

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5480903号  
(P5480903)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(51) Int.Cl.

D01D 5/04 (2006.01)  
D04H 1/728 (2012.01)

F 1

D01D 5/04  
D04H 1/728

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2011-526256 (P2011-526256)  
 (86) (22) 出願日 平成21年9月8日 (2009.9.8)  
 (65) 公表番号 特表2012-502197 (P2012-502197A)  
 (43) 公表日 平成24年1月26日 (2012.1.26)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2009/056157  
 (87) 國際公開番号 WO2010/028326  
 (87) 國際公開日 平成22年3月11日 (2010.3.11)  
 審査請求日 平成24年8月29日 (2012.8.29)  
 (31) 優先権主張番号 61/191,102  
 (32) 優先日 平成20年9月5日 (2008.9.5)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100092093  
 弁理士 辻居 幸一  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 賢男  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高処理のエレクトロプロロー法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

纖維紡糸法であって、

25 で少なくとも 6 kPa の蒸気圧で少なくとも 1 種の溶媒中に溶解した少なくとも 1 種のポリマーを含むポリマー溶液を紡糸口金に供給するステップと、

前記紡糸口金の少なくとも 1 つの紡糸ノズルから離れた方向に、電界の存在下で、吹込ガスと組み合わせて前記ポリマー溶液を放出するステップであって、前記ポリマー溶液が、6 ~ 100 m l / 分 / 孔 の吐出率で前記紡糸ノズルを介して吐出されるステップと、

纖維を形成するステップと、および

コレクター上に前記纖維を捕集するステップと、  
を含む纖維紡糸法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

関連出願の相互参照

本明細書において開示されている主題は、本発明と共に同時に出願され本発明の譲渡人に譲渡された以下の出願書類に、開示され特許請求されうる。

Dee、Hovanec、およびVanMeerveldの名前で出願された「Fib  
er Spinning Process Using a Weakly Inter  
acting Polymer」米国仮特許出願第 61 / 191103 号明細書 ( 整理番

号 T K 4 9 5 5 U S P R V )

【 0 0 0 2 】

本発明は、高処理のエレクトロプロー法からの纖維ウェブを形成する方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 3 】

溶液紡糸法は、纖維および不織布の製造に用いられることが多く、ある場合には、高処理での有利性を有するので、纖維または布帛が、大規模で商業的に実行可能な量で作製されることが可能である。上記の方法を用いて、医療衣、フィルターおよび選択的障壁を必要とする他の最終用途に有用である纖維ウェブを作製することができる。小直径を有する纖維を利用して、この種の纖維ウェブの性能を高めることができる。

10

【 0 0 0 4 】

エレクトロプローと呼ばれるタイプの溶液紡糸は、吹込ガスと組み合わせ、電界の存在下で紡糸ノズルを介してポリマー溶液を紡糸することにより、非常に微細な纖維を生成する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、纖維の均一性や製品の品質を損なわずに、この方法の処理を増大させてプロセス効率を向上させ、製造コストを低減させることが望まれている。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明は、25で少なくとも約6kPaの蒸気圧で少なくとも1種の溶媒中に溶解した少なくとも1種のポリマーを含むポリマー溶液を紡糸口金に供給するステップと、紡糸口金の少なくとも1つの紡糸ノズルから離れた方向に、電界の存在下で、吹込ガスと組み合わせてポリマー溶液を放出するステップであって、ポリマー溶液を約6～約100ml/分/孔の吐出率で紡糸ノズルを介して吐出するステップと、纖維を形成するステップと、およびコレクター上に纖維を捕集するステップとを含む纖維紡糸法である。

【 0 0 0 7 】

詳細な説明と共に本明細書に組み込まれその一部を構成する添付の図面は、本発明の原理を説明するのに役立つ。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図1】本発明に係る纖維ウェブを調製するのに有用な、先行技術のエレクトロプロー装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

本発明は、濾過媒体、蓄エネルギーセパレーター、防護服等の、様々な顧客の最終用途に適用する溶媒紡糸されたウェブおよび布帛に関する。

【 0 0 1 0 】

本発明は、エレクトロプロー法を用いて、高蒸気圧の溶媒中に溶解したポリマーを高い処理率で纖維およびウェブに紡糸する。

40

【 0 0 1 1 】

纖維層を作製する方法は、参照により本明細書に援用される国際特許第2003/080905号パンフレット(米国特許出願第10/822,325号明細書)に開示されている。図1は、国際特許第2003/080905号パンフレットに記載されるエレクトロプロー(または「エレクトロプロー紡糸」)を用いる本発明の方法を実施するのに有用なエレクトロプロー装置の概略図である。この先行技術のエレクトロプロー方法は、溶媒に溶かされたポリマーの溶液を貯蔵タンク100から紡糸口金102を介して、高電圧が印加される紡糸ノズル104に供給し、同時に、ポリマー溶液が紡糸ノズル104を出る際に、圧縮ガスまたは吹込ガスが、吹込ガスノズル106を介してポリマー溶液に向けら

