

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4396536号  
(P4396536)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010.1.13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009.10.30)

(51) Int.Cl. F 1  
D O 1 F 6/12 (2006.01) D O 1 F 6/12 A

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2005-24416 (P2005-24416)  
(22) 出願日 平成17年1月31日(2005.1.31)  
(65) 公開番号 特開2006-207097 (P2006-207097A)  
(43) 公開日 平成18年8月10日(2006.8.10)  
審査請求日 平成19年8月2日(2007.8.2)

(73) 特許権者 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
(72) 発明者 竹原 勝己  
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
東レ株式会社愛媛工場内  
(72) 発明者 桑嶋 富夫  
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
東レ株式会社愛媛工場内

審査官 平井 裕彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 細繊維ポリテトラフルオロエチレン繊維の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マトリックス成分としてのビスコースとポリテトラフルオロエチレンの水分散液との混合液を、硫酸濃度7～13%、硫酸ソーダ濃度7～15%を含有する凝固浴中に複数の口金孔から吐出し、紡糸、精練した後、焼成ローラ間で1～5%のリラックスを与えながら80\_\_以上320\_\_未満の温度で半焼成した後、320～380\_\_の温度で焼成を行ない、延伸前に一旦巻き取るか、もしくは巻き取らずに、延伸して、繊維が3.3 d t e x以下でかつ繊維ばらつきが10%以下である丸形断面ポリテトラフルオロエチレン繊維を製造することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン繊維の製造方法。

【請求項2】

接触タイプの焼成ローラを用いて半焼成することを特徴とする請求項1記載のポリテトラフルオロエチレン繊維の製造方法。

【請求項3】

半焼成および焼成の前に、アルカリ濃度0.08～0.16wt%のアルカリ水溶液による洗浄を行うことを特徴とする請求項1または2記載のポリテトラフルオロエチレン繊維の製造方法。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載のポリテトラフルオロエチレン繊維の製造方法にて得られるポリテトラフルオロエチレン繊維。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、マトリックス紡糸法により、織度が均一で且つ細織度であり、丸形断面を有するポリテトラフルオロエチレン繊維を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略称する）繊維に代表されるフッ素樹脂系繊維は、その優れた耐熱性、耐薬品性、電気特性あるいは低摩擦係数などから、産業資材用途に広く用いられている。

## 【0003】

PTFEは不溶解性であり、また加熱溶融時に非常に高い溶融粘度を持っている。その製法は、従来公知のマトリックス法（エマルジョン法ともいう）、スプリット剥離法、またはペースト押出法などにより生産される。一方、PTFEを共重合させた共重合系のフッ素系樹脂（4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体（FEP）、4フッ化エチレン-パーフロロアルコキシ基共重合体（PFA）または4フッ化エチレン-オレフィン共重合体（ETFE）など）は溶融紡糸法により生産が可能である。

## 【0004】

スプリット剥離法による異形断面PTFE繊維および該異形断面繊維を用いたフェルト状フィルタ材は公知である（特許文献1）。しかし、スプリット剥離法で得られる異形断面繊維はその製法上、どうしても扁平断面形状となり、その形状・織度もランダムで不均一となるため、フェルト加工時にネップが発生しやすく生産が困難であるという欠点があった。

## 【0005】

また、共重合タイプのフッ素系樹脂を用いた溶融紡糸による異形断面繊維およびこれを用いたバグフィルタは公知である（特許文献2,3）。しかしながら、溶融紡糸を行う共重合タイプのフッ素系樹脂は溶融時の流動性を与える目的で共重合しているため、どうしてもPTFEに比べ耐薬品性・耐熱性に劣ってしまう。

## 【0006】

PTFE繊維のエマルジョン法による製法は特許文献4,5により公知である。特許文献4には平均織度が3d以下の細織度PTFE繊維が記載されているが、この方法によると、製糸時の糸切れが発生し安定した生産が困難であるという問題があった。特許文献5の方法によっても細織度PTFE繊維を安定に製造することは困難であった。

## 【0007】

すなわち、これまで織度が均一で且つ3.3dex以下の細織度で安定生産が可能な工業的に実用化可能なPTFE繊維の製造方法は見いだされていなかったのである。

## 【0008】

一方で、PTFE繊維は、その用途の中でもゴミ焼却炉のバグフィルター用途に特に広く用いられており、フッ素繊維とガラス繊維との複合品が広く利用されている。あるいはまた、ガラス繊維以外の耐熱性繊維、例えばアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドあるいはポリパラフェニレンベンゾオキサゾールなどを用いたバグフィルターも広く用いられている。

## 【0009】

上記の耐熱性繊維を用いたバグフィルターに対して、現在はダストの捕集効率がさらに高いバグフィルターが求められている。これは例えばガス化溶融処理炉等に用いられるバグフィルターであり、粒径の小さなダストの捕集が可能な高捕集効率のフィルターである。

