(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月20日(20.02.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/035901 A1

(51) 国際特許分類:
*D01F 2/28* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/030263

(22) 国際出願日： 2018年8月14日(14.08.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (**DAICEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町３番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 賀 旭東 (**GA, Kyokutou**); 〒1088230 東京都港区港南２丁目１８番１号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 谷口 寛樹 (**TANIGUCHI, Hiroki**); 〒1088230 東京都港区港南２丁目１８番１号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (**PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE**); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町１２３番地の１ 貿易ビル３階 Hyogo (JP).

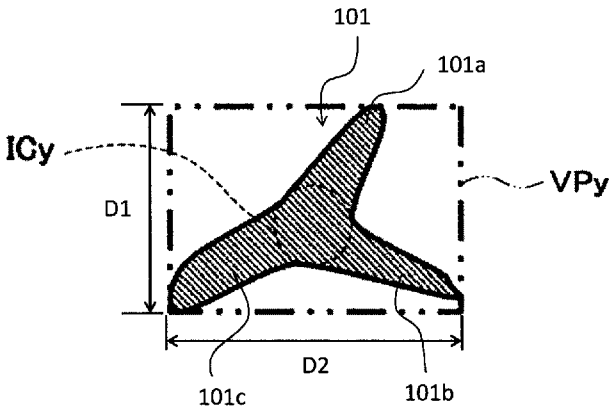
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

WO 2020/035901 A1

(54) **Title:** CELLULOSE ACETATE FIBER, CELLULOSE ACETATE TOW BAND, AND METHOD FOR MANUFACTURING CELLULOSE ACETATE TOW BAND

(54) 発明の名称： セルロースアセテート繊維、セルロースアセテートトウバンド、及びセルロースアセテートトウバンドの製造方法

[図1]




(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to suppress a decrease in airflow resistance of a cellulose acetate tow band obtained from cellulose acetate that contains no or little titanium dioxide but can prevent spinning holes from clogging with the lapse of spinning time. A cellulose acetate fiber that contains 0.05 wt% or less of titanium dioxide and 0.05-1 wt% inclusive of at least one kind of a metal oxide selected from the group consisting of $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$, $MnO_2$, $Cr_2O_3$, $Cr_2CuO_4$, NiO, $Sb_2O_3$ and $CoAl_2O_4$.

[続葉有]

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:二酸化チタンの含有量が少ないか、または二酸化チタンを含まないセルロースアセテートであるにもかかわらず、紡糸時間の経過による紡糸孔の閉塞を緩和して、得られるセルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下を抑制することを目的とする。二酸化チタンの含有量が０．０５重量%以下、並びに$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、$Cr_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、NiO、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物の含有量が０．０５重量%以上１重量%以下である、セルロースアセテート繊維。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# セルロースアセテート繊維、セルロースアセテートトウバンド、及びセルロースアセテートトウバンドの製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、セルロースアセテート繊維、セルロースアセテートトウバンド、及びセルロースアセテートトウバンドの製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] セルロースアセテート、特にはセルロースジアセテートからなる繊維は、電子たばこを含むシガレットで用いられるシガレットフィルターの材料や、衛生用品の吸収体の材料等として有用である。セルロースアセテートが、これらの用途に用いられる場合、セルロースアセテート繊維により構成されるセルロースアセテートトウバンドとして用いられている。

[0003] 一般にセルロースアセテートを乾式紡糸する場合、紡糸口金の紡糸孔から、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解させた紡糸原液（ドープとも称する）を吐出させる。そして、紡糸原液中の溶媒を蒸発させることにより紡糸（賦形）する。セルロースアセテート繊維を紡糸する場合、紡糸原液に含められる有機溶媒としてはアセトンが使用されることが多い（非特許文献１）。

[0004] 特許文献１に開示されるように、セルロースアセテートトウバンド（以下、単にトウバンドとも称する。）を製造する場合、複数本のセルロースアセテート繊維によりヤーンが形成される。複数本のヤーンが合一されてトウが形成される。トウが捲縮されることでトウバンドが製造される。トウバンドは、梱包箱に充填されて圧縮梱包される。

[0005] また、セルロースアセテートにおいては、セルロースのアセチル化工程での硫酸触媒があり、これを加水分解工程などで酢酸カルシウムなどを利用して中和する。更には、セルロースアセテートの乾燥工程での加水分解を抑制

するためにアルカリ土類金属を添加する（非特許文献２）。

[0006] トウバンドは見た目の美しさが求められるため、従来の紡糸原液には、二酸化チタンを添加して、艶消し効果を付与し、白色に見えるようにしている。したがって、従来技術では、ドープに二酸化チタンが含まれているのが標準である。

[0007] 例えば、特許文献２においては、「光酸化触媒として作用する顔料と組み合わせた、アンヒドログルコース当たりの置換度（ＤＳ／ＡＧＵ）が中程度のセルロースエステル繊維を提供する。この繊維はたばこ製品用のフィルター材料として有用である。こうして提供されるフィルター材料は分散性及び生物分解性が容易であり、環境に残存しない。」との記載がなされている。

[0008] 特許文献２の課題は、生分解性を高めることであり、このためにアナターゼ型の二酸化チタンを添加することが開示されており、かつアナターゼ型の二酸化チタンに共存させる金属円としては熱酸化工程を増大させるために有用な金属の例には、硝酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、塩化物などのような塩の形で含有されるＣｕ，Ｆｅ若しくはＮｉ又は好ましくはその硫酸塩若しくは燐酸塩として存在するＣａ，Ｍｇ，Ｂａ若しくはＺｎ又はその硫酸塩として存在するナトリウム若しくはカリウムが開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００４－６８１９８号公報

特許文献2：特表平８－５００１５２号公報

## 非特許文献

[0010] 非特許文献1：Issue edited by: P. Rustemeyer. March 2004.Cellulose Acetates: Properties and Applications.Pages 266-281

非特許文献2：Macromol. Symp. 2004,.Cellulose Acetates: Properties and Applications.Pages 208, 49-60

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0011] トウまたはトウバンドの製造速度を向上するということは、紡糸速度を大きくすることである。したがって、同一の単繊維径（フィラメントデニール）の繊維から構成されるトウまたはトウバンドを得ながら、その紡糸速度を大きくすることは、紡糸原液（ドープ）が紡糸孔を通過する速度（ドープの吐出速度［単位時間当たりの吐出量］）を上げることを意味している。しかしながら、ドープの吐出速度を上げてゆこうとすると、ドープの溶液粘性の問題か、紡糸孔でドープの流動性が不安定となり、糸切れ、特に口金の直下（乾燥前）の糸切れ頻度が高くなるという問題が生じた。

[0012] 本発明者らは、この問題の原因が紡糸原液（ドープ）に分散されている二酸化チタンに起因することを見出した。そして二酸化チタンの含有量をある一定量まで減少させると、高速紡糸を行った場合でも、糸切れ頻度が高くならないことを見出した。

[0013] また、二酸化チタンは、健康への悪影響を懸念して、その使用を避けようとする可能性があることからも、二酸化チタンの含有量を減少させることが有効である。

[0014] しかしながら、このように二酸化チタンの含有量を減少した紡糸原液（ドープ）を用いて紡糸されたトウにはある問題点があることも見出した。表面張力によって、紡糸原液が、口金の紡糸孔の角やエッジの部分に溜まり、乾燥することで固形物として堆積するところ、二酸化チタンの含有量を少なくすると、二酸化チタンの研磨剤の効果がなくなる為か、または二酸化チタンが紡糸原液中のカルシウムを吸着する効果が弱くなる為か、口金の使用時間が長くなると共に紡糸孔が顕著に閉塞することが明らかになった。

[0015] そして、このように閉塞した紡糸孔から吐出し、紡糸して得られたセルロースアセテートトウバンドは、紡糸時間の経過によって通気抵抗が低下するため、品質が変化してしまう。特に、セルロースアセテートトウバンドをシガレットフィルター等として用いた場合に、その通気抵抗が安定しないこととなる。そのため、定期的に口金を交換する必要が生じてしまう。口金の交

