

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-7686

(P2020-7686A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>DO1F</b>	<b>2/28</b>	<b>(2006.01)</b>	DO1F 2/28	Z 4C090
<b>CO8B</b>	<b>3/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8B 3/06	4L035

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2018-132666 (P2018-132666)	(71) 出願人	000002901 株式会社ダイセル
(22) 出願日	平成30年7月12日 (2018.7.12)	(74) 代理人	110000556 特許業務法人 有古特許事務所
		(72) 発明者	松本 偉大 兵庫県姫路市網干区新在家1239番地 株式会社ダイセル内
		(72) 発明者	玉垣 博章 兵庫県姫路市網干区新在家1239番地 株式会社ダイセル内
		(72) 発明者	高橋 慶多 兵庫県姫路市網干区新在家1239番地 株式会社ダイセル内

最終頁に続く

(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

(57) 【要約】

【課題】酸化チタンの含有量が少ないか、または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。

【解決手段】酸化チタンの含有量が0.05重量%以下、カルシウムの含有量が20ppm以下、及びマグネシウムの含有量が30ppm以上である、セルロースアセテート繊維。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸化チタンの含有量が 0.05 重量% 以下、カルシウムの含有量が 20 ppm 以下、及びマグネシウムの含有量が 30 ppm 以上である、セルロースアセテート繊維。

## 【請求項 2】

前記セルロースアセテート繊維のフェレエリアが、0.50 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】

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 または 2 に記載のセルロースアセテート繊維。 10

## 【請求項 4】

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 5】

トータルデニールが、8000 以上 44000 以下である、請求項 4 に記載のセルロースアセテートトウバンド。

## 【請求項 6】

カルシウムの含有量が 20 ppm 以下、及びマグネシウムの含有量が 30 ppm 以上であるセルロースアセテートを溶解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、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。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【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。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

セルロースアセテート、特に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）。 40

## 【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、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事は、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)に分散されている酸化チタンに起因することを見出した。そして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いことを見出した。

【0013】

しかしながら、このような紡糸原液(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。酸化チタンの含有量を少なくすると、酸化チタンの研磨剤の効果がなくなる為か、紡糸時間の経過と共に紡糸孔が顕著に閉塞することが明らかになった。

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。

【0014】

本発明は、酸化チタンの含有量が少ないか、または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】

【0015】

本発明の第一は、酸化チタンの含有量が0.05重量%以下、カルシウムの含有量が20ppm以下、及びマグネシウムの含有量が30ppm以上である、セルロースアセテート繊維に関する。

【0016】

前記セルロースアセテート繊維のフェレエリアが0.50以下であってよい。

【0017】

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。

【0018】

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。

【0019】

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。

【0020】

本発明の第三は、カルシウムの含有量が20ppm以下、及びマグネシウムの含有量が30ppm以上であるセルロースアセテートを溶解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、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】

【0021】

本発明によれば、酸化チタンの含有量が少ないか、または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】

【0022】

【図1】フェレエリアの導出法を説明する図である。

【図2】実施形態に係る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】

【0023】

本書では、以下のように定義された各用語を使用する。

【0024】

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。

【0025】

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。

【0026】

10

20

30

40

50

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

【0027】

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。

【0028】

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、ボール状に梱包される。

10

【0029】

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。

【0030】

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。

【0031】

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。

20

【0032】

[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、酸化チタンの含有量が0.05重量%以下、カルシウムの含有量が20ppm以下、及びマグネシウムの含有量が30ppm以上である。

【0033】

（酸化チタンの含有量）

本開示のセルロースアセテート繊維は、酸化チタンの含有量が0.05重量%以下であるところ、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、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、酸化チタンが含有されていない場合、及び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。

30

【0034】

セルロースアセテート繊維における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系試験方法：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、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。

40

【0035】

（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。

【0036】

本開示に係るセルロースアセテート繊維は、カルシウムの含有量が20ppm以下であるところ、10ppm以下が好ましく、5ppm以下がより好ましい。また、カルシウムの含有量は、0重量%であることが最も好ましい。セルロースアセテートトウバンドの通

50

気抵抗の低下をより抑制できるためである。一方、多すぎると、紡糸孔が閉塞しやすくなり、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ない。