## 【0010】

あるいは、また、フッ素樹脂系繊維を用いた微粒子封止材料も広く用いられている。例えばプリンターのトナー封止材料などであり、150以上の温度で微少なトナーを封止するものである。トナーのカラー化が進むにつれ、さらに微少なトナーの封止が可能な材

10

20

30

40

50

料が求められている。

【0011】

そこで、耐熱性繊維のフェルト表面にフッ素樹脂の微多孔膜を貼り合わせ、該微多孔膜でダストを高効率に捕集する方法が提案されている（特許文献6）。確かにこの方法では0.5 μm以下のダストの捕集効率は高いが、フッ素樹脂の微多孔膜と他素材との接着性が悪いため、剥離してしまうという問題がある。さらにバグフィルター用に使用した場合、逆洗パルスを打つ時にリテーナーと摩擦を生じるため、この摩擦力によっても剥離が発生する問題がある。

【0012】

あるいは、特許文献7にあるように、極細繊維層とフェルト基材層とをニードルパンチ処理して一体化し、極細化可能繊維の分布を表面から裏面に向かって漸減させ、次に高圧水流パンチによって極細化可能繊維を分割して極細化させるような高捕集効率のフィルターが公知である。しかしこのフィルターでは、2種類以上の異なる繊維を積層する必要があり、加工工程が多い問題がある。さらに、特許文献7の極細化可能繊維はポリアミド/ポリエステル分割繊維が例示されているにすぎない。

【0013】

また、特許文献8には、分枝及び/またはループを有するフッ素樹脂繊維を用いた濾材が記述されているが、該繊維はカーディング処理してウェブとした後、ニードルパンチすることで分枝及び/またはループを生じる繊維である。この方法で得られる分枝及び/またはループを有する布帛は、表面および内部、全体にわたってフッ素樹脂繊維が分割しているため、ウェブの強度が低下する問題がある。

【特許文献1】特開2001-276528号公報（特許請求の範囲、第2頁）

【特許文献2】特公平3-10723号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2002-282627号公報（第3, 5, 6欄）

【特許文献4】登録2571379号公報（特許請求の範囲、第4頁）

【特許文献5】登録3327027号公報（特許請求の範囲、第3, 4頁）

【特許文献6】特開2000-140588号公報等（特許請求の範囲）

【特許文献7】特開平4-32649号公報（特許請求の範囲）

【特許文献8】特開2000-61224号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の課題は、丸形断面を有し、繊維度が3.3 d t e x以下で均一なP T F E繊維をマトリックス紡糸法により安定して製造し得る方法を提供することにある。更に、本発明で得られた細繊維P T F E繊維を用いることにより、より微小なダストの捕集性に優れた布帛を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記課題を解決するために、次のような手段を採用する。

【0016】

すなわち、マトリックス成分としてのビスコースとポリテトラフルオロエチレンの水分散液との混合液を、硫酸濃度7~13%、硫酸ソーダ濃度7~15%を含有する凝固浴中に複数の口金孔から吐出し、紡糸、精練した後、焼成ローラ間で1~5%のリラックスを与えながら80\_\_以上320 未満の温度で半焼成した後、320~380 の温度で焼成を行ない、延伸前に一旦巻き取るか、もしくは巻き取らずに、延伸して、繊維度が3.3 d t e x以下でかつ繊維ばらつきが10%以下である丸形断面ポリテトラフルオロエチレン繊維を製造することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン繊維の製造方法である。また、上記方法で得られる、丸形断面を有し、繊維度が均一である細繊維P T F E繊維である。

【0017】

10

20

30

40

50

本発明によれば、これまでになかった丸形断面を有し、織度が均一である細織度 P T F E 繊維を安定して製造することができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明の方法で得られた繊維を用いると、これまで以上に微小なダストの捕集性に優れた布帛を得ることができる。およびそれをフィブリル化させた布帛はダストの捕集効率が高く、フィルター用材料または微粒子封止用材料用の布帛に好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。

10

【0020】

本発明は、前記課題、つまり P T F E 繊維の特性を損なうことなく、より微少なダストの捕集性に優れた布帛を求めて鋭意検討した結果、丸形断面を有する均一な細織度 P T F E 繊維を配した布帛構成とすることによりかかる課題を一挙に解決できることを究明し、そして、丸形断面を有する均一な細織度 P T F E 繊維を製造する方法を開発したものである。

【0021】

フッ素系ポリマーには P T F E の他に P T F E に共重合した 4 フッ化エチレン - 6 フッ化プロピレン共重合体 ( F E P )、4 フッ化エチレン - パーフロロアルコキシ基共重合体 ( P F A )、または 4 フッ化エチレン - オレフィン共重合体 ( E T F E ) などがあり、これらは溶融紡糸により生産されている。しかしながら、耐熱性の点から P T F E が最も優れている。本発明はこれまで開示されていなかった P T F E からなる丸形断面を有し細織度で均一な繊維を製造するものである。