換頻度が高くなれば、製造効率の低下、及び作業負担の増加にもつながる。

[0016] 本発明は、二酸化チタンの含有量が少ないか、または二酸化チタンを含まないセルロースアセテートであるにもかかわらず、紡糸時間の経過による紡糸孔の閉塞を緩和して、得られるセルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下を抑制することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0017] 本発明の第一は、二酸化チタンの含有量が０．０５重量％以下、並びに$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、$Cr_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、NiO、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物の含有量が０．０５重量％以上１重量％以下である、セルロースアセテート繊維に関する。

[0018] 前記セルロースアセテート繊維は、カルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下であってよい。

[0019] 前記セルロースアセテート繊維は、前記金属酸化物が$Fe_3O_4$または$Fe_2O_3$であってよい。

[0020] 前記セルロースアセテート繊維は、フェレエリアが０．５０以下であってよい。

[0021] 前記セルロースアセテート繊維は、フィラメントデニールが１．０以上１２．０以下であってよい。

[0022] 本発明の第二は、セルロースアセテート繊維により構成された、セルロースアセテートトウバンドに関する。

[0023] 前記セルロースアセテートトウバンドは、トータルデニールが８０００以上４４０００以下であってよい。

[0024] 本発明の第三は、セルロースアセテートを溶解し、並びに、固形分換算で０．０５重量％以上１重量％以下となるように、$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、$Cr_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、NiO、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物を添加して、紡糸原液を調製する工程と、前記紡糸原液を濾過する工程と、前記濾過した紡糸原液を用

いて、セルロースアセテートを紡糸する工程と、を備え、前記紡糸工程までに、二酸化チタンを添加しない、セルロースアセテートトウバンドの製造方法に関する。

## 発明の効果

[0025] 本発明によれば、二酸化チタンの含有量が少ないか、または二酸化チタンを含まないセルロースアセテートであるにもかかわらず、紡糸時間の経過による紡糸孔の閉塞を緩和して、得られるセルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下を抑制することができる。

## 図面の簡単な説明

[0026] [図1]フェレエリアの導出法を説明する図である。

[図2]セルロースアセテートトウバンドを製造するための装置及び方法を示す概念図である。

## 発明を実施するための形態

[0027] 本書では、以下ように定義された各用語を使用する。

[0028] ＴＤ：全繊維度（トータルデニール）であり、トウの集合体（トウバンド）の繊維度（９０００ｍ当たりのグラム数）を指す。

[0029] ＦＤ：単繊維度（フィラメントデニール）であり、単繊維（１本のフィラメント）の繊維度（９０００ｍ当たりのグラム数）を指す。単繊維デニールとも称される。

[0030] フィラメント：連続した長繊維（long fiber）を指し、特には、下記紡糸孔から吐出された単繊維を指す。

[0031] 紡糸孔：フィラメントを吐出する下記紡糸口金の孔を指す。

[0032] トウバンド：複数の紡糸筒のそれぞれから吐出されたフィラメント（単繊維）の集合体であるトウが合一され、ＴＤが所定の数値に設定される。この合一され且つＴＤが所定の数値に設定されたトウは捲縮される。この捲縮されたトウ（フィラメントの集合体）がトウバンドである。即ち、トウバンドは、ＴＤと捲縮数を持つものである。トウバンドは、ベール状に梱包される。

[0033] トウ：紡糸孔から吐出された複数本のフィラメント集合体を指す。エンドやヤーンもトウのひとつの様態である。

[0034] エンド：複数の紡糸孔から吐出された複数本のフィラメントが合一（収束）されて所定のトータルデニールを持つフィラメントの集合体を指す。

[0035] ヤーン：１つの紡糸筒から紡糸されるフィラメントの束を指す。従って、ヤーンは、合一される前のフィラメントの集合体である。

[0036] ［セルロースアセテート繊維］

本開示のセルロースアセテート繊維は、二酸化チタンの含有量が０．０５重量％以下、並びに$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、$Cr_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、ＮｉＯ、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物の含有量が０．０５重量％以上１重量％以下である。

[0037] （二酸化チタン）

本開示のセルロースアセテート繊維は、二酸化チタンの含有量が０．０５重量％以下である。二酸化チタンの含有量は、０．０３重量％以下が好ましく、０．０１重量％以下がさらに好ましい。また、二酸化チタンの含有量は、０重量％であることが最も好ましい。糸切れ、特に口金の直下（乾燥前）の糸切れを低減できるためである。なお、この０重量％とは、二酸化チタンが含有されていない場合、及び二酸化チタンが分析限界値以下の痕跡量しか含有されていない場合を包含する。

[0038] セルロースアセテート繊維における、二酸化チタンの含有量は、原子吸光分析法等により測定することができる。また、ＪＩＳ　Ｌ　１０１３に規定される化学繊維フィラメント糸試験方法：２０１０に従って測定することもできる。このＪＩＳ　Ｌ　１０１３に規定される試験方法に用いる器具としては、ＪＩＳ　Ｋ　００５０に規定された器具を用いることができる。なお、二酸化チタンの含有量は、上記した原子吸光法やＪＩＳ法以外に、重量法によっても測定できる。

[0039] （金属酸化物）

本開示のセルロースアセテート繊維は、$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、Ｃ

$r_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、NiO、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物の含有量が０．０５重量％以上１重量％以下である。金属酸化物の含有量は、０．０５重量％以上０．８重量％以下であってよく、０．０５重量％以上０．５重量％以下であってよい。

[0040] セルロースアセテート繊維における、前記金属酸化物の含有量は、誘導結合高周波プラズマ発光分光分析、及び原子吸光分析法等により測定することができる。

[0041] 前記金属酸化物の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であってよく、１００ｎｍ以上６００ｎｍ以下であってよく、２００ｎｍ以上４００ｎｍ以下であってよい。平均粒子径は、６００ｎｍを超えてもセルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下を抑制する効果は変わらない可能性がある。また、平均粒子径が小さすぎると、セルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下を十分に抑制できない可能性がある。

[0042] 前記金属酸化物の平均粒子径は、動的光散乱法を用いて測定することができる。具体的には、以下のとおりである。まず、１００ｐｐｍ濃度のセルロースアセテート繊維を、超音波振動装置を用いてアセトン懸濁液とすることにより、試料を調製する。その後、レーザー回折法（株式会社堀場製作所「レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置ＬＡ－９６０」、超音波処理１５分、屈折率（１．５００、媒体（水；１．３３３））により、体積頻度粒度分布を測定することにより平均粒子径を測定することができる。なお、ここでいう平均粒子径（ｎｍ及びμｍ等）とは、この粒度分布における散乱強度の積算５０％に対応する粒子径の値のことをいう。

[0043] 前記金属酸化物は、$Fe_3O_4$または$Fe_2O_3$であることが好ましい。取扱いやすく、安全性が高いためである。特に、安全性が高いことは、セルロースセルロースアセテート繊維や、セルロースセルロースアセテートトウバンドをシガレットフィルター等の人体に触れる材料として用いる場合に好適である。また、低価格である点でも好ましい。

[0044] （カルシウムの含有量及びマグネシウムの含有量）

本開示のセルロースアセテート繊維における、カルシウムの含有量は特に限定されるものではないが、カルシウムの含有量は１００ｐｐｍ以下が好ましく、３０ｐｐｍ以下がより好ましく、１０ｐｐｍ以下がさらに好ましい。セルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下をより抑制できるためである。また、セルロースアセテート繊維の化学的安定性の観点からは、１ｐｐｍ以上であってよい。

[0045] 本開示のセルロースアセテート繊維における、マグネシウムの含有量は特に限定されるものではないが、マグネシウムの含有量は１ｐｐｍ以上であってよく、３０ｐｐｍ以上であってよく、１００ｐｐｍ以上であってよい。また、高速紡糸安定性の観点からは、３００ｐｐｍ以下であってよい。

[0046] 本開示のセルロースアセテート繊維に含まれるカルシウム及びマグネシウムは、セルロースアセテート製造時に使用される中和剤、安定剤、または洗浄水に由来するものであってよい。例えば、セルロースアセテートフレーク表面への付着、セルロース繊維に含まれるカルボキシル基や製造時に形成された硫酸エステル部位との静電相互作用により存在している。

[0047] 後述のとおり、原料となるセルロースアセテートの製造において、触媒として硫酸等の酸性触媒を用いた場合、セルロースアセテートの変性を防ぐため、中和剤、安定剤または中和剤及び安定剤として、水酸化カルシウム等のカルシウム化合物、及び酢酸マグネシウム等のマグネシウム化合物等を添加することがある。セルロースアセテート繊維におけるカルシウム及びマグネシウムの含有量は、この時に添加するカルシウム化合物及びマグネシウム化合物の量により調整することができる。

