



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월23일
(11) 등록번호 10-2401149
(24) 등록일자 2022년05월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01D 1/06 (2006.01) D01D 5/08 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01) D01F 6/06 (2006.01)
D01F 6/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
D01D 1/065 (2013.01)
D01D 5/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7005728
- (22) 출원일자(국제) 2022년11월06일
심사청구일자 2022년02월21일
- (85) 번역문제출일자 2022년02월21일
- (65) 공개번호 10-2022-0034241
- (43) 공개일자 2022년03월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/041508
- (87) 국제공개번호 WO 2021/111804
국제공개일자 2021년06월10일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-218117 2019년12월02일 일본(JP)
JP-P-2019-218118 2019년12월02일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2010538183 A
W02007105479 A1
JP2021092010 A
JP2013064203 A

- (73) 특허권자
카오카부시키가이샤
일본국도쿄도주오쿠니혼바시가야바쵸1쵸메14반10고
- (72) 발명자
히라노 다카히로
일본 도치기켄 하가군 이치카이마치 아카바네 2606 카오카부시키가이샤 갱큐쇼 나이
고바야시 히데오
일본 도치기켄 하가군 이치카이마치 아카바네 2606 카오카부시키가이샤 갱큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

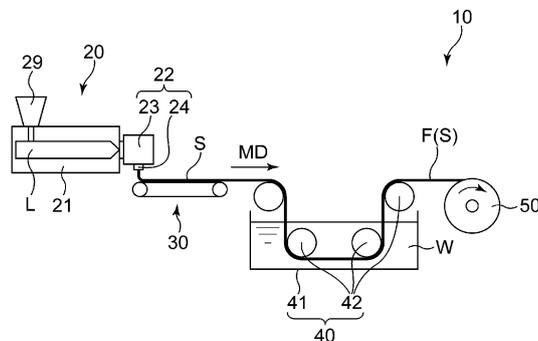
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 용융 방사용 수지 조성물 및 그 제조 방법, 그리고 섬유의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 용융 방사용 수지 조성물은, 200 °C 및 전단 속도 0.1 s⁻¹ 에 있어서의 용융 점도가 250 Pa·s 이하이고, 인장 강도가 10 MPa 이상인 필라멘트이다. 이 필라멘트는, 200 °C 및 전단 속도 0.1 s⁻¹ 에 있어서의 용융 점도가 250 Pa·s 이하인 수지 조성물의 용융액을 필라멘트상으로 성형하고, 그 성형물을 반송하면서 냉각시 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



김으로써 제조할 수 있다. 또 본 발명은, 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물 및 용융 방사 장치를 사용하는 섬유 제조 방법도 제공한다.

(52) CPC특허분류

D01F 1/10 (2013.01)

D01F 6/06 (2013.01)

D01F 6/62 (2013.01)

(72) 발명자

우에마츠 다케히코

일본 도치기켄 하가군 이치카이마치 아카바네 2606

카오카부시키키가이샤 쟁큐쇼 나이

나츠미 쇼헤이

일본 도치기켄 하가군 이치카이마치 아카바네 2606

카오카부시키키가이샤 쟁큐쇼 나이

명세서

청구범위

청구항 1

200 ℃ 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이하이고, 인장 강도가 10 MPa 이상인 필라멘트이고,

상기 필라멘트에 있어서의 길이 방향과 직교하는 방향에 있어서의 단면 평균 직경이 1 mm 이상 30 mm 이하인, 용융 방사용 수지 조성물.

청구항 2

200 ℃ 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이하이고, 인장 강도가 10 MPa 이상인 필라멘트이고,

상기 필라멘트는 폴리락트산계 수지를 포함하고,

상기 폴리락트산계 수지의 중량 평균 분자량은, 1000 g/mol 이상, 5000 g/mol 이상 또는 10000 g/mol 이상, 그리고, 100000 g/mol 이하, 80000 g/mol 이하 또는 50000 g/mol 이하인, 용융 방사용 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 필라멘트에 있어서의 단면 평균 직경에 대한 길이의 비 (필라멘트의 길이/필라멘트의 단면 평균 직경) 가 20 이상인, 용융 방사용 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수지 조성물은, 폴리올레핀 수지 및 폴리에스테르 수지의 1 종 이상, 또는 폴리프로필렌 및 폴리락트산계 수지에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는, 용융 방사용 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 수지 조성물은 폴리락트산계 수지를 포함하는, 용융 방사용 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

파단 변형이 1 % 이상, 1.5 % 이상, 2 % 이상 또는 2.5 % 이상, 그리고, 20 % 이하 또는 18 % 이하인, 용융 방사용 수지 조성물.

청구항 7

200 ℃ 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이하인 수지 조성물의 용융액을 필라멘트상으로 성형하고, 그 성형물을 반송하면서 냉각시키는 공정을 갖고,

길이 방향과 직교하는 방향에 있어서의 단면 평균 직경이 1 mm 이상 30 mm 이하인 필라멘트를 얻는, 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 용융액을 토출구로부터 압출하여 성형하는 압출 성형부와, 그 성형물을 반송하는 반송부를 구비하는 필라멘트 제조 장치를 사용하고,

상기 토출구와 상기 반송부의 거리를, 1 mm 이상, 3 mm 이상 또는 5 mm 이상, 그리고, 50 mm 이하, 30 mm 이하 또는 15 mm 이하로 하는, 제조 방법.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 용융액을 압출하여 필라멘트상으로 성형하고, 그 성형물을 반송하면서 냉각시키는 공정을 구비하고,

상기 용융액의 압출 속도 V_1 에 대한 상기 성형물의 반송 속도 V_2 의 비 (V_2/V_1) 를, 1 이상, 3 이상 또는 5 이상, 그리고, 50 이하, 35 이하 또는 25 이하로 하는, 제조 방법.

청구항 10

용융 방사 장치를 사용하는 섬유의 제조 방법으로서,

상기 용융 방사 장치는, 원료가 공급되는 공급구와, 그 공급구로부터 공급된 그 원료에 혼련력을 가하지 않고 용융시키는 가열부와, 그 가열부와 직접 연통되어 있고 또한 용융된 그 원료를 토출하는 노즐을 구비하고,

상기 원료로서, 200 °C 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 250 Pa·s 이하이고, 인장 강도가 10 MPa 이상인 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물을 사용하여, 상기 공급구로부터 그 필라멘트를 공급하면서, 용융된 상기 원료를 상기 노즐로부터 토출하여 방사하는, 섬유의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 용융 방사 장치는, 상기 노즐로부터 토출된 상기 원료를,

기체류로 반송시키기 위한 기체류 분사부를 추가로 구비하고,

상기 공급구로부터 상기 필라멘트를 공급하면서, 또한 상기 기체류 분사부로부터 기체류를 분사시킨 상태하에, 용융된 상기 원료를 상기 노즐로부터 토출하여 방사하는,

및/또는

대전시키기 위한 대전 수단을 추가로 구비하고,

상기 공급구로부터 상기 필라멘트를 공급하면서, 또한 상기 대전 수단에 의해 전기장을 형성한 상태하에, 용융된 상기 원료를 상기 노즐로부터 상기 전기장 중으로 토출하여 방사하는, 섬유의 제조 방법.

청구항 12

200 °C 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 250 Pa·s 이하인 수지 조성물을 필라멘트상으로 압출 성형하는 압출 성형부와, 압출 성형된 성형물을 수취하여 다음 공정으로 반송하는 반송부를 구비하고,

상기 수지 조성물의 토출구와 상기 반송부의 거리가 50 mm 이하이고, 또한 그 토출구의 직경이 1 mm 이상 50 mm 이하인, 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물의 제조 장치.

청구항 13

원료가 공급되는 공급구와, 그 공급구로부터 공급된 그 원료에 혼련력을 가하지 않고 용융시키는 가열부와, 그 가열부와 직접 연통되어 있고 또한 용융된 그 원료를 토출하는 노즐을 구비하고,

상기 원료로서, 200 °C 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 250 Pa·s 이하인 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물을 사용하여, 상기 공급구로부터 그 필라멘트를 공급하면서, 용융된 상기 원료를 상기 노즐로부터 토출하여 방사할 수 있도록 구성되어 있는, 용융 방사 장치.

청구항 14

200 °C 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이하인 수지 조성물을 필라멘트상으로 압출 성형하는 압출 성형부와, 압출 성형된 성형물을 수취하여 다음 공정으로 반송하는 반송부를 구비하고, 상기 수지 조성물의 토출구와 상기 반송부의 거리가 50 mm 이하이고 또한 그 토출구의 직경이 1 mm 이상 50 mm 이하인, 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물의 제조 장치, 그리고

상기 제조 장치에 의해 제조된 상기 용융 방사용 수지 조성물이 공급되는 공급구와, 그 공급구로부터 공급된 그 수지 조성물을 혼련력을 가하지 않고 용융시키는 가열부와, 그 가열부와 직접 연통되어 있고 또한 용융된 그 수지 조성물을 토출하는 노즐을 구비하는, 용융 방사 장치.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 노즐로부터 토출된 상기 수지 조성물을,

기체류로 반송시키기 위한 기체류 분사부, 및/또는 대전시키기 위한 전극을 추가로 구비하는, 용융 방사 장치.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

- 청구항 27
- 삭제
- 청구항 28
- 삭제
- 청구항 29
- 삭제
- 청구항 30
- 삭제
- 청구항 31
- 삭제
- 청구항 32
- 삭제
- 청구항 33
- 삭제
- 청구항 34
- 삭제
- 청구항 35
- 삭제
- 청구항 36
- 삭제
- 청구항 37
- 삭제
- 청구항 38
- 삭제
- 청구항 39
- 삭제
- 청구항 40
- 삭제
- 청구항 41
- 삭제
- 청구항 42
- 삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용융 방사용 수지 조성물 및 그 제조 방법, 그리고 섬유 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용융 방사법은, 기체류 또는 전계의 존재하에서 원료 수지의 용융액을 토출하여, 세경의 섬유를 갖는 섬유 시트를 간편하고 또한 높은 생산성으로 제조할 수 있는 기술이다. 본 출원인은, 용융 전계 방사법에 의해 섬유를 제조하는 장치 및 그 제조 방법을 제안하고 있다 (특허문헌 1).

[0003] 특허문헌 2 에는, 1.0 mm 이하의 직경을 갖는 열가소성 수지사를 용융 일렉트로 스피닝하여, 미세 열가소성 수지 섬유를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또 특허문헌 3 에는, 멜트 매스 플로우 레이트가 0.1 ~ 30 g/10 min 인 폴리프로필렌 수지, 올레핀계 공중합체 고무, 및 연화제를 포함하는 올레핀계 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 필라멘트가 개시되어 있다. 이 필라멘트는 원료를 용융한 후에 연신함으로써 제조되는 것이고, 또 그 필라멘트는 3 차원 프린터 조형에 사용되는 것이 동 문헌에 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2017-190533호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2007-321246호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2018-144308호

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명은 용융 방사용 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0006] 일 실시형태에서는, 상기 용융 방사용 수지 조성물은 필라멘트이다.
- [0007] 일 실시형태에서는, 상기 필라멘트는, 200 °C 및 전단 속도 0.1 s⁻¹ 에 있어서의 용융 점도가 250 Pa·s 이하이다.
- [0008] 일 실시형태에서는, 상기 필라멘트는, 인장 강도가 10 MPa 이상이다.
- [0009] 또 본 발명은, 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0010] 일 실시형태에서는, 상기 제조 방법은, 200 °C 및 전단 속도 0.1 s⁻¹ 에 있어서의 용융 점도가 250 Pa·s 이하인 수지 조성물의 용융액을 필라멘트상으로 성형한다.
- [0011] 일 실시형태에서는, 상기 제조 방법은, 필라멘트상의 성형물을 반송하면서 냉각시킨다.

- [0012] 또한 본 발명은, 용융 방사 장치를 사용하는 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0013] 일 실시형태에서는, 상기 용융 방사 장치는, 원료가 공급되는 공급구와, 그 공급구로부터 공급된 그 원료에 혼련력을 가지지 않고 용융시키는 가열부와, 그 가열부와 직접 연통하고 있고 또한 용융된 그 원료를 토출하는 노즐을 구비한다.
- [0014] 일 실시형태에서는, 상기 제조 방법은, 상기 원료로서, 200 °C 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이하이고, 인장 강도가 10 MPa 이상인 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물을 사용한다.
- [0015] 일 실시형태에서는, 상기 제조 방법은, 상기 공급구로부터 상기 필라멘트를 공급하면서, 용융된 상기 원료를 상기 노즐로부터 토출하여 방사한다.
- [0016] 본 발명의 다른 특징은, 청구의 범위 및 이하의 설명으로부터 분명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1 은, 본 발명의 필라멘트 제조 장치의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.
- 도 2 는, 본 발명의 필라멘트 제조 장치의 다른 실시형태를 나타내는 모식도이다.
- 도 3(a) 및 (b) 는, 본 발명의 필라멘트 제조 장치의 또 다른 실시형태를 각각 나타내는 단면 모식도이다.
- 도 4 는, 도 3(a) 에 나타내는 필라멘트 제조 장치를 구비하는 용융 방사 장치의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.
- 도 5(a) 및 (b) 는, 토출구와 반송부의 배치 위치를 나타내는 확대 모식도이다.
- 도 6 은, 본 발명의 용융 방사 장치의 일 실시형태를 나타내는 사시 모식도이다.
- 도 7(a) 및 (b) 는, 본 발명의 용융 방사 장치에 있어서의 방사 유닛의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 명세서에 있어서 수치의 상한값 혹은 하한값 또는 상하한값이 규정되어 있는 경우, 상한값 및 하한값 그 자체의 값도 포함된다. 또 특별히 명시가 없어도, 수치의 상한값 이하 혹은 하한값 이상 또는 상하한값의 범위 내에 있어서의 모든 수치 또는 수치 범위가 기재되어 있는 것으로 해석된다.
- [0019] 본 명세서에 있어서, 「a」 및 「an」 등은, 「1 또는 그 이상」 의 의미로 해석된다.
- [0020] 본 명세서에 있어서의 상기 서술한 개시 및 이하의 개시에 비추어 보면, 본 발명의 여러 가지 변경 형태나 개변 형태가 가능하다는 것이 이해된다. 따라서, 청구의 범위의 기재에 기초하는 기술적 범위 내에 있어서, 본 명세서에 명기되어 있지 않은 실시형태에 대해서도 본 발명의 실시가 가능하다고 이해해야 한다.
- [0021] 상기 서술한 특허문헌 및 이하의 특허문헌의 기재 내용은, 그들의 모든 내용이 본 명세서의 내용의 일부로서 본 명세서에 도입된다.
- [0022] 본원은 2019년 12월 2일에 출원된 일본 특허출원 2019-218117 및 2019년 12월 2일에 출원된 일본 특허출원 2019-218118 에 기초하는 우선권을 주장하는 출원이고, 일본 특허출원 2019-218117 및 일본 특허출원 2019-218118 의 기재 내용은, 그 전부가 본 명세서의 일부로서 본 명세서에 도입된다.
- [0023] 용융 방사법에 의해 섬유 및 섬유 시트를 높은 생산 효율로 제조함에 있어서, 원료의 핸들링성의 향상, 원료의 열 열화의 방지, 및 원료의 연속 공급을 겸비한 방법이 요망되고 있다. 일반적으로, 이와 같은 방법을 채용하는 경우, 새로운 설비를 도입하거나, 설비의 조작이 번잡해지거나 하는 등의 설비면에서의 문제가 생길 수 있다. 또, 대량의 원료를 용융하여 조제하는 경우, 많은 열에너지가 필요하게 되는 것에 더하여, 원료의 용융 및 조제에 시간이 걸림으로써, 원료의 열 열화가 발생할 수 있다. 이와 같은 점을 해결하는 것에 관해, 특허문헌 1 내지 3 에서는 전혀 검토되어 있지 않다.
- [0024] 따라서 본 발명은, 높은 핸들링성 및 높은 연속 공급성을 겸비한 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물에 관한 것이다.