20

【0022】

これまで P T F E 繊維の製造方法にはマトリックス紡糸法 ( エマルジョン法ともいう )、スプリット剥離法、ペースト押出法などが知られている。

【0023】

スプリット剥離法とは P T F E の粉末をシリンダ圧縮せしめた後、焼結、スプリット剥離させた後、延伸する製法である。

【0024】

ペースト押出法とは、マトリックスポリマーを用いずに P T F E の粉末をワックス状潤滑剤と混練し、棒状もしくはフィルム状に成形した後、該潤滑剤を除去し、延伸、焼成 ( 焼成しない場合もある ) する製法である。しかしながら、これら 2 つの製法では、どうしてもその製法上細く切り裂いて得られる最終繊維状物の断面は扁平形状であり、しかもランダムで均一性に劣り、特に短繊維としてフェルト加工する際にはネップなどが生成されやすいという欠点があった。

30

【0025】

本発明で得ようとする丸形断面を有する均一な細織度 P T F E 繊維はマトリックス紡糸法での製造が必要である。マトリックス紡糸法とは、ビスコースなどをマトリックス成分として用い、このビスコースと P T F E の水分散液との混合液を凝固浴中に吐出して繊維化し、次いで精練した後、焼成を行う。ポリマーの融点以上で焼成することで、マトリックス ( セルロース ) の大部分を焼成飛散させながら、P T F E を溶融し、粒子間を融着する。これによって、初めてその後の延伸性が付与される。焼成後、未延伸糸は直接 1 S T E P もしくは 2 S T E P に分けて延伸され、強度が発現する。

40

【0026】

本発明で得ようとする丸形断面を有する均一な細織度 P T F E 繊維は、該マトリックス紡糸法を用い、しかも特定の条件下で製糸を行うことで初めて得られるものであり、スプリット剥離法やペースト押出法で得ることは出来ない。

【0027】

本発明の均一な細織度 P T F E 繊維を製造するためには、マトリックス成分としてビス

50

コースを用い、このビスコースとPTFEの水分散液との混合液を、硫酸濃度7～13%、硫酸ソーダ濃度7～15%に制御した凝固浴槽に複数の口金孔から吐出し、紡糸、精練した後、焼成ローラを用い、焼成ローラ間で1～5%のリラックスを与えながら80℃以上320℃未満の温度の半焼成工程を経た後に、320～380℃の温度で焼成を行ない、延伸前に一旦巻き取るか、もしくは巻き取らずに、延伸することが必要である。

【0028】

本発明で用いるビスコースは通常レーヨン製造に用いられるもの、すなわちセルロース濃度5～10重量%、アルカリ濃度4～10重量%、二硫化炭素27～32重量%(セルロースに対し)が好ましい。

【0029】

本発明で用いるPTFEの水分散液は濃度は50～70重量%、安定剤として非イオン活性剤またはアニオン活性剤をPTFEポリマに対して3～10重量%含有するものが好ましく用いられる。またPTFE水分散液の分散粒子の大きさは0.5μm以下、好ましくは0.3μm以下である。

【0030】

これらビスコースとPTFEの水分散液を混合させて混合液を作製する。この際、混合液中のPTFE濃度は20～40%、好ましくは25～35%、一方、セルロース濃度は2～6%、好ましくは3～5%程度である。

【0031】

この時、PTFE濃度が40%を超えて高すぎると凝固浴中で糸条が凝固しにくくなる。また精練浴・アルカリ浴中で糸条からPTFE粒子が脱落して安定した紡糸が行えなくなってしまう。また、焼成時にPTFE粒子同士の融着が強固となり単糸間融着が激しくなる他、単糸自体のフィブリル化も発現しにくくなるので好ましくない。PTFE濃度が20%未満となると、凝固浴中で凝固はしやすくなるが焼成時に均一な断面形状を保つことが困難になる他、焼成後の繊維中に炭化成分が多く残存するようになるため繊維強度が著しく低下し好ましくない。

【0032】

この混合された混合液は脱泡されるが、この時温度が高いとビスコースが凝固してしまう懸念、また水分が蒸発しPTFEが凝集する懸念がある。そのため、脱泡時は15℃以下の低温に制御することが好ましい。真空度は約10 Torr程度が好ましい。ビスコースとPTFEの混合のタイミングについては脱泡前にビスコースとPTFE水分散液を混合するか、それぞれ脱泡した後スタティックミキサーなどを用い口金に導く直前で混合する方法が採用できる。

【0033】

次に、この紡糸混合液は凝固浴中に浸漬された多数の吐出孔からなる成型用口金より吐出し、凝固される。

【0034】

凝固浴としては無機鉱酸および/または無機塩の水溶液が用いられるが、本発明では硫酸・硫酸ソーダの混合水溶液を用いる。

【0035】

このとき硫酸濃度は7～13%が好ましい。硫酸濃度が7%未満であると凝固浴中で糸条が凝固する速度が非常に遅くなるため所望の丸形断面を得ることが困難となるので好ましくない。一方、硫酸濃度が13%を超えると繊維表面に付着した硫酸が脱酸されにくく焼成工程で糸切れが多発する他、凝固浴中で糸条が凝固する速度が非常に速くなり、この場合も断面形状のコントロールが困難となるので好ましくない。