[0048] セルロースアセテート繊維のカルシウム含有量及びマグネシウム含有量は、それぞれ原子吸光分析法等により測定することができる。

[0049] （断面形状）

セルロースアセテート繊維の断面形状は、特に限定されるものではなく、円形、楕円形、多角形、中空形、及びＹ型形状等の異形等の何れであっても

よいが、Ｙ型形状であることが好ましい。セルロースアセテート繊維の断面形状がＹ型形状であることにより、空気流量の遮り効果が高く、通気抵抗の発現性が良く、セルロースアセテートトウバンドの通気抵抗が好適なものとなる。

[0050] Ｙ型形状について、Ｙ型形状のセルロースアセテート繊維の断面の一例を示す図１を参照して説明する。断面形状がＹ型形状であるセルロースアセテート繊維１０１では、その断面のうちその内接円（ＩＣｙ）を除いた領域が、当該内接円ＩＣｙの円周上複数個所（３個所）から外方に突出し、当該複数個所が周方向に離れている。例えば、突出部１０１ａ、１０１ｂ、及び１０１ｃである。

[0051] 繊維の断面形状は、光学顕微鏡を用いて観察することがてきる。例えば、次のとおりである。トウバンドから鉛筆状のフィラメントサンプルを作製する。すなわち、トウバンドから繊維束を一部抜き取り、繊維束が鉛筆芯に相当する部位に位置するようにしてパラフィンで繊維束を包む。このように作製されたフィラメントサンプルをミクロトームで厚さ１μｍ～１０μｍにスライスしてサンプル切片とし、このサンプル切片を光学顕微鏡（オリンパス株式会社（Olympus Corporation）製『ＢＸ－５１』）で観察することができる。

[0052] セルロースアセテートを紡糸して繊維を得ようとする場合には、後述のとおり、紡糸原液を複数の紡糸孔が形成された紡糸口金における複数の紡糸孔から吐出させるところ、繊維の断面形状は、紡糸孔の形状に依存する。セルロースアセテート繊維の断面形状をＹ型形状にしようとする場合には、紡糸孔の形状を三角形状とすればよい。

[0053] （フェレエリア）

セルロースアセテート繊維のフェレエリアは、特に限定されるものではないが、０．５以下が好ましい。

[0054] セルロースアセテート繊維の断面形状が、Ｙ型形状である場合は、紡糸孔の三角形を収縮したものであるので、フェレエリアは０．５未満となる。フ

ェレエリアは好ましくは０．４８以下、より好ましくは０．４３以下、特に好ましくは０．４２以下となる。フェレエリアが０．５より大きい場合には通気抵抗が得にくくなる。下限は特に限定はされないが０．３５以上である。フェレエリアが０．３５未満となると紡糸口金の形状が複雑となり紡糸口金での閉塞や破断が生じ易くなる。

[0055] 「フェレエリア（Feret area）」は、繊維断面の異形性を評価するために利用可能な指標である。Ｙ型形状のセルロースアセテート繊維の断面の一例を示す図１を参照して説明する。フェレエリアの導出に際し、繊維を任意の点にて繊維長軸方向に対して垂直に切断することによって断面がとられ、この断面に外接する平行四辺形（ＶＰｙ）が仮想される。この仮想平行四辺形では、２組の対辺のうち一方が、断面に外接する２平行線であって線間距離（Ｄ２）が最大値（いわゆる最大フェレ径（maximum Feret diameter））となる２線であり、他方が、断面に外接する２平行線であって線間距離（Ｄ１）が最小値（いわゆる最小フェレ径（minimum Feret diameter））となる２平行線である。フェレエリアは、繊維の断面積Ｓを、仮想平行四辺形の面積（Ｄ１×Ｄ２）で除算することで求まる面積比、換言すれば、仮想平行四辺形における繊維断面の占有率である。

[0056] 繊維の断面に外接する仮想平行四辺形ＶＰｙの設定、繊維の断面積Ｓ、及び仮想平行四辺形の面積（Ｄ１×Ｄ２）は、顕微鏡を通じて撮影された画像の電子データを公知の画像処理技術を用いて処理することによって又は当該撮影画像に基づいて手計算することによって測定することができる。

[0057] （フィラメントデニール）

本開示のセルロースアセテート繊維のフィラメントデニール（ＦＤ）は、１．０以上１２．０以下が好ましく、１．５以上１０．０以下がより好ましく、２．０以上５．０以下がさらに好ましい。本開示の製造方法によれば、紡糸時間の経過による紡糸孔の閉塞を緩和できるため、このような細いセルロースアセテート繊維の製造に好適である。

[0058] フィラメントデニールは、紡糸孔の径に依存する。フィラメントデニール

を１．０以上１２．０以下程度に調整しようとする場合には、紡糸孔の径を４０μｍ以上１００μｍ以下程度としてよい。

[0059] （アセチル総置換度）

本開示に係るセルロースアセテート繊維は、アセチル総置換度が２．４１以上２．４９以下が好ましく、２．４３以上２．４７以下がより好ましく、２．４４以上２．４６以下がさらに好ましい。置換度のバラつきを低減することで、紡糸孔からの吐出が安定するためである。

[0060] アセチル総置換度は、以下の方法により測定できる。まず、アセチル総置換度とは、セルロースアセテートのグルコース環の２，３，６位の各アセチル置換度の和であり、セルロースアセテートのグルコース環の２，３，６位の各アセチル置換度は、手塚（Ｔｅｚｕｋａ，　Ｃａｒｂｏｎｙｄｒ．　Ｒｅｓ．　２７３，　８３（１９９５））の方法に従いＮＭＲ法で測定できる。すなわち、セルロースジアセテート試料の遊離水酸基をピリジン中で無水プロピオン酸によりプロピオニル化する。得られた試料を重クロロホルムに溶解し、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲスペクトルを測定する。アセチル基の炭素シグナルは１６９ｐｐｍから１７１ｐｐｍの領域に高磁場から２位、３位、６位の順序で、そして、プロピオニル基のカルボニル炭素のシグナルは、１７２ｐｐｍから１７４ｐｐｍの領域に同じ順序で現れる。それぞれ対応する位置でのアセチル基とプロピオニル基の存在比から、元のセルロースジアセテートにおけるグルコース環の２，３，６位の各アセチル置換度を求めることができる。アセチル置換度は、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲのほか、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲで分析することもできる。

[0061] さらに、アセチル総置換度は、ＡＳＴＭ：Ｄ－８１７－９１（セルロースアセテートなどの試験方法）における酢化度の測定法に準じて求めた酢化度を次式で換算することにより求められる。これは、最も一般的なセルロースアセテートの置換度の求め方である。

ＤＳ＝１６２．１４×ＡＶ×０．０１／（６０．０５２－４２．０３７×ＡＶ×０．０１）

上記式において、ＤＳはアセチル総置換度であり、ＡＶは酢化度（％）である。なお、換算して得られる置換度の値は、前記のＮＭＲ測定値との間に若干の誤差が生じることが普通である。換算値とＮＭＲ測定値とが異なる場合は、ＮＭＲ測定値を採用する。また、ＮＭＲ測定の具体的方法によって値が相違する場合は、上記手塚の方法によるＮＭＲ測定値を採用する。

[0062] ＡＳＴＭ：Ｄ－８１７－９１（セルロースアセテートなどの試験方法）の酢化度の測定方法の概略は以下の通りである。まず、乾燥したセルロースアセテート１．９ｇを精秤し、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶液（容量比４：１）１５０ｍＬに溶解した後、１Ｎ－水酸化ナトリウム水溶液３０ｍＬを添加し、２５℃で２時間ケン化する。フェノールフタレインを指示薬として添加し、１Ｎ－硫酸（濃度ファクター：Ｆ）で過剰の水酸化ナトリウムを滴定する。また、上記と同様の方法でブランク試験を行い、下記式に従って酢化度を計算する。