【0037】

本開示に係るセルロースアセテート繊維は、マグネシウムの含有量が30ppm以上であるところ、40ppm以上であってよく、60ppm以上であってよい。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、マグネシウムの含有量は、80ppm以下が好ましい。

【0038】

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。

【0039】

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、それぞれ以下の方法により測定することができる。

【0040】

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時間程度灰化させる。約30分放冷した後、0.07重量%の塩酸溶液25mLを加え、220~230で加熱溶解させる。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)の含有量を求めることができる。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。

【0041】

【数1】

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

【0042】

(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。

【0043】

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。

【0044】

10

20

30

40

50

繊維の断面形状は、光学顕微鏡を用いて観察することができる。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マイクロームで厚さ  $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  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。

#### 【0045】

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とすればよい。

10

#### 【0046】

（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。

#### 【0047】

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ため、フェレエリアは 0.5 未満となる。本発明の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。

20

#### 【0048】

「フェレエリア（Ferret 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（ $D1 \times D2$ ）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。

30

#### 【0049】

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（ $D1 \times D2$ ）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。

#### 【0050】

（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 2.0 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。

40

#### 【0051】

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  $40\ \mu\text{m}$  以上  $100\ \mu\text{m}$  以下程度としてよい。

#### 【0052】

50

## (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。

## 【0053】

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粒子のグルコース環の2, 3, 6位の各アセチル置換度は、手塚(Tezuka, Carbohydr. 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、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを測定する。アセチル基の炭素シグナルは169 ppmから171 ppm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、172 ppmから174 ppm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、 $^{13}\text{C}$ -NMRのほか、 $^1\text{H}$ -NMRで分析することもできる。

10

## 【0054】

20

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。

$$DS = 162.14 \times AV \times 0.01 / (60.052 - 42.037 \times AV \times 0.01)$$

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。

30

## 【0055】

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。

$$\text{平均酢化度}(\%) = \{6.5 \times (B - A) \times F\} / W$$

(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)。

40

## 【0056】

## [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。

## 【0057】

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。

50

## 【 0 0 5 8 】

[ 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、カルシウムの含有量が 20 p p m 以下、及びマグネシウムの含有量が 30 p p m 以上であるセルロースアセテートを溶解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、酸化チタンを添加しない。

## 【 0 0 5 9 】

( 紡糸原液を調製する工程 )

カルシウムの含有量が 20 p p m 以下、及びマグネシウムの含有量が 30 p p m 以上であるセルロースアセテートを溶解して紡糸原液を調製する工程について述べる。

## 【 0 0 6 0 】

紡糸原液は、原料となるセルロースアセテートを可溶性溶媒に溶解させ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。

## 【 0 0 6 1 】

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、20 w t % 以上 30 w t % 以下に調整すればよい。

## 【 0 0 6 2 】

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。

## 【 0 0 6 3 】

紡糸原液の調製において、酸化チタンは添加しない、言い換えれば、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酸化チタンの含有量が 0 . 0 5 重量% 以下となる程度に微量な酸化チタンが含有されていてもよい。

## 【 0 0 6 4 】

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。

## 【 0 0 6 5 】

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。

## 【 0 0 6 6 】

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

10

20

30

40

50

抵抗の低下を抑制しにくいためである。

【0067】

(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。

【0068】

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。

【0069】

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。

10

【0070】

(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。

【0071】

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40 $\mu$ m以上100 $\mu$ m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。

20

【0072】

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40 $\mu$ m以上100 $\mu$ m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。

【0073】

(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、紡糸工程までに酸化チタンを添加しないため、酸化チタンを含まないか、含む場合であっても、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る。さらに、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。

30

【0074】

[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。

40

【0075】

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。

【0076】

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

50

によりガイドングされる。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によりガイドングされながら、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ジョン）を添着されてもよい。

【0077】

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。

10

【0078】

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、ガイド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。

20

【0079】

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对のニップロール16, 17を備えている。一对のニップロール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、圧縮梱包されてペールとなる。

30

【実施例】

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

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

40

【0083】

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。

【0084】

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（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.