【0036】

硫酸ソーダ濃度は7～15%に調整することが好ましい。硫酸ソーダはセルロースの急激な凝固を抑制する。硫酸ソーダ濃度が7%未満の場合、凝固浴中で糸条が凝固する速度が非常に速くなり、断面形状のコントロールが困難となるので好ましくない。一方、硫酸ソーダ濃度が15%を超える場合、凝固浴中で糸条が凝固する速度が非常に遅くなるため

10

20

30

40

50

所望の断面形状を得ることが困難となり好ましくない。すなわち、本発明ではマトリックス法を用いて上記した硫酸濃度及び硫酸ソーダ濃度の両方を特定の範囲内に調整することで均一な P T F E 繊維を製造することができたのである。

【 0 0 3 7 】

半焼成には接触タイプの焼成ローラまたは非接触タイプの焼成ヒーターを用いることができるが、好ましくは、接触タイプの焼成ローラを用いる。精練浴もしくはアルカリ浴から導かれた未焼成糸をそのままもしくはニップローラなどで絞った後、焼成ローラ間で 1 ~ 5 % のリラックスを与えながら 8 0 °C 以上 3 2 0 °C 未満の温度の半焼成工程を行うことが必要である。8 0 °C 以上 3 2 0 °C 未満の温度に保った接触タイプの半焼成工程のローラに導かれた未焼成糸はローラ上で急速に収縮し張力を増す。リラックス率が 1 % 未満であれば張力が高くなりすぎて丸形の断面形状を均一に保つことが困難となり、また、特に 3 . 3 d t e x 以下の細繊維度を製造する場合には収縮による糸切れが多発してしまう。5 % を超えるとリラックス率が高すぎて糸が弛み工程通過性に問題が生じてしまう。但し、1 ~ 5 % のリラックスは、半焼成に入った直後の焼成ローラ間に 1 回だけではなく半焼成工程のローラ間や焼成工程のローラ間においても行うことができる。

10

半焼成工程は次いで行う焼成工程に入る前にはならない工程である。半焼成工程のローラ温度が 8 0 °C より低い場合は、次いで行う焼成工程で一気に繊維に熱がかかるため繊維断面が変形もしくは単糸間での融着が発生する。一方、3 2 0 °C より高い場合は半焼成段階で一気に繊維に熱がかかるため繊維断面が変形もしくは単糸間での融着が発生しやすい。従って、半焼成工程のローラは 8 0 °C 以上 3 2 0 °C 未満の温度の範囲に保つことが必要である。

20

【 0 0 3 8 】

この時、各ローラ温度は単独で変更出来、上記範囲内で有れば特に限定無く設定できる。焼成ローラ数により半焼成工程の好適ローラ温度は異なる。半焼成工程のローラ温度は、好ましくは 1 5 0 °C 以上 3 2 0 °C 未満、より好ましくは 2 5 0 °C 以上 3 2 0 °C 未満である。

【 0 0 3 9 】

次いで、半焼成された糸は 3 2 0 ~ 3 8 0 °C の温度で焼成される。この段階でセルロースの大部分は燃焼飛散し、セルロース中の P T F E 粒子は繊維状に熱融着して P T F E 未延伸糸が得られる。焼成温度が 3 2 0 °C より低いと繊維内の P T F E 粒子同士の融着が不十分で、焼成後の延伸時に糸切れが頻発する他、繊維強度も低くなり好ましくない。一方、焼成温度が 3 8 0 °C より高いと熱により繊維断面形状が変形し所望の均一な断面形状を得ることが困難となってしまう。また、単糸間の融着も生じ製品の開繊性に悪影響を与える結果となるので好ましくない。また、焼成時、各ローラ温度は単独で変更出来、上記範囲内で有れば特に限定無く設定できる。

30

【 0 0 4 0 】

次いで P T F E 未延伸糸は、通常用いられる公知の延伸方法で延伸される。即ち、延伸前に一旦巻き取るか、もしくは巻き取らずに、延伸し、P T F E 延伸糸が得られる。延伸は一般に 3 0 0 ~ 4 0 0 °C の温度での熱延伸により行われる。

【 0 0 4 1 】

また、焼成の際に非接触タイプの焼成ヒーターを用い上記と同様にし製造することもできる。

40

【 0 0 4 2 】

精練された後、半焼成、焼成工程を行う前に 0 . 0 8 ~ 0 . 1 6 % のアルカリ濃度でアルカリによる洗浄工程を行うことが好ましい。かかるアルカリ洗浄浴には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩から選ばれた化合物の水溶液を用いるが、一般にはアルカリ金属の水溶液、中でも苛性ソーダ水溶液が好適に用いられる。該化合物の濃度は 0 . 0 8 ~ 0 . 1 6 w t % が好ましい。一般に、次工程の焼成温度範囲にもよるが、P T F E 繊維は焼成工程に入る際、繊維表面に酸成分が残存していると焼成工程での糸切れが頻発する。従来の 3 . 3 d t e x を越える太繊維 P T F E 繊維であれば