平均酢化度（％）＝｛６．５×（Ｂ－Ａ）×Ｆ｝／Ｗ

（式中、Ａは試料の１Ｎ－硫酸の滴定量（ｍＬ）を、Ｂはブランク試験の１Ｎ－硫酸の滴定量（ｍＬ）を、Ｆは１Ｎ－硫酸の濃度ファクターを、Ｗは試料の重量を示す）。

[0063] ［セルロースアセテートトウバンド］

本開示のセルロースアセテート繊維により、セルロースアセテートトウバンドを構成してもよい。

[0064] セルロースアセテートトウバンドのトータルデニール（ＴＤ）は、８０００以上４４０００以下が好ましく、１５０００以上４００００以下がより好ましく、２５０００以上３５０００以下がさらに好ましい。トウの捲縮を安定的にかけることができ、通気抵抗の発現性のムラを抑えるためである。

[0065] ［セルロースアセテートトウバンドの製造方法］

本開示のセルロースアセテートトウバンドの製造方法について詳述する。本開示のセルロースアセテートトウバンドの製造方法は、セルロースアセテートを溶解し、並びに、固形分換算で０．０５重量％以上１重量％以下とな

るように、$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、$Cr_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、NiO、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物を添加して、紡糸原液を調製する工程と、前記紡糸原液を濾過する工程と、前記濾過した紡糸原液を用いて、セルロースアセテートを紡糸する工程と、を備え、前記紡糸工程までに、二酸化チタンを添加しない。

[0066] （紡糸原液を調製する工程）

セルロースアセテートを溶解し、並びに、固形分換算で０．０５重量％以上１重量％以下となるように、$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、$Cr_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、NiO、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物を添加して、紡糸原液を調製する工程について述べる。

[0067] 前記金属酸化物の添加により、紡糸工程における紡糸時間の経過による紡糸孔の閉塞を緩和して、得られるセルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下を抑制することができる。また、紡糸口金の使用寿命も延長することができる。

[0068] セルロースアセテートの紡糸原液には、原料セルロースに由来するグルクロノキシラン等のヘミセルロース成分がアセチル化した成分が含まれるところ、当該成分がカルシウム塩を形成し、これが堆積物または異物として現れることが、紡糸孔の閉塞の一因として挙げられる。

[0069] しかしながら、紡糸原液に前記金属酸化物を添加することで、前記金属酸化物がカルシウムイオンを吸着し、その結果、堆積物または異物の形成を防ぐことができる。また、前記金属酸化物は、形成した堆積物または異物を磨り落とすこともできる。

[0070] 紡糸原液は、原料となるセルロースアセテートを可溶な溶媒に溶解し、並びに、固形分換算で０．０５重量％以上１重量％以下となるように、$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、$Cr_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、NiO、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物を添加することにより得られる。このような溶媒としては、アセトン、及びジクロ

ロメタン等の有機溶媒が挙げられる。

[0071] 紡糸原液におけるセルロースアセテートの濃度は、例えば、２０ｗｔ％以上３０ｗｔ％以下に調整すればよい。

[0072] 紡糸原液における前記金属酸化物の濃度は、固形分換算で０．０５重量％以上１重量％以下となるように紡糸原液に含まれる各成分の配合量を調整すればよい。前記金属酸化物の濃度は、０．０５重量％以上０．８重量％以下であってよく、０．０５重量％以上０．５重量％以下であってよい。

[0073] 前記金属酸化物の含有量が多すぎる場合、セルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下を抑制する効果には影響しないが、糸切れ、特に口金の直下（乾燥前）の糸切れが増加することが懸念される。また、前記金属酸化物の含有量が少なすぎる場合、セルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下を十分に抑制できない。

[0074] 紡糸原液の温度は、例えば、４５℃以上５５℃以下に調整すればよい。

[0075] 紡糸原液の調製において、二酸化チタンは添加しない、言い換えれば、紡糸原液に二酸化チタンは含有されないことが好ましいが、セルロースアセテートトウバンドにおける二酸化チタンの含有量が０．０５重量％以下や、０．０３重量％以下となる程度に微量な二酸化チタンが含有されていてもよい。

[0076] また、原料となるセルロースアセテートは、以下のようにして製造することができる。無水酢酸を酢化剤、酢酸を希釈剤、硫酸を触媒とするいわゆる酢酸法を用いることができる。セルロース材料であるパルプ、リンターなどを解砕し、硫酸触媒を含むか含まない酢酸を添加する前処理工程を経て、冷却した酢酸、無水酢酸、及び硫酸触媒を添加してニーダーで外部ジャケットにより温度制御をしながら、アセチル化を行う（酢化工程）。アセチル化により完全三置換セルロースアセテート（一次酢酸セルロース）を得たのち、粘調な完全三置換セルロースアセテートを熟成槽に投下して、酢酸マグネシウム溶液等の中和剤を添加し、マグネシウム等により硫酸を中和（完全中和または部分中和）するとともに、酢酸マグネシウム溶液等に含まれる水分に

より無水酢酸を失活させ、加水分解させて所望する酢化度のセルロースアセテートを得る（熟成工程）。このセルロースアセテート（二次酢酸セルロース）に多量の水分を添加してセルロースアセテートを沈澱させる（沈澱工程）。沈澱したセルロースアセテートを固液分離して洗浄（精製工程）、乾燥させてセルロースアセテートを得る（乾燥工程）。沈澱したセルロースアセテートの洗浄における水洗の際に、安定剤として、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物、特に、酢酸マグネシウム溶液、及び水酸化カルシウム等のカルシウム化合物を添加してもよい。

[0077] セルロースアセテート繊維及びセルロースアセテートトウバンドにおけるカルシウム及びマグネシウムの含有量は、この時に添加するカルシウム化合物及びマグネシウム化合物の量により調整することができる。

[0078] 原料となるセルロースアセテートの製造においては、安定剤として、酢酸マグネシウムを用いることが好ましい。水酸化カルシウムを用いた場合、セルロースアセテート繊維及びセルロースアセテートトウバンドにおけるカルシウムの含有量が多くなりやすく、通気抵抗の低下を抑制しにくいためである。

[0079] （濾過工程）

前記紡糸原液を濾過する工程について述べる。紡糸原液中の異物を除去するため、濾過の方法としては、特に限定されるものではない。例えば、フィルター濾過が挙げられる。

[0080] フィルター濾過は、濾材としては、セルロース、合成繊維、及びステンレス等の金属材料等を主材料としたものが挙げられる。

[0081] また、フィルター濾過においては、複数の濾過工程を設けることが好ましい。単一の濾過工程にて実施すると、濾材の寿命が著しく短くなり、生産性が低下しやすいためである。濾過工程を複数設ける場合、多段濾過方式を採用するのが好ましい。

[0082] （紡糸工程）

前記紡糸原液を用いて、セルロースアセテートを紡糸する工程について述

べる。紡糸原液を、複数の紡糸孔が形成された紡糸口金における複数の紡糸孔から吐出させる。吐出した紡糸原液中の有機溶媒を熱風により蒸発させ、セルロースアセテートを乾燥する。そして、ロールにより巻き取ることにより、セルロースアセテートトウバンドが得られる。

[0083] 例えば、セルロースアセテート繊維のフィラメントデニールを１．０以上１２．０以下にする場合には、例えば、紡糸孔の径を４０μｍ以上１００μｍ以下とし、紡糸原液を紡糸孔から吐出させるときの吐出速度を、５００ｍ／ｍｉｎ以上９００ｍ／ｍｉｎ以下の範囲に設定すればよい。

[0084] また、セルロースアセテートトウバンドのトータルデニールを８０００以上４４０００以下にする場合には、例えば、紡糸孔の径を４０μｍ以上１００μｍ以下とし、紡糸孔の数を１００以上１０００以下の範囲に設定すればよい。

[0085] （二酸化チタン）

本開示のセルロースアセテートトウバンドの製造方法においては、紡糸工程までに二酸化チタンを添加しないため、二酸化チタンを含まないか、含む場合であっても、二酸化チタンの含有量を非常に少なくできる。そのため、高速紡糸を行った場合でも糸切れ頻度が高くならない。さらに、二酸化チタンを含有する紡糸原液（ドープ）を紡糸孔から吐出させる場合に、紡糸原液（ドープ）を紡糸孔から吐出させる吐出速度を上げると、紡糸原液（ドープ）の溶液粘性の問題か、紡糸孔でドープの流動性が不安定となるという問題があったが、これも解決できる。