- [0025] 이하에 본 발명을, 그 바람직한 실시형태에 기초하여 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0026] 수지 조성물은, 소정의 용융 점도와, 소정의 인장 강도를 갖는 중질 또는 중공의 필라멘트인 것이다.
- [0027] 이 수지 조성물은, 이것을 가열 용융시킨 용융액으로서, 멜트 블로우법 및 용융 전계 방사법 등의 용융 방사 용도에 바람직하게 사용되는 것이다. 멜트 블로우법 및 용융 전계 방사법은, 용융 방사법 중에서도 극세 섬유 제조에 특히 적합한 방사 방법이다.
- [0028] 방사한 섬유의 세경화를 달성하는 관점에서, 수지 조성물은, 온도 200 °C, 전단 속도 0.1 s⁻¹ 에 있어서의 용융 점도가, 바람직하게는 250 Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 150 Pa·s 이하, 더욱 바람직하게는 80 Pa·s 이하이고, 특히 바람직하게는 30 Pa·s 이하이다.
- [0029] 또 필라멘트의 성형성의 향상과, 방사한 섬유의 의도하지 않은 파단의 억제를 양립하는 관점에서, 온도 200 °C, 전단 속도 0.1 s⁻¹ 에 있어서의 수지 조성물의 용융 점도가, 바람직하게는 0.05 Pa·s 이상, 보다 바람직하게는 0.1 Pa·s 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 Pa·s 이상이다.
- [0030] 용융 점도가 이와 같은 범위에 있음으로써, 수지 조성물을 용융 방사했을 때, 섬유를 세경화할 수 있다.
- [0031] 또, 수지 조성물을 용융 방사에 제공할 때, 용융액의 토출 효율을 높이고, 섬유의 형성 효율을 높일 수 있다.
- [0032] 수지 조성물의 용융 점도는, 예를 들어, 사용하는 원료 수지의 분자량을 변경하거나, 후술하는 가소제나 개질제 등을 첨가하거나 하는 등의 방법으로 적절히 변화시킬 수 있다.
- [0033] 수지 조성물의 용융 점도는, 수지 조성물을 공지된 압출기를 사용하여 얻은 시료를, 주식회사 안톤과·재팬 제조의 점탄성 측정 장치 (형번 MCR302) 를 사용하여, 이하의 방법으로, 온도 200 °C, 전단 속도 0.1 s⁻¹ 의 조건으로 측정할 수 있다.
- [0034] <수지 조성물의 용융 점도의 측정 방법>
- [0035] 상세하게는, 먼저, 측정 시료를, 100 mm × 100 mm × 1 mm 의 구멍이 뚫린 불소 수지 코트 SUS 판의 구멍부에 충전한다.
- [0036] 이어서, 공지된 히트 프레스 장치를 사용하여, 충전한 측정 시료를, 온도 180 °C 에서, 압력 설정으로서 300 mm × 300 mm 당 0.5 MPa 로 1.5 분간 히트 프레스하여, 예비 가압한다.
- [0037] 그 후, 상기 서술한 가압 조건으로 3 초 가압하고, 1 초 가압 해제한다는 공정을 1 사이클로 하여, 그 사이클을 4 회 반복하고, 시료 중의 공기 빼기를 실시한다.
- [0038] 계속해서, 온도 180 °C, 압력 설정으로서 300 mm × 300 mm 당 20 MPa 로 1 분간 히트 프레스하여, 본가압한다.
- [0039] 마지막으로, 온도 14 °C, 압력 설정으로서 300 mm × 300 mm 당 0.5 MPa 로 1 분간 프레스하여 냉각시킨다.
- [0040] 이 방법으로 얻어진 프레스 성형판을 직경 50 mm × 두께 1 mm 로 커트하여, 원형상의 검체판을 얻는다. 이 검체판을, 직경 50 mm 의 원반-원반형 측정 지그 또는 원추-원반형 측정 지그를 구비한 상기 점탄성 측정 장치에 도입하고, 온도 200 °C 에서 검체판을 용융시키고, 전단 속도 0.1 s⁻¹ 의 조건으로 용융 점도를 측정한다.
- [0041] 수지 조성물은, 인장 강도가, 필라멘트의 핸들링성이나, 섬유 방사시의 연속 공급성을 양립하여 향상되는 관점에서, 바람직하게는 10 MPa 이상, 보다 바람직하게는 12 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 15 MPa 이상이다.
- [0042] 또, 필라멘트를 권취하여 보관하는 경우에, 권취성 및 보관성을 향상시키는 관점에서, 수지 조성물의 인장 강도가, 바람직하게는 150 MPa 이하, 보다 바람직하게는 120 MPa 이하, 더욱 바람직하게는 100 MPa 이하이다.
- [0043] 인장 강도가 이와 같은 범위에 있음으로써, 수지 조성물 취급을 용이하게 함과 함께, 용융 방사 원료로서 연속적으로 공급하기 쉽게 하여, 섬유의 제조 효율을 높일 수 있다.
- [0044] 수지 조성물의 인장 강도는, 예를 들어, 사용하는 수지의 종류를 변경하거나, 냉각의 온도나 속도를 변화시켜, 얻어지는 수지 조성물의 결정 상태를 변화시키거나, 후술하는 가소제나 개질제 등을 첨가하거나 하는 등의 방법으로 적절히 변화시킬 수 있다.
- [0045] 필라멘트의 핸들링성이나, 섬유 방사시의 연속 공급성을 양립하여 향상되는 관점에서, 수지 조성물은, 그 파단 변형이, 바람직하게는 1 % 이상, 보다 바람직하게는 1.5 % 이상, 더욱 바람직하게는 2 % 이상이고, 특히 바

람직하게는 2.5 % 이상이다.

- [0046] 또 수지 조성물의 파단 변형은, 특별히 제한은 없지만, 20 % 이하, 바람직하게는 18 % 이하가 현실적이다.
- [0047] 파단 변형이 이와 같은 범위에 있음으로써, 수지 조성물의 취급을 용이하게 함과 함께, 용융 방사의 원료로서 연속적으로 공급하기 쉽게 하여, 섬유의 제조 효율을 높일 수 있다.
- [0048] 수지 조성물의 파단 변형은, 예를 들어, 사용하는 수지의 종류를 변경하거나, 냉각의 온도나 속도를 변화시켜, 얻어지는 수지 조성물의 결정 상태를 변화시키거나, 후술하는 가소제나 개질제 등을 첨가하거나 하는 등의 방법으로 적절히 변화시킬 수 있다.
- [0049] 수지 조성물의 인장 강도 및 파단 변형은, 인장 시험기 (주식회사 시마즈 제작소 제조 AG-X plus) 를 사용하여 측정된다. 시험 속도는 50 mm/min, 척간 거리는 80 mm 로 하고, 길이 120 mm 의 필라멘트인 수지 조성물을 사용하여 시험을 실시하고, 필라멘트 길이 방향을 따라 인장 시험을 실시했을 때에 있어서의, 파단에 이를 때까지의 최대 시험력과 척 이동 거리를 측정한다. 이 측정을 3 회 실시한다.
- [0050] 인장 강도 및 파단 변형은, 3 회의 각 측정값으로부터 이하의 식에 기초하여 산출한 값의 산술 평균값으로 한다. 이하의 식 중, R 은 후술하는 필라멘트 단면 직경으로 한다.
- [0051] 인장 강도 [MPa] = (최대 시험력 [N]) / ($\pi \times (\text{인장 시험 개시시의 필라멘트 단면 직경 } R)^2 / 4$)
- [0052] 파단 변형 [%] = (척 이동 거리 [mm] / 인장 시험 개시시의 척간 거리 [mm]) \times 100
- [0053] 상기 서술한 바와 같이, 수지 조성물은 필라멘트인 것이다. 수지 조성물의 필라멘트 단면 직경의 평균값 R, 즉, 필라멘트의 길이 방향과 직교하는 방향에 있어서의 단면 평균 직경 R 은, 필라멘트의 핸들링성이나, 섬유 방사시의 연속 공급성을 양립하여 향상되는 관점에서, 바람직하게는 1 mm 이상, 보다 바람직하게는 1.3 mm 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 mm 이상이다.
- [0054] 또 필라멘트의 용융 용이성과 같은 관점에서, 바람직하게는 30 mm 이하, 보다 바람직하게는 20 mm 이하, 더욱 바람직하게는 15 mm 이하, 더욱더 바람직하게는 5 mm 이하, 특히 더욱더 바람직하게는 3 mm 이하이다.
- [0055] 필라멘트란, 일반적으로 말단을 실질적으로 갖지 않는 무한 길이의 섬유를 말하지만, 본 명세서에 있어서는, 이것보다 실질적으로 광의로 해석한다. 상세하게는, 필라멘트를 봉상으로 성형하기 쉽게 하여, 방사 장치에 도입할 때의 핸들링성을 높이는 관점에서, 단면 평균 직경 R 에 대한 길이의 비 (필라멘트의 길이 / 필라멘트의 단면 평균 직경 R) 가, 바람직하게는 20 이상, 보다 바람직하게는 50 이상, 더욱 바람직하게는 100 이상인 섬유가, 본 명세서에 있어서의 필라멘트에 포함된다.
- [0056] 필라멘트는 실질적으로 무한 길이므로, 당해 비에 상한값은 없지만, 필라멘트의 보관성을 높이는 관점에서, 1000000 이하가 현실적이다.
- [0057] 필라멘트의 길이는 상기 서술한 바와 같이 무한 길이이지만, 필라멘트의 보관성을 높이는 관점에서, 그 길이가 바람직하게는 10000 m 이하, 더욱 바람직하게는 5000 m 이하이다.
- [0058] 또 필라멘트를 봉상으로 성형하기 쉽게 하여, 방사 장치에 도입할 때의 핸들링성을 높이는 관점에서, 바람직하게는 50 mm 이상, 더욱 바람직하게는 100 mm 이상이면, 본 명세서에 있어서의 필라멘트에 포함된다.
- [0059] 이와 같은 필라멘트는, 예를 들어 무한 길이의 필라멘트를 소정의 길이가 되도록 절단함으로써 얻을 수 있다.
- [0060] 필라멘트 길이는, 권취 길이의 측정이나 권취경을 측정하거나, 측정이나 권취경의 치수로부터 산출하거나 할 수 있다.
- [0061] 이상과 같이, 필라멘트경, 필라멘트 길이, 및 필라멘트의 길이 / 단면 평균 직경 R 의 비가 각각 상기 서술한 범위에 있음으로써, 필라멘트의 보관성 및 방사시 취급을 더욱더 용이하게 할 수 있다.
- [0062] <필라멘트의 단면 평균 직경의 측정 방법>
- [0063] 필라멘트의 단면 평균 직경은, 이하와 같이 측정할 수 있다. 즉, 길이 50 cm 초과 1 개의 필라멘트에 대해, 필라멘트의 길이 방향에 직교하는 방향의 길이를, 노기스를 사용하여, 필라멘트의 길이 방향을 따라 5 cm 간격으로 10 점 측정하고, 얻어진 측정값의 산술 평균값을 단면 평균 직경으로 한다. 필라멘트 단면이 진원이 아닌 경우, 각 측정점에 있어서 장경과 단경을 각각 노기스를 사용하여 측정하고, 각 측정점에서의 장경과 단경의 산술 평균값을 각 측정점에서의 측정값으로 하고, 전체 측정점의 측정값의 산술 평균값을 본 개시의 「

필라멘트의 단면 평균 직경」 으로 한다.

- [0064] 또 필라멘트의 단면 직경의 표준 편차는 필라멘트의 단면 직경의 균일성을 나타내는 지표의 하나이다. 필라멘트의 단면 직경의 표준 편차를 측정하는 경우, 상기 서술한 방법으로 10 점 측정한 측정값에 기초하여, 표준 편차를 산출한다. 이 표준 편차가 작을수록, 1 개의 필라멘트에 있어서의 단면 직경이 균일한 것을 나타낸다.
- [0065] 필라멘트인 수지 조성물은, 그 주된 성분으로서, 열가소성 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서 「주된 성분」 이란, 수지 조성물 중에 있어서의 함유 비율이 50 질량% 이상인 성분을 의미한다.
- [0066] 이 열가소성 수지는, 용융 방사에 있어서 섬유 형성성을 갖고, 용접을 갖는 것이다.
- [0067] 「용접을 갖는」 수지란, 시차 주사 열량 측정법에 있어서, 측정 대상의 수지를 가열해 갔을 때, 그 수지가 열분해되기 전에, 고체로부터 액체로 상변화하는 것에서 기인하는 흡열 피크를 나타내는 수지를 말한다.
- [0068] 이와 같은 열가소성 수지로는, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 비닐계 폴리머, 아크릴계 폴리머, 나일론계 폴리머, 폴리아세트산비닐, 폴리아세트산비닐-에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0069] 폴리올레핀 수지로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 (PP), 에틸렌- α -올레핀 코폴리머, 에틸렌-프로필렌 코폴리머 등을 들 수 있다.
- [0070] 폴리에스테르 수지로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 액정 폴리머, 폴리락트산계 수지 등을 들 수 있다.
- [0071] 폴리락트산계 수지로는, 폴리락트산 (PLA), 락트산-하이드록시카르복실산 코폴리머 등을 들 수 있다.
- [0072] 비닐계 폴리머로는, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌 등을 들 수 있다.
- [0073] 아크릴계 폴리머로는, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산에스테르, 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0074] 나일론계 폴리머로는, 나일론 6, 나일론 66 등을 들 수 있다.
- [0075] 이들 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 시판품에 가수분해 등의 후처리를 실시한 것이어도 되고, 혹은 합성품을 사용해도 된다. 이들 수지는 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0076] 이들 중, 필라멘트로 했을 때의 강도나 가요성 등의 기계적 특성을 높게 하는 관점, 및 그 필라멘트를 사용하여 섬유를 제조했을 때, 그 섬유의 용도의 범용성을 높이는 관점에서, 수지 조성물은, 폴리올레핀 수지 및 폴리에스테르 수지에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것이 바람직하고, PP 및 폴리락트산계 수지에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 폴리락트산계 수지의 반복 단위를 구성하는 락트산은, L 체 및 D 체 중 어느 광학 이성체이어도 된다.
- [0077] 수지 조성물에 포함되는 열가소성 수지의 함유량은, 첨가제의 첨가를 가능하게 하여, 섬유 형성성을 양호하게 하는 관점에서, 수지 조성물 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 70 질량부 이상, 보다 바람직하게는 75 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 80 질량부 이상이고, 특히 바람직하게는 95 질량부 이상이다.
- [0078] 또 섬유의 용도의 범용성을 높이는 관점에서, 수지 조성물 100 질량부에 대한 열가소성 수지의 함유량은 바람직하게는 100 질량부 이하이다.
- [0079] <수지 조성물 중의 열가소성 수지의 함유량의 측정 방법>
- [0080] 수지 조성물 중의 열가소성 수지의 함유량은, 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 구체적으로는, 수지 조성물을 NMR (핵자기 공명) 분석, IR (적외 분광) 분석 등의 각종 분석에 제공하고, 이들의 분석에 의해 얻어지는 각 시그널, 스펙트럼의 위치에 기초하여, 분자 골격의 구조 및 분자 구조의 말단의 관능기 구조를 동정한다. 이로써, 함유하는 수지의 종류를 동정하고, 각종 열가소성 수지에 상당하는 분자 구조를 나타내는 측정값의 강도로부터 각종 수지 조성물 중에 포함되는 열가소성 수지의 양을 산출한다. 그리고, 그 산출값을 합계함으로써 수지 조성물에 포함되는 열가소성 수지의 함유량을 측정할 수 있다.
- [0081] 수지 조성물에 열가소성 수지를 포함하는 경우, 유연성이 높고, 또한 내약품성이 높은 점에서, 열가소성 수지로서 PP 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 또, 범용성이 높고 생분해성을 나타내는 점에서, 열가소성 수지로서 폴리락트산계 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 높은 유연성 및 내약품성, 또는 높은 범용성 및 생분해

성을 발현하는 관점에서, 수지 조성물은, PP 수지 또는 폴리락트산계 수지가 주된 성분인 것이 더욱더 바람직하다.