50

、精練工程のみでもその精練時間を長く考慮すれば洗浄は十分である。しかしながら、本発明でいう  $3.3 \text{ dtex}$  以下の細繊維 PTFE 繊維を製造する場合には、その細繊維系の 繊維表面積が広いゆえに、表面の酸成分をアルカリで中和および洗浄することが好ましい。アルカリによる洗浄は脱酸による糸切れ抑制の他に焼成具合つまり色目やフィブリル化しやすさにも影響を与える。

本発明の半焼成及び焼成温度の範囲内で実施する場合には、アルカリ浴の濃度が  $0.08 \sim 0.16 \text{ wt}\%$  が好ましい。アルカリ浴の濃度が  $0.08 \text{ wt}\%$  未満であると焼成時にセルロース分が分解しにくく、その結果、焼成後の繊維に分解しきれないセルロース分が多く残存し、その後の延伸がしにくくなり、延伸工程で糸切れが頻発する傾向となる。一方、アルカリ浴の濃度が  $0.16 \text{ wt}\%$  を超えるとアルカリ洗浄時にセルロースが溶けだし、アルカリ浴中やガイドにカスが溜まりやすくなる。また半焼成・焼成工程に入る際の未焼成糸強度が弱くなり、工程通過性トラブルを発生しやすくなるので好ましくない。また、焼成時繊維内部の PTFE 粒子同士の融着が強固となり、フィブリル化しにくくなるので好ましくない。より好ましいアルカリ濃度は、 $0.10 \sim 0.14 \text{ wt}\%$  である。

【0043】

更にアルカリ浴の温度は、 $20$  以下が好ましい。アルカリ浴の温度が  $20$  を超えた場合もアルカリ濃度が高すぎる場合と同様にアルカリ洗浄時にセルロースが溶けだし、アルカリ浴中やガイドにカスが溜まりやすくなる他、半焼成・焼成工程に入る際の未焼成糸強度が弱くなり、工程通過性トラブルを発生しやすくなるので好ましくない。アルカリ浴の温度は、好ましくは  $15$  以下である。

【0044】

本発明に係る PTFE 繊維は繊維度が  $3.3 \text{ dtex}$  以下である。ダスト捕集効率を向上させる目的では表面積を上げるため細繊維化させることが有効である。しかし、一方で通気性を向上させる目的では太繊維化も要望される。この場合、本発明の細繊維 PTFE 繊維を他の太繊維繊維と混合して使用することができる。そうすることで通気性が高いレベルを保ったまま、ダスト捕集性能も高いフェルトが得られる。本発明の細繊維 PTFE 繊維は好ましくは  $2.2 \text{ dtex}$  以下であり、この範囲内においては、これまでのダスト捕集性能を遙かに凌ぐフェルトが得られる。

【0045】

次に、本発明の PTFE 丸断面繊維の繊維度ばらつきは  $10\%$  以下である。前述した通り、スプリット剥離法やペースト押出法で得られる繊維は、その断面がランダムでその繊維度も不均一であり、その繊維度ばらつきは非常に大きい。そのため、ダスト捕集性能は良好であるが、その一方フェルト加工時にネップなどが生成されやすく加工が困難という欠点があった。本発明では、細繊維化とともに繊維度ばらつきを抑えた丸形断面の PTFE 繊維を製造したことでこれらの両立ができるようになったものである。繊維度ばらつきが  $10\%$  を超えることは、断面形状および繊維度が不均一であることを意味しており、安定した加工を行うことが困難となる。

【0046】

一方、フェルト加工時において、本発明法で得られる繊維度ばらつきを  $10\%$  以下に抑えた丸断面の細繊維 PTFE 繊維であって繊維の異なるもの同士を混合してもよい。また、本発明法で得られる丸断面の細繊維 PTFE 繊維と、スプリット剥離法やペースト押出法で得られる PTFE 繊維とを適正な混合割合で用いてもよい。

【0047】

【0048】

更に本発明の PTFE 繊維を、カットした短繊維原綿として使用する際には、繊維長は、 $30 \sim 100 \text{ mm}$  程度であればよいが、特に限定されない。

【0049】

本発明の PTFE 繊維の単糸強度は  $0.7 \text{ cN/dtex}$  以上、単糸伸度は  $50\%$  以下であることが好ましい。単糸強度が  $0.7 \text{ cN/dtex}$  未満、単糸伸度が  $50\%$  を越える繊維を後加工する場合、単繊維が延伸され、工程通過性不良となるので好ましくない。