[0086] ［セルロースアセテートトウバンドの製造装置］

図２は、セルロースアセテートトウバンドの製造装置１（以下、製造装置１とも称する。）の全体図である。製造装置１は、乾式紡糸法によりトウバンド３３を製造する。

[0087] 製造装置１では、原料であるセルロースアセテートフレークが有機溶媒に溶解された紡糸原液２２が用いられる。この紡糸原液２２は、混合装置２内で混合された後、濾過装置３で濾過される。濾過装置３を通過した紡糸原液

２２は、紡糸ユニット４の紡糸筒１４上に備えられた紡糸口金１５が有する複数の紡糸孔から吐出される。なお、紡糸筒１４は、円筒状であってよい。各紡糸孔から吐出された紡糸原液２２は、不図示の乾燥ユニットから紡糸筒１４内に供給される熱風により、有機溶媒を蒸発させることで乾燥する。これにより、固体のフィラメント３０が形成される。

[0088] フィラメント３０は、案内装置（ガイディングとも称される）であるガイドピン７，８によりガイディングされる。この案内装置では、複数本のフィラメント３０の糸条の幅が、幅決めガイドにより調整される。１つの紡糸筒１４内を通過した複数本のフィラメント３０は、幅決めガイドにより集束されてヤーン３１となる。ヤーン３１は、ガイドピン７，８によりガイディングされながら、油剤添着ユニット５（一例として回転ロール式）により繊維油剤（ここでは繊維油剤エマルション）を添着されてもよい。

[0089] 次にヤーン３１は、ガイドピン７，８により糸条の幅をさらに細く調整される。その後、ヤーン３１は、ゴデットロール６により巻き取られる。ヤーン３１は、ゴデットロール６の周面を約４分の３だけ周回走行した後、所定の巻取装置により引き取られる。このヤーン３１を製造する一連のユニット、即ち、紡糸口金１５からの紡糸原液２２を吐出してフィラメント３０を紡糸する紡糸ユニット４、乾燥ユニット、油剤添着ユニット５、及び、ゴデットロール６を有する巻取ユニットは、併せてステーションと称される。通常では、複数のステーションが、一列に並べて配置されている。

[0090] ヤーン３１は、ゴデットロール６の周面から巻取装置により水平方向に引き取られる。各ステーションを通過したヤーン３１は、ガイディングの方向をガイドピン７，８により９０°転換される。各ヤーン３１は、ステーションの配列方向に沿って搬送され、順次集積又は積層される。これにより、複数のヤーン３１が収束されて、ヤーン３１の偏平な集合体であるエンド（トウ）３２が形成される。エンド３２は複数のヤーン３１を収束して最終的に所定のトータルデニールに設定されたものである。エンド３２は水平状態で搬送されて捲縮装置９へと導かれる。

[0091] 捲縮装置９は、スタッフィングボックス（捲縮箱）１８にエンド３２を押し込むための一対のニップロール１６，１７を備えている。一対のニップロール１６，１７によるエンド３２のスタッフィングボックス１８への押し込みに伴って、スタッフィングボックス１８内から抵抗が生じる。しかし、この抵抗よりも大きな力でエンド３２をスタッフィングボックス１８内に押し込むことにより、エンド３２に捲縮が付与される。これにより、トウバンド３３が製造される。捲縮装置９を通過したトウバンド３３は、乾燥装置１０により乾燥される。乾燥装置１０を通過したトウバンド３３は、集積された後、圧縮梱包されてベールとなる。

## 実施例

[0092] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によりその技術的範囲が限定されるものではない。

[0093] 後述する実施例、比較例及び参考例に記載の各物性は以下の方法で評価した。

[0094] ＜セルロースアセテートトウバンドにおける二酸化チタンの含有量＞

セルロースアセテートトウバンドにおける二酸化チタンの含有量は、以下の通り測定した。

[0095] ａ）試料約５ｇの絶乾重量を求め、該試料を電気炉中で強熱を避けて灰化した。これを少量の水で２００ｍＬのビーカーに移し、該ビーカーを加熱して水分を除いた。その後、ＪＩＳ　Ｋ　８９５１に規定する特級の濃硫酸（比重１．８４）１５　ｍＬ、及び、ＪＩＳ　Ｋ　８９６０に規定する特級の硫酸アンモニウム約１０ｇを加えて時計皿で覆った。そして、砂浴上で初めは徐々に、終わりは強く、液が透明になるまで加熱した。

[0096] ｂ）放冷後、液温が５０℃以上にならないように注意しながら水を加えて全量を約１００ｍＬとした。これを１Ｌの全量フラスコに移し、水で標線まで希釈した。この液の中から、ＡｍＬ（二酸化チタン含有量及びセルの厚さによって、呈色液の吸光度が０．３～０．５となるような量とする。）の液をピペットで５０ｍＬの全量フラスコに移した。その後、全量フラスコの液

にＪＩＳ　Ｋ　８２３０に規定する特級の過酸化水素水（３Ｗ／Ｖ％）５ｍＬ、及び、ＪＩＳ　Ｋ　８９５１に規定する特級の１ｍｏｌ／Ｌ硫酸１０ｍＬを加えることにより、液を発色させた。その後、液を水で標線まで希釈した。

[0097] ｃ）この全量フラスコの液をセルに移し、光電比色計で波長４２０ｎｍにおける吸光度を測定した。この測定値から、予め作成した検量線によって、二酸化チタン濃度（ｇ／５０ｍＬ）を求めた。そして、以下の式によって二酸化チタンの百分率を算出し、２回の平均値をＪＩＳ　Ｚ　８４０１に規定する規則Ｂ（四捨五入法）によって小数点以下２桁に丸めた。

Ｔ１（重量％）＝（（Ｂ×１０００）／（Ｃ×Ａ））×１００

但し、Ｔ１は二酸化チタン（重量％）、Ａは採取した希釈液（ｍＬ）、Ｂは二酸化チタン濃度（ｇ／５０　ｍＬ）、Ｃは試料の絶乾重量（ｇ）とする。

[0098] ＜セルロースアセテートトウバンドにおける$Fe_2O_3$の含有量＞

セルロースアセテートトウバンドにおける$Fe_2O_3$の含有量は、以下の通り測定した。

サンプル約０．１ｇをとり、白金るつぼに精秤して入れ、電熱器上にて灰化後、さらに電気炉にて５００℃で１時間、続けて６００℃で１時間の条件にて灰化を終了した。放冷後、白金るつぼに少量の超純水及び濃塩酸０．１２ｍｌを加えてサンドバス上で灰分を加熱溶解した。その後、超純水で２０ｍＬにメスアップしたものをＩＣＰ－ＡＥＳ分析に供し、測定結果を得た。検量線用標準液は、原子吸光用標準液Ｆｅ１０００をサンプルと同濃度の硝酸水溶液にて適宜希釈調製して用いた。ＩＣＰ－ＡＥＳ分析とは、誘導結合高周波プラズマ発光分光分析（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry）である。また、ＩＣＰ－ＡＥＳ分析に使用した機器はリガク製ＣＩＲＯＳ－１２０である。

[0099] サンプルを入れず、空の白金るつぼについて、同じ操作を行い、ＩＣＰ－ＡＥＳ分析に供した結果を空試験値とた。この空試験値を前記測定結果から

差し引き、試料中の金属濃度（鉄の濃度）を導き、前記金属濃度（鉄の濃度）を金属酸化物（$Fe_2O_3$）の濃度（重量%）に換算した。

[0100] ＜セルロースアセテートトウバンドにおける、カルシウムの含有量及びマグネシウムの含有量＞

未乾燥試料３．０ｇをルツボに計量し、電熱器上で炭化させた後、７５０℃以上８５０℃の電気炉で２時間程度灰化させた。約３０分放冷した後、０．０７重量%の塩酸溶液２５ｍＬを加え、２２０℃以上２３０℃以下で加熱溶解させた。放冷後、溶解液を２００ｍＬまで蒸留水でメスアップし、これを検液として標準液と共に原子吸光光度計を用いて吸光度を測定して、検液のカルシウム（Ｃａ）の含有量またはマグネシウム（Ｍｇ）の含有量を求め、以下の式で換算して、試料のカルシウム（Ｃａ）の含有量またはマグネシウム（Ｍｇ）の含有量を求めた。なお、試料中の水分は、例えばケット水分計（ＭＥＴＴＬＥＲ　ＴＯＬＥＤＯ　ＨＢ４３）を用いて測定することができる。ケット水分計のアルミ受け皿に含水状態の試料約２．０ｇを乗せ、重量が変化しなくなるまで１２０℃で加熱することで加熱前後の重量変化から試料中の水分（重量%）が算出できる。