50

れて纖維を形成し、そして真空室 114 およびプロワー 112 により生じる真空下で、接地されたコレクター 110 上に纖維をウェブとして捕集するステップを含む。

#### 【0012】

捕集装置は、紡糸口金 102 とコレクター 110 の間の静電界内に位置する移動捕集ベルトが好ましい。捕集された後、纖維層は、コレクター 110 の下流側上の巻取りロールに向かい巻き取られる。纖維ウェブは、移動捕集ベルト上に配置された任意の様々な多孔性スクリム材料（例、スパンボンド不織布、メルトブローン不織布、ニードルパンチ式不織布、織布、編布、有孔フィルム、紙およびそれらの組み合わせ）上に堆積されてもよい。

#### 【0013】

二次ガスは、纖維から溶媒を除去するのを促進するように、紡糸口金から下流で纖維に接触させてもよい。高い処理率で纖維をエレクトロプローブする場合、多量の溶媒が纖維形成ポリマー溶液から除去されなければならない。二次ガスは、纖維に衝突するように配置されることが可能であり、もしくは掃引ガスとして用いて全体的な紡糸領域から溶媒を除去するのを促進することも可能である。

#### 【0014】

高い処理率または吐出率で纖維を紡糸するために、高蒸気圧を有する溶媒を用いることができる。本発明に従って、25 で少なくとも 6 kPa の蒸気圧を有する溶媒が好ましく、25 で少なくとも 10 kPa の蒸気圧を有する溶媒がさらに好ましく、そして 25 で少なくとも 20 kPa の蒸気圧を有する溶媒がなおさらに好ましい。高蒸気圧を有する適切な溶媒として、メタノール (16.9)、エタノール (7.9)、アセトン (30.8)、ブタノン (12.1)、ジクロロメタン (58.1)、1,2-ジクロロエタン (10.6)、トリフルオロ酢酸 (14.7)、酢酸エチル (12.4)、テトラヒドロフラン (21.6)、クロロホルム (26)、四塩化炭素 (15.4)、およびペンタン (68.3)、ヘキサン (20.2)、ヘプタン (6.1)、シクロヘキサン (13)、メチルシクロヘキサン (6.1)、およびベンゼン (12.3) をはじめとする炭化水素が挙げられる（括弧内の数字は、25 での kPa 単位でのこれらの溶媒の蒸気圧である）。蒸気圧データは、「Organic Solvents」2巻、4版、John Riddick、William Bunger、およびTheodore Sakano、John Wiley & Sons、1986年）からもしくは溶媒の物理的性質の DIPPR（登録商標）データベースから獲得した。

#### 【0015】

本発明に従って、25 で少なくとも 6 kPa の蒸気圧を有する溶媒が好ましく、25 で少なくとも 10 kPa の蒸気圧を有する溶媒がさらに好ましく、そして 25 で少なくとも 20 kPa の蒸気圧を有する溶媒がなおさらに好ましい。

#### 【0016】

ポリマー溶液は、約 0 から溶媒の沸点までの温度で紡糸されることが可能である。

#### 【0017】

これらの溶媒を用いて、約 6 ~ 約 100 ml / 分 / 孔、さらに有利には約 10 ~ 約 100 ml / 分 / 孔、そして最も有利には約 20 ~ 約 100 ml / 分 / 孔の吐出率で紡糸できるポリマー溶液を調製できる。

#### 【0018】

本発明の方法に基づいて纖維層を作製するのに使用されるポリマーは、選択した溶媒にポリマーがほぼ所望の濃度で可溶でありかつ本明細書に記載される方法により纖維に紡糸できるならば、特に制限されない。これらのポリマーの例として、一般的に、炭化水素ポリマーが挙げられる。本発明に適切な炭化水素ポリマーの例として、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリスチレンおよびそれらのブレンドが挙げられる。ポリオレフィンの例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(4-メチル-1-ペントン)、およびそれらのブレンド、混合物、ならびに共重合体が挙げられる。