10

20

30

40

50

また、本発明の P T F E 繊維が短繊維原綿である場合、その 3 0 0 × 3 0 分における乾熱収縮率は 3 0 % 以下であることが好ましい。実際にフェルトなどを作製して使用する場合、その素材のもつ耐熱性ゆえに高温下で使用されることが多く、高温下でフェルトが大きく収縮すると目詰まりを起しやすくなり、好ましくないからである。その乾熱収縮率は、より好ましくは 2 0 % 以下である。

#### 【 0 0 5 0 】

本発明法で得られる P T F E 繊維を用いて布帛を製造する場合、その布帛の形態は、織編物、不織布、フェルトなどであり、特に限定されない。また、該布帛は本発明の P T F E 繊維とともにガラス繊維やアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリパラフェニレンベンゾオキサゾールなどの繊維と混合して作製することができる。しかし、アラミド繊維は分解温度が 5 0 0 以上と優れているが、耐酸性が低い弱点があり、ポリフェニレンサルファイド繊維は耐薬品性に優れるものの、融点が 2 8 5 と耐熱性がやや低い。ポリイミド繊維の場合耐アルカリ性にやや問題があり、ポリフェニレンベンゾオキサゾール繊維は、高強度ではあるが、市場価格が非常に高価である。ガラス繊維は分解点が 7 0 0 以上と耐熱性は問題ないが、耐アルカリ性にやや問題がある。これに対してフッ素樹脂系繊維、中でも P T F E 繊維は特定の過フッ化有機液体に 2 9 9 以上で溶けることと、溶融アルカリ金属にわずかに侵される以外は、非常に優れた耐薬品性を示し、また耐熱性も融点が 3 2 7 と高温であることから、総合的に見てフッ素樹脂系繊維が最もバランスよく優れた性能を発揮する。そのため、最もフィルター用途に好適である。その混合比率としては本発明の P T F E 繊維を 2 0 ~ 1 0 0 %、好ましくは 4 0 ~ 1 0 0 % の割合で混織することが好ましい。本発明の P T F E 繊維はそのまま布帛として使用することもできるが、以下で説明する フィブリル化した布帛として使用するとより効果的である。

#### 【 0 0 5 1 】

本発明でいうフィブリル化を有する布帛とは、フィブリル化した P T F E 繊維が布帛表面の総面積の 5 0 % 以上を占めることが好ましい。総面積の 5 0 % 未満しか占有しない場合は、0 . 5 μ m 以下のダストの捕集効率が低い布帛しか得ることができないからである。

#### 【 0 0 5 2 】

次に、かかる布帛の製造方法について説明する。すなわち、かかるフィブリル化した P T F E 繊維からなる布帛は、フィブリル化していない P T F E 繊維から構成される布帛の表面に、物理的衝撃を加えることで、該表面にフィブリル化した P T F E 繊維を生成させる手段を用いて製造するものである。

#### 【 0 0 5 3 】

本発明の布帛では、表面に最小繊維度が 1 . 1 d t e x 以下、更に 0 . 1 d t e x 以下であるフィブリル化した P T F E 繊維があり、表面から内部に向かって繊維の大きい P T F E 繊維の割合が漸次増大する布帛が好ましい。なぜなら布帛の厚み方向で全体にわたってフィブリル化した P T F E 繊維からなる布帛は、構成繊維が全て細く分割してしまったため、布帛の強度が低下してしまい好ましくない。また、布帛表面でフィブリル化した P T F E 繊維と共に、布帛内部にフィブリル化せずに存在する P T F E 繊維がダストの捕集効率を向上させる。ここでいうフィブリル化していない P T F E 繊維からなる布帛は、P T F E 短繊維からなるウェブをニードルパンチで一体化したフェルトとすれば、問題なく用いることができる。

またここでいうフェルトにおいては、P T F E 繊維の短繊維からなるウェブと、耐熱性繊維のマルチフィラメントやモノフィラメントからなる織物からなる基布を積層したもので よい。あるいは、フッ素樹脂系繊維（4フッ化エチレン - 6フッ化プロピレン共重合体（F E P）、4フッ化エチレン - パーフロロアルコキシ基共重合体（P F A）または4フッ化エチレン - オレフィン共重合体（E T F E）など）からなる織物や編み物単体も、基布として用いることができる。さらにまた、フィブリル化していない P T F E 繊維からなる布帛として、P T F E 繊維からなるウェブ単体でも良く、あるいはまた、



このウェブをカレンダーした布帛や、樹脂を付着して硬化したレジンボンド不織布でも問題なく用いることができる。

【 0 0 5 4 】

本発明の物理的衝撃は、高圧ジェット水流処理であることが好ましい。なぜなら高圧ジェット水流処理をすることで、例えばニードルパンチなどによって発生する針穴や、繊維の断裂が発生するのを最小限に抑えて、物理的衝撃を与えることができるためである。