[0101] [数1]

$$\text{試料のＣａまたはＭｇの含有量（ｐｐｍ）} = \frac{\text{検液のＣａまたはＭｇの含有量(ｐｐｍ)}\times 200}{\text{試料の重量(ｇ)}\times(1-\text{水分（重量%）}/100)}$$

[0102] ＜通気抵抗：圧力損失（プレッシャードロップ）ＰＤの評価＞

トウバンドを所定の長さに切り出して、プラグにした。このプラグの長さ（ｍｍ）、円周（ｍｍ）、及びネットトウウェイト（ＮＴＷ：ｇ／ｒｏｄ）を予め求め、自動通気抵抗測定器（イギリス・セルリーン（ＣＥＲＵＬＥＡＮ）社製「ＱＴＭ－６」）を用いて、空気流速１７．５ｍｌ／秒の条件で圧力損失（プレッシャードロップ）ＰＤ（ｍｍＷＧ）を測定した。この測定結果が、圧力損失の実測値である。

[0103] また、口金の使用時間による圧力損失の変化、つまり紡糸時間の経過によ

る通気抵抗の変化を評価するため、以下の方法により、口金の平均使用日数（日）における圧力損失の変化率（％）、及び一日あたりの圧力損失の変化率（％／日）を求めた。

[0104] 口金の平均使用日数における圧力損失の変化率（％）＝｛圧力損失の実測値（ｍｍＷＧ）－圧力損失の補正値（ｍｍＷＧ）｝／圧力損失の補正値（ｍｍＷＧ）×１００

[0105] 圧力損失の補正値（ｍｍＷＧ）：圧力損失の実測値×（１＋０．００３×（（ＦＤ（０日目）－ＦＤ（当該日））／０．０１＋（捲縮数（０日目）－捲縮数（当該日））））

[0106] 捲縮数：特開平７－３１６９７５号公報に記載の測定方法により、照明を当てたトウバンドの表面を撮像手段により撮像し、撮像した画像をコンピュータ処理することで測定した。

[0107] また、口金の平均使用日数（日）とは、セルロースアセテートトウバンドを継続して製造する場合、１または２以上の口金の使用日数の平均値である。セルロースアセテートトウバンドの製造中に、一部の口金を新たなものに交換した場合、交換した時を０日として、平均使用日数（日）を算出する。

[0108] 一日あたりの圧力損失の変化率（％／日）は、口金の平均使用日数（日）を横軸、圧力損失の変化率（％）縦軸としてプロットし、最小二乗法により切片０の回帰直線の傾きである。

[0109] （実施例１）

セルロースアセテート（アセチル総置換度：２．４５）２９．０重量部、$Fe_2O_3$（平均粒子径：３００ｎｍ）０．１５重量部を、アセトン６８．５重量部、水２．５重量部に溶解して紡糸原液を調製した。二酸化チタンを添加せず、紡糸原液中の二酸化チタン含有量を０重量％とした。

[0110] 一辺が５６μｍの三角形状の開口を有する紡糸孔が６５０個形成された紡糸口金を有する紡糸筒を１６個用意した。紡糸原液を５０℃に加温し、濾過装置により濾過した後、紡糸口金の紡糸孔から吐出させてセルロースアセテートを紡糸した。このときの紡糸速度（一対のニップロールの巻取速度）は

、６００ｍ／ｍｉｎに設定した。

[0111] 紡糸原液を吐出し、形成された単繊維（フィラメント）からエンドを作製し、エンドを捲縮装置により捲縮し、セルロースアセテートトウバンドを得た。セルロースアセテート繊維のフィラメントデニール（ＦＤ）は２．９に設定され、且つ、トータルデニール（ＴＤ）は３００００に設定した。また、セルロースアセテートトウバンドの捲縮数は、１インチ当たり３０に設定した。得られたセルロースアセテートトウバンドの各評価結果は、表１に示す。

[0112] （実施例２）

二酸化チタンを含有する紡糸原液の濾過、及びセルロースアセテートの紡糸を行った後の装置を用いて、紡糸原液の濾過及びセルロースアセテートの紡糸を行ったこと以外は、実施例１と同様にして紡糸原液を調製し、セルロースアセテートトウバンドを得た。

[0113] 得られたセルロースアセテートトウバンドの各評価結果は、表１に示す。

[0114] （実施例３）

$Fe_2O_3$の添加量を０．０１５重量部に代え、また二酸化チタンを含有する紡糸原液の濾過、及びセルロースアセテートの紡糸を行った後の装置を用いて、紡糸原液の濾過及びセルロースアセテートの紡糸を行った以外は、実施例１と同様にして紡糸原液を調製し、セルロースアセテートトウバンドを得た。

[0115] 得られたセルロースアセテートトウバンドの各評価結果は、表１に示す。

[0116] （比較例１）

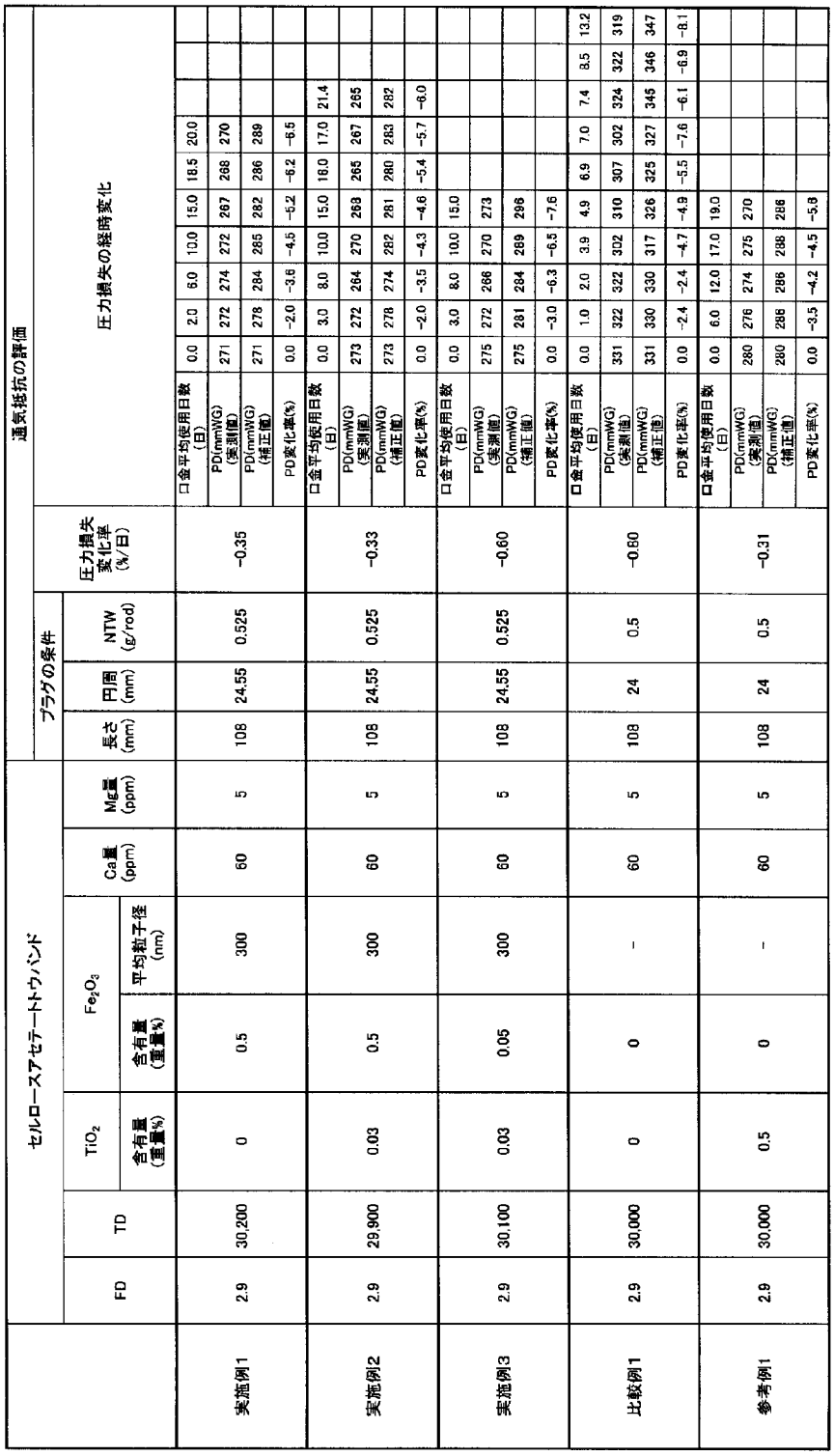
$Fe_2O_3$を添加せず紡糸原液を調製した以外は、実施例１と同様にしてセルロースアセテートトウバンドを作製した。得られたセルロースアセテートトウバンドの各評価結果は、表１に示す。