#### 【0019】

10

20

30

40

50

上述のポリマーに加えて、他の例として、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、およびそれらのブレンドが挙げられる。ポリ(メタ)アクリレートの例として、ポリメチルアクリレートおよびポリメチルメタクリレートが挙げられる。セルロースエステルの例として、セルローストリニアセテートが挙げられる。ポリエステルの例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(イプシロン-カプロラクトン)、ポリ(DL-乳酸)およびポリ(L-ラクチド)が挙げられる。

#### 【0020】

吹込ガスは、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、炭化水素、ハロカーボン、ハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物の群から選択することができる。吹込ガスは、約50～約340m/sの流速、かつほぼ周囲温度から約300までの温度で注入される。10

#### 【0021】

生成される纖維は、好ましくは1,000ナノメートル未満、さらに好ましくは800ナノメートル未満そして最も好ましくは500ナノメートル未満の数平均纖維直径を有する。纖維は、連続でも非連続でも可能である。纖維は、本質的に円形の横断面形状を有することが可能である。

#### 【0022】

電界は、約10～約100kVの電圧電位を有することが可能である。電界を用いて、コロナ帯電を生じることができる。20

#### 【0023】

纖維は、円形の横断面を含む纖維ウェブとして捕集することができ、弱相互作用性ポリマー纖維は、約1,000ナノメートル未満の数平均纖維直径を有する。

#### 【0024】

二次ガスは、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、炭化水素、ハロカーボン、ハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物の群から選択されうる。二次ガスは、約50～約340m/sの流速で、かつほぼ周囲温度から約300までの温度で注入される。

#### 【0025】

#### 試験方法

纖維直径を以下の通り測定した。各微細纖維層の試料の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を2または3枚撮った。明らかに識別できる微細纖維の直径を写真から測定し、記録した。欠点は含まれなかつた(即ち、微細纖維の塊、ポリマー滴、微細纖維の交差)。各試料に対して約50～300本の数値(counts)から数平均纖維直径を算出した。30

#### 【0026】

下記のような特定の変更を伴い、上記の一般的な方法および装置を用い、以下の纖維の例を調製した。

#### 【実施例】

#### 【0027】

#### 実施例1

ポリメチルメタクリレート(PMMA)の9重量%溶液を室温でアセトン(25度24.2kPaの蒸気圧)に溶解した。磁気攪拌器を用いて、溶液を攪拌した。均質溶液を密閉ガラス容器に移し、紡糸室に運んだ。溶液を紡糸室のリザーバ内に移し、密閉した。内径0.254mmの単一紡糸ノズルを有する紡糸口金を使用した。ドラムコレクターを用いて試料を捕集した。紡糸口金を100kVの負電位に配置した。コレクターを接地した。紡糸ノズルの出口からコレクター表面までの距離は、51cmであった。吹込ガスに空気を使用した。二次ガスに窒素を使用し、紡糸室内の相対湿度および温度を制御した。窒素流は、紡糸室内の溶媒蒸気の濃度が爆発下限を超えるのを回避するのに十分であった。相対湿度を11%未満に制御した。紡糸室の温度は、実験中ほぼ23であった。0.2044MPaの窒素圧を用いて、6.7ml/分/孔の溶液流量を維持した。流出速度をおよそ67m/sに維持するように、吹込ガスを制御した。吹込ガスの温度は、ほぼ24050

3 であった。溶液流が開始された後直ちに、ブルーム中に纖維を可視できた。纖維が、ドラムの帯状領域 ( s w a t h ) に堆積した。纖維の数平均纖維直径を測定し、393ナノメートルであった。

#### 【 0 0 2 8 】

##### 実施例 2

ポリスチレンの9重量%溶液を室温でジクロロメタン(25で58.1kPaの蒸気圧)に溶解した。磁気攪拌器を用いて、溶液を攪拌した。均質溶液を密閉ガラス容器に移し、紡糸室に運んだ。溶液を紡糸室のリザーバ内に移し、密閉した。内径0.406mmの単一紡糸ノズルを有する紡糸口金を使用した。ドラムコレクターを用いて試料を捕集した。紡糸口金を100kVの負電位に配置した。コレクターを接地した。紡糸ノズルの出口からコレクター表面までの距離は、95cmであった。吹込ガスに空気を使用した。二次ガスに空気を使用し、紡糸室内の相対湿度および温度を制御した。空気流は、紡糸室内の溶媒蒸気の濃度が爆発下限を超えるのを回避するのに十分であった。相対湿度を11%未満に制御した。紡糸室の温度は、実験中ほぼ32であった。0.515MPaの窒素圧を用いて、34.3ml/分/孔の溶液流量を維持した。流出速度をおよそ150m/秒に維持するように、吹込ガスを制御した。吹込ガスの温度は、ほぼ24であった。溶液流が開始された直後に、ブルーム中に纖維を可視できた。纖維が、ドラムの帯状領域に堆積した。纖維の数平均纖維直径を測定し、335ナノメートルであった。

