

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4960616号
(P4960616)

(45) 発行日 平成24年6月27日(2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年3月30日(2012.3.30)

(51) Int.Cl.	F 1
DO 1 F 6/00 (2006.01)	DO 1 F 6/00 Z NMA
DO 1 F 8/14 (2006.01)	DO 1 F 8/14 Z B P Z
DO 1 F 6/62 (2006.01)	DO 1 F 6/62 3 O 3 J
DO 6 M 11/38 (2006.01)	DO 6 M 11/38
DO 6 M 11/00 (2006.01)	DO 6 M 11/00 1 1 O

請求項の数 11 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-283965 (P2005-283965)	(73) 特許権者 302011711 帝人ファイバー株式会社 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号
(22) 出願日	平成17年9月29日 (2005.9.29)	
(65) 公開番号	特開2007-92235 (P2007-92235A)	
(43) 公開日	平成19年4月12日 (2007.4.12)	(74) 代理人 100169085 弁理士 為山 太郎
審査請求日	平成20年6月16日 (2008.6.16)	(72) 発明者 合田 裕憲 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内
		(72) 発明者 沼田 みゆき 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内
		(72) 発明者 神山 三枝 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 短纖維、その製造方法及びその発生前駆体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂からなり、纖維直径が 10 ~ 1000 nm、以下に定義する纖維直径変動係数 (C V d) が 0 ~ 15、纖維長が 50 ~ 1000 μm、以下に定義する纖維長変動係数 (C V 1) が 0 ~ 20 であって、かつアスペクト比 (= 纖維長 / 纖維直径) が 100 ~ 2000 であることを特徴とする短纖維であり、該短纖維が、易溶解成分を海成分、難溶解成分を島成分とする海島型複合纖維から得られる短纖維であって、該海島型複合纖維が溶融紡糸により得られ、溶融紡糸温度における海成分と島成分との溶融粘度比 (海成分 / 島成分) が 1.1 ~ 2.0 であり、該海島型複合纖維の横断面における該島成分の纖維直径 (X d) が 10 ~ 1000 nm、島数が 100 以上、島成分間の海成分の厚み (S) が 0.001 S / X d 0.5 である海島型複合纖維を 50 ~ 1000 μm の纖維長にカットした後、海成分を抽出除去して島成分を短纖維として得ることを特徴とする、短纖維の製造方法。

$$\text{纖維直径変動係数 (C V d)} = d / X d \times 1000 (\%)$$

[但し、纖維直径は纖維断面における長径と短径の平均値とし、d は纖維直径分布の標準偏差、X d は平均纖維直径を示す。]

$$\text{纖維長変動係数 (C V 1)} = 1 / X 1 \times 1000 (\%)$$

[但し、1 は纖維長分布の標準偏差、X 1 は平均纖維長を示す。]

【請求項 2】

熱可塑性樹脂がポリエステル類、ポリアミド類、及びポリオレフィン類から選ばれる少

なくとも 1 種の熱可塑性樹脂である請求項 1 に記載の短纖維の製造方法。

【請求項 3】

海成分がポリ乳酸、超高分子量ポリアルキレンオキサイド縮合系ポリマー、ポリアルキレングリコール共重合ポリエステル及びポリオキシアルキレングリコール系化合物と 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸の共重合ポリエステルから選択される少なくとも 1 種のアルカリ水溶液易溶解性ポリマーである請求項 1 又は請求項 2 に記載の短纖維の製造方法。

【請求項 4】

海成分が 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸を 6 ~ 12 モル % 及び分子量 4000 ~ 12000 のポリエチレングリコールを 3 ~ 10 重量 % 共重合したポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の短纖維の製造方法。

10

【請求項 5】

熱可塑性樹脂がポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ナイロン 6、ナイロン 66、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、又はアイソタクティックポリプロピレンである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の短纖維の製造方法。

【請求項 6】

易溶解成分を海成分、難溶解成分を島成分とする海島型複合纖維である、短纖維の発生前駆体であって、該海島型複合纖維が溶融紡糸により得られ、溶融紡糸温度における海成分と島成分との溶融粘度比（海成分 / 島成分）が 1.1 ~ 2.0 であり、該海島型複合纖維の横断面における熱可塑性樹脂からなる該島成分の纖維直径（ X_d ）が 10 ~ 1000 nm、以下に定義する纖維直径変動係数（ CV_d ）が 0 ~ 15、島成分の纖維長が 50 ~ 1000 μm 、以下に定義する纖維長変動係数（ CV_1 ）が 0 ~ 20 であり、かつアスペクト比（= 纖維長 / 纖維直径）が 100 ~ 2000 であり、

20

島数が 100 以上、島成分間の海成分の厚み（ S ）が 0.001 S / X_d 0.5、該海島型複合纖維の纖維長 50 ~ 1000 μm の海島型複合纖維であることを特徴とする短纖維の発生前駆体。

$$\text{纖維直径変動係数 (} CV_d \text{)} = d / X_d \times 100 \text{ (%)}$$

[但し、纖維直径は纖維断面における長径と短径の平均値とし、 d は纖維直径分布の標準偏差、 X_d は平均纖維直径を示す。]

$$\text{纖維長変動係数 (} CV_1 \text{)} = 1 / X_1 \times 100 \text{ (%)}$$

30

[但し、 X_1 は纖維長分布の標準偏差、 X_1 は平均纖維長を示す。]

【請求項 7】

海成分がポリ乳酸、超高分子量ポリアルキレンオキサイド縮合系ポリマー、ポリアルキレングリコール共重合ポリエステル及びポリオキシアルキレングリコール系化合物と 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸の共重合ポリエステルから選択される少なくとも 1 種のアルカリ水溶液易溶解性ポリマーである請求項 6 に記載の短纖維の発生前駆体。