- [0082] 수지 조성물이 PP 수지 또는 폴리락트산계 수지를 포함하는 것은, 이하의 방법으로 특정할 수 있다. 측정 대상의 수지 조성물을 상기와 동일하게 NMR 분석, IR 분석 등의 각종 분석에 제공하여, 분자 골격의 구조 및 분자 구조의 말단의 관능기 구조를 동정한다. 이로써, 수지 조성물의 구성 수지가 단일종인지 또는 복수종인지, 그리고 수지 조성물이 PP 수지 또는 폴리락트산계 수지를 함유하는 것을 특정한다.
- [0083] 수지 조성물을 구성하는 열가소성 수지로서 PP 수지를 포함하는 경우, 그 중량 평균 분자량은, 방사시의 섬유 의 세경화를 달성하는 관점에서, 바람직하게는 150000 g/mol 이하, 보다 바람직하게는 100000 g/mol 이하, 더욱 바람직하게는 80000 g/mol 이하이다.
- [0084] 수지 조성물을 구성하는 열가소성 수지로서 PP 수지를 포함하는 경우, 그 중량 평균 분자량은, 필라멘트의 성형성의 향상과, 방사한 섬유의 의도하지 않은 파단의 억제를 양립하는 관점에서, 바람직하게는 1000 g/mol 이상, 보다 바람직하게는 5000 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 10000 g/mol 이상이다.
- [0085] 수지 조성물을 구성하는 열가소성 수지로서 폴리락트산계 수지를 포함하는 경우, 그 중량 평균 분자량은, 방사시의 섬유의 세경화와 같은 관점에서, 바람직하게는 150000 g/mol 이하, 보다 바람직하게는 100000 g/mol 이하, 더욱 바람직하게는 80000 g/mol 이하, 더욱더 바람직하게는 50000 g/mol 이하이다.
- [0086] 수지 조성물을 구성하는 열가소성 수지로서 폴리락트산계 수지를 포함하는 경우, 그 중량 평균 분자량은, 필라멘트의 성형성의 향상과, 방사한 섬유의 의도하지 않은 파단의 억제를 양립하는 관점에서, 바람직하게는 1000 g/mol 이상, 보다 바람직하게는 5000 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 10000 g/mol 이상이다.
- [0087] 열가소성 수지가 폴리락트산계 수지를 포함하는 경우, 폴리락트산계 수지의 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 측정할 수 있다. 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 경우, 전처리로서, 측정 대상이 되는 열가소성 수지를 후술하는 용리액에 소정 농도로 용해시키고, 용해되지 않았던 불순물을 제거한 용해액을 조제한다. 그 후, 이 용해액을 측정 시료로서 사용하고, 겔 침투 크로마토그래피에 의해, 이하의 조건에 따라 분자량 분포의 측정을 실시한다.
- [0088] 동일하게, 폴리스티렌 표준 시료로서, 중량 평균 분자량이 이미 알려져 있고 또한 중량 평균 분자량이 각각 상이한 폴리스티렌 시료 (토소 주식회사 제조의 단분산 폴리스티렌 (형번 : F450, F288, F128, F80, F40, F20, F10, F4, F1, A5000, A2500, A1000, A500 및 A300) 을 사용하여 분자량 교정 곡선을 미리 작성하고, 그 교정 곡선과 측정 시료의 결과를 비교함으로써 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정할 수 있다.
- [0089] 본 측정 방법에서는, 겔 침투 크로마토그래피의 원리에 기초하여 분자량이 큰 것이 빨리 용출되어 오므로, 측정 시료를 칼럼에 통과시켰을 때에 용출된 성분, 질량 및 시간을 측정하고, 이들의 결과를 상기 교정 곡선과 비교함으로써, 측정 시료의 분자량 분포를 산출할 수 있다.
- [0090] <겔 침투 크로마토그래피 조건>
- [0091] · 측정 장치 : HLC-8220GPC (토소 주식회사 제조)
- [0092] · 칼럼 : GMHHR-H+GMHHR-H (토소 주식회사 제조)
- [0093] · 용리액 : 1 mmol 파민 DM20 (카오 주식회사 제조)/CHCl3
- [0094] · 용리액 유량 : 1.0 mL/min
- [0095] · 칼럼 온도 : 40 °C
- [0096] · 검출기 : RI
- [0097] · 샘플 농도 : 0.1 체적% (클로로포름 용액)
- [0098] · 샘플 주입량 : 100 mL
- [0099] 또한, 수지 조성물에 복수의 수지종이 포함되는 경우, 상기 서술한 NMR 분석, IR 분석 등의 각종 분석으로부터 포함되는 열가소성 수지의 종류를 동정한다. 이어서, 폴리락트산 수지가 용해되고, 그 밖에 수지가 용해되지 않는 용매, 혹은 폴리락트산계 수지가 용해되지 않고, 그 밖에 수지가 용해되는 용매를 사용하여 폴리락트산계 수지를 추출한다. 그리고, 추출한 폴리락트산계 수지를 대상으로 하여, 중량 평균 분자량을 상기 서술한

방법으로 측정한다.

- [0100] 열가소성 수지가 폴리프로필렌 수지를 포함하는 경우, 중량 평균 분자량은, 용리액에 오르토디클로로벤젠을 사용하여, 용해 온도를 140 ~ 150 °C 로 하여 용해시킨 폴리프로필렌 수지의 용해액을 사용하고, 상기 서술한 측정 방법에 준하여 측정할 수 있다.
- [0101] 수지 조성물은, 섬유의 제조 효율을 높이는 관점에서, 용융 방사의 용도에 따라, 엘라스토머, 가소제, 개질제, 분해 억제제 및 전하 조정제에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 이들 첨가제는 단독으로 또는 복수 사용할 수 있다.
- [0102] 엘라스토머는, 수지 조성물의 탄성을 향상시켜 인성을 높이는 것이다. 엘라스토머로는, 예를 들어 폴리올레핀계 엘라스토머나 폴리스티렌계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리우레탄계 엘라스토머 등을 사용할 수 있다.
- [0103] 수지 조성물 중의 첨가제의 함유량이나 분자 구조는, NMR, 각종 크로마토그래피, IR 분석 등의 공지된 기술이나 그 조합에 의해 분자 구조를 특정하여 동정할 수 있다. 또, 첨가물의 함유량은, 상기의 측정 수단에 의해, 상기의 분자 구조를 나타내는 부분의 측정값의 강도로 측정할 수 있다.
- [0104] 또 첨가제는, 측정 대상이 되는 섬유로부터 첨가제를 각종 용제로 속슬렛 추출·농축하고, 그 농축액을 열분해 가스 크로마토그래프 (GC-MS) 분석을 실시한다. 여기서 얻어진 매스 스펙트럼으로부터 화합물을 동정함과 함께, 함유량을 산출할 수도 있다.
- [0105] 가소제는, 수지 조성물의 유연성을 높이거나, 유리 전이 온도 (Tg) 를 변화시키거나, 수지 조성물의 용융액의 유동성을 높이도록 개질하는 것이다.
- [0106] 가소제로는, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜 (PEG), 글리세린, 글리세린 지방산 에스테르, 글리세린아세트산에스테르, 인산에스테르, 셀룰로오스 유도체 (하이드록시프로필셀룰로오스 : HPC 나 메틸셀룰로오스 : MC), 락톤, 카르복산에스테르, 프탈산 등을 사용할 수 있다.
- [0107] 개질제는, 수지 조성물의 유연성을 높이거나, 수지 조성물을 용융액으로 했을 때의 유동성을 높이거나 하도록 개질하는 것이다.
- [0108] 개질제로는, 예를 들어 저입체 규칙성 폴리올레핀 (이데미츠 흥산 주식회사 제조 성형 가공 개질제 L-MODU) 등의 저결정성 폴리올레핀을 사용할 수 있다.
- [0109] 분해 억제제는, 수지 조성물의 용융액을 멜트 블로우법 및 용융 전계 방사법 등의 용융 방사에 제공할 때, 그 수지 조성물이 분해되어, 분자량이 저하되는 것을 억제하는 것이다.
- [0110] 분해 억제제로는, 예를 들어 모노카르보디이미드 화합물이나 폴리카르보디이미드 화합물 등의 카르보디이미드 화합물을 들 수 있다. 이들의 첨가제는 단독으로 또는 복수 사용할 수 있다.
- [0111] 모노카르보디이미드 화합물로는, 방향족 모노카르보디이미드 화합물, 지환족 모노카르보디이미드 화합물, 지방족 모노카르보디이미드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0112] 방향족 모노카르보디이미드 화합물로는, 디페닐카르보디이미드, 디-2,6-디메틸페닐카르보디이미드, 디-2,6-디에틸페닐카르보디이미드, 디-2,6-디이소프로필페닐카르보디이미드, 디-2,6-디-tert-부틸페닐카르보디이미드, 디-*o*-톨릴카르보디이미드, 디-*p*-톨릴카르보디이미드, 디-2,4,6-트리메틸페닐카르보디이미드, 디-2,4,6-트리아이소프로필페닐카르보디이미드, 및 디-2,4,6-트리아이소부틸페닐카르보디이미드 등을 들 수 있다.
- [0113] 지환족 모노카르보디이미드 화합물로는, 디-시클로헥실카르보디이미드, 및 디-시클로헥실메탄카르보디이미드 등을 들 수 있다.
- [0114] 지방족 모노카르보디이미드 화합물로는, 디-이소프로필카르보디이미드, 및 디-옥타데실카르보디이미드 등을 들 수 있다.
- [0115] 또, 폴리카르보디이미드 화합물로는, 방향족 폴리카르보디이미드 화합물, 지환족 폴리카르보디이미드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0116] 방향족 폴리카르보디이미드 화합물로는, 폴리(4,4'-디페닐메탄카르보디이미드), 폴리(*p*-페닐렌카르보디이미드), 폴리(*m*-페닐렌카르보디이미드), 폴리(디이소프로필페닐카르보디이미드), 및 폴리(트리아이소프로필페닐카르보디이

미드) 등을 들 수 있다.

- [0117] 지환족 폴리카르보다이미드 화합물로는, 폴리(디시클로헥실메탄카르보다이미드) 등을 들 수 있다.
- [0118] 전하 조정제는, 수지 조성물의 용융액을 용융 전계 방사법에 제공할 때, 그 용융액에 높은 대전량을 발현시키도록 개질하는 것이다.
- [0119] 전하 조정제로는, 고급 지방산과 금속의 염, 황산에스테르염 및 술폰산염 등을 들 수 있다.
- [0120] 고급 지방산이란, 전형적으로는 탄소수 12 이상 24 이하이다. 지방산 부분은, 불포화 결합이 있어도 된다. 금속염으로는, Zn, Mg, Li 를 들 수 있다.
- [0121] 고급 지방산과 금속의 염으로는, 스테아르산 Zn, 스테아르산 Mg, 스테아르산 Li, 라우르산 Zn, 리시놀산 Zn 등을 들 수 있다.
- [0122] 황산에스테르염으로는, 알킬황산염, 알킬에테르황산염 등을 들 수 있다.
- [0123] 술폰산염으로는, 알킬술폰산염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬나프탈렌술폰산염, 올레핀술폰산염, N-알킬-N-아실아미노알킬술폰산염, 및 알칸술폰산염 등을 들 수 있다.
- [0124] N-알킬-N-아실아미노알킬술폰산염으로는, N-스테아로일메틸타우린나트륨 등을 들 수 있고, 이것에 한정되지 않는다.
- [0125] 이들 첨가제는 단독으로 또는 복수 사용할 수 있다.
- [0126] 세경 섬유제조 효율을 높이는 관점에서, 수지 조성물 중의 첨가제의 함유량은, 수지 조성물 100 질량부에 대하여, 0 질량부 이상인 것이 바람직하다.
- [0127] 또 세경 섬유의 강도를 향상시키는 관점에서, 수지 조성물 중의 첨가제의 함유량은, 수지 조성물 100 질량부에 대하여, 40 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15 질량부 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0128] 상기 서술한 수지 조성물에 의하면, 소정의 용융 점도를 가지므로, 이것을 용융액으로서 용융 방사에 제공했을 때, 용융액의 외부로의 토출량 및 토출 속도를 높일 수 있음과 함께, 용융액의 연신 효율을 높일 수 있으므로, 세경의 섬유를 높은 제조 효율로 제조할 수 있다.
- [0129] 또, 수지 조성물은 소정의 인장 강도를 갖는 필라멘트이므로, 그 필라멘트를 보존할 때, 혹은 그 필라멘트를 용융 방사에 제공할 때, 의도하지 않은 꺾임이나 균열, 좌굴, 파단을 저감시켜, 필라멘트인 수지 조성물의 보존성 및 취급성을 높일 수 있다.
- [0130] 필라멘트인 수지 조성물의 바람직한 양태에 의하면, 가요성이 높고, 보존시 및 방사시 취급을 더욱 용이하게 할 수 있다.
- [0131] 이것에 더하여, 종래의 기술에서는 용융 방사에 적용하는 것이 곤란했던 폴리락트산계 수지를 사용한 경우에도, 용융시에 있어서의 열이나 가수분해에 의한 원료의 열화를 방지하면서도 세경의 섬유를 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0132] 또, 필라멘트로 한 수지 조성물을 사용함으로써, 필라멘트 원료의 일부분만을 용융시킨다는 간편한 조작으로, 용융 방사법에 의해 섬유나 섬유 시트를 제조할 수 있다. 그 결과, 압출기 등을 사용하여, 분말 또는 펠릿상의 수지 원료로부터 용융액을 조제하면서 용융 방사하는 경우와 달리, 대형의 설비 도입을 하는 일 없이, 설비의 소형화와 생력화를 도모할 수 있다. 이것에 더하여, 수지 조성물은, 용융 방사에 제공될 때에 일부분만이 용융되므로, 섬유 형성에 제공하는 수지 조성물 전체를 용융시킬 필요가 없다. 그 때문에, 원료의 열 열화를 방지할 수 있다.
- [0133] 다음으로, 필라멘트인 수지 조성물의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0134] 본 제조 방법은, 도 1 내지 도 5 에 나타내는 필라멘트의 제조 장치 (10) 에 의해 바람직하게 실시할 수 있다. 도 1 에 나타내는 제조 장치 (10) 는, 압출 성형부 (20) 및 반송부 (30) 로 대별된다.
- [0135] 압출 성형부 (20) 는, 실린더 (21), 토출부 (22) 및 수지 조성물을 공급하는 호퍼 (29) 를 구비하고 있다.
- [0136] 실린더 (21) 에서는, 호퍼 (29) 로부터 공급된 수지 조성물을 실린더 (21) 내에서 가열 용융하여, 수지 조성물

의 용융액 (L) 으로 할 수 있다.