#### 【 0 0 2 9 】

##### 実施例 3

ポリスチレンの9重量%溶液を室温でジクロロメタン(25で58.1kPaの蒸気圧)に溶解した。磁気攪拌器を用いて、溶液を攪拌した。均質溶液を密閉ガラス容器に移し、紡糸室に運んだ。溶液を紡糸室のリザーバ内に移し、密閉した。内径0.406mmの単一紡糸ノズルを有する紡糸口金を使用した。ドラムコレクターを用いて試料を捕集した。紡糸口金を100kVの負電位に配置した。コレクターを接地した。紡糸ノズルの出口からコレクター表面までの距離は、114cmであった。吹込ガスに空気を使用した。二次ガスに空気を使用し、紡糸室内の相対湿度および温度を制御した。空気流は、紡糸室内の溶媒蒸気の濃度が爆発下限を超えるのを回避するのに十分であった。相対湿度を11%未満に制御した。紡糸室の温度は、実験中ほぼ37であった。0.77MPaの窒素圧を用いて、57.1ml/分/孔の溶液流量を維持した。流出速度をおよそ150m/秒に維持するように、吹込ガスを制御した。吹込ガスの温度は、ほぼ24であった。溶液流が開始された直後に、ブルーム中に纖維を可視できた。纖維が、ドラムの帯状領域に堆積した。纖維の数平均纖維直径を測定し、630ナノメートルであった。

#### 【 0 0 3 0 】

##### 実施例 4

Engage 8400(エチレンオクテン共重合体)(DuPontから入手可能)の11重量%溶液を、還流冷却器を用いて、メチルシクロヘキサン(25で6.1kPaの蒸気圧)に溶解した。磁気攪拌器を用いて、高温溶液を攪拌した。均質溶液を密閉ガラス容器に移し、紡糸室に運んだ。溶液を紡糸室のリザーバ内に移し、密閉した。内径0.4064mmの単一紡糸ノズルを有する紡糸口金を使用した。ドラムコレクターを用いて試料を捕集した。紡糸口金を100kVの負電位に配置した。コレクターを接地した。紡糸ノズルの出口からコレクター表面までの距離は、30cmであった。吹込ガスに空気を使用した。二次ガスに窒素を使用し、紡糸室内の相対湿度および温度を制御した。窒素流は、紡糸室内の溶媒蒸気の濃度が爆発下限を超えるのを回避するのに十分であった。相対湿度を9%未満に制御した。紡糸室の温度は、実験中ほぼ29であった。0.308MPaの窒素圧を用いて、12.6ml/分/孔の溶液流量を維持した。流出速度をおよそ156m/秒に維持するように、吹込ガスを制御した。吹込ガスの温度は、ほぼ28であった。一旦溶液流が開始されると、ブルーム中に纖維を可視できた。纖維が、ドラムの帯状領域に堆積した。纖維の数平均纖維直径を測定し、502ナノメートルであった。

以下、本発明の態様を示す。

10

20

30

40

50

1. 繊維紡糸法であつて、

25 で少なくとも約 6 kPa の蒸気圧で少なくとも 1 種の溶媒中に溶解した少なくとも 1 種のポリマーを含むポリマー溶液を紡糸口金に供給するステップと、

前記紡糸口金の少なくとも 1 つの紡糸ノズルから離れた方向に、電界の存在下で、吹込ガスと組み合わせて前記ポリマー溶液を放出するステップであつて、前記ポリマー溶液が、約 6 ~ 約 100 ml / 分 / 孔の吐出率で前記紡糸ノズルを介して吐出されるステップと、

纖維を形成するステップと、および

コレクター上に前記纖維を捕集するステップと、  
を含む纖維紡糸法。

10

2. 前記溶媒が、メタノール、エタノール、アセトン、ブタノン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリフルオロ酢酸、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、四塩化炭素、および炭化水素からなる群から選択される、上記 1 に記載の方法。

3. 前記炭化水素が、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、およびベンゼンからなる群から選択される、上記 2 に記載の方法。

