橋剤、硬化剤、反応開始剤などの添加剤を混合させうる。殆どのポリマーの溶解に別に加温は要らないが、溶解反応を補助するために加熱が必要になる場合もある。

【0013】

前記貯蔵槽100のポリマー溶液は絶縁され高電圧が印加された出系口金102の出系ノズル104を通して吐出される。前記出系ノズル104の両側に位置したエアノズル106を通して空気加熱装置108で加熱された圧縮空気が噴射される。

【0014】

前記出系口金102の構造において出系ノズル104とエアノズル106部分の構造説明のための図2a及び図2bを参照する。図2aは出系ノズル104の両側にナイフエッジ状のエアノズル106を有するもので、図1に示したものと同様な構造である。図2aに示す出系ノズル104において、ポリマー溶液は出系ノズル104の上部を通してその内部に流れ込んで下部に形成された毛細管を経ながら注入される。以上のような構造の多数本の出系ノズル104が一定間隔で一列に配置され、この出系ノズル104の配列と平行に両側にナイフエッジ状のエアノズル106が設けられているので、多数本の出系ノズル104でナノ繊維を出系できる利点を有する。各部分の望ましい寸法はエアノズル106の間隔であるエアギャップ(a)は0.1~5mmの範囲以内に使用可能であり、特に0.5~2mmが望ましい。エアノズル106の下端毛細管直径(d)は0.1~2.0mm、特に0.2~0.5mmが望ましく、エアノズル106の下端毛細管の長さ(d)と直径の比(L/d)は1~20の値なら使用可能であり、特に2~10の範囲が望ましい。そして、エアノズル106の下部と出系ノズル104の下部との高さの差であるノズル突出部(e)は出系ノズル104の汚染を防止する役割を果たすもので、その値は-5~10mmが望ましく、0~10mmが特に望ましい。

【0015】

図2bにおいて、出系ノズル104は図2aの構造と同一であり、エアノズル106は出系ノズル104を円形に取り囲む円筒形の構造に出系されるナノ繊維の周りにエアノズル106からの圧縮空気が均一に噴射されるので、図2aの構造、すなわちナイフエッジ状より配向に利点を有しうる。多数本の出系ノズル104が必要な場合、出系口金にこのような構造の出系ノズル104とエアノズル106を配列すれば良いが、その作製過程に図2aの構造より多くの努力が必要である。

【0016】

再び図1に戻り、前記出系口金102の出系ノズル104から吐出されたポリマー溶液は下部の吸気コレクター110上にウェブ状に捕集される。前記コレクター110は接地された状態であり、吸気のために送風機112がエア捕集管114を通して空気を吸い込むように構成して、出系ノズル104とコレクター110との高電圧と送風機112の吸込によって吸気がなされるようになる。送風機が吸い込む空気には溶媒が含まれていて溶媒回収装置(SRS: Solvent Recovery System、図示せず)を通してリサイクルされるよう構成することが望ましい。この溶媒回収装置は公知のものを採択して使用できる。

【0017】

このような製造工程のための構成において、電圧が印加される部分や接地される部分が他の部分と明らかに区分されていることから、絶縁方法の具現が容易になる。

【0018】

前記エアノズル106を通した圧縮空気噴射と吸気コレクター110を通した吸気によって本発明の最大の長所であるノズル汚染の最小化が図れる。上述したところでは明白には述べていないが、メルトブローン出系法以外の出系法による製造工程では、ノズル汚染は、深刻な妨害要因として働く。本発明は圧縮空気噴射と吸気を通してこれを最小化することができる。そして、前記ノズル突出部(e)がノズル汚染を無くすさらに望ましい役

10

20

30

40

50

割を果たす。前記ノズル突出部(e)の調節によって噴射される圧縮空気がノズルを綺麗にする役割を共に果たせるようにするからである。

【0019】

また、前記コレクター上に所定の基材を設け、前記基材上にウェブ状に出糸された繊維を捕集して複合化する方法を採択して高性能フィルタ、ワイパーなどで使用できるよう構成することができる。前記基材としてはメルトブローン不織布、スパンボンド不織布、ニードルパンチング及びスパンレース不織布などの不織布や織物、編物、紙などが含まれ、ナノ繊維が基材に追加できるのであれば、これに限ることなく使用することができる。

【0020】

本発明の工程条件は次の通りである。

前記出糸口金102に印加される電圧は1kV～300kVの範囲が望ましく、10～100kVが特に望ましい。前記ポリマー溶液の吐出圧力は0.01～200kg/cm²範囲で使用でき、特に0.1～20kg/cm²の範囲が望ましいが、これより高吐出量を実現できて大量生産に適している。静電出糸法と比較して0.1～5cc/min・holeの高吐出量でポリマー溶液を吐き出せる。