- [0137] 이 용융액은, 실린더 (21) 내에 형성된 스크루 (도시 생략) 에 의해, 후술하는 토출부 (22) 의 방향을 향하여 용융액을 압출하여 공급할 수 있게 되어 있다.
- [0138] 토출부 (22) 는, 수지 조성물의 용융액을 압출하여, 필라멘트상으로 압출 성형하는 부재이고, 토출기부 (23) 및 토출구 (24) 를 구비하고 있다.
- [0139] 실린더 (21), 토출기부 (23) 및 토출구 (24) 는 각각 연통되어 있고, 실린더 (21) 내의 용융액은, 토출기부 (23) 내를 개재하여, 토출구 (24) 로부터 연속적으로 압출할 수 있게 되어 있다.
- [0140] 토출기부 (23) 내에는, 기어 펌프 (도시 생략) 가 설치되어 있고, 수지 조성물의 용융액을 정량으로 토출할 수 있게 되어 있다.
- [0141] 반송부 (30) 는, 토출구 (24) 로부터 압출 성형된 필라멘트상의 성형물 (S) 을, 다음의 공정에 반송하는 것이다.
- [0142] 반송부 (30) 는, 토출구 (24) 와 대략 대향하는 위치에 이간되어 구비되어 있고, 컨베이어 및 롤 중 1 종 이상으로 구성되어 있다.
- [0143] 도 1 및 도 2 에 나타내는 반송부 (30) 는, 무단 벨트가 일방향으로 주회하도록 배치된 벨트 컨베이어의 양태로 되어 있고, 성형물 (S) 을 다른 부재를 개재하지 않고 직접 수취하고, 그 벨트 컨베이어에 직접 접촉시킨 상태에서 반송할 수 있게 되어 있다.
- [0144] 도 3(a) 및 (b) 그리고 도 4 에 나타내는 반송부 (30) 는, 반송 롤 (36, 37) 의 양태로 되어 있다.
- [0145] 제조 장치 (10) 는, 압출 성형부 (20) 에 있어서의 토출구 (24) 와, 반송부 (30) 의 거리를 소정의 범위로 함과 함께, 토출구 (24) 의 직경을 소정의 범위로 하는 것을 특징의 하나로 하고 있다.
- [0146] 제조 장치 (10) 가 상기 서술한 구성을 가짐으로써, 본 제조 장치에 도입되는 수지 조성물로서, 그 용융 점도가 비교적 작고, 용융액의 유동성이 높은 것을 사용한 경우에도, 토출구 (24) 로부터 필라멘트상으로 압출 성형할 때, 토출구 (24) 로부터 액이 흘러내려, 토출된 성형물이 반송부 (30) 이외의 부재에 의도치 않게 부착되는 것을 막으면서, 성형물을 의도한 형상으로 연신할 수 있다. 그 결과, 균일 또한 연속적인 필라멘트를 형성할 수 있다.
- [0147] 상세하게는, 압출 성형부 (20) 에 있어서의 토출구 (24) 와, 반송부 (30) 의 거리 (D1) (도 5(a) 및 (b) 참조) 는, 성형물이 의도하지 않은 형상으로 연신되는 것을 억제하고, 얻어지는 필라멘트를 균일한 형상으로 하는 관점에서, 바람직하게는 50 mm 이하, 보다 바람직하게는 30 mm 이하, 더욱 바람직하게는 15 mm 이하이다.
- [0148] 또 토출구로부터 압출한 용융액의 형상을 안정화시켜, 얻어지는 필라멘트의 형상의 균일성을 높이는 관점에서, 거리 (D1) 는, 바람직하게는 1 mm 이상, 보다 바람직하게는 3 mm 이상, 더욱 바람직하게는 5 mm 이상이다.
- [0149] 토출구 (24) 와 반송부 (30) 의 거리 (D1) 는, 토출구 (24) 의 말단으로부터, 토출구 (24) 의 축 방향을 따라 연장되는 가상 연장선과 반송부 (30) 의 면의 교점의 최단 거리로 한다.
- [0150] 또, 도 3(b) 에 나타내는 바와 같이, 토출구 (24) 로부터 토출된 성형물 (S) 을 다른 부재를 개재하지 않고 액체 (W) 에 직접 침지시키는 경우, 거리 (D1) 는, 토출구 (24) 와 액체 (W) 의 액면의 최단 거리로 한다.
- [0151] 또, 토출구 (24) 의 직경은, 필라멘트를 적당히 연신시키거나, 제조의 안정화나 원하는 직경을 갖는 필라멘트를 얻기 쉽게 하거나 하는 관점에서, 바람직하게는 1 mm 이상, 보다 바람직하게는 3 mm 이상, 더욱 바람직하게는 5 mm 이상이다.
- [0152] 또 용융 수지를 균일하게 압출하여, 용융 수지의 형태 유지를 달성하는 관점에서, 토출구 (24) 의 직경은, 바람직하게는 50 mm 이하, 보다 바람직하게는 40 mm 이하, 더욱 바람직하게는 30 mm 이하이다.
- [0153] 토출구 (24) 의 형상은, 바람직하게는 진원형이다.
- [0154] 제조 장치를 이와 같은 치수로 함으로써, 높은 핸들링성 및 높은 연속 공급성을 양립한 수지 조성물의 필라멘트를 형성할 수 있다.
- [0155] 토출구로부터 압출 성형된 필라멘트상의 성형물 (S) 은, 압출 성형 후에는 냉각 고화 (固化) 가 충분히 진행되어 있지 않은 경우가 있다. 압출된 성형물 (S) 의 필라멘트 형상을 확실하게 유지시키는 관점에서, 성형물

(S) 을 일방향 (MD) 으로 반송하면서 냉각시키는 수단을 구비하고 있는 것이 바람직하다.

- [0156] 냉각 수단으로는, 예를 들어, 반송부 (30) 의 반송로를 반송 방향을 따라 길게 형성하여 자연 냉각시켜도 되고, 반송부 (30) 와, 냉매 또는 냉각 장치 (도시 생략) 를 접촉시킨 상태로 하여, 반송부 (30) 자체가 냉각되어 있어도 되고, 혹은 반송부 (30) 의 하류측에 냉각부 (40) 를 추가로 구비하고 있어도 된다.
- [0157] 냉각부 (40) 를 구비하는 경우, 냉각부 (40) 는, 냉매 또는 냉각 장치 (도시 생략) 와 접촉시켜 냉각되어 있는 컨베이어 및 냉각 롤, 냉각 기체류를 분사 가능한 냉각 기체 공급부, 냉각 기체가 수용되고, 그 내부를 성형물 (S) 이 통과 가능한 기체조, 그리고 냉각 액체가 수용되고, 성형물 (S) 이 액체에 접촉 가능한 액체조의 적어도 1 종으로 구성되는 것도 바람직하다.
- [0158] 냉각 기체로는, 예를 들어 공기를 사용하여, 성형물 (S) 을 공랭할 수 있다.
- [0159] 냉각 액체로는, 성형물 (S) 의 구성에 영향을 미치지 않는 관점에서, 물이 바람직하게 사용된다.
- [0160] 이들 중, 성형물의 냉각 효율을 높이는 관점에서, 액체조를 사용하는 것이 바람직하고, 물이 수용된 액체조를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0161] 도 1 에 나타내는 제조 장치 (10) 는, 반송부 (30) 의 반송 방향 하류측에, 액체조 (41) 및 반송 롤 (42) 을 갖는 냉각부 (40) 를 구비하고 있다.
- [0162] 토출구 (24) 로부터 토출되어 압출 성형되고, 반송부 (30) 및 반송 롤 (42) 에 의해 반송되고 있는 성형물 (S) 은, 그 성형물 (S) 을 액체조 (41) 내의 액체 (W) 에 접촉시킴으로써 냉각시킬 수 있다.
- [0163] 또 도 2 에 나타내는 제조 장치 (10) 는, 반송부 (30) 의 상방 또한 반송 방향 하류측에 냉각 기체 공급부 (45) 를 구비하고 있고, 성형물 (S) 에 대해 기체류 (A) 를 접촉시켜, 공랭할 수 있다.
- [0164] 또 도 3(a) 및 도 4 에 나타내는 제조 장치 (10) 는, 반송부 (30) 를 구성하는 반송 롤 (36) 이, 액체조 (41) 에 수용된 액체 (W) 에 일부 침지된 상태로 배치되어 있다.
- [0165] 본 실시형태에서는, 반송 롤 (36) 의 액체 (W) 에 침지되어 있지 않은 둘레면에서 토출구 (24) 로부터 토출된 성형물 (S) 을 직접 수취함과 함께, 그 둘레면에 부착된 성형물 (S) 을 반송 롤 (36) 의 회전에 의해, 액체 (W) 에 접촉시켜 냉각시킨다.
- [0166] 이로써, 성형물 (S) 의 성형시의 형상을 유지하기 쉽게 하여, 보존성 및 취급성이 높은 필라멘트를 보다 간편하게 제조할 수 있다.
- [0167] 또한, 도 3(b) 에 나타내는 제조 장치 (10) 는, 반송부 (30) 를 구성하는 반송 롤 (36) 이, 액체조 (41) 에 수용된 액체 (W) 에 모두 침지된 상태로 배치되어 있다.
- [0168] 본 실시형태에서는, 토출구 (24) 로부터 토출된 성형물 (S) 을 액체 (W) 에 직접 접촉시켜 냉각시킴과 함께, 냉각된 성형물 (S) 을 반송 롤 (36) 의 둘레면에 부착시켜 반송한다.
- [0169] 이상과 같이, 반송부 (30) 와 냉각부 (40) 는 분리해서 배치되어 있어도 되고, 일체 배치되어 있어도 된다.
- [0170] 성형물 (S) 의 냉각 효율을 높이고, 높은 핸들링성 및 높은 연속 공급성을 양립한 수지 조성물의 필라멘트를 형성하는 관점에서, 반송부 (30) 또는 냉각부 (40) 에 있어서의 온도 (냉각 온도) 에 대한 수지 조성물의 용융액 온도의 비 (용융액 온도/냉각 온도) 를, 절대 온도 환산으로, 바람직하게는 1.2 배 이상, 보다 바람직하게는 1.3 배 이상, 더욱 바람직하게는 1.4 배 이상으로 한다.
- [0171] 또, 냉각 온도에 대한 수지 조성물의 용융액의 온도의 비 (용융액 온도/냉각 온도) 를, 절대 온도 환산으로, 2.1 배 이하, 바람직하게는 1.9 배 이하, 보다 바람직하게는 1.7 배 이하로 하는 것이 현실적이다.
- [0172] 수지 조성물의 용융액 온도는, 토출구 (24) 에 있어서의 용융액의 온도로 한다.
- [0173] 이와 같은 온도비의 범위는, 냉각 속도에 의존하는 수지의 결정화의 정도를 적당한 것으로 하고, 또, 필라멘트에 대한 보이어나 균열의 발생을 억제할 수 있고, 용융 방사법에 적용 가능한 가요성과 강도를 양립한 필라멘트를 얻는 점에서 특히 유리하다.
- [0174] 성형물 (S) 의 냉각 효율을 높임과 함께, 가요성과 강도가 양립한 필라멘트를 형성하는 관점에서, 냉각 온도는, 바람직하게는 -40 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 0 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 5 ℃ 이상이다.

- [0175] 또 냉각 온도의 상한은, 사용하는 수지나 목적으로 하는 물성에 따라 적절히 변경 가능하지만, 성형물의 냉각에 물을 사용하는 경우, 실용상의 관점에서, 냉각 온도는, 바람직하게는 90 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 80 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 70 ℃ 이하이다.
- [0176] 동일한 관점에서, 냉각부 (40) 에 있어서, 상기 서술한 온도 범위를 갖는 기체 또는 액체를 사용하여, 성형물 (S) 을 냉각시키도록 구성되어 있는 것도 바람직하다.
- [0177] 필라멘트인 수지 조성물의 제조 방법은 이하와 같다.
- [0178] 먼저, 200 ℃ 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 250 Pa·s 이하인 수지 조성물을, 압출 성형부 (20) 에 있어서의 실린더 (21) 내에 공급하여 가열 용융하여, 수지 조성물의 용융액 (L) 으로 한다.
- [0179] 이어서, 이 용융액을 토출구 (24) 를 향하여 공급함과 함께, 그 용융액을 토출구 (24) 로부터 필라멘트상으로 또한 연속적으로 압출하여, 필라멘트상의 성형물 (S) 로 한다.
- [0180] 계속해서, 이 성형물 (S) 을 반송부 (30) 에 직접 수취하게 하면서, 하류로 반송하면서 냉각시킨다.
- [0181] 성형물 (S) 이 충분히 냉각 고화되기 전에 적당한 외력을 부여하여, 표면 상태나 형상이 균일한 필라멘트를 형성하기 쉽게 하는 관점에서, 토출구 (24) 로부터의 용융액의 압출 속도 V_1 에 대한 성형물 (S) 의 반송 속도 V_2 의 비 (V_2/V_1) 를, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 5 이상, 더욱더 바람직하게는 7 이상으로 한다.
- [0182] 또 과잉인 연신에 의한 형상 변화를 억제하는 관점에서, V_2/V_1 을, 바람직하게는 50 이하, 보다 바람직하게는 35 이하, 더욱 바람직하게는 25 이하로 한다.
- [0183] 동일한 관점에서, 토출구 (24) 로부터의 용융액의 압출 속도 V_1 은, 바람직하게는 0.1 m/min 이상, 보다 바람직하게는 0.15 m/min 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 m/min 이상이다.
- [0184] 과잉인 연신에 의한 형상 변화를 억제하는 관점에서, 토출구 (24) 로부터의 용융액의 압출 속도 V_1 은, 바람직하게는 20 m/min 이하, 보다 바람직하게는 10 m/min 이하, 더욱 바람직하게는 5 m/min 이하이다.
- [0185] 토출구 (24) 로부터의 용융액의 압출 속도는, 예를 들어 실린더 (21) 로부터의 용융액의 공급 속도를 조정함으로써, 적절히 변경할 수 있다.
- [0186] 또 동일한 관점에서, 성형물 (S) 의 반송 속도 V_2 는, 바람직하게는 0.2 m/min 이상, 보다 바람직하게는 1.0 m/min 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 m/min 이상, 특히 바람직하게는 2 m/min 이상이다.
- [0187] 과잉인 연신에 의한 형상 변화를 억제하는 관점에서, 성형물 (S) 의 반송 속도 V_2 는, 바람직하게는 200 m/min 이하, 보다 바람직하게는 100 m/min 이하, 더욱 바람직하게는 50 m/min 이하, 특히 바람직하게는 35 m/min 이하이다.
- [0188] 성형물 (S) 의 반송 속도는, 예를 들어 반송부 (30) 에 있어서의 컨베이어의 이동 속도나 롤의 회전 속도를 조정하거나, 혹은, 후술하는 권취부 (50) 에 있어서의 필라멘트의 권취 속도를 조정하거나 함으로써, 적절히 변경할 수 있다.
- [0189] 압출 성형된 성형물 (S) 을 일방향 (MD) 으로 반송하면서 냉각시키는 경우, 상기 서술한 바와 같이, 반송부 (30) 에서 성형물 (S) 을 반송하면서 자연 냉각시켜도 되고, 반송부 (30) 에서 성형물 (S) 을 반송하면서, 그 성형물 (S) 에 기체 또는 액체를 접촉시켜 냉각시켜도 된다. 혹은, 성형물 (S) 을 냉각된 반송부 (30) 에 접촉시킨 상태에서 반송하면서 냉각시켜도 되고, 냉각부 (40) 를 추가로 배치하고, 성형물 (S) 을 냉각부 (40) 내에 통과시키면서 냉각시켜도 된다.
- [0190] 이상의 공정을 거쳐, 필라멘트인 수지 조성물 (F) (이하, 간단히 「필라멘트 (F)」 라고도 한다.) 을 얻을 수 있다.
- [0191] 얻어진 필라멘트 (F) 는, 예를 들어 도 1 내지 도 3 에 나타내는 바와 같이, 권취부 (50) 에 의해 권취하여, 필라멘트 (F) 가 권취된 권취체의 양태로 보존할 수 있다.
- [0192] 이 권취체는, 후술하는 극세 섬유용의 제조 공정에 있어서, 필라멘트를 원료로 하여, 그 원료를 연속적으로 또는 단속적으로 공급하기 위해서 사용할 수 있다.
- [0193] 이것 대신에, 도 4 에 나타내는 바와 같이, 상기 서술한 제조 장치 (10) 를 구비하는 용융 방사 장치 (100) 의

양태로서, 제조 장치 (10) 에 의해 제조된 필라멘트 (F) 를 용융 방사 장치 (100) 에 직접 공급하여, 섬유를 제조해도 된다. 용융 방사 장치 (100) 의 상세한 것은 후술한다.