【請求項 8】

海成分が 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸を 6 ~ 12 モル % 及び分子量 4000 ~ 12000 のポリエチレングリコールを 3 ~ 10 重量 % 共重合したポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルである請求項 6 又は請求項 7 に記載の短纖維の発生前駆体。

40

【請求項 9】

熱可塑性樹脂がポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ナイロン 6、ナイロン 66、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、又はアイソタクティックポリプロピレンである請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の短纖維の発生前駆体。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の短纖維の製造方法により得られる短纖維。

【請求項 11】

請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項記載の短纖維前駆体から海成分を除去して得られる短纖維。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、纖維直径が1 μm以下である短纖維とその製造方法に関し、更に詳しくは、纖維直径が1 μm以下でありながら、纖維直径及び纖維長が殆ど均一であって任意に決めることが可能、かつ抄紙法等による纖維構造体を製造する際に高度に均一分散された状態を達成可能な短纖維とその製造方法及びその中間原料纖維に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、纖維直径が1 ~ 100 nmの範囲で定義されるナノファイバーに代表されるように、纖維直径1000 nm (= 1 μm)以下の超極細纖維が研究対象として着目されており、吸湿性や低分子物質吸着性等の特異性から、超高性能フィルター、電池やキャパシタ等のセパレータ、或いはハードディスクやシリコンウェハース等の研磨材等、高機能材料の原料として検討されている。今後、従来にない新しい機能を発現させるためには、纖維直径や纖維の分散状態及び纖維密度を、纖維の含まれる材料や纖維構造体中でナノオーダーのレベルで随意にコントロールすることが必要とされる。例えば、纖維直径がナノレベルで異なる2種類以上の纖維を不織布の厚み方向に密度勾配をもつ構造としたり、目的に応じて任意の纖維直径、纖維長の短纖維を混合して密度をコントロールできれば、高性能フィルターやセパレータでより精密で高性能な機能を出すことが可能となると考えられる。

【0003】

混合紡糸の纖維の海成分を抽出する方式により、島成分ドメインの60%以上が1 ~ 150 nmの範囲にある超極細纖維の製造を可能としたことが記載されている（例えば特許文献1参照。）。しかしながら、纖維直径が30 nmの範囲にあるものは全纖維数の70%であり、残り30%もの纖維はこれから外れるほど纖維直径分布の広いものであった。また、混合紡糸纖維は、纖維直径のコントロールに海成分を構成するポリマーと島成分を構成するポリマーの混合比率や溶融粘度差、溶解度パラメータ等が影響するため、適切な樹脂の種類と分子量等を選ぶ必要があり、曳糸性等を考慮しても、任意に目標纖維直径の超極細纖維を得ることは非常に困難である。

【0004】

また、ポリビニルアルコールとポリアクリロニトリルの混合紡糸纖維を機械的に叩解してフィブリル化することにより得られる纖維直径が50 ~ 500 nmの纖維を用いて、不織布を得る方法が記されている（例えば特許文献2参照。）。ただし、当然のことながら、未叩解の非フィブリル纖維が多く存在し、纖維直径を任意にコントロールすることが不可能に近い。

【0005】

一方で、纖維直径が均一にされたとしても、纖維長にバラツキがあると、やはり均一な密度の纖維構造体が得られず、偶然性に等しい粗密を生じてしまう。特許文献1に記載の混合紡糸纖維の海成分を除去する方法や特許文献2のような叩解型フィブリル纖維では当然、均一な纖維長を得ることはできない。海島型纖維を所定の長さにカットした後で海成分を除去し、極細纖維を得る手段が開示されている（例えば特許文献3及び4参照。）。カット端からも海成分溶解成分を浸透させ、効率よく海成分を除去することを狙ったものであるが、本発明者らの検討によれば、単に先にカットした上でも、島成分の纖維直径が1 μm以下の海島型纖維では、中央部の海成分除去が難しく、超極細纖維の収率を上げることが困難である。また、島成分の纖維の間隔をコントロールすることが困難で、そのまま応用できるものではない。一方、海島型纖維をトウの状態で海成分を除去した後、カットする方法も記載されているが、島成分の纖維直径が1 μm以下の海島型纖維では、中央部の海成分を構成するポリマーの除去が困難で超極細纖維の収率を上げることは困難である（例えば特許文献5参照。）。

前述の如く、1 μm以下の超極細纖維で、纖維直径及び纖維長がともにほぼ均一である

10

20

30

40

50

超極細短纖維は存在していなかった。

【0006】

【特許文献1】特開2004-169261号公報

【特許文献2】特開2003-129393号公報

【特許文献3】特開2003-105660号公報

【特許文献4】特開平7-331581号公報

【特許文献5】特開2003-253555号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、纖維直径と纖維長の分布が少ない均一な纖維直径1μm以下の短纖維を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記課題を解決するために銳意検討を重ねた結果、島成分間隔を精密に制御でき、かつ海成分抽出除去性の良好となるように適切な海成分を構成するポリマーと島成分を構成するポリマーを選択して精密多島海島複合紡糸を行い、この未延伸糸又は延伸糸を50~1000μmにカット後、海成分を除去する方法で、纖維直径及び纖維長が比較的均一であり、分散性が良好で纖維構造体の構造を目的に応じて任意に制御可能な超極細短纖維の発明に到達した。