【0021】

前記エアノズル106に噴射される圧縮空気の流速は10～10,000m/min、特に100～3,000m/min範囲が望ましい。空気の温度は常温ないし300、特に常温ないし100の範囲が望ましい。また出糸ノズル104の下部と吸気コレクター110との間隔(DCD: Die to Collector Distance)は1～200cm、特に10～50cmが望ましい。

【0022】

以下、本発明の望ましい実施例を通して本発明をさらに詳述する。

【0023】

濃度20重量%のポリマー溶液が、ポリマーとしてポリアクリロニトリル(PAN)、溶液としてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いて準備され、図1に示されたようなナイフエッジ状に出糸口金102により出糸された。そのポリマー溶液は次の条件、すなわち、出糸ノズルの直径は約0.25mm、そのノズルのL/dは10、DCDは200mm、出糸圧は6kg/cm²、印加電圧は50kV、に従って出糸された。

【0024】

下記の実施例に使用された製造装置は図1の構造であるナイフエッジ状の出糸口金であった。出糸ノズルの直径は0.25mmであり、そのノズルのL/dは10、DCDは実施例1～3の場合それぞれ相違し、実施例4～10の場合300mmに合わせ、出糸ノズルの数500個、ダイの幅は750mm、ノズル突出部(e)は約0～3mm、エアノズルの圧縮空気流速は300～3,000m/minの範囲内に維持した。

【0025】

【表1】

番号	ポリマー	溶媒	濃度 (%)	DCD (mm)	出糸圧力 (kgf/cm ²)	印加電圧 (kV)
実施例1	PAN	DMF	15	350	3	30
実施例2	PAN	DMF	20	160	4	40
実施例3	PAN	DMF	20	200	6	50
比較例1	PAN	DMF	25			

【0026】

実施例1の場合、流動性と出糸性は良好であったもののウェブの形成が不良であり、実施例2と3の場合、流動性と出糸性及びウェブの形成が良好であり、SEM(走査電子顕微鏡)写真で検討してみたところ直径分布が約500nm～2μmと測定された。特に実施例3の場合、直径分布が500nm～1.2μmであって均一に分布されていることを

10

20

30

40

50

確認できた。比較例 1 の場合、PAN 25% 溶液製造が難しく結果が得られなかった。

【0027】

【表 2】

番号	出糸圧力 (kgf/cm ²)	印加電圧 (kV)	直径分布 (nm)
実施例 4	3	21	933.96-1470
実施例 5	3	30	588.69-1000
実施例 6	2.9	40	500.9-970.8
実施例 7	3	60	397.97-520.85
実施例 8	3.1	80	280.01-831.60
実施例 9	3.5	40	588.69-933.77
実施例 10	4	40	633.9-1510

10

【0028】

前記表 2 は実施例 4 ~ 10 の条件とその結果を示したもので、使用ポリマーとしてはナイロン 66、使用溶媒はギ酸 (formic acid) であり、ポリマー溶液濃度は 25%、前記表 2 の直径分布は SEM 写真の検討結果として均一な直径のナノ繊維が不規則的に配列されたウェブ状に得られた。

【産業上の利用可能性】

20

【0029】

本発明によれば、繊維直径が数ナノメートルから数百ナノメートルのナノ繊維でウェブを構成できるようにし、静電出糸法と比較して高吐出量を有するためナノ繊維ウェブを大量生産できる。また、ポリマー溶液を使用するためポリマーに加熱する必要性が低まり、熱可塑性及び熱硬化性樹脂の両方を使用できるという長所を有する。

さらに、エレクトロ-ブローン出糸工程に使用される装置構成において、出糸口金の絶縁が容易であり、吸気を通して溶剤回収が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】本発明のナノ繊維の製造装置の構成図である。