- [0194] 어느 경우라도, 이 필라멘트인 수지 조성물은, 용융 방사법에 의해 섬유를 제조할 때의 원료로서 그대로 사용할 수 있으므로, 용융시의 원료의 열 열화가 저감됨과 함께, 설비의 증설 등의 설비면에서의 문제가 생기는 일 없이, 기존의 설비에 적용 가능하다.
- [0195] 또, 필라멘트인 수지 조성물은, 가요성 및 강도를 양립하고 있으므로, 보존시나 용융 방사시에 있어서의 의도하지 않은 꺾임이나 균열, 좌굴, 파단을 저감시켜, 핸들링성이 높은 것이 된다.
- [0196] 또 상기 서술한 바람직한 제조 방법에 의해 제조된 필라멘트는, 토출구 (24) 로부터 연속적으로 압출된 용융액에 의해 형성되므로, 연속된 1 개의 균일한 필라멘트를 제조할 수 있다. 그 결과, 필라멘트를 원료로 하여 후술하는 용융 방사 장치 (100) 를 사용하여 섬유를 제조할 때, 원료를 연속적으로 또한 안정적으로 공급하여, 섬유의 제조를 안정적으로 실시할 수 있다.
- [0197] 계속해서, 용융 방사 장치 (100) 에 대해, 도 4 및 도 6 을 참조하여 설명한다. 이 용융 방사 장치 (100) 는, 용융 방사법, 특히 멜트 블로우법 또는 용융 전개 방사법에 의한 섬유의 제조를 실시할 때에 바람직하게 사용할 수 있다. 멜트 블로우법 및 용융 전개 방사법은, 용융 방사법 중에서도 극세 섬유의 제조에 특히 적합한 방사 방법이다.
- [0198] 용융 방사 장치 (100) 는, 플로어나 선반, 책상 위 등에 재치(載置) 한 상태에서 바람직하게 사용되는 거치형의 것이어도 되고, 사람 손으로 파지 가능한 치수를 갖고, 사람 손에 의해 파지한 상태에서 바람직하게 사용되는 핸디 타입의 것이어도 된다.
- [0199] 도 4 에 나타내는 용융 방사 장치 (100) 는, 원료 (F) 가 공급되는 공급구 (110) 와, 공급구 (110) 로부터 공급된 원료 (F) 에 혼련력을 가하지 않고 용융시키는 가열부 (120) 와, 가열부 (120) 와 직접 연통되어 있고 또한 용융된 원료를 토출하는 노즐 (130) 을 구비한다.
- [0200] 용융 방사 장치 (100) 에 있어서 공급되는 원료 (F) 는, 바람직하게는 열가소성 수지를 포함하는 원료이고, 특히 상기 서술한 필라멘트인 수지 조성물 (F) 이 바람직하게 사용된다.
- [0201] 이에 더하여, 노즐 (130) 로부터 토출된 원료 (F) 를 기체류로 반송시키기 위한 기체류 분사부 (140), 및 노즐 (130) 로부터 토출된 원료 (F) 를 대전시키는 전기장을 형성하기 위한 전극 (160) 의 적어도 일방을 구비하고 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [0202] 용융 방사 장치 (100) 는, 원료 (F) 가 공급되는 공급구 (110) 를 구비한다.
- [0203] 도 4 에 나타내는 용융 방사 장치 (100) 는, 공급구 (110) 의 근방에, 스테핑 모터 등의 전동 모터 (도시 생략) 를 갖는 구동부 (111) 가 구비되어 있고, 전동 모터의 회전에 의해, 원료 (F) 를 공급구 (110) 측으로 연속적으로 소정의 속도로 공급할 수 있게 되어 있다.
- [0204] 구동부 (111) 에 있어서의 전동 모터는, 샤프트 (112) 를 개재하여, 평기어인 기어 (113) 와 연결되어 있고, 전동 모터의 회전을 기어 (113) 에 전달할 수 있게 되어 있다.
- [0205] 기어 (113) 와 대향하는 측에는, 기어 (113) 의 회전에 의해 동반 회전 가능한 베어링 (115) 을 구비하고 있고, 기어 (113) 의 축 방향과 베어링 (115) 의 축 방향을 각각 일치시킨 상태로 배치되어 있다.
- [0206] 기어 (113) 와 베어링 (115) 사이에 원료 (F) 를 공급함으로써, 기어 (113) 의 회전 방향을 따라, 원료 (F) 를 일방향 (MD) 으로 반송하여, 공급구 (110) 에 공급한다.
- [0207] 구동부 (111) 는, 공급구 (110) 또는 플로어 등에 형성된 지지 부재 (도시 생략) 에 의해 고정되어 지지되어 있다.
- [0208] 용융 방사 장치 (100) 는, 공급구 (110) 로부터 공급된 원료 (F) 를 용융시키는 가열부 (120) 를 구비한다.
- [0209] 가열부 (120) 는, 공급구 (110) 와 연통되어 있다. 가열부 (120) 는 히터 등의 가열 수단 (도시 생략) 에 의해 가열되어 있고, 원료 (F) 를 가열부 (120) 내에 공급함으로써, 혼련력을 가하지 않고, 원료 (F) 를 용융시킨 용융액으로 할 수 있다.
- [0210] 「혼련력을 가하지 않고」란, 용융시키는 원료에 대해 전단력을 부여하지 않는 것을 가리킨다. 즉, 가열부 (120) 는, 그 내부에 스크루나 교반 날개 등과 같은, 원료에 대해 전단력을 부여하는 부재나 수단을 구비하고

있지 않다.

- [0211] 가열부 (120) 에서 용융된 용융액은, 공급구 (110) 로부터 공급되는 원료 (F) 의 공급 속도에 따라 압출되면서, 노즐 (130) 측으로 이동한다.
- [0212] 가열부 (120) 에 있어서의 가열 온도는, 공급되는 원료 (F) 의 물성에 따라 적절히 변경 가능하지만, 원료의 고화 온도 이상의 온도인 것이 바람직하다.
- [0213] 예를 들어, 원료로서 PP (용점 : 160 °C) 를 포함하는 경우, 가열부 (120) 에 있어서의 가열 온도는, 원료를 확실하게 용융시켜 균일한 용융액을 얻고, 그 용융액의 송액을 용이하게 하는 관점에서, 바람직하게는 180 °C 이상, 더욱 바람직하게는 190 °C 이상이다.
- [0214] 또 PP 를 사용한 경우에서의 가열부 (120) 에 있어서의 가열 온도는, 원료의 열 열화를 억제하는 관점에서, 바람직하게는 280 °C 이하, 더욱 바람직하게는 260 °C 이하이다.
- [0215] 또, 예를 들어, 원료로서 PLA (용점 : 160 °C) 를 포함하는 경우, 가열부 (120) 에 있어서의 가열 온도는, 원료를 확실하게 용융시켜 균일한 용융액을 얻고, 그 용융액의 송액을 용이하게 하는 관점에서, 바람직하게는 170 °C 이상, 더욱 바람직하게는 180 °C 이상이다.
- [0216] PLA 를 포함하는 경우에서의 가열부 (120) 에 있어서의 가열 온도는, 원료의 열 열화를 억제하는 관점에서, 바람직하게는 280 °C 이하, 더욱 바람직하게는 260 °C 이하이다.
- [0217] 용융 방사 장치 (100) 는, 가열부 (120) 와 직접 연통되고, 용융된 원료를 토출하는 중공의 노즐 (130) 과, 노즐 (130) 로부터 토출된 용융 원료를 기체류로 반송시키기 위한 기체류 분사부 (140) 를 구비하고 있다.
- [0218] 도 4 및 도 6 에 나타내는 용융 방사 장치 (100) 는, 노즐 (130) 과, 기체류 분사부 (140) 를 구비한 방사 유닛 (200) 의 형태로 되어 있다. 또, 방사 유닛 (200) 의 상부에는, 가열된 기체류를 기체류 분사부 (140) 에 공급하는 기체류 발생부 (150) 가 구비되어 있는 것도 바람직하다.
- [0219] 도 7(a) 및 (b) 는, 용융 방사 장치 (100) 에 있어서의 방사 유닛 (200) 의 단면을 모식적으로 나타내고 있다.
- [0220] 도 7(a) 에 나타내는 방사 유닛 (200) 은, 용융 방사법 중, 멜트 블로우법에 바람직하게 사용되는 것이다.
- [0221] 도 7(a) 에 나타내는 노즐 (130) 은, 방사 유닛의 중앙역에 배치되어 있고, 가열부 (120) 와 직접 연통되어 있다. 요컨대, 공급구 (110), 가열부 (120) 및 노즐 (130) 은 모두 직접 연통되어 있다.
- [0222] 노즐 (130) 은, 가열부 (120) 내에서 용융된 원료의 용융액을, 가열부 (120) 및 노즐 (130) 과 연통되는 수직 공급로 (131) 를 개재하여, 노즐 (130) 의 선단으로부터 외부로 토출할 수 있게 되어 있다.
- [0223] 노즐 (130) 로부터 토출되는 용융액은, 공급구 (110) 로부터 공급되는 원료 (F) 의 공급 속도에 따라, 압출되도록 하여 토출되므로, 용융액의 토출량은, 원료의 공급 속도를 적절히 변경함으로써 적절히 조절할 수 있다. 요컨대, 공급구 (110) 로부터 공급되는 원료 (F) 의 공급 속도가 느려지면, 노즐 (130) 로부터의 용융액의 토출량은 적어지고, 이것 대신에, 공급구 (110) 로부터 공급되는 원료 (F) 의 공급 속도가 빨라지면, 노즐 (130) 로부터의 용융액의 토출량은 많아진다.
- [0224] 노즐 (130) 과 대향하는 위치에는, 네트 컨베이어나 포집 스크린 등의 공지된 포집 수단 (도시 생략) 이 구비되어 있고, 토출된 용융액이, 섬유상으로 고화된 상태로 그 포집 수단 상에 퇴적되어, 포집할 수 있게 되어 있다.
- [0225] 또 도 7(a) 에 나타내는 기체류 분사부 (140) 는, 방사 유닛 (200) 을 정면에서 보았을 때, 노즐 (130) 의 위치를 기준으로 하여 외측에 1 개 이상 배치되어 있다.
- [0226] 기체류 분사부 (140) 는, 노즐 (130) 의 후단측으로부터 선단측을 향하여, 가열된 기체류를 분사할 수 있도록 구성되어 있다.
- [0227] 기체류 분사부 (140) 에는, 가열된 기체류를 기체류 분사부 (140) 에 공급하는 기체류 발생부 (150) 가 접속되어 있고, 기체류를 각 기체류 분사부 (140, 140) 에 공급할 수 있게 되어 있다. 편리성의 관점에서, 기체류로는, 예를 들어 공기류를 사용할 수 있다.
- [0228] 한편, 도 7(b) 에 나타내는 방사 유닛 (200) 은, 용융 방사법 중, 용융 전계 방사법에 바람직하게 사용되는 것이다.
- [0229] 도 7(b) 에 나타내는 방사 유닛 (200) 은, 도 7(a) 에 나타내는 방사 유닛 (200) 과 동일하게, 노즐 (130) 및

기체류 분사부 (140) 를 구비하고 있다.