【0009】

すなわち本発明の課題は熱可塑性樹脂からなり、纖維直径が10~1000nm、以下に定義する纖維直径変動係数(CVd)が0~15、纖維長が50~1000μm、以下に定義する纖維長変動係数(CV1)が0~20であって、かつアスペクト比(=纖維長/纖維直径)が100~2000であることを特徴とする短纖維であり、該短纖維が、易溶解成分を海成分、難溶解成分を島成分とする海島型複合纖維から得られる短纖維であって、該海島型複合纖維が溶融紡糸により得られ、溶融紡糸温度における海成分と島成分との溶融粘度比(海成分/島成分)が1.1~2.0であり、該海島型複合纖維の横断面における該島成分の纖維直径(Xd)が10~1000nm、島数が100以上、島成分間の海成分の厚み(S)が0.001 S/Xd 0.5である海島型複合纖維を50~1000μmの纖維長にカットした後、海成分を抽出除去して島成分を短纖維として得ることを特徴とする、短纖維の製造方法によって解決することができる。

$$\text{纖維直径変動係数 (CVd)} = d / Xd \times 1000 (\%)$$

[但し、纖維直径は纖維断面における長径と短径の平均値とし、dは纖維直径分布の標準偏差、Xdは平均纖維直径を示す。]

$$\text{纖維長変動係数 (CV1)} = 1 / X1 \times 1000 (\%)$$

[但し、1は纖維長分布の標準偏差、X1は平均纖維長を示す。]

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、纖維直径が1μm以下の超極細纖維でありながら、纖維直径及び纖維長が均一で、かつ分散性が良好な短纖維が得られる。これは、従来の混合紡糸纖維の海成分の抽出による超極細纖維や、叩解フィブリル化により得られる超極細纖維では達成できなかつたことである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の纖維は熱可塑性樹脂からなり、10~1000nmの纖維直径をもち、以下の式で定義される纖維直径変動係数が0~15であることを特徴とする。

$$\text{纖維直径変動係数 (CVd)} = d / Xd \times 1000 (\%)$$

但し、ここでいう纖維直径は、纖維断面の最大径と最小径の平均値をいい、dは纖

10

20

30

40

50

維直径分布の標準偏差、 X_d は平均纖維直径を示す。

【0012】

纖維直径が 10 nm 未満であると、分子間力の影響が強くなるため纖維構造自身が不安定で個々の超極細纖維の分纖性が悪く、現在のところ、超極細纖維が均一に分散された纖維構造体を得ることが困難である。また、1000 nm を超えると、本発明が目指すような特異な物性が得られる纖維直径の領域からは外れる。特に好ましい範囲は 50 ~ 900 nm である。

【0013】

また、纖維直径変動係数 (CVd) は 0 ~ 15 の範囲、好ましくは 0 ~ 10 の範囲にあることがナノレベルの構造制御が可能な纖維の変動係数として必要である CVd が 15 を超えると、ナノレベルの精密な纖維構成勾配のある纖維構造体を設計することが困難である。

10

【0014】

さらに本発明の纖維は 50 ~ 1000 μm の纖維長をもち、以下の式で定義される纖維長変動係数が 0 ~ 20 であることを特徴とする。

$$\text{纖維長変動係数 (CVl)} = 1 / X_1 \times 100 (\%)$$

但し、ここで 1 は纖維長分布の標準偏差、 X_1 は平均纖維長を示す。

【0015】

纖維長は 50 ~ 1000 μm、好ましくは 100 ~ 500 μm の範囲である。50 μm を下回ると、不織布表面からの纖維脱落やシート強力が低下する可能性がある。また、1000 μm を超えると、超極細短纖維としたときに絡みが生じやすく、結束や毛玉状の欠点となって、構造体の均質性を阻害する。

20

【0016】

また、纖維長変動係数 (CVl) は 0 ~ 20 の範囲、好ましくは 0 ~ 10 の範囲にあることがナノレベルの構造制御が可能な纖維の変動係数として必要である CVl が 20 を超えると、ナノレベルの精密な纖維構成勾配のある纖維構造体を設計することが困難である。これらの平均纖維長及び纖維長変動係数を所定の範囲にするためには、ギロチンカッタ等、纖維をカットする装置の精度を上げることが好ましい。

【0017】

纖維長 / 平均纖維直径で定義されるアスペクト比は 100 ~ 2000 の範囲内にある必要があり、好ましくは 200 ~ 1500、更に好ましくは 300 ~ 1000 の範囲内である。アスペクト比が 100 を下回ると、不織布表面からの纖維脱落やシート強力が低下する可能性が大となり、2000 を超えると短纖維としたときに絡みが生じやすく、結束や毛玉状の欠点となって、構造体の均質性を阻害する。纖維直径に応じて適切なアスペクト比の纖維長を選択することで、不織布の均一性と強力が共に強いものが得られる。

30

【0018】

上述する短纖維の製造方法として、島纖維直径が 1 μm 以下であり、かつ島数が 100 以上の精密な多島海島型複合纖維を製造した後、これを所定の纖維長にカットした短纖維の発生前駆体を経て、海成分を溶出又は分解することによって島成分からなる短纖維を取り出す方法が好ましい。海成分の溶出又は分解を予め行っておき、短纖維として抄紙工程に供給する方式もあるが、海島型複合短纖維の状態で纖維発生前駆体として不織布メーカーへ出荷する形態をとり、抄紙工程のパルパー又はパルバーの前工程に海成分の溶剤や分解促進薬液によって海成分を除去する方法、あるいは前駆体の状態で抄紙を行った後、海成分を除去する方式をとることもできる。

40

【0019】

なお、纖維ウェブを形成する方法は湿式不織布法（抄紙法）に限定されることはないが、1 μm 以下の短纖維をより均一に分散するには、抄紙法が最も好ましい手段である。抄紙法としては、従来公知の方法、例えば、水平長網方式、傾斜ワイヤー型短網方式、円網方式、又は長網・円網コンビネーション方式により形成することができる。なお、短纖維を結合させるために、用途や目的に応じて、抄紙後の湿式不織布ウェブをカレンダーロー

50

ラーやエンボスローラーを用いて圧接してもよいし、ウォーターニードルで纖維を厚み方向に絡合させたり、バインダー纖維の混纖やケミカルバインダーにより熱接着してもよい。