[0117] （参考例１）

紡糸原液に、二酸化チタン０．１５重量部を添加した以外は、比較例１と同様にしてセルロースアセテートトウバンドを作製した。得られたセルロー

スアセテートトウバンドの各評価結果は、表１に示す。

[0118] [表1]



| | セルロースアセテートトウバンド | | | | | | | | 通気抵抗の評価 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | プラグの条件 | | | | 圧力損失変化率(%/日) | 圧力損失の経時変化 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | FD | TD | | $TiO_2$ | $Fe_2O_3$ | | Ca量 (ppm) | Mg量 (ppm) | 長さ (mm) | 円周 (mm) | NTW (g/rod) | | | □金平均使用日数(日) | 0.0 | 2.0 | 6.0 | 10.0 | 15.0 | 18.5 | 20.0 | | | | | | | | | |
| | | | | 含有量(重量%) | 含有量(重量%) | 平均粒子径(nm) | | | | | | | | PD(mmWG)(実測値) | 271 | 272 | 274 | 272 | 267 | 268 | 270 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD(mmWG)(補正値) | 271 | 278 | 284 | 285 | 282 | 286 | 289 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD変化率(%) | 0.0 | -2.0 | -3.6 | -4.5 | -5.2 | -6.2 | -6.5 | | | | | | | | | |
| 実施例1 | 2.9 | 30,200 | | 0 | 0.5 | 300 | 60 | 5 | 108 | 24.55 | 0.525 | | -0.35 | □金平均使用日数(日) | 0.0 | 3.0 | 8.0 | 10.0 | 15.0 | 18.0 | 17.0 | 21.4 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD(mmWG)(実測値) | 273 | 272 | 264 | 270 | 263 | 265 | 267 | 265 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD(mmWG)(補正値) | 273 | 278 | 274 | 282 | 281 | 280 | 283 | 282 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD変化率(%) | 0.0 | -2.0 | -3.5 | -4.3 | -4.6 | -5.4 | -5.7 | -6.0 | | | | | | | | |
| 実施例2 | 2.9 | 29,900 | | 0.03 | 0.5 | 300 | 60 | 5 | 108 | 24.55 | 0.525 | | -0.33 | □金平均使用日数(日) | 0.0 | 3.0 | 8.0 | 10.0 | 15.0 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD(mmWG)(実測値) | 275 | 272 | 266 | 270 | 273 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD(mmWG)(補正値) | 275 | 281 | 284 | 289 | 296 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD変化率(%) | 0.0 | -3.0 | -6.3 | -6.5 | -7.6 | | | | | | | | | | | |
| 実施例3 | 2.9 | 30,100 | | 0.03 | 0.05 | 300 | 60 | 5 | 108 | 24.55 | 0.525 | | -0.60 | □金平均使用日数(日) | 0.0 | 1.0 | 2.0 | 3.9 | 4.9 | 6.9 | 7.0 | 7.4 | 8.5 | 13.2 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD(mmWG)(実測値) | 331 | 322 | 322 | 302 | 310 | 307 | 302 | 324 | 322 | 319 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD(mmWG)(補正値) | 331 | 330 | 330 | 317 | 326 | 325 | 327 | 345 | 346 | 347 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD変化率(%) | 0.0 | -2.4 | -2.4 | -4.7 | -4.9 | -5.5 | -7.6 | -6.1 | -6.9 | -8.1 | | | | | | |
| 比較例1 | 2.9 | 30,000 | | 0 | 0 | - | 60 | 5 | 108 | 24 | 0.5 | | -0.60 | □金平均使用日数(日) | 0.0 | 6.0 | 12.0 | 17.0 | 19.0 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD(mmWG)(実測値) | 280 | 276 | 274 | 275 | 270 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD(mmWG)(補正値) | 280 | 286 | 286 | 288 | 286 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | PD変化率(%) | 0.0 | -3.5 | -4.2 | -4.5 | -5.8 | | | | | | | | | | | |
| 参考例1 | 2.9 | 30,000 | | 0.5 | 0 | - | 60 | 5 | 108 | 24 | 0.5 | | -0.31 | | | | | | | | | | | | | | | | | |

[0119] 表１に示すように、比較例のトウバンドは、二酸化チタンの含有量が０重量％であるので、圧力損失の変化率（％／日）が非常に大きくなった。これ

に対し、実施例の製造方法によれば、二酸化チタンの含有量が０重量％、または０．０３重量％と微量であるにもかかわらず、トウバンドにおける二酸化チタンの含有量が０．０５重量％を超える場合（参考例１）と同等に、紡糸時間が経過しても圧力損失の変化率（％／日）が小さく、セルロースアセテートトウバンドの通気抵抗の低下を抑制できる。

# 請求の範囲

[請求項1] 二酸化チタンの含有量が０．０５重量％以下、並びに$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、$Cr_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、NiO、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物の含有量が０．０５重量％以上１重量％以下である、セルロースアセテート繊維。

[請求項2] カルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下である、請求項１に記載のセルロースアセテート繊維。

[請求項3] 前記金属酸化物が$Fe_3O_4$または$Fe_2O_3$である、請求項１または２に記載のセルロースアセテート繊維。

[請求項4] フェレエリアが０．５０以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載のセルロースアセテート繊維。

[請求項5] フィラメントデニールが１．０以上１２．０以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載のセルロースアセテート繊維。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載のセルロースアセテート繊維により構成された、セルロースアセテートトウバンド。

[請求項7] トータルデニールが８０００以上４４０００以下である、請求項６に記載のセルロースアセテートトウバンド。

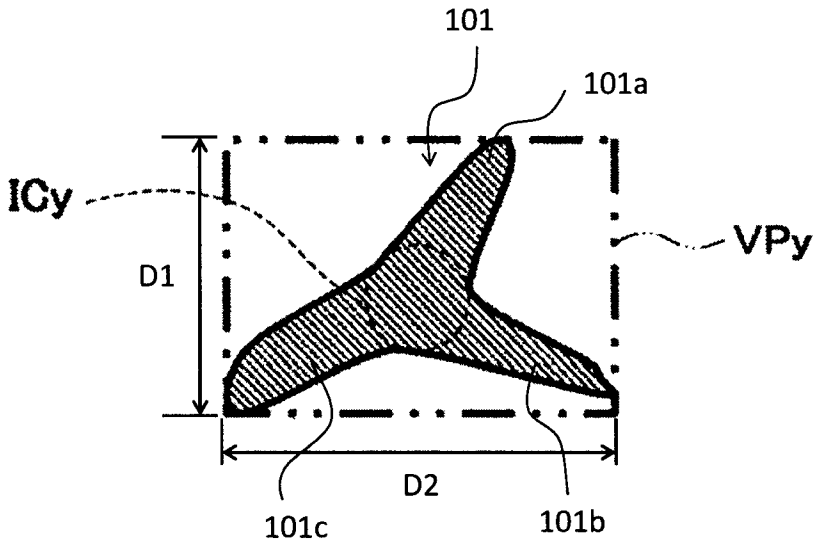
[請求項8] セルロースアセテートを溶解し、並びに、固形分換算で０．０５重量％以上１重量％以下となるように、$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$MnO_2$、$Cr_2O_3$、$Cr_2CuO_4$、NiO、$Sb_2O_3$、及び$CoAl_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種の金属酸化物を添加して、紡糸原液を調製する工程と、