【 0 0 5 5 】

ここでいう高圧ジェット水流処理は3 MPa . 以上の処理圧が好ましい。丸断面のフッ素繊維と比べ、本発明で得られる異形繊維を用いることで処理圧を3 MPa . まで低く設定してもフィブリルの発現が可能となり、繊維へ与えるダメージを極力抑えることが可能である。一方、処理圧が3 MPa . 未満であると繊維がフィブリル化せず、0 . 5 μm 以下のような微少ダストの捕集効率が低い布帛しか得られないため、好ましくない。

【 0 0 5 6 】

本発明で得られる布帛はフィルター用材料または微粒子封止用材料用途に好適に用いることができる。本発明の布帛によれば、飛灰や粉塵を捕集するフィルターのみならず、さらには、液体用の濾過フィルターでも問題なく用いることができ、更には微粒子封止材料として、例えばプリンターのトナー封止材料などとして使用することができるが、これらの用途に限定されるものではない。

【実施例】

【 0 0 5 7 】

以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、布帛の各物性の測定方法は以下の通りである。

【 0 0 5 8 】

[ P T F E 繊維の織度ばらつき ]

フィブリル化させる前の P T F E 延伸糸からサンプルをランダムに抜き取り下記の通り包埋法により断面写真を撮影する。その上でそれぞれの断面写真を切り取り重量を測定することで断面積を求め、本発明の P T F E 繊維は比重  $2 . 3 0 \text{ g / cm}^3$  を用いて織度を計算した。ランダムに30本測定し、平均値を算出する。その平均値と最小織度、最大織度の大きい方のばらつきの程度を測定した。

【 0 0 5 9 】

< 包埋法 >

サンプル糸を成形枠にやや張力を加え粘着テープで固定する。200 で加熱してパラフィンとステアリン酸の混合物を溶融させる。130 になったらエチルセルロースを少量ずつ加え、攪拌しながら1時間保温して泡を抜く。100 まで落とした後、成形枠に流し込む。冷却・固化させた後、適当な大きさのブロックに切り分ける。マイクロームを用いて、ブロックから切片(厚さ7 μm程度)を切り出し、スライドガラスの上に載せる。このとき、スライドガラス上にアルブメンを薄く塗り延ばしておく(アルブメンは卵の白身とグリセリン等量、防腐剤としてサリチル酸ソーダ1wt%添加したもの)。70 に保った乾燥機に20分放置して熱処理を行い乾燥させた後、酢酸イソアミル浴に約1時間浸し、脱包埋を行ない、その後風乾する。スライドガラスの上に流動パラフィンを一滴滴つけ、空気が入らないようにカバーガラスを静かに載せ、顕微鏡を用いて写真を撮影する。

【 0 0 6 0 】

[ カード通過性 ]

室内温度30、相対湿度60%とし、カード機に2 g / m ~ 10 g / m の原綿を投入しつつ、ローラー通過時のシリンダーローラーの巻き付き、ネップの発生を観察し、以下のように評価した。

良好

やや悪い

× 非常に悪い

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 1 】

[ 布帛表面の総面積に占めるフィブリル系の割合（以下フィブリル割合と記述） ]

布帛の表面写真を撮影し、フィブリル系の占める面積をよみとった。撮影倍率は50倍で、ビデオハイスコープを用いた。

## 【 0 0 6 2 】

[ 最小繊維径 ]

布帛の断面写真を電子顕微鏡で撮影し、最も繊維径の細い繊維を選択し、該繊維の繊維直径をよみとる。撮影倍率は1000倍とする。

## 【 0 0 6 3 】

[ ダスト捕集効率 ]

捕集効率は大気塵計数法により実施した。ダスト粒径は0.5 μm以下、濾過風速は1.0 m/分で、パーティクルカウンターを使用して、大気中のダストの捕集効率を測定したデータである。

## 【 0 0 6 4 】

( 実施例 1、 2 )

ビスコース熟成度（塩点）8.0、セルロース濃度9.0%、アルカリ濃度6.2%のビスコース50重量%と濃度60%のPTFE水分散液50%を混合した後、10 Torrの減圧下で脱泡して重合体濃度30%の成形用原液を得た。原液中のポリマーに対するPTFE樹脂含有量は87.0%であり、30における原液粘度は132ポイズであった。この原液を、複数の丸吐出孔（0.12 mm x 600ホール）を有する成形用口金に導き、表1に示す断面形状、織度になるように凝固浴中に吐出した。

## 【 0 0 6 5 】

凝固浴は硫酸濃度10.0%、硫酸ソーダ濃度11.0%の混合水溶液であり、温度は10であった。次いで凝固した未焼成糸を温度80の温水で洗浄した後、濃度0.12%の苛性ソーダ水溶液を入れたアルカリ浴中に導いて精練し、酸成分を完全に除去した。その後、アルカリ浴から導かれた未焼成糸をニップローラで絞った後、4%のリラックスを与えながら280の温度で半焼成を行ない、次いで350に保った焼成ローラを用いて焼成を行い30 m/分の速度で引き取り、未延伸糸を得た。次いで未延伸糸を350の温度で熱延伸し、表1に示す断面形状のPTFE延伸糸を得た。この紡糸、延伸工程において工程通過性は良好で1錘当たりの糸切れ回数は約12時間当たり1回の割合であった。