【0020】

該海島型複合纖維からなる短纖維の発生前駆体とする前段階の海島型複合纖維の製造方法を述べる。その海島重量比率は特に限定されないが、海成分：島成分 = 10 : 90 ~ 60 : 40 の範囲にすることが好ましく、特に海成分：島成分 = 20 : 80 ~ 40 : 60 の範囲が好ましい。海成分の割合が 60 重量% を越えると、海成分溶解に必要な溶剤の量が多くなったり分解に必要な剤の量や時間が増えたり、安全性や環境負荷、そしてコストの面で問題がある。また、10 重量% 未満の場合には島成分同士が膠着する可能性がある。

10

【0021】

また、島数は 100 以上であることが重要である。島数が多いほど海成分を溶解除去して纖維を製造する場合の生産性が高くなり、親糸纖維直径を極度に小さくすることなしに島纖維直径が 1 μ m 以下の纖維を比較的容易に得ることができる。ここで、島数 100 未満の場合には、海成分を溶解除去しても纖維直径の小さい極細纖維が得られない。特に、島数 500 以上にすることが好ましい。島数の上限は特に限定されることはないが、紡糸口金の製造コストが高くなるだけではなく、加工精度自体も低下しやすくなるので 1000 以下とするのが好ましい。

【0022】

更に、海島型複合纖維は、その島成分間の海成分の厚み (S) が 0.001 $S / X d$ 0.5 ($X d$ は平均纖維直径) とすることが必要である。 $S / X d$ 値が 0.001 未満であると島成分同士が膠着する可能性があり、島成分が分離しにくくなる。また、 $S / X d$ 値が 0.5 を越えると、島成分の分離性はよくなるものの、高速紡糸性や延伸倍率を上げることができないため、目標の纖維直径の纖維を得ることが難しくなり、また、海成分溶解後の纖維の強度が小さくなることや、厚い海成分を溶解除去する間に島成分の溶解が進み、島成分間の均質性が低下することがある。

20

【0023】

前述の $S / X d$ 値を達成する海成分を構成するポリマーと島成分を構成するポリマーの必要条件は、海成分の抽出性を考慮すると、海成分を溶融粘度が高くかつ易溶解性であるポリマーとし、島成分を溶融粘度が低くかつ難溶解性のポリマーとすることである。特に、海成分を構成するポリマーと島成分を構成するポリマーの溶融粘度の関係が重要であり、海成分を構成するポリマーの溶融粘度が小さい場合には島成分同士が膠着する可能性がある。海成分を構成するポリマーの溶融粘度が島成分に比べて大きい関係を満たしていれば、海成分の複合重量比率が 50 % 以下になっても、島成分同士が大部分膠着して海島纖維と異なる纖維となることはない。島成分同士が膠着すると、海成分を溶解除去した際に極細纖維だけではなく異型纖維まで作成されることとなり、本発明の目的とする均一な纖維直径の短纖維が得ることができない。特に好ましい溶融粘度比 (海成分 / 島成分) は 1.1 ~ 2.0、特に 1.3 ~ 1.5 の範囲である。この比が 1.1 未満の場合には溶融紡糸時に島成分が膠着しやすくなり、一方 2.0 を超える場合には粘度差が大きすぎるために紡糸調子が低下しやすい。

30

【0024】

また、ここで、易溶解性成分と難溶解性成分としているのは、ある溶剤又は薬剤に対して、一方のポリマーは溶出又は分解し、他方のポリマーは溶出又は分解されにくいポリマーの組合せを選択し、その易溶解性成分を海成分として選択することを意味する。ここで、海成分の抽出性 (ある溶剤又は薬剤に対して溶出性又は分解性) に関しては、島成分に対する海成分を構成するポリマーの溶解速度が 200 倍以上であることにより、島成分分離性が良好となる。溶解速度が 200 倍未満の場合には、纖維断面中央部の海成分を溶解する間に、分離した纖維断面表層部の島成分が、纖維直径が小さいために溶解されるため、海成分の相当量が減量されているにもかかわらず、纖維断面中央部の海成分を完全に溶解除去できず、島成分の太さ斑や島成分自体の溶剤侵食につながり、本発明の目的とする

40

50

均一な纖維直径の短纖維が得ることができない。

【0025】

以上は主に海成分の除去する点から、本発明の目的とする均一な纖維直径の短纖維を製造する方法を述べたものである。他の観点として紡糸・延伸工程に着目した場合には、紡糸の際に用いる口金の構成や、海島成分を構成するポリマーの種類、溶融粘度等も重要ななる。溶融粘度については上述のとおりであり、ポリマー種類については以下に述べる。

【0026】

海成分を構成するポリマーは、熱可塑性樹脂であって、溶融紡糸時における溶融粘度が島成分を構成するポリマーよりも高いことが必須であり、かつ溶剤あるいは分解性薬剤に対する島成分を構成するポリマーとの溶解速度比が200以上であればいかなるポリマーであってもよいが、特に纖維形成性の良いポリエステル類、ポリアミド類、ポリエチレンやポリスチレン等のポリオレフィン類を好ましい例としてあげることができる。ポリアミド類は脂肪族ポリアミド類が好ましい。更に具体例を挙げれば、アルカリ水溶液易溶解性ポリマーとして、ポリ乳酸、超高分子量ポリアルキレンオキサイド縮合系ポリマー、ポリオキシアルキレングリコール系化合物と5-ナトリウムスルホイソフタル酸の共重合ポリエステルが最適である。しかし、共重合成分はこれらのみに限定されるわけではなく、これらを共重合した上で更に別の共重合成分が存在していても構わない。ここでアルカリ水溶液とは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム水溶液などを言う。これ以外にも、海成分を構成するポリマーとそれを溶解する溶剤あるいは分解性薬剤の組み合わせとして、ナイロン6やナイロン66等の脂肪族ポリアミドに対するギ酸、ポリスチレンに対するトリクロロエチレン等やポリエチレン（特に高圧法低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレン）に対する熱トルエンやキシレン等の炭化水素系溶剤、ポリビニルアルコールやエチレン変性ビニルアルコール系ポリマーに対する熱水を例として挙げることができる。