- [0230] 본 실시형태에 대해서는, 상기 서술한 실시형태와 상이한 부분을 주로 설명하고, 특별히 설명하지 않은 부분에 대해서는, 상기 서술한 실시형태의 설명이 적절히 적용된다.
- [0231] 도 7(b) 에 나타내는 방사 유닛 (200) 은, 노즐 (130) 을 대전시키고, 노즐 (130) 과의 사이에 전기장을 발생시켜, 원료 (F) 를 대전시키기 위한 전극 (160) 을 구비하고 있다.
- [0232] 본 실시형태에 있어서의 전극 (160) 은, 금속 등의 도전성 재료로 구성되어 있고, 전극 (160) 에 전압을 인가하는 고전압 발생 장치 (162) 와 전기적으로 접속되어 있다. 또, 노즐 (130) 도 금속 등의 도전성 재료로 구성되어 있다.
- [0233] 전극 (160) 은, 전극 (160) 과 노즐 (130) 사이에 전기장을 형성 가능한 한, 그 형상이나 배치를 적절히 변경할 수 있다.
- [0234] 동 도면에 나타내는 실시형태에서는, 전극 (160) 은, 노즐 (130) 을 둘러싸도록 배치된 대략 사발 형상으로 되어 있고, 노즐 (130) 과 전극 (160) 은 서로 이간되어 있다. 전극 (160) 에 있어서의 노즐 (130) 에 면하는 면은 오목 곡면상으로 형성되어 있다.
- [0235] 설명의 편의상, 이하의 설명에서는, 전극 (160) 에 있어서의 노즐 (130) 에 면하는 면을 「오목 곡면 (161)」 이라고도 한다.
- [0236] 전극 (160) 은, 노즐 (130) 의 선단측에 개구단을 가지고 있고, 그 개구단의 평면 형상은, 진원형 또는 타원형 등의 원형 형상으로 되어 있다.
- [0237] 전극 (160) 은, 고전압 발생 장치 (162) 를 추가로 구비하고 있고, 전극 (160) 과 고전압 발생 장치 (162) 가 접속되고, 그 장치에 의해, 정 또는 부의 전압이 인가되어 있다.
- [0238] 또 도 7(b) 에 나타내는 바와 같이, 방사 유닛 (200) 은, 전극 (160) 에 있어서의 노즐 (130) 에 면하는 면인 오목 곡면 (161) 에 적어도 배치된 전기 절연성의 벽부 (165) 를 구비하고 있는 것도 바람직하다. 이로써, 노즐 (130) 과 전극 (160) 사이의 방전을 막아, 섬유의 방사를 안정적으로 실시할 수 있다.
- [0239] 벽부 (165) 는, 예를 들어 세라믹스 재료나, 수지계 재료 등의 절연체로 바람직하게 구성된다.
- [0240] 기체류 분사부 (140) 의 구성 재료는 특별히 제한되지 않지만, 노즐 (130) 의 대전성을 고려하여 선택하는 것이 바람직하고, 예를 들어 벽부 (165) 와 동일한 재료를 사용할 수 있다.
- [0241] 도 6 및 도 7(b) 에 나타내는 방사 유닛 (200) 은, 노즐 (130) 과 대향하는 위치에, 금속 등의 도전성 재료로 구성된 포집용 전극이 배치된 포집 수단 (도시 생략) 을 사용해도 된다.
- [0242] 포집용 전극은, 접지되고 있거나, 또는 고전압 발생 장치에 접속되어 전압이 인가되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 포집용 전극에는, 노즐 (130) 에 인가되어 있는 전압과 상이한 전압이 인가되어 있는 것도 바람직하다.
- [0243] 또 포집 수단은, 노즐 (130) 과 포집용 전극 사이에 배치된 벨트 컨베이어 등의 반송 수단을 가지고 있어도 된다. 방사 후 포집된 섬유는, 이것을 반송 수단에 의해 하류의 공정으로 반송할 수 있다.
- [0244] 이하에, 용융 방사 장치 (100) 를 사용한 용융 방사법에 의한 섬유의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0245] 섬유의 제조에 있어서, 원료 (F) 로서, 200 ℃ 및 전단 속도 0.1 s^{-1} 에 있어서의 용융 점도가 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이 하이고, 인장 강도가 10 MPa 이상인 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물 (즉, 「필라멘트 (F)」) 을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0246] 용융 방사법으로서 멜트 블로우법을 채용하는 경우, 먼저, 공급구 (110) 로부터 필라멘트 (F) 를 공급하고, 필라멘트 (F) 를 가열부 (120) 에 있어서 가열하여, 용융액으로 한다. 이 용융액은, 공급구 (110) 로부터 필라멘트 (F) 가 공급되는 속도에 따라, 노즐 (130) 측으로 압출되도록 이동한다.
- [0247] 이어서, 기체류 발생부 (150) 에서 가열된 기체류를 기체류 분사부 (140) 에 공급하고, 기체류 분사부 (140) 로부터 기체류를 분사시킨 상태에서, 용융된 필라멘트 (F), 즉 필라멘트 (F) 의 용융액을 노즐 (130) 로부터 토출하여 방사한다. 이로써, 용융액을 가열 기체류로 반송시키면서 연신하여, 극세의 섬유를 방사할 수 있다.

- [0248] 또, 용융 방사법으로서 용융 전계 방사법을 채용하는 경우에는, 먼저 멜트 블로우법과 동일하게, 공급구 (110)로부터 필라멘트 (F) 를 공급하고, 필라멘트 (F) 를 가열부 (120) 에 있어서 가열하여, 용융액으로 한다. 이 용융액은, 공급구 (110)로부터 필라멘트 (F) 가 공급되는 속도에 따라, 노즐 (130) 측으로 압출되도록 이동한다.
- [0249] 이어서, 노즐 (130) 과 전극 (160) 사이에 전기장을 형성시킨 상태하에, 필라멘트 (F) 의 용융액을 노즐 (130)로부터 전기장 중으로 토출하여 방사한다. 이 때, 필라멘트 (F) 의 용융액은, 전기장의 극성에 따라, 정 (正) 의 극성 또는 부 (負) 의 극성으로 대전된 상태로 되어 있다. 이 전기장은, 도 6 및 도 7(b) 에 나타내는 방사 유닛 (200) 을 예로 들면, 노즐 (130) 을 접지함과 함께, 고전압 발생 장치 (162) 로부터 발생한 전압을 전극 (160) 에 대해 인가함으로써, 노즐 (130) 과 전극 (160) 사이에 발생시킬 수 있다.
- [0250] 노즐 (130) 과 전극 (160) 사이의 전위차의 절대값은, 보다 세경의 섬유를 형성하기 쉽게 하는 관점에서, 바람직하게는 5 kV 이상, 바람직하게는 10 kV 이상이 되도록, 전압을 전극 (160) 에 인가한다.
- [0251] 또 노즐 (130) 과 전극 (160) 사이의 전위차의 절대값은, 의도하지 않은 방전이나 누설 전류를 억제하여, 제조장치 (10) 의 동작 불량을 방지하는 관점에서, 바람직하게는 100 kV 이하, 더욱 바람직하게는 80 kV 이하가 되도록, 전압을 전극 (160) 에 인가한다.
- [0252] 토출된 용융액은, 그 내부에서 발생한 전기적 반발력에 의해, 용융액이 삼차원적으로 연신되면서 미세화되고, 이것과 함께, 수지의 냉각 고화가 진행되어, 세경의 섬유가 형성된다.
- [0253] 특히, 용융액의 미세화를 더욱 높여, 보다 세경의 섬유를 형성하는 관점에서, 용융 방사 장치 (100) 는, 도 7(b) 에 나타내는 바와 같이, 기체류 분사부 (140) 와, 전극 (160) 을 함께 구비하고 있는 것이 더욱 바람직하다. 요컨대, 기체류 발생부 (150) 로부터 가열된 기체류를 기체류 분사부 (140) 에 공급하고, 기체류 분사부 (140) 로부터 기체류를 분사시킨 상태에서, 또한 전극 (160) 에 전압을 인가하여, 전기장을 형성시킨 상태에서, 필라멘트 (F) 의 용융액을 전기장 중에 대전시킨 상태에서 노즐 (130) 로부터 토출하여 방사하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0254] 또 섬유의 제조시에, 멜트 블로우법 또는 용융 전계 방사법 중 어느 것을 채용하는 경우에도, 기체류 분사부 (140) 로부터 분사되는 기체류의 온도는, 수지 조성물의 구성 성분에 따라 다르기도 하지만, 보다 세경의 섬유를 형성하기 쉽게 하는 관점에서, 바람직하게는 100 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 200 ℃ 이상이다.
- [0255] 또 기체류 분사부 (140) 로부터 분사되는 기체류의 온도는, 사용하는 수지의 용점에 따라 적절히 변경 가능하지만, 현실적으로는, 500 ℃ 이하, 바람직하게는 450 ℃ 이하이다. 요컨대, 기체류 분사부 (140) 로부터 분사되는 기체류는, 가열 기체인 것이 바람직하다.
- [0256] 동일한 목적을 위해서, 기체류 분사부 (140) 의 토출구에 있어서 분사되는 기체류의 유량은, 보다 세경의 섬유를 형성하기 쉽게 하는 관점에서, 바람직하게는 5 L/min 이상, 더욱 바람직하게는 10 L/min 이상이다.
- [0257] 또 기체류 분사부 (140) 의 토출구에 있어서 분사되는 기체류의 유량은, 방사되는 섬유의 의도하지 않은 파단을 억제하는 관점에서, 바람직하게는 500 L/min 이하, 더욱 바람직하게는 400 L/min 이하이다.
- [0258] 이와 같은 온도 및 풍량의 적어도 일방을 갖는 기체류를 접촉시킴으로써, 접촉시킨 기체류의 외력에서 기인하여, 용융액의 연신 효율을 높일 수 있다. 또, 노즐 주위의 공간 온도를 높은 상태로 유지할 수 있기 때문에, 용융 수지의 냉각 고화를 지연시켜, 용융액의 연신 상태를 장시간 유지할 수 있다. 그 결과, 세경화된 극세 섬유를 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0259] 특히, 용융 전계 방사법에 의한 섬유의 제조시에, 토출한 용융액에 기체류를 접촉시켜 방사함으로써, 가열 기체와의 접촉에 의한 용융액의 연신 효율의 향상에 더하여, 대전한 용융액에 발생한 전기적 반발력에 의해 연신 효율을 더욱 높일 수 있으므로, 더욱더 세경화된 극세 섬유를 높은 생산성으로 효율적으로 제조할 수 있다는 이점이 있다.
- [0260] 이상의 용융 방사법에 의해 제조되는 섬유는, 그 섬유 직경을 원 상당 직경으로 나타냈을 경우, 섬유 직경이 10 μm 이하인 나노 파이버라고 불리는 극세 섬유가 된다.
- [0261] 나노 파이버는, 그 섬유 직경이, 나노 파이버의 강도 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.1 μm 이상이다.
- [0262] 또 나노 파이버의 섬유 직경은, 섬유 직경의 세경화에 의한 표면적의 향상, 밀착성의 향상의 관점에서, 보다 바

람직하게는 5 μm 이하, 더욱 바람직하게는 3 μm 이하의 것이다.

- [0263] 특히, 섬유 형성에 있어서, 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물을 원료로서 사용함으로써, 열 열화를 방지하면서도, 높은 핸들링성 및 높은 연속 공급성을 겸비한 것이 된다.
- [0264] <메디안 섬유 직경의 측정 방법>
- [0265] 섬유의 섬유 직경은, 주사형 전자 현미경 관찰에 의한 이차원 화상으로부터, 방사된 섬유의 덩어리, 섬유끼리의 교차 부분, 폴리머 액적과 같은 결함을 제외한 섬유를 임의로 200 개 골라내고, 섬유의 길이 방향에 직교하는 선을 그었을 때의 길이를 섬유 직경으로서 직접 판독함으로써 측정할 수 있다. 측정된 섬유 직경의 분포로부터 메디안 섬유 직경을 구하고, 이것을 본 발명의 섬유 직경으로 한다.
- [0266] 용융 방사 장치 (100) 를 사용한 전개 방사 방법에 의해 제조된 나노 파이버 또는 그 퇴적체는, 그것을 집적시킨 섬유 성형체로서 각종 목적으로 사용할 수 있다.
- [0267] 섬유 성형체의 형상으로는, 시트, 면상체, 사상체, 다공질막 등을 들 수 있다.
- [0268] 섬유 성형체는, 다른 시트와 적층하거나, 각종 액체, 미립자, 파이버 등을 함유시키거나 하여 사용해도 된다.
- [0269] 섬유 시트는, 예를 들어 의료 목적이나, 미용 목적, 장식 목적 등의 비의료 목적으로 인간의 피부, 치아, 잇몸, 모발, 비인간 포유류의 피부, 치아, 잇몸, 가지나 잎 등의 식물 표면 등에 부착되는 시트로서 바람직하게 사용된다.
- [0270] 또, 고집진성이고 또한 저압손의 고성능 필터, 고전류 밀도에서의 사용이 가능한 전지용 선풍레이터, 고 (高) 공공 구조를 갖는 세포 배양용 기재 등으로서도 바람직하게 사용된다. 섬유의 면상체는 방음재나 단열재 등으로서 바람직하게 사용된다.
- [0271] 이상, 본 발명을 그 바람직한 실시형태에 기초하여 설명했지만, 본 발명은 상기 실시형태에 제한되지 않는다.
- [0272] 예를 들어, 상기 서술한 실시형태에 있어서의 전극 (160) 은, 전극 (160) 에 접속되고, 전극 (160) 에 전압을 인가하는 고전압 발생 장치 (162) 를 구비한 양태로서 설명했지만, 원료 (F) 를 대전시키기 위한 전기장을 형성 가능한 한, 그 양태에 특별히 제한은 없다.
- [0273] 상세하게는, 노즐 (130) 과, 전극 (160) 과, 노즐 (130) 에 접속되고, 노즐 (130) 에 전압을 인가하는 고전압 발생 장치 (162) 를 구비하는 양태로 되어 있어도 되고, 노즐 (130) 과, 포집용 전극이 배치된 포집 수단을 구비하고, 노즐 (130) 및 포집용 전극의 적어도 일방에 전압을 인가하여, 전기장을 발생시켜도 된다. 이 경우에도, 원료 (F) 를 대전시키기 위한 전기장을 형성할 수 있다.
- [0274] 실시예
- [0275] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명의 범위는, 이러한 실시예에 제한되지 않는다. 이하의 표 중, 「-」 의 란은 원료를 포함유하거나, 또는 평가를 실시하고 있지 않은 것을 나타낸다.
- [0276] [실시예 1-1 ~ 1-6 및 비교예 1-1 ~ 1-3]
- [0277] 본 실시예 및 비교예는, 필라멘트인 수지 조성물을 제조할 때의, 수지 조성물의 조성, 필라멘트의 가요성 및 강도의 관련을 조사한 것이다. 또, 이들 필라멘트로 제조된 섬유의 형성성에 관한 것이다.
- [0278] [1. 필라멘트의 제조]
- [0279] 필라멘트의 제조 장치 (10) 를 사용하여, PP 또는 PLA 와, 전하 조정제와, 엘라스토머와, 개질제를 이하의 표 1 에 나타내는 비율로 포함하는 수지 조성물을 용융 혼련하고, 수지의 용융액을 토출구 (24) 로부터 압출 성형하여, 성형물 (S) 로 하였다. 토출구 (24) 의 직경은 5 mm, 거리 D1 은 10 mm, 토출구 (24) 로부터의 용융액의 압출 속도 V1 은 3 ~ 4.2 m/min, 성형물 (S) 의 반송 속도 V2 는 1 ~ 2 m/min 으로 하였다. 실시예 1-1 에서는, 도 3(a) 에 나타내는 구조를 갖는 필라멘트의 제조 장치 (10) 를 사용하여, 성형물 (S) 을 반송하면서, 성형물 (S) 을 액체조 중의 물에 침지시켜 수랭하여, 필라멘트인 수지 조성물을 제조하였다.
- [0280] 실시예 1-1 이외의 실시예 그리고 비교예 1-1 내지 비교예 1-3 은, 도 2 에 나타내는 바와 같은 구조를 갖고, 냉각 기체 공급부 (45) 를 구비하지 않은 제조 장치 (10) 를 사용하여, 반송부 (30) 를 벨트 컨베이어의 양태로 하고, 성형물 (S) 을 반송하면서 자연스럽게 공랭시켜, 필라멘트인 수지 조성물을 제조하였다. 비교예 1-3

은, 3D 프린터용의 PP 제 필라멘트 (유니플러스 시가 주식회사 제조, MFR : 20 g/10 min (조건 : 230 °C, 2.16 kg)) 를 사용하였다.