## 【 0 0 6 6 】

得られたPTFE延伸糸を合糸し、捲縮を掛けカットしてPTFEステーブルを得た。該ステーブルをカーディング処理してウェブを得た。しかる後にPTFEマルチフィラメントよりなる織物（東レ・ファインケミカル製TOYOFLON#4300）の表裏両側に上記のウェブを積層して、350本/cm<sup>2</sup>でニードルパンチ処理して一体化し、フェルトを得た（実施例2）。このフェルトの表面と裏面から3回ずつ処理水圧15 MPa、送り速度5 m/minでウォータージェットパンチ処理し、表面のフィブリル化した布帛を得た（実施例1）。該繊維の織度、織度ばらつき、カード通過性、該布帛のフィブリルの割合、最小繊維径、捕集効率を測定した結果を表1に示す。

## 【 0 0 6 7 】

( 比較例 1 )

PTFEステーブルファイバー（東レ・ファインケミカル社製“TOYOFLON”7.4 dtex x 70 mm；丸断面）を用い実施例1と同様にしてフィブリル化した布帛を得た。実施例1と比較例1を比べると、本発明で得られる布帛は捕集効率が高いことが分かる。

## 【 0 0 6 8 】

( 比較例 2 )

フィブリル化を行わない点以外は比較例1と同様にして、フィブリル化していないフェルト布帛を得た。布帛のフィブリルの割合、最小繊維径、捕集効率を測定した。結果を表

10

20

30

40

50

1に示す。フィブリル化していない布帛である実施例2と比較例2を比べると、本発明のPTFE繊維を用いた実施例2の方がダスト捕集効率は遙かに優れていた。

【0069】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
断面形状	丸	丸	丸	丸
織度(dtex)	2.2	2.2	7.4	7.4
織度ばらつき(%)	±3	±3	±3	±3
カード通過性	○	○	○	○
目付(g/m <sup>2</sup> )	750	750	750	750
フィブリル割合	93	0	80	0
最小繊維径	0.12	11.0	0.20	26.0
捕集効率	91	88	74	47

10

【0070】

(比較例3)

実施例1で得たPTFE水分散液原液を用い、この原液を複数の丸孔を有する成形用口金に導き、延伸系の織度が2.2dtexになるように凝固浴中に吐出した。凝固浴は硫酸濃度7%、硫酸ソーダ濃度20.0%の混合水溶液であり、温度は23であった。次いで凝固した未焼成糸を温度80の温水で洗浄した後、濃度0.05mol/l(0.2%)の苛性ソーダ水溶液を入れたアルカリ浴中に導いて精練し、酸成分を完全に除去した。その後、アルカリ浴から導かれた未焼成糸をニップローラで絞った後、本発明で言うリラックス半焼成を行うことなくそのまま380に加熱されたローラに接触させて焼成を行い30m/分の速度で引き取り、未延伸糸を得た。次いで未延伸糸を350の温度で熱延伸し、2.2dtexの丸形断面形状のPTFE延伸糸を得た。

20

【0071】

該条件では、硫酸ソーダ濃度が15%を超え、凝固浴中で糸糸が凝固する速度が非常に遅くなったこと、またリラックス半焼成を行うことなくそのまま380に加熱されたローラに接触させて焼成を行った際の急激な熱収縮により工程通過性は不良であり、紡糸、延伸工程において糸切れが激しく1錘当たりの糸切れ回数は約10分当たり1回の割合であった。また、リラックス半焼成を経ず急激に熱焼成を実施したため、延伸後の延伸糸の単糸間融着が激しく、そのため織度ばらつきも±18%と非常に大きな値となった。

30

【0072】

これらの結果から明らかなように、本発明法で得られる細織度PTFE糸を用いると、より微小なダストの捕集性に優れた布帛を得ることができる。また、マトリックス紡糸法により製造される丸形繊維断面を有する3.3dtex以下のPTFE繊維を製造するためには、本発明で言うPTFEの水分散液との混合液を特定の成分、濃度に調整された凝固浴に複数の口金孔から吐出し、紡糸を行う製造方法で、特に焼成を行う際、特定の弛緩率でリラックスを与えながら、特定温度で半焼成工程を経た後に特定温度で焼成を行うことが必要であることが分かる。

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特許第4240387(JP, B2)  
特開2001-146633(JP, A)  
特開平10-273818(JP, A)  
特許第2571379(JP, B2)  
特開2002-348765(JP, A)  
特開2001-276528(JP, A)  
特開平01-215327(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F1/00 - 6/96  
D01F9/00 - 9/04  
D04H1/00 - 18/00  
D03D1/00 - 27/18  
B01D39/16