10

【0027】

共重合ポリエステル系ポリマーの中でも、5-ナトリウムスルホイソフタル酸6~12モル%と分子量4000~12000のポリエチレングリコールを3~10重量%共重合させた固有粘度が0.4~0.6dL/gのポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルが好ましい。ここで、5-ナトリウムスルホイソフタル酸は親水性と溶融粘度向上に寄与し、ポリエチレングリコール（PEG）は親水性を向上させる。また、PEGは分子量が大きいほど、その高次構造に起因すると考えられる親水性増加作用があるが、反応性が悪くなつてブレンド系になるため、耐熱性や紡糸安定性の面で問題が生じる可能性がある。また、共重合量が10重量%以上になると、溶融粘度低下作用があるので、好ましくない。以上のことから上記の範囲が適切であると考えられる。

20

【0028】

島成分を構成するポリマーは熱可塑性樹脂であり、溶融紡糸時の海成分粘度より小さくなり、かつ前述のような海成分との溶解速度比があれば、いかなる纖維形成性ポリマーであってもよい。中でも、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリオレフィン類などが好適な例として挙げられる。具体的には、機械的強度や耐熱性を要求される用途では、ポリエステル類では、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート又はこれらを主たる繰返し単位とし、イソフタル酸若しくは5-スルホイソフタル酸金属塩等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸若しくはセバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、-カプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸縮合物、若しくはジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール若しくはヘキサメチレングリコール等のグリコール成分等との共重合体が好ましい。また、ポリアミド類では、ナイロン6、ナイロン66等の脂肪族ポリアミド類が好ましい。一方、ポリオレフィン類は酸やアルカリ等に侵され難いことや、比較的低い融点のために纖維として取り出した後のバインダー成分として使える等の特徴があり、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、無水マレイン酸などのビニルモノマーのエチレン共重合体等を好ましい例としてあげることができる。

30

40

50

さらに島成分は丸断面に限らず、異型断面であってもよい。

【0029】

特にポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、イソフタル酸共重合率が20モル%以下のポリエチレンテレフタレートイソフタレート、若しくはポリエチレンナフタレート等の脂芳族ポリエステル類、あるいは、ナイロン6、ナイロン66等の脂肪族ポリアミド類が、高い融点による耐熱性や力学的特性を備えているので、特許文献2に記載されているようなポリビニルアルコール／ポリアクリロニトリル混合紡糸纖維からなる超極細フィブリル化纖維に比べ、耐熱性や強度を要求される用途へ適用できるため、好ましいと考える。

【0030】

なお、海成分を構成するポリマー及び島成分を構成するポリマーについて、製糸性及び抽出後の短纖維の物性に影響を及ぼさない範囲で、必要に応じて、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帶電防止剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂等の離型改良剤、等の各種添加剤を含んでいても差し支えない。

【0031】

溶融紡糸に用いられる口金としては、島成分を形成するための中空ピン群や微細孔群を有するものなど任意のものを用いることができる。例えば中空ピンや微細孔より押し出された島成分流とその間を埋める形で流路を設計されている海成分流とを合流し、これを圧縮することにより海島断面が形成されるといった紡糸口金でもよい。好ましく用いられる紡糸口金例を図1及び2に示すが、必ずしもこれらに限定されるものではない。本発明の海島型複合纖維断面において平均纖維直径(Xd)と島成分間の海成分の厚み(S)の関係が0.001 S/Xd 0.5を満たすことが重要であり、これらの式を満たすような断面を作成できる口金であれば、どのような口金でもよい。なお図1は中空ピンを海成分樹脂貯め部分に吐出してそれを合流圧縮する方式であり、図2は微細孔方式で島成分を形成する方法である。

【0032】

吐出された海島型複合纖維は冷却風により固化され、所定の引き取り速度に設定した回転ローラーあるいはエジェクターにより引き取られ、未延伸糸を得る。この引き取り速度は特に限定されないが、200m/分～5000m/分であることが望ましい。200m/分以下では生産性が悪い。また、5000m/分以上では紡糸安定性が悪い。

【0033】

得られた未延伸糸は、海成分を抽出後に得られる纖維の用途・目的に応じて、そのままカット工程あるいはその後の抽出工程に供してもよいし、目的とする強度・伸度・熱収縮特性に合わせるために、延伸工程や熱処理工程を経由して、カット工程あるいはその後の抽出工程に供することができる。延伸工程は紡糸と延伸を別ステップで行う別延方式でもよいし、一工程内で紡糸後直ちに延伸を行う直延方式を用いてもかまわない。以上の製造方法で得られたフィラメントをそのまま、或いは数十本～数百万本単位に束ねたトウにしてギロチンカッターやロータリーカッターなどでカットすることで、纖維長50～1000μmの海島複合短纖維なる、短纖維前駆体を得ることができる。この海成分を適切な条件下で溶解除去することで、目的の短纖維を得ることができる。

【0034】

海成分の除去に続いて、中和後、抄紙工程前に、纖維の分散剤として、ポリエーテルエスチル、C8スルホサクシネート、ポリオキシエチレン(POE)・ノニルフェノールエーテル・サルフェート・アミン、POE・ノニルフェノールエーテル・サルフェート・ナトリウム、POE・ノニルフェノール、POE・オレイルエーテル、フッソ系の活性剤、変性シリコーン等を使用することができる。分散剤はこれらに限定されるものではなく、複数種類用いてもよい。また、パルプ状物の分散性を高めるために、ドライ、ウェットあるいは分散剤を添加したウェットの状態で、パルバ-、リファイナ-、ビ-タ-等にかけてパルプ状物間の絡まりを低下させることも可能である。