- [0281] 필라멘트의 제조에 사용한 원료는 이하와 같다.
- [0282] · 폴리프로필렌 : 폴리프로필렌 (PolyMirae 사 제조, MF650Y, 용점 160 °C, MFR : 1800 g/10 min (조건 : 230 °C, 2.16 kg), 중량 평균 분자량 : 7.9 만 g/mol.
- [0283] · 폴리락트산 A : NatureWorks 사 제조, 품번 4032D 를, 85 °C, 95 %RH 의 환경하에 18 시간 두고 가수분해하여, 중량 평균 분자량을 4.2 만 g/mol 로 조정한 것.
- [0284] · 폴리락트산 B : NatureWorks 사 제조, 품번 4032D 를, 85 °C, 95 %RH 의 환경하에 12 시간 두고 가수분해하여, 중량 평균 분자량을 8.1 만 g/mol 로 조정한 것.
- [0285] · 폴리락트산 C : NatureWorks 사 제조, 품번 6252D (중량 평균 분자량 : 10 만 g/mol), MFR : 70 ~ 85 g/10 min (조건 : 210 °C, 2.16 kg).
- [0286] · 폴리락트산 D : NatureWorks 사 제조, 품번 4032D (중량 평균 분자량 : 20 만 g/mol), MFR : 7 g/10 min (조건 : 210 °C, 2.16 kg).
- [0287] · 전하 조정제 : N-스테아로일메틸타우린나트륨 (닛코 케미컬즈 주식회사 제조, 상품명 : 닛콜 SMT)
- [0288] · 엘라스토머 : 폴리올레핀계 엘라스토머 (미즈이 화학 주식회사 제조, 타프머 PN-20300)
- [0289] · 개질제 : 저결정성 폴리올레핀 (이데미즈 흥산 주식회사 제조, L-MODUS400)
- [0290] [2. 섬유 제조]
- [0291] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 필라멘트인 수지 조성물을, 도 5 에 나타내는 용융 방사 장치 (100) 에 공급하여, 섬유를 제조하였다. 각 실시예 및 비교예는, 도 6 에 나타내는 방사 유닛 (200) 을 사용하여, 모두 용융 전개 방사법에 의해 제조하였다. 제조 조건을 이하에 나타낸다.
- [0292] [섬유의 제조 조건]
- [0293] · 제조 환경 : 27 °C, 50 %RH
- [0294] · 가열부 (120) 내의 가열 온도 : 250 °C
- [0295] · 노즐 (130) 로부터의 용융액의 토출 속도 : 2 ~ 6 g/min
- [0296] · 노즐 (130) (스테인리스제) 에 대한 인가 전압 : 0 kV (어스에 접지되어 있다.)
- [0297] · 전극 (160) (스테인리스제) 에 대한 인가 전압 : -20 kV
- [0298] · 노즐 (130) 의 선단에 있어서의 내경 : 0.4 mm
- [0299] · 노즐 (130) 선단과 포집 수단 사이의 거리 : 600 mm
- [0300] · 기체류 분사부 (140) 로부터 분사되는 공기류의 온도 : 450 °C
- [0301] · 기체류 분사부 (140) 로부터 분사되는 공기류의 유량 : 150 L/min
- [0302] [필라멘트의 제조의 가부]
- [0303] 각 실시예 및 비교예에 대해, 필라멘트가 제조되어 있는지의 여부를, 이하의 평가 기준으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0304] G : 상기 서술한 필라멘트의 단면 직경의 측정 방법으로 측정한 필라멘트의 단면 직경이 1 mm 이상인 필라멘트를 제조할 수 있다.
- [0305] P : 상기 서술한 필라멘트의 단면 평균 직경의 측정 방법으로 측정한 필라멘트의 단면 직경이 1 mm 미만으로 필라멘트를 안정적으로 제조할 수 없거나, 또는 제조된 필라멘트가 굴곡되기 쉬워 불안정한 형상이고, 필라멘트로서의 회수 및 사용이 곤란하다.
- [0306] [필라멘트의 용융 점도 및 인장 강도]

- [0307] 상기 서술한 방법으로 각각 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0308] [필라멘트의 단면 평균 직경 및 필라멘트의 단면 직경의 표준 편차]
- [0309] 필라멘트의 단면 평균 직경은, 상기 서술한 필라멘트의 단면 평균 직경의 측정 방법으로 측정하고, 이것과 함께, 필라멘트의 단면 직경 표준 편차를 구하였다. 표준 편차가 작을수록, 1 개의 필라멘트에 있어서의 단면 직경이 균일한 것을 나타낸다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0310] [필라멘트 단면의 진원도의 측정]
- [0311] 필라멘트 제조에 있어서의 안정성의 평가로서, 필라멘트 단면의 진원도의 측정을 실시하였다. 필라멘트의 단면의 진원도는, 상기 서술한 단면 평균 직경의 측정과 동일하게, 각 측정점에서의 장경과 단경을 측정하고, 각 측정점에서의 단경/장경의 비를 산출하였다. 전체 측정점에서의 단경/장경의 비의 산술 평균값을 진원도로 하였다.
- [0312] 본 측정 방법에 있어서의 진원도는 0 (제로) 초과 1 이하의 범위로 나타내고, 필라멘트의 단면 형상이 진원이면 1 로 산출되고, 진원도가 1 에 가까울수록, 단면 형상이 진원에 가까운 것이다. 본 실시예에서 사용한 필라멘트의 제조 장치 (10) 에 있어서의 토출구 (24) 의 형상은, 진원도가 1 에 가까운 원형 형상이므로, 필라멘트 단면의 진원도가 1 에 가까운 것은, 수지의 용융액을 토출구 (24) 로부터 압출 성형한 직후의 단면 형상과, 냉각 고화 후의 필라멘트의 단면 형상의 형상 변화가 적어, 안정적으로 필라멘트를 제조할 수 있는 것을 의미하고 있다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0313] [필라멘트의 단면 평균 직경에 대한 필라멘트 길이의 비]
- [0314] 상기 서술한 방법으로 각각 측정하고, 필라멘트 길이를 필라멘트의 단면 평균 직경으로 나눔으로써, 비를 산출하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0315] [필라멘트의 굽힘 평가]
- [0316] 각 실시예 및 비교예에서 제조한 필라멘트에 대해, 이하의 방법으로 굽힘 평가를 실시하였다. 길이 15 cm 의 직선상의 필라멘트의 일단을 사람 손으로 고정시키고, 그 상태에서 필라멘트의 타단을, 필라멘트의 중앙부를 절곡축으로 하여, 고정된 일단측에 접촉시키도록 절곡해 갔을 때, 필라멘트의 파단이 생길 때의 필라멘트의 각도에 기초하여, 이하의 기준으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. $C < B < A$ 의 순서로 가요성이 높고, 보존시 및 방사시 취급이 용이해지는 것이다.
- [0317] <평가 기준>
- [0318] A : 필라멘트의 타단을 180 도 이동시켜 절곡해도 파단이 생기지 않고, 필라멘트의 양단을 용이하게 접촉시킬 수 있어, 가요성이 우수하다.
- [0319] B : 필라멘트의 타단을 120 도 이상 180 도 미만 이동시켰을 때, 필라멘트의 파단이 생겨, 가요성이 약간 떨어진다.
- [0320] C : 필라멘트의 타단을 120 도 미만 이동시켰을 때, 필라멘트의 파단이 생겨, 가요성이 나쁘다.
- [0321] [필라멘트의 파단 변형]
- [0322] 각 실시예 및 비교예에서 제조한 필라멘트에 대해, 인장 시험기 (시마즈 제작소사 제조, AG-X plus) 를 사용하여, 상기 서술한 파단 변형의 측정 및 산출 방법에 기초하여 산출하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0323] [메디안 섬유 직경의 측정]
- [0324] 실시예 및 비교예의 각 제조 조건에 있어서, 방사된 섬유의 섬유 직경을 상기 서술한 방법으로 측정하였다. 또한, 방사 유닛 (200) 으로부터 용융액을 토출할 수 없었으므로써 섬유의 제조를 할 수 없었던 것에 대해서는, 「방사 불가」 로 하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	실시에 1-1	실시에 1-2	실시에 1-3	실시에 1-4	실시에 1-5	실시에 1-6	비교예 1-1	비교예 1-2	비교예 1-3
수지 조성물 원료 [질량%]	폴리프로필렌	90	90	-	-	-	95	-	100※1
	전하 조정제	5	-	-	-	-	5	-	-
	엘라스토퍼	5	-	-	-	-	-	-	-
	개질제	-	10	-	-	-	-	-	-
	폴리락트산A	-	-	100	-	-	-	-	-
	폴리락트산B	-	-	-	-	100	-	-	-
	폴리락트산C	-	-	-	-	-	-	-	-
	폴리락트산D	-	-	-	-	-	-	100	-
	수지 조성물의 용융액 온도 [°C]	200	200	200	200	200	200	200	200
	성형물의 냉각 방법	수랭	공랭	공랭	공랭	공랭	공랭	공랭	공랭
수지 조성물	성형물의 냉각 온도 [°C]	21	23	23	23	23	23	23	23
	용융 온도/냉각 온도 (절대 온도 환산비)	1.61	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
	필라멘트 제조 가부	G	G	G	G	G	G	P	G
	용융 점도 [Pa·s]	8.8	15.2	8.4	13.9	68.7	200.4	9.3	2579.6
	인장 강도 [MPa]	24.3	18.3	10.5	18.3	31.20이상	31.90이상	8.5	-
	단면 평균 직경 [mm]	1.65	1.59	1.60	1.73	1.78	2.02	1.72	-
	단면 직경 표준 편차	0.21	0.11	0.10	0.05	0.05	0.08	0.07	-
	필라멘트의 길이 [m]	30	30	30	20	20	20	10	10
	필라멘트에 있어서의 단면 평균 직경에 대한 길이의 비	18182	18868	18750	11561	11236	9901	5814	5780
	필라멘트 단면의 진원도	0.79	0.88	0.90	0.96	0.98	0.96	0.94	-
섬유	필라멘트 굵기 평가	A	B	B	B	A	C	-	A
	파단 변형 [%]	4.3	2.3	1.7	2.2	6.9 이상 (시험 중 파단 없음)	1.9	-	17.40 이상 (시험 중 파단 없음)
	메디안 섬유경 [μm]	1.1	2.5	0.6	2.0	7.2	0.6	0.6	방사 불가 방사 불가

※1: 3D 프린터용 시판품을 사용

[0325]

[0326]

표 1 에 나타내는 바와 같이, 각 실시예의 조건은, 비교예의 것과 비교하여, 사용하는 수지의 원료가 상이한 경우에도, 연속 공급이 가능한 필라멘트의 길이를 가지면서, 필라멘트 굵기 평가 및 인장 강도를 높은 레벨로 구비하고 있으므로, 축에 권부하거나 굴곡시켜 공간 절약화하거나 할 수 있음과 함께, 용융 방사 장치에 기어를 사용하여 압입할 수 있는 높은 핸들링성과 높은 연속 공급성을 갖는 것이다. 또 각 실시예에서 얻어진 필라멘트를 사용하여 제조한 섬유는 모두 극세이고, 섬유의 제조 효율도 높은 것임을 알 수 있다.

[0327]

특히, 실시예 1-4 ~ 1-6 에 의하면, 종래의 기술에서는 용융 방사법에 대한 적용이 곤란했던 PLA 를 사용한 경우에도, 열이나 가수분해 등에 의한 원료의 열화도 잘 발생하지 않아, 높은 제조 효율로 섬유를 제조할 수 있는 것도 알 수 있다.

[0328]

또한, 비교예 1-2 에서 사용한 PLA 는, 표 1 에 나타내는 바와 같이, 용융 점도가 각 실시예의 수지 조성물보다 높은 것이었으므로, 제조 장치 (10) 에서는 토출이 곤란하여, 필라멘트의 제조를 할 수 없었다.

[0329]

또, 실시예 1-5 및 실시예 1-6 의 조건으로 제조한 필라멘트에 있어서의 인장 강도 및 파단 변형은, 인장 시험에서 사용한 로드 셀이 100 N 이었기 때문에, 오버로드가 된 시점에서의 값을 나타내고 있어, 인장 강도 및 파단 변형이 높은 것임을 알 수 있다. 또한, 실시예 1-5 및 실시예 1-6 의 인장 강도는 100 MPa 이하였다.

[0330]

한편, 비교예 1-3 에 나타내는 3D 프린터용의 필라멘트에 대해서는, 인장 시험에 있어서 최대 시험력을 나타냈

지만, 판단되는 일 없이 계속 신장했기 때문에, 판단 변형을 측정할 수는 없었다.

- [0331] [실시에 2-1 ~ 2-13 그리고 비교예 2-1 ~ 2-2]
- [0332] 본 실시예 및 비교예는, 필라멘트인 수지 조성물을 제조할 때, 토출구 (24) 와 반송부 (30) 의 거리 D1 이, 필라멘트 제조에 미치는 영향을 조사한 것이다.
- [0333] 도 2 에 나타내는 바와 같은 구조를 갖고, 냉각 기체 공급부 (45) 를 구비하지 않은 제조 장치 (10) 를 사용하여, 열가소성 수지로서 폴리프로필렌 (실시에 1-1 에 사용한 것과 동일한 것) 과, 개질제로서 저결정성 폴리올레핀 (이데미츠 흥산 주식회사 제조, L-MODU S400) 을 원료로 하여 표 2 에 나타내는 질량 비율로 사용하고, 용융 혼련을 거쳐, 수지의 용융액을 토출구 (24) 로부터 압출 성형하여, 성형물 (S) 로 하였다. 토출구의 직경은 5 mm 로 하고, 거리 D1, 토출구 (24) 로부터의 용융액의 압출 속도 V1, 성형물 (S) 의 반송 속도 V2 및 V2/V1 비는, 이하의 표 2 에 나타내는 바와 같이 하였다. 또, 반송부 (30) 는 벨트 컨베이어의 양태로 하고, 성형물 (S) 을 반송하면서 자연스럽게 공랭시켜, 각 실시예 및 비교예의 필라멘트인 수지 조성물을 제조하였다.
- [0334] 표 2 에는 실시예 1-1 의 제조 조건의 상세를 아울러 나타내고 있다.
- [0335] [필라멘트의 단면 평균 직경 및 그 표준 편차, 단면의 진원도]
- [0336] 상기 서술한 [필라멘트의 단면 평균 직경 및 그 표준 편차] 및 [필라멘트 단면의 진원도의 측정] 과 같이 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0337] [필라멘트의 평균 단면 직경에 대한 필라멘트 길이의 비]
- [0338] 상기 서술한 방법으로 필라멘트의 평균 단면 직경과 길이를 각각 측정하고, 필라멘트 길이를 필라멘트의 평균 단면 직경으로 나눔으로써, 비를 산출하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0339] [필라멘트의 제조의 가부]
- [0340] 상기 서술한 평가 기준으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

원료 조건	실시예 1-1	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	실시예 2-4	실시예 2-5	실시예 2-6	실시예 2-7	실시예 2-8	실시예 2-9	실시예 2-10	실시예 2-11	실시예 2-12	실시예 2-13	비교예 2-1	비교예 2-2
	100															
폴리프로필렌 [질량%]	0															
개질제 [질량%]	0															
실린더에서의 용융액 온도[°C]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
토출구에서의 용융액 온도[°C]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
토출구와 반송부의 거리 D1 [mm]	10	5	5	5	10	10	10	30	30	30	50	50	10	10	70	70
토출구의 직경 [mm]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
토출구로부터의 용융액의 압출 속도 V1 [m/min]	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
성형물의 반송 속도 V2 [m/min]	2.0	1.0	2.0	3.5	1.5	3.5	5.0	1.0	1.6	3.5	2.7	3.5	1.6	1.6	5	7
V2/V1 비	8.3	4.2	8.3	14.6	6.3	14.6	20.8	4.2	6.7	14.6	11.3	14.6	6.7	6.7	20.8	29.2
반송부의 형태	수조/롤	컨베이어	컨베이어	컨베이어	컨베이어	컨베이어	컨베이어									
냉각 방법	수랭	공랭	공랭	수랭	공랭	공랭	공랭									
냉각 온도 [°C]	21	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
용융액 온도/냉각 온도 (출대 온도 환산비)	1.61	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
필라멘트 단면 평균 직경 [mm]	1.65	2.50	1.57	1.26	1.92	1.28	1.05	2.33	1.91	1.27	1.45	1.27	1.65	1.60	—	—
필라멘트 단면 직경 표준 편차	0.21	0.32	0.06	0.04	0.09	0.04	0.03	0.20	0.11	0.04	0.05	0.03	0.21	0.10	—	—
필라멘트의 길이 [m]	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—	—
필라멘트에 있어서의 단면 평균 직경에 대한 길이의 비	18182	8000	12751	15848	10417	15625	19020	6573	10471	15748	13793	15748	12121	12500	—	—
필라멘트 단면의 진원도	0.79	0.78	0.94	0.94	0.92	0.95	0.96	0.85	0.90	0.96	0.97	0.97	0.79	0.90	—	—
필라멘트 제조 기부	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	P	P

[0341]

[0342]

[0343]

[0344]

[0345]

[0346]

표 2 에 나타내는 바와 같이, 토출구 (24) 와 반송부 (30) 의 거리 D1 을 5 mm 이상 50 mm 이하의 범위로 함으로써, 소정의 직경을 갖는 필라멘트를 안정적이고 또한 연속적으로 제조할 수 있는 것을 알 수 있다.