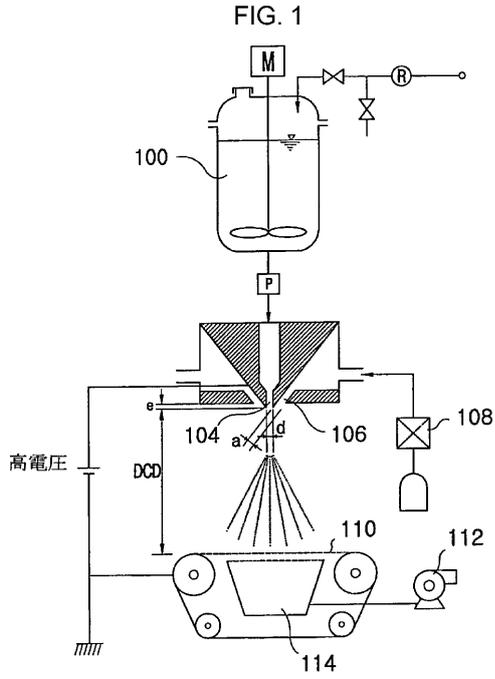
30

【図 2】図 2 a はナイフエッジ状のエアノズルを有する出糸口金の断面図、図 2 b は円筒形のエアノズルを有する出糸口金の断面図である。

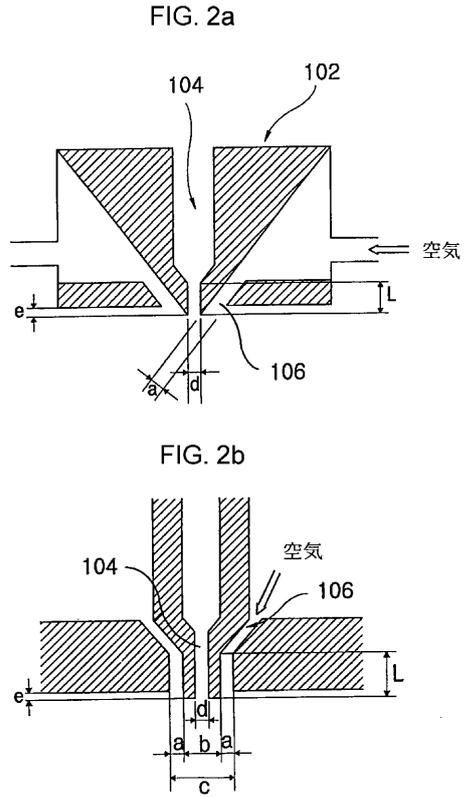
【図 3】メルトブローン出糸法と静電出糸法を有機的に結合してナノ繊維を製造する工程の概略図である。

【図 4】フラッシュ出糸法と静電出糸法を有機的に結合してナノ繊維を製造する工程の概略図である。

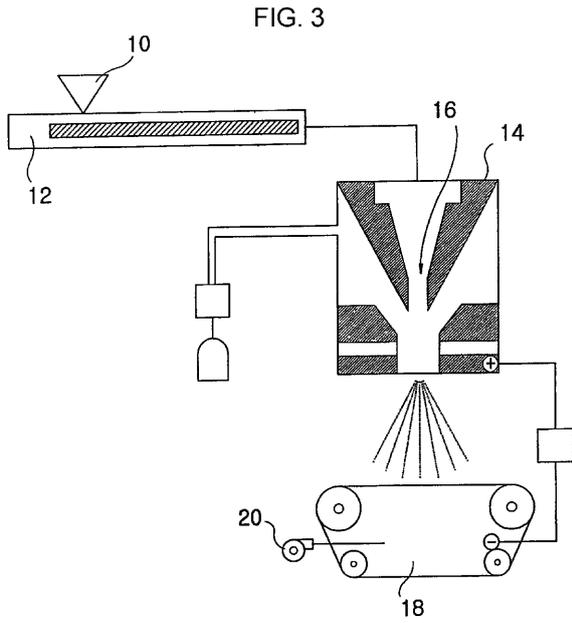
【 図 1 】



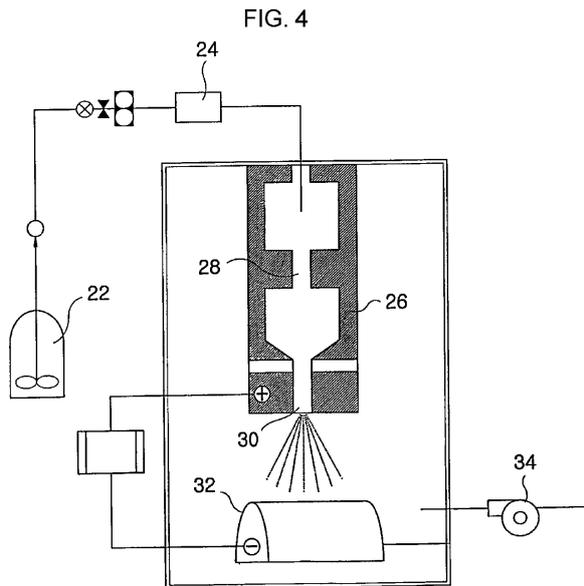
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 スン ヨン ビン
大韓民国 425-020 キョンギ-ド アンサン-シ コジャン-ドン 765 ジュコング
リーンビル 912-106
- (72)発明者 ジャン ライ サン
大韓民国 425-170 キョンギ-ド アンサン-シ サ-ドゥン プレン メウル 4ダン
ジ ジュコンアパート 402-802
- (72)発明者 アン キョン リウル
大韓民国 425-020 キョンギ-ド アンサン-シ コジャン-ドン 720 ホスコンウ
オンアパート 128-202

審査官 菊地 則義

- (56)参考文献 米国特許第06106913(US, A)
特開平03-249252(JP, A)
特表平10-512017(JP, A)
特表2005-515316(JP, A)
特表平11-508332(JP, A)
特開平03-220305(JP, A)
特開2004-068161(JP, A)
特開平08-024722(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01D 1/00-13/02
D04H 1/00-18/00