前記紡糸原液を濾過する工程と、

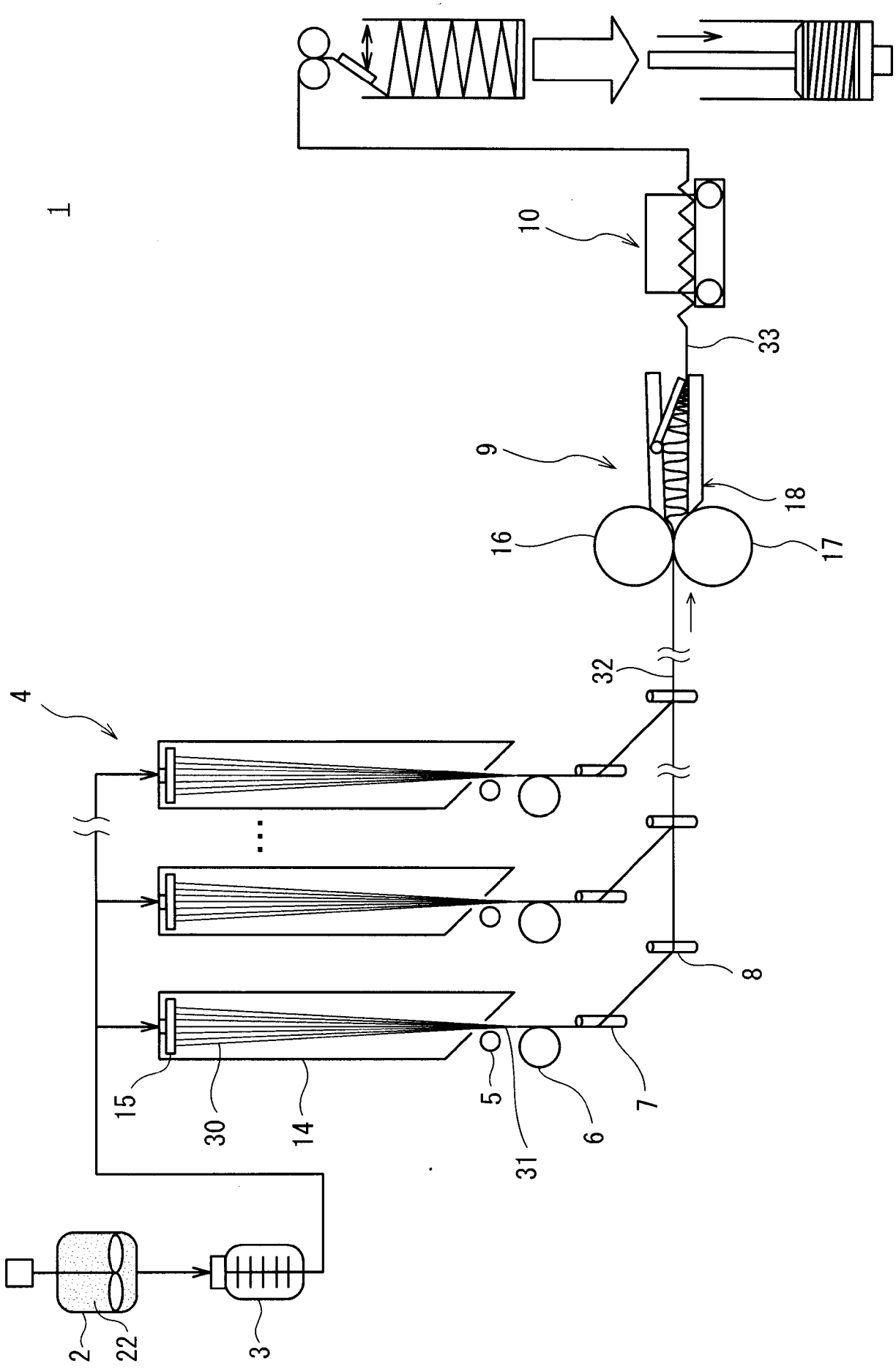
前記濾過した紡糸原液を用いて、セルロースアセテートを紡糸する工程と、を備え、

前記紡糸工程までに、二酸化チタンを添加しない、セルロースアセテートトウバンドの製造方法。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/030263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. D01F2/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. D01F2/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2015-508992 A (CELANESE ACETATE LLC) 26 March 2015, claims, abstract, paragraphs [0045], [0076]-[0079] & US 2013/0112214 A1, claims, abstract, paragraphs [0084]-[0086] & US 2015/0128964 A1 & WO 2013/067511 A2 & EP 2773230 A2 & CA 2854018 A & KR 10-2014-0088590 A & EA 201490914 A & CN 104159460 A & MX 2014005421 A & UA 111244 C | 1, 3-8<br>2 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"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
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 06.11.2018 | 20.11.2018 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2018/030263

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2015-503038 A (CELANESE ACETATE LLC) 29 January 2015, claims, paragraphs [0045], [0077], [0078] & US 2013/0115452 A1, claims, paragraphs [0047], [0085]-[0087] & WO 2013/067503 A1 & EP 2773801 A1 & CA 2854014 A & CN 103998669 A & EA 201490915 A & KR 10-2014-0083050 A & MX 2014005420 A | 1, 3-8<br>2 |
| Y | JP 47-37203 B1 (TEIJIN LTD.) 19 September 1972, examples 1-4 (Family: none) | 2 |
| Y | JP 10-317227 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 02 December 1998, example 1 (Family: none) | 2 |
| X | THANAA et al., Preparation and application of magnetite nanoparticles immobilized on cellulose acetate nanofibers for lead removal from polluted water, Water Science & Technology: Water Supply, 2017, vol. 17.1, pp. 176-187 | 1, 3, 8 |
| A | RICARDO et al., Electrospun composite cellulose acetate/iron oxide nanoparticles non-woven membranes for magnetic hyperthermia applications, Carbohydrate Polymers, 13 June 2018, vol. 198, pp. 9-16 | 1-8 |
| A | US 3618619 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 09 November 1971, claims & GB 1354362 A & DE 2109919 A & FR 2084072 A & BE 763631 A & CA 945450 A | 1-8 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３０２６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D01F2/28(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D01F2/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１８年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１８年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１８年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2015-508992 A (セラニーズ　アセテート，エルエルシー)<br>2015.03.26, [特許請求の範囲][要約]［００４５］［００７６］－［００７９］& US 2013/0112214 A1,<br>[Claims],[Abstract],[0084]-[0086],　& US 2015/0128964 A1 & WO 2013/067511 A2 & EP 2773230 A2 & CA 2854018 A & KR 10-2014-0088590 A & EA 201490914 A & CN 104159460 A & MX 2014005421 A & UA 111244 C | 1,3-8<br>2 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「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」国際出願日前の出願または特許であるが、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
「Ｔ」国際出願日又は優先日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文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０６．１１．２０１８ | ２０．１１．２０１８ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　９７２７
小石　真弓
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2015-503038 A (セラニーズ　アセテート, エルエルシー)<br>2015.01.29, [特許請求の範囲]［００４５］［００７７］－［００７８］<br>& US 2013/0115452 A1, [Claims] , [0047], [0085]-[0087] & WO 2013/067503 A1 & EP 2773801 A1 & CA 2854014 A & CN 103998669 A & EA 201490915 A & KR 10-2014-0083050 A & MX 2014005420 A | 1,3-8<br>2 |
| Y | JP 47-37203 B1 (帝人株式会社) 1972.09.19, ［実施例１－４］(ファミリーなし) | 2 |
| Y | JP 10-317227 A (三菱レイヨン株式会社) 1998.12.02, ［実施例１］(ファミリーなし) | 2 |
| X | THANAA et al., Preparation and application of magnetite nanoparticles immobilized on cellulose acetate nanofibers for lead removal from polluted water, Water Science & Technology: Water Supply, 2017, Vol.17.1, p176-187 | 1,3,8 |
| A | RICARDO et al., Electrospun composite cellulose acetate/iron oxide nanoparticles non-woven membranes for magnetic hyperthermia applications, Carbohydrate Polymers, 2018.06.13, Vol.198, p9-16 | 1-8 |
| A | US 3618619 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 1971.11.09, Claims & GB 1354362 A & DE 2109919 A & FR 2084072 A & BE 763631 A & CA 945450 A | 1-8 |