50

5 となるような量とする。)の液をピペットで50 mL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%)5 mL、及び、JIS K 8951に規定する特級の1 mol/L硫酸10 mL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。

【0085】

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420 nm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、酸化チタン濃度(g/50 mL)を求めた。そして、以下の式によって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。

$$T1(\text{重量}\%) = ((B \times 1000) / (C \times A)) \times 100$$

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

【0086】

<原料セルロースアセテート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及びマグネシウムの含有量>

未乾燥試料3.0 g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25 mLを加え、220 以上230 以下で加熱溶解させた。放冷後、溶解液を200 mL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 TOLDO 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2.0 g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。

【0087】

【数2】

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

【0088】

<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17.5 mL/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。

【0089】

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低下率(%)、及び一日あたりの圧力損失の低下率(%を求めた。

【0090】

口金の平均使用日数における圧力損失の低下率(%) = {圧力損失の実測値(mmWG) - 圧力損失の補正值(mmWG)} / 圧力損失の補正值(mmWG) × 100

【0091】

圧力損失の補正值(mmWG) : 圧力損失の実測値 × (1 + 0.003 × (FD(0

10

20

30

40

50

日目) - FD (当該日)) / 0.01 + (捲縮数(0日目) - 捲縮数(当該日)))

【0092】

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。

【0093】

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。

10

【0094】

一日あたりの圧力損失の低下率(%)は、口金の平均使用日数(日)を横軸、圧力損失の低下率(%)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。

【0095】

(実施例1)

カルシウムの含有量が12ppm、及びマグネシウムの含有量が71ppmである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。酸化チタンを添加せず、紡糸原液中の酸化チタン含有量を0重量%とした。

20

【0096】

一辺が50μmの三角形の開口を有する紡糸孔が400個形成された紡糸口金を有する紡糸筒を27個用意した。紡糸原液を50に加熱し、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(一对のニップロールの巻取速度)は、600m/minに設定した。

【0097】

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2.6に設定され、且つ、トータルデニール(TD)は27000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34.0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。

30

【0098】

(実施例2)

実施例1のセルロースアセテートに代えて、カルシウムの含有量が11ppm、及びマグネシウムの含有量が39ppmである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。酸化チタンを添加せず、紡糸原液中の酸化チタン含有量を0重量%とした。

【0099】

一辺が56μmの三角形の開口を有する紡糸孔が320個形成された紡糸口金を有する紡糸筒を34個用意した。紡糸原液を50に加熱し、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(一对のニップロールの巻取速度)は、600m/minに設定した。

40

【0100】

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3.0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36.0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。

50

## 【 0 1 0 1 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

実施例 2 のセルロールアセテートに代えて、カルシウムの含有量が 6 0 p p m、及びマグネシウムの含有量が 5 p p m であるセルロースアセテート（アセチル総置換度：2 . 4 5）を用いた以外は、実施例 2 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。

## 【 0 1 0 2 】

## &lt; 参考例 1 &gt;

実施例 2 の紡糸原液に代えて、酸化チタンの含有量が 0 重量%、カルシウムの含有量が 6 0 p p m、及びマグネシウムの含有量が 5 p p m であるセルロースアセテート（アセチル総置換度：2 . 4 5）2 8 . 9 重量部を、アセトン 6 8 . 5 重量部、水 2 . 5 重量部に溶解し、さらに、酸化チタン 0 . 1 重量部を添加して調製した紡糸原液を用いた以外は、実施例 2 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。