【0035】

海島型複合纖維をアルカリ減量処理して得られる短纖維のみを用いて常法により抄紙することも可能であるが、纖維構造体の目的に応じて、それ以外の組成、又は同組成のポリマーからなるショットカット等を混抄することも可能である。

【実施例】

【0036】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

(1) 溶融粘度測定

常温(約25℃)で24時間真空乾燥した後のポリマーを紡糸時の溶融温度に設定したオリフィスにセットして5分間溶融保持したのち、数水準の荷重をかけて押し出し、そのときのせん断速度と溶融粘度をプロットする。そのプロットをなだらかにつないで、せん断速度-溶融粘度曲線を作成した。以下に記載の溶融粘度とは、せん断速度が1000秒⁻¹での値を示している。

10

【0037】

(2) 溶解速度測定

海成分及び島成分のポリマーを、各々、径0.3mm、長さ0.6mmのキャピラリーを24孔もつ口金から吐出し、1000~2000m/minの紡糸速度で引き取って得た未延伸糸を残留伸度が30~60%の範囲になるように延伸して、83degrex/24フィラメントのマルチフィラメントを作成した。これを所定の溶剤及び溶解温度で浴比100として、溶解時間と溶解量から減量速度を算出した。表中では海島溶解速度差が200倍以上の場合を×、200倍以下の場合を×とした。

20

【0038】

(3) 平均纖維直径と島成分間の海成分の厚み(S)の測定

透過型電子顕微鏡TEMで、倍率30000倍で纖維断面写真を撮影し、測定した。TEMの機械によっては測長機能を活用して測定し、また無いTEMについては、撮った写真を拡大コピーして、縮尺を考慮した上で定規にて測定すればよい。ただし、纖維直径は、纖維断面における長径と短径の平均値と定義した。島成分間の海成分の厚み(S)は、島成分間の距離をランダムに50点測定し、その平均値と定義した。

30

【0039】

(4) 平均纖維直径の均一性

海成分溶解除去後の極細纖維の30000倍TEM観察により、ランダムに選択した50本の纖維の纖維直径データにおいて、平均纖維直径(Xd)と標準偏差(d)を算出し、以下で定義する纖維直径変動係数(CVd)を算出した。

纖維直径変動係数(CVd) = $d / Xd \times 100 (\%)$

【0040】

(5) 纖維長

走査型電子顕微鏡(SEM)により、海成分溶解除去後の短纖維を基盤上に寝かせた状態とし、20~500倍で測定した。SEMの機械によっては測長機能を活用して測定し、また無いSEMについては、撮った写真を拡大コピーして、縮尺を考慮した上で定規にて測定すればよい。

40

【0041】

(6) 纖維長均一性

測定した纖維長のデータから、ランダムに50点を選択し、その平均値(Xl)と各測定データより算出した標準偏差(l)を算出した後、以下の式で定義される纖維長変動係数(CVl)を算出した。

纖維長変動係数(CVl) = $l / Xl \times 100 (\%)$

【0042】

(7) 未分散欠点又は絡み

目付50g/m²となるように、JIS P8222に記載の手書き装置で短纖維の1

50

0.0% 繊維ウェブを作成し、130°の無風状態で30分間乾燥後、5mm角の正方形に切って静かに走査型電子顕微鏡(SEM)の試料台に乗せ、この表面を20~500倍で観察し、目視で未開繊束状、毛玉状(糸の絡まり)等の分散不良を確認し、明らかにできるものの数を測定した。分散不良が5mm角中、21箇所以上確認された場合は×(不良)、20箇所以下の場合は(良)と判定した。

【0043】

(8) 海成分抽出性

上記ウェブ上で、海成分の抽出除去が不十分で束状となっている繊維が11箇所以上確認された場合は×(不良)、10箇所以下の場合は(良)とした。

【0044】

(9) 共重合ポリエステルの共重合成分の定性、定量解析

繊維サンプルを重水素化トリフルオロ酢酸/重水素化クロロホルム=1/1混合溶媒に溶解後、日本電子株式会社製、JEOL A-600 超伝導FT-NMRを用いて核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を測定した。そのスペクトルパターンから常法に従つて、定性・定量評価を行った。

【0045】

またポリエチレングリコール共重合量などは必要に応じて以下の手法も用いた。つまり繊維サンプルを過剰量のメタノールとともに封管し、オートクレーブ中、260°、4時間メタノール分解した。分解物をガスクロマトグラフィー(HEWLETT PACKARD社製、HP6890 Series GC System)を用いて共重合成分の量を定量し、測定したポリマーの重量を基準としたときの重量百分率を求めた。また標準サンプルとの保持時間の比較により定性評価も行った。

【0046】

[実施例1]

島成分に285°での溶融粘度が120Pa·secのポリエチレンテレフタレート、海成分に平均分子量4000のポリエチレングリコールを4重量%、5-ナトリウムスルホイソフタル酸を9mol%共重合した285°での溶融粘度が135Pa·secである改質ポリエチレンテレフタレートを使用し、海成分:島成分=10:90の重量比率で図1に示す形状をもつ島数400の口金を用いて紡糸し、紡糸速度1500m/minで引き取り、未延伸糸を得た。海成分と島成分のアルカリ減量速度差は1000倍で海成分はかなりアルカリ水溶液易分解性であった。これを3.9倍に延伸した後、ギロチンカッターで1000μmにカットして、短纖維前駆体を得た。これを4%NaOH水溶液で95°にて10%減量したところ、纖維直径と纖維長が比較的均一である短纖維が生成していることを確認した。短纖維前駆体(海島複合短纖維)の断面をTEM観察して平均纖維直径(Xd)と島成分間の海成分の厚み(S)を調べたところ、S/Xd=0.03であり、請求項3及び請求項7に記載した範囲内であった。また、纖維直径及びその変動係数、纖維長及びその変動係数、アスペクト比、未分散欠点又は絡み、及び海成分抽出性について表1に記す通り、纖維直径及び纖維長ともに均一で、分散性、抽出性の良好であることが確認できた。