또, 토출구 (24) 로부터의 용융액의 압출 속도 V1, 성형물 (S) 의 반송 속도 V2 및 V2/V1 비의 적어도 하나를 바람직한 범위로 설정함으로써, 필라멘트 단면 직경의 편차가 적고, 또한 단면 형상이 양호한 필라멘트를 연속적이고 또한 안정적으로 제조할 수 있다.

[실시예 3-1 ~ 3-2]

본 실시예는 필라멘트로 제조된 섬유에 관한 것이다.

[섬유의 제조]

[0347] 실시예 2-12 에서 얻어진 필라멘트로 이루어지는 수지 조성물을, 도 6 에 나타내는 용융 방사 장치 (100) 에 공급하여, 실시예 3-1 에 나타내는 섬유를 제조하였다.

[0348] 또, 실시예 2-13 에서 얻어진 필라멘트로 이루어지는 수지 조성물을, 도 6 에 나타내는 용융 방사 장치 (100) 에 공급하여, 실시예 3-2 에 나타내는 섬유를 제조하였다.

[0349] 각 실시예는, 도 6 에 나타내는 방사 유닛 (200) 을 사용하여, 모두 용융 전계 방사법에 의해 제조하였다. 제조 조건은 실시예 1-1 의 조건과 동일하게 실시하였다.

[0350] [메디안 섬유 직경의 측정]

[0351] 실시예 3-1 및 3-2 의 각 제조 조건에 있어서, 방사된 섬유의 섬유 직경을 상기 서술한 방법으로 측정하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

	실시예 3-1	실시예 3-2
사용한 필라멘트	실시예 2-12	실시예 2-13
제조된 섬유의 메디안 섬유경 [μm]	1.1	0.6

[0352]

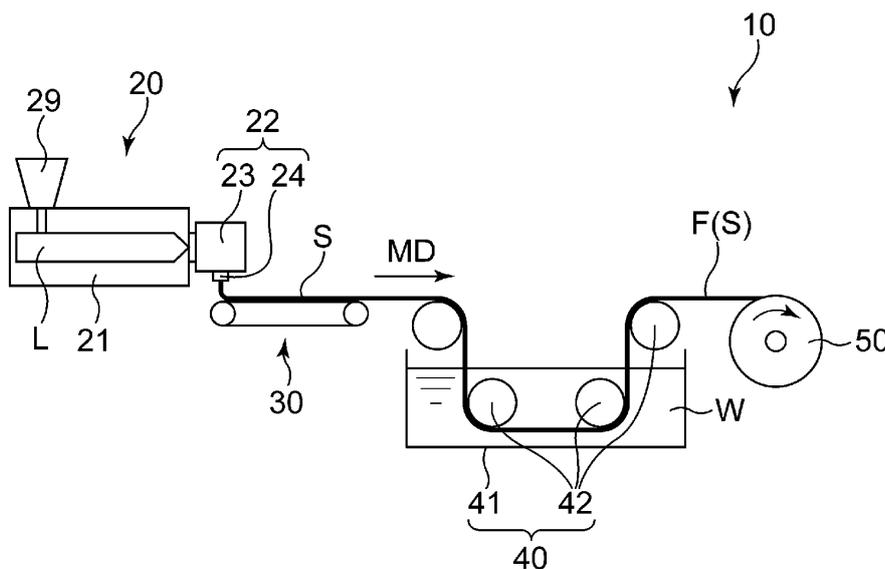
[0353] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시예에서 얻어진 필라멘트를 사용하여 제조한 섬유는 모두 극세이고, 섬유의 제조 효율도 높은 것임을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

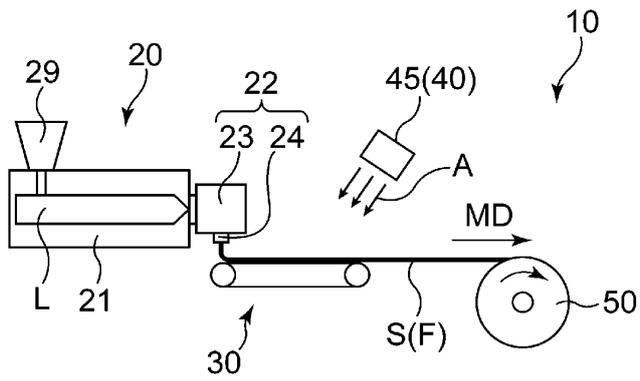
[0355] 본 발명에 의하면, 높은 핸들링성 및 높은 연속 공급성을 겸비한 필라멘트인 용융 방사용 수지 조성물이 제공된다.

도면

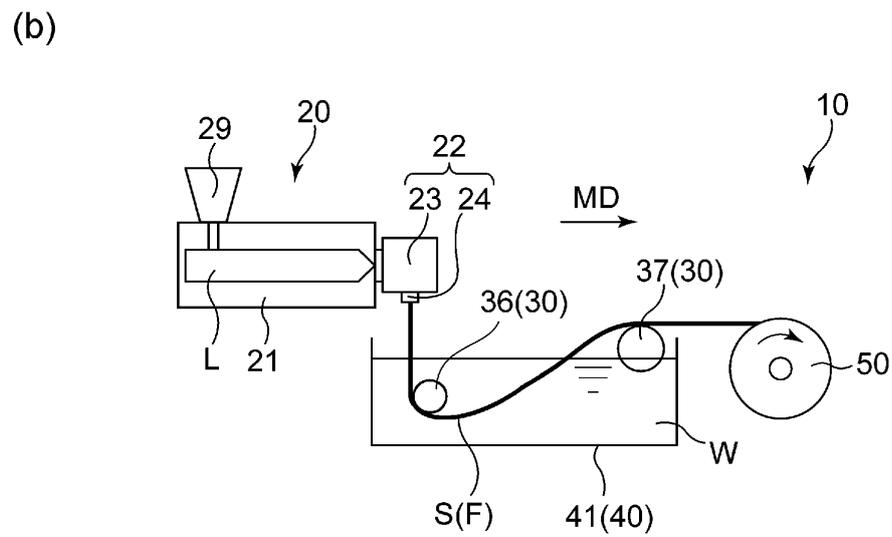
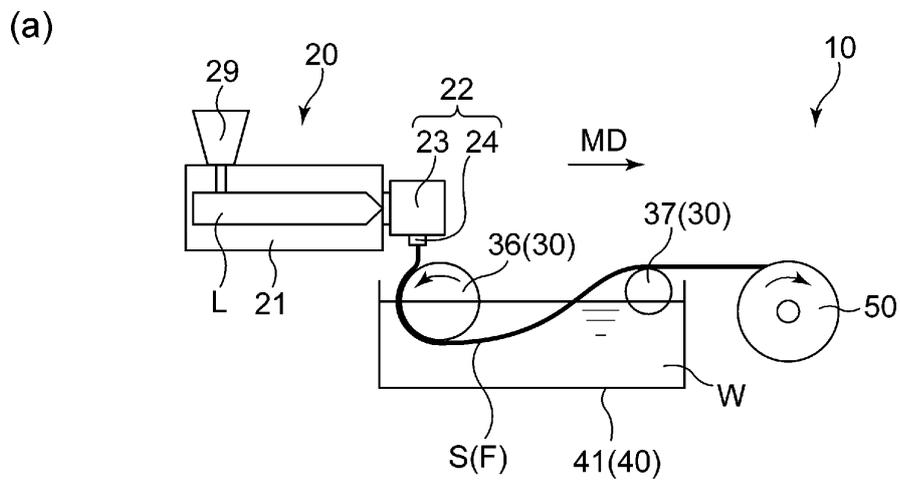
도면1



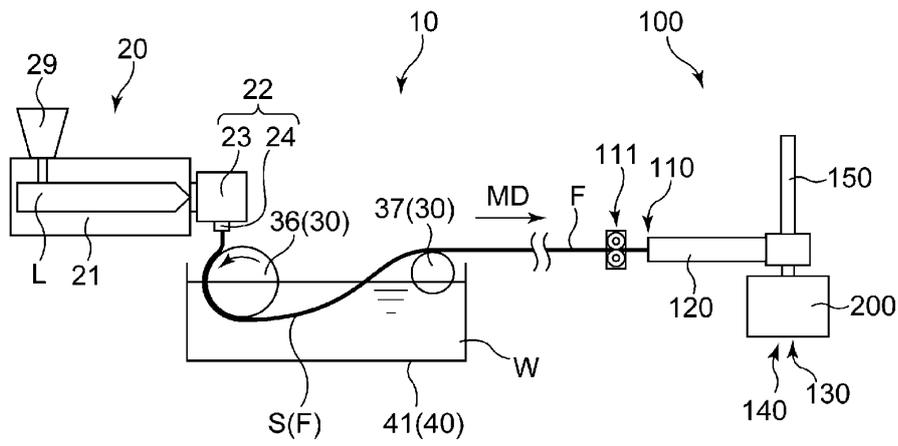
도면2



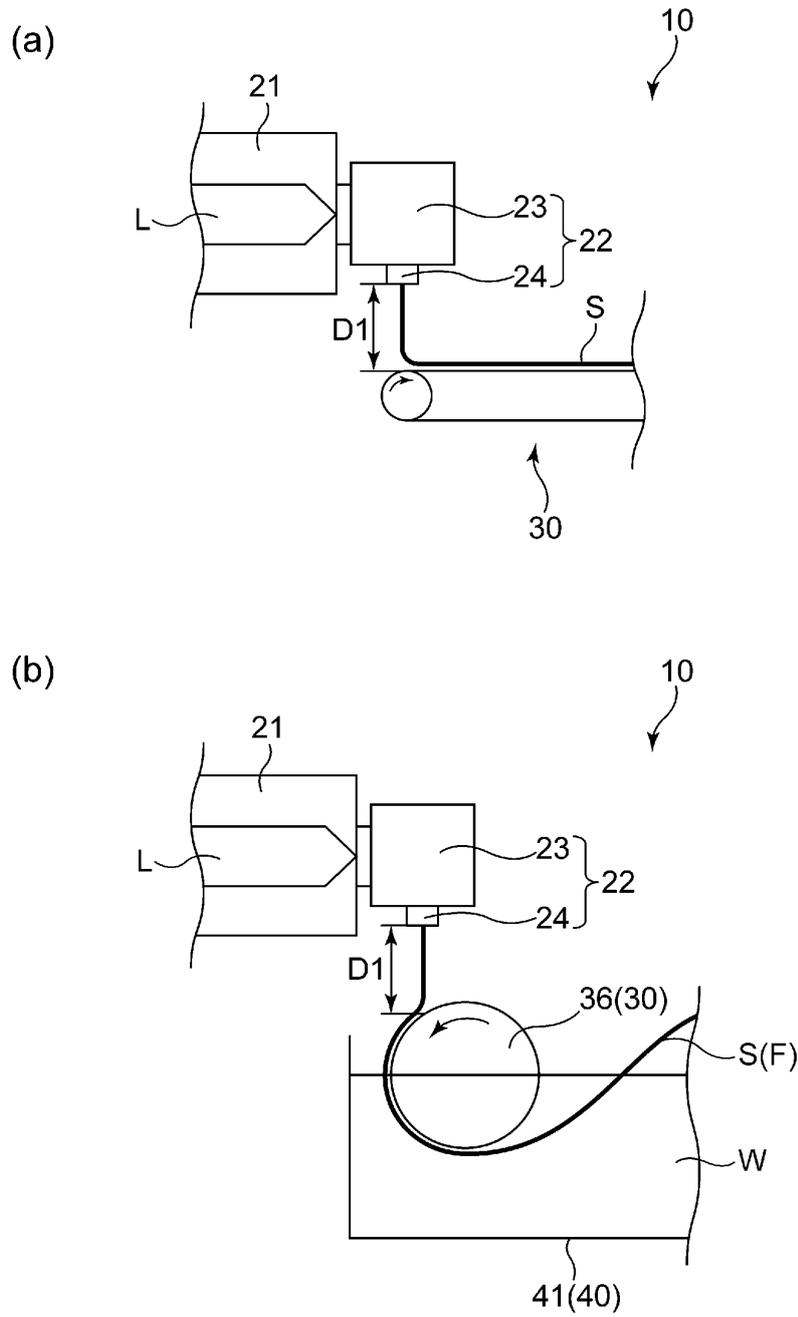
도면3



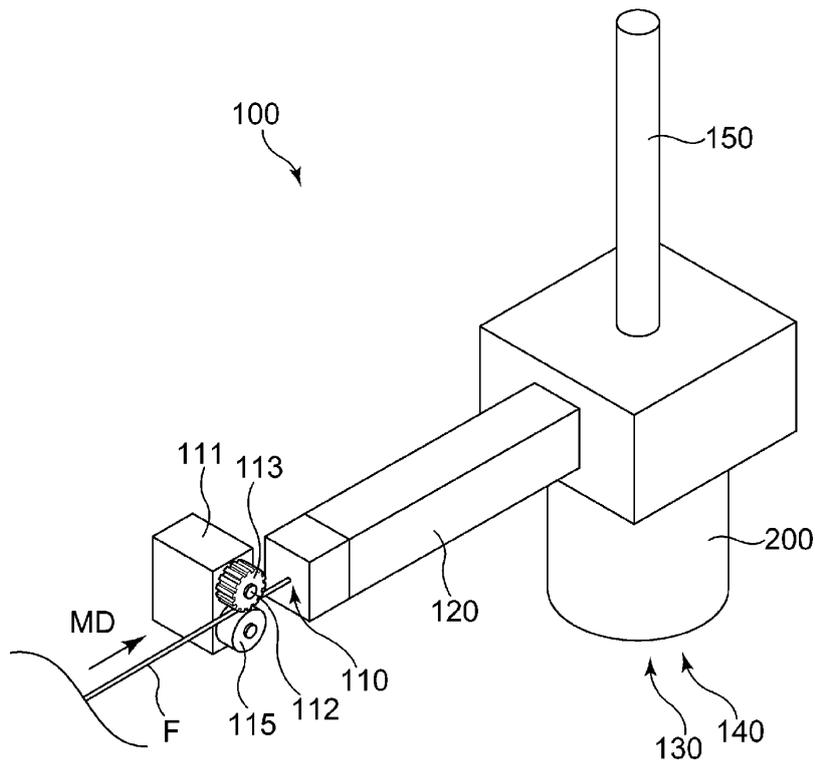
도면4



도면5



도면6



도면7