4. 前記蒸気圧が、25 で少なくとも約 10 kPa である、上記 1 に記載の方法。

5. 前記蒸気圧が、25 で少なくとも約 20 kPa である、上記 1 に記載の方法。

6. 前記ポリマー溶液が、約 10 ~ 約 100 ml / 分 / 孔の吐出率で前記紡糸ノズルを介して吐出される、上記 1 に記載の方法。

20

7. 前記ポリマー溶液が、約 20 ~ 約 100 ml / 分 / 孔の吐出率で前記紡糸ノズルを介して吐出される、上記 6 に記載の方法。

8. 前記吹込ガスが、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、炭化水素、ハロカーボン、ハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物の群から選択される、上記 1 に記載の方法。

9. 前記吹込ガスが、約 50 ~ 約 340 m / 秒の流速で、かつほぼ周囲温度から約 300 までの温度で注入される、上記 1 に記載の方法。

10. 前記纖維が、約 1000 ナノメートル未満の数平均纖維直径を有する、上記 1 に記載の方法。

11. 前記纖維が、約 800 ナノメートル未満の数平均纖維直径を有する、上記 10 に記載の方法。

30

12. 前記纖維が、約 500 ナノメートル未満の数平均纖維直径を有する、上記 11 に記載の方法。

13. 前記電界が、約 10 kV ~ 約 100 kV の電圧電位を有する、上記 1 に記載の方法。

14. 前記電界が、コロナ帯電電界である、上記 1 に記載の方法。

15. 前記纖維が、本質的に円形である横断面形状を有する、上記 1 に記載の方法。

16. 前記纖維を前記紡糸口金から下流に位置する二次ガスと接触させるステップをさらに含む、上記 1 に記載の方法。

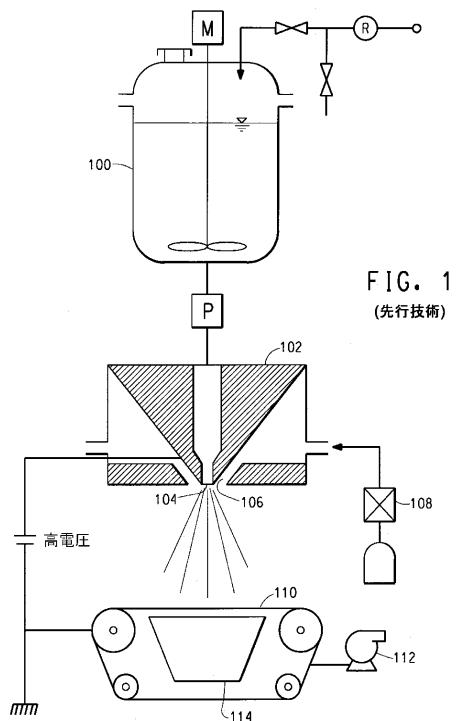
17. 前記吹込ガスが、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、炭化水素、ハロカーボン、ハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物の群から選択される、上記 16 に記載の方法。

40

18. 前記吹込ガスが、約 50 ~ 約 340 m / 秒の流速で、かつほぼ周囲温度から約 300 までの温度で注入される、上記 16 に記載の方法。

19. 前記ポリマー溶液中の前記少なくとも 1 種のポリマーが、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、セルロースエステル、ポリ塩化ビニルおよびそれらのブレンドからなる群から選択される、上記 1 に記載の方法。

【図1】

FIG. 1  
(先行技術)

---

フロントページの続き

(74)代理人 100093300  
弁理士 浅井 賢治  
(74)代理人 100119013  
弁理士 山崎 一夫  
(74)代理人 100123777  
弁理士 市川 さつき  
(72)発明者 ディー グレゴリー ティー  
アメリカ合衆国 デラウェア州 19802-2652 ウィルミントン シルヴァヌス ドライ  
ヴロックウッド ヒル 4611  
(72)発明者 ホヴァネック ジョセフ ブライアン  
アメリカ合衆国 ヴージニア州 23223 リッチモンド ノース トゥウェンティナインス  
ストリート 319  
(72)発明者 メールフェルト ヤン ファン  
オランダ エヌエル-エル-1137 ホワルト リュー ニール アームストロング 9

審査官 横田 晃一

(56)参考文献 国際公開第2007/022390 (WO, A1)  
国際公開第2006/052808 (WO, A1)  
特表2005-520068 (JP, A)  
米国特許出願公開第2005/0073075 (US, A1)  
特表2008-506864 (JP, A)  
特開平03-220305 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01D 1/00 - 13/02  
D04H 1/00 - 18/04