【0047】

[実施例2~3、比較例1]

実施例1におけるカット長のみを変更した結果を表1に示す。

【0048】

[比較例2]

島成分に285°での溶融粘度が120Pa·secのポリエチレンテレフタレート、海成分に285°での溶融粘度が140Pa·secである平均分子量4000のポリエチレングリコールを4重量%、5-ナトリウムスルホイソフタル酸を8mol%共重合した改質ポリエチレンテレフタレートを使用し、図1に示す形状をもつ島数400の口金を用いて海成分:島成分=70:30の海島比率で紡糸し、紡糸速度1500m/minで引き取り、未延伸糸を得た。これを1.7倍で延伸した後、ギロチンカッターで500μ

10

20

30

40

50

mにカットして、短纖維前駆体を得た。これを4%NaOH水溶液で95にて70%減量したところ、海成分を減量するのに時間がかかるため、表面付近にある島成分が余分に減量され、平均纖維直径は不均一となった。短纖維前駆体の断面をTEM観察したところ、平均纖維直径(Xd)と島成分間の海成分の厚み(S)を調べたところ、 $S/Xd = 0.8$ であり、請求項3及び請求項7記載の範囲から外れており、海島の均質性が崩れていった。また、纖維直径及びその変動係数、纖維長及びその変動係数、アスペクト比、未分散欠点又は絡み、及び海成分抽出性について表1に記す通りである。

【0049】

[実施例4]

島成分に285での溶融粘度が115Pa·secのポリエチレンテレフタレートを使用し、海成分に285での溶融粘度が130Pa·secである平均分子量4000のポリエチレングリコールを3重量%、5-ナトリウムスルホイソフタル酸を10mol%共重合した改質ポリエチレンテレフタレートを海成分：島成分=30：70の重量比率で、島数900の口金(図1と同型)を用いて紡糸し、3500m/minで引き取り、未延伸糸を得た。アルカリ減量速度差は2000倍であった。これを2.3倍に延伸した後、ギロチンカッターで500μmにカットして、短纖維前駆体を得た。これを4%NaOH水溶液で95にて30%減量したところ、纖維直径と纖維長が比較的均一である短纖維が生成していることを確認した。短纖維前駆体(海島複合短纖維)の断面をTEM観察して平均纖維直径(Xd)と島成分間の海成分の厚み(S)を調べたところ、 $S/Xd = 0.22$ であり、請求項3及び請求項7に記載した範囲内であった。また、纖維直径及びその変動係数、纖維長及びその変動係数、アスペクト比、未分散欠点又は絡み、及び海成分抽出性について表1に記す通り、纖維直径及び纖維長ともに均一で、分散性、抽出性の良好であることが確認できた。

【0050】

[比較例3]

実施例4におけるカット長を変更した結果を表1に示す。

【0051】

[実施例5]

島成分に285での溶融粘度が120Pa·secのポリエチレンテレフタレートを使用し、海成分に285での溶融粘度が135Pa·secである平均分子量4000のポリエチレングリコールを3重量%、5-ナトリウムスルホイソフタル酸を9mol%共重合した改質ポリエチレンテレフタレートを用いて、海成分：島成分=30：70の重量比率で、島数1000の口金(図1と同型)を用いて紡糸し、1000m/minで引き取り、未延伸糸を得た。アルカリ減量速度差は1200倍であった。これを80の温水バス中で22倍に延伸した後、更に90の加熱ローラー通過後乾熱状態で2.3倍延伸して、ギロチンカッターで100μmにカットして、短纖維前駆体を得た。これを海成分のみを溶解除去するため、4%NaOH水溶液で95にて30%減量したところ、纖維直径と纖維長が比較的均一である短纖維が生成していることを確認した。短纖維前駆体(海島複合短纖維)の断面をTEM観察して、平均纖維直径(Xd)と島成分間の海成分の厚み(S)を調べたところ、 $S/Xd = 0.24$ であり、請求項3及び請求項7に記載した範囲内であった。また、纖維直径及びその変動係数、纖維長及びその変動係数、アスペクト比、未分散欠点又は絡み、及び海成分抽出性について表1に記す通り、纖維直径及び纖維長ともに均一で、分散性、抽出性の良好であることが確認できた。

【0052】

[比較例4]

実施例5におけるカット長を変更した結果を表1に示す。

【0053】

[参考例6]

島成分に270での溶融粘度が60Pa·secのポリエチレンテレフタレートを使用し、海成分に270での溶融粘度が175Pa·secであるD体純度が99%のポ

10

20

30

40

50

リ乳酸を用いて、海成分：島成分 = 20 : 80 の重量比率で、島数 500 の口金（図1と同型）を用いて紡糸し、1000 m / min で引き取り、未延伸糸を得た。アルカリ減量速度差は 1000 倍であった。これを 2.0 倍に延伸した後、ギロチンカッターで 100 μm にカットして、短纖維前駆体を得た。これを海成分のみを溶解除去するため、4% NaOH 水溶液で 95% にて 20% 減量したところ、纖維直径と纖維長が比較的均一である短纖維が生成していることを確認した。短纖維前駆体（海島複合短纖維）の断面を TEM 観察して、平均纖維直径（ X_d ）と島成分間の海成分の厚み（ S ）を調べたところ、 $S/X_d = 0.29$ であり、請求項 3 及び請求項 7 に記載した範囲内であった。また、纖維直径及びその変動係数、纖維長及びその変動係数、アスペクト比、未分散欠点又は絡み、及び海成分抽出性について表1に記す通り、纖維直径及び纖維長ともに均一で、分散性、抽出性の良好であることが確認できた。