## 【 0 1 0 3 】

【表 1】

		通気抵抗の評価																																														
		トウバンド					プラグの条件					圧力損失の経時変化																																				
原料セルロース スアポレート	Ca量 (ppm)	Mg量 (ppm)	FD	TD	酸化チタン 量(重量%)	Ca量 (ppm)	Mg量 (ppm)	厚さ (mm)		円周 (mm)	NTW (g/red)	圧力損失 低下率 (%/日)	圧力損失の経時変化																																			
								0.0	2.0				3.0	3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.9	9.9	10.9	11.9	12.9	14.9	15.9	16.9	17.9	18.9	19.1	20.1	21.1																	
実施例1	12	71	2.6	27,000	0	12	71	108	24	0.5	-0.42	0.0	0.0	2.0	3.0	3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.9	9.9	10.9	11.9	12.9	14.9	15.9	16.9	17.9	18.9	19.1	20.1	21.1															
													PD(mmWG) (実測値)	326	321	323	326	323	323	322	320	321	310	311	310	309	307	300	300	298	304	302	300															
													PD(mmWG) (修正値)	328	326	326	330	329	329	329	326	328	329	327	328	329	327	329	328	326	330	327	326	326	329													
													PD低下率(%)	0.0	-1.5	-0.9	-1.2	-1.8	-1.8	-2.1	-1.8	-2.1	-5.8	-4.9	-4.3	-5.8	-6.7	-8.5	-8.0	-9.7	-7.0	-7.4	-8.8															
実施例2	11	39	3.0	30,000	0	11	39	108	24.33	0.555	-0.36	0.0	0.0	1.0	2.0	3.0	4.8	5.6	6.6	7.6	8.5	9.5																										
													PD(mmWG) (実測値)	335	336	338	338	333	330	332	332	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283														
													PD(mmWG) (修正値)	335	338	339	340	341	342	340	339	293	291	290	294																							
													PD低下率(%)	0.0	-0.6	-0.3	-0.6	-2.6	-2.9	-2.1	-3.4	-2.7	-2.4	-0.7																								
比較例1	60	5	3.0	30,000	0	60	5	108	24.33	0.555	-0.80	0.0	0.0	1.0	2.0	3.9	4.879	6.9	7.0	7.371	8.514	13.2																										
													PD(mmWG) (実測値)	331	322	322	302	310	307	302	324	322	319																									
													PD(mmWG) (修正値)	331	330	330	317	326	325	327	345	346	347																									
													PD低下率(%)	0.0	-2.4	-2.4	-4.7	-4.9	-5.5	-7.6	-6.1	-6.9	-8.1																									
参考例1	60	5	3.0	30,000	0.5	60	5	108	24.6	0.5	-0.31	0.0	0.0	6.0	12.0	17.0	19.0																															
													PD(mmWG) (実測値)	280	276	274	275	270																														
													PD(mmWG) (修正値)	280	286	286	288	286																														
													PD低下率(%)	0.0	-3.5	-4.2	-4.5	-5.6																														

10

20

30

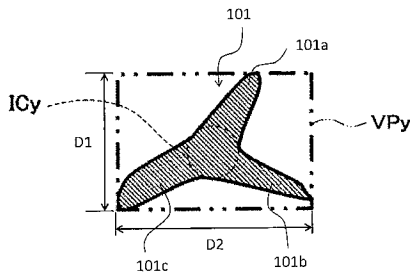
40

50

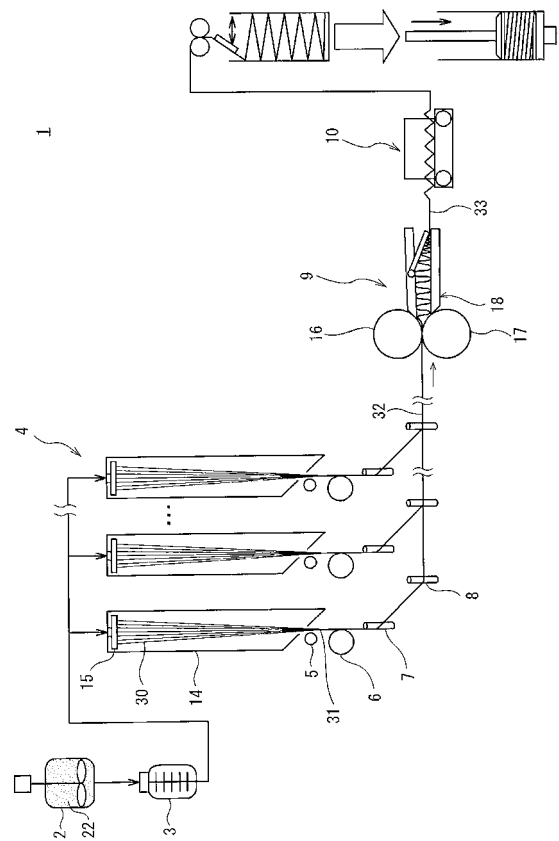
【 0 1 0 4 】

表 1 に示すように、比較例のトウバンドは、酸化チタンの含有量が 0 重量%であるので、圧力損失の低下率（%/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、酸化チタンの含有量が 0 重量%であるにもかかわらず、トウバンドにおける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低下率（%/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。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 志摩 尚彦

兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 番地 株式会社ダイセル内

Fターム(参考) 4C090 AA02 BA26 BB12 BB36 BB52 CA15 DA28 DA31

4L035 AA04 AA06 BB02 DD02 FF08 JJ02 JJ04 JJ05