【0054】

[実施例 7]

島成分に 285% での溶融粘度が 115 Pa · sec のナイロン 6 を使用し、海成分に 285% での溶融粘度が 140 Pa · sec である平均分子量 4000 のポリエチレンリコールを 4 重量%、5-ナトリウムスルホイソフタル酸を 8 mol % 共重合した改質ポリエチレンテレフタレートを用いて、海成分：島成分 = 20 : 80 の重量比率で、島数 1000 の口金（図1と同型）を用いて紡糸し、1000 m / min で引き取り、未延伸糸を得た。ここで、島成分であるナイロン 6 はアルカリ溶液には実質的に溶解しないので、十分海島溶解速度差がある。これを 3.1 倍で延伸した後、ギロチンカッターで 500 μm にカットして、短纖維前駆体を得た。これを海成分のみを溶解除去するため、4% NaOH 水溶液で 95% にて 30% 減量したところ、纖維直径と纖維長が比較的均一である短纖維が生成していることを確認した。短纖維前駆体（海島複合短纖維）の断面を TEM 観察して、平均纖維直径（ X_d ）と島成分間の海成分の厚み（ S ）を調べたところ、 $S/X_d = 0.27$ であり、請求項 3 及び請求項 7 に記載した範囲内であった。また、纖維直径及びその変動係数、纖維長及びその変動係数、アスペクト比、未分散欠点又は絡み、及び海成分抽出性について表1に記す通り、纖維直径及び纖維長ともに均一で、分散性、抽出性の良好であることが確認できた。

【0055】

10

20

【表1】

	(島成分) 樹脂	纖維直徑		S/Xd	纖維長		アスペ クト比	未分散 欠点	海抽出性
		平均値 : Xd (nm)	変動係数 : C Vd		平均値 : X (μ m)	変動係数 : C V			
実施例1	P E T	910	14.1	0.03	1000	3	1099	○	○
実施例2	P E T	910	14.1	0.03	1000	20	110	○	○
実施例3	P E T	910	14.1	0.03	500	5	550	○	○
比較例1	P E T	910	14.1	0.03	2000	3	2198	×	×
比較例2	P E T	470	>100	0.8	500	4	1064	○	×
実施例4	P E T	530	11.3	0.22	500	5	943	○	○
比較例3	P E T	530	11.3	0.22	1200	2	2264	×	○
実施例5	P E T	85	9.3	0.24	100	18	1176	○	○
比較例4	P E T	85	9.3	0.24	200	5	2352	×	○
参考例6	P E T	620	11.8	0.29	1000	3	1613	○	○
実施例7	N Y 6	540	10.4	0.27	500	4	926	○	○

P E T : ポリエチレンテレフタレート

N Y 6 : ナイロン6

○ : 良好

× : 不良

なお、特許文献 1 の実施例に示されるナノファイバーの纖維直径分布は、纖維直径が平均纖維直径 $\pm 15 \text{ nm}$ に存在する纖維数が約 70 % であることから、ほぼ標準偏差が 15 nm 近傍にあると云え、これからすると、 $C V d$ が 18 ~ 31 にあることから、本発明の短纖維が従来技術より如何に均一であるかが理解できよう。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明によれば、纖維直径が 1 μm 以下の纖維でありながら、纖維直径及び纖維長が均一で、かつ分散性が良好な短纖維が得られる。これは、従来の混合紡糸纖維の島纖維抽出による超極細纖維や、叩解フィブリル化により得られる超極細纖維では達成できなかったことである。本発明の超極細短纖維は、纖維直径や纖維長を任意に制御することができるため、湿式不織布等の纖維構造体において、纖維直径がナノメートルレベルでの密度勾配層構造等の構造制御が可能となり、またこれまでにない目付や厚みの超薄葉紙が得られる可能性を秘めており、セパレータ用途で燃料電池やリチウム電池等の小型化かつ大容量化の技術革新に貢献することが期待され、今後のナノファイバー構造体の開発に大きく寄与すると確信する。

10

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図 1】本発明の短纖維の発生前駆体である海島型複合纖維を紡糸するために用いられる紡糸口金の一概略図である。

【図 2】本発明の短纖維の発生前駆体である海島型複合纖維を紡糸するために用いられる紡糸口金の他の概略図である。

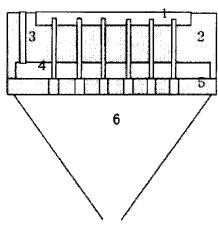
20

【符号の説明】

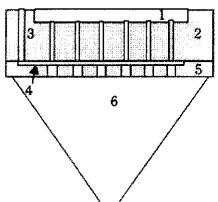
【0059】

- 1 : 分配前島成分ポリマー溜め部分
- 2 : 島成分分配用導入孔
- 3 : 海成分導入孔
- 4 : 分配前海成分ポリマー溜め部分
- 5 : 個別海成分 / 島成分 = 鞘 / 芯構造形成部
- 6 : 海島全体合流絞り部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 6 M 101/20 (2006.01) D 0 6 M 101:20
D 0 6 M 101/32 (2006.01) D 0 6 M 101:32
D 0 6 M 101/34 (2006.01) D 0 6 M 101:34

(72)発明者 山本 信幸
愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内
(72)発明者 山本 民男
愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内
(72)発明者 稲垣 健治
大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社 大阪研究センター内

審査官 佐藤 健史

(56)参考文献 特開平07-331581 (JP, A)
特開平08-209583 (JP, A)
特開平10-088476 (JP, A)
特開2000-192335 (JP, A)
特開平09-316730 (JP, A)
特開2004-162244 (JP, A)
特開2005-256253 (JP, A)
国際公開第2005/095686 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 0 1 F 1 / 0 0 ~ 9 / 0 4