

(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
2017年8月3日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/131035 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 2/28 (2006.01) *D04H 1/728* (2012.01)
D04H 1/4258 (2012.01) *D01D 5/04* (2006.01)
D04H 1/4382 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002554
- (22) 国際出願日: 2017年1月25日(25.01.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-012717 2016年1月26日(26.01.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 竹上 竜太(TAKEGAMI Ryuta); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 神長 邦行(KAMINAGA Kuniyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 片井 幸祐(KATAI Yukihiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 谷口 幸助(TANIGUCHI Kosuke); 〒2588577

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

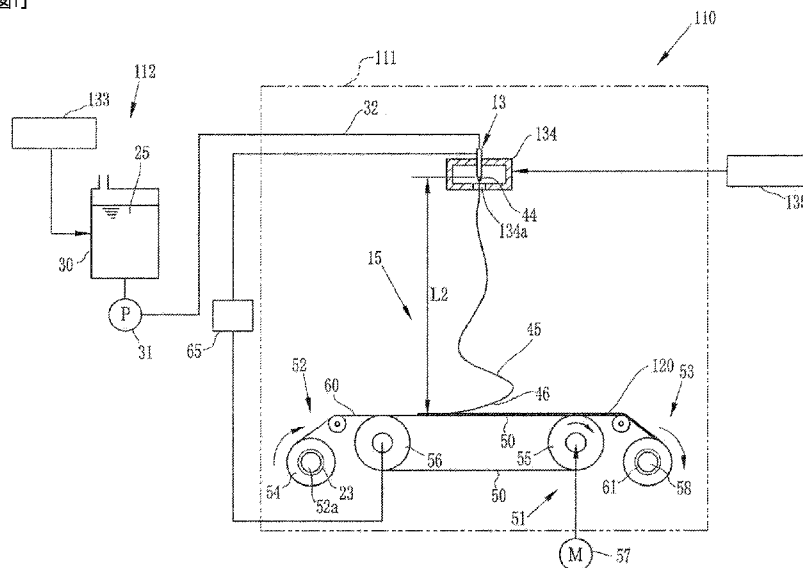
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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.
- (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), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: NANOFIBER AND NONWOVEN CLOTH

(54) 発明の名称: ナノファイバーおよび不織布

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a nanofiber having excellent uniformity of fiber diameter and having a good appearance when used to produce a nonwoven cloth; and a nonwoven cloth using the nanofiber. This nanofiber contains cellulose acylate having a degree of substitution of 2.75-2.95.

(57) 要約: 本発明は、繊維径の均一性に優れ、不織布を作製した際の外観が良好となるナノファイバーおよびそれを用いた不織布を提供することを課題とする。本発明のナノファイバーは、置換度が2.75以上2.95以下となるセルロースアシレートを含むナノファイバーである。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ナノファイバーおよび不織布

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースアシレートを用いたナノファイバーおよび不織布に関する。

背景技術

[0002] ナノファイバー、すなわち、数nm以上1000nm未満のナノオーダーの径を有する繊維は、バイオフィルタ、センサ、燃料電池電極材、精密フィルタ、電子ペーパー等の製品の素材として利用されており、工学や医療等の各分野においての用途開発が盛んに行われている。

[0003] 例えば、特許文献1には、「繊維から構成される担体からなる有害物質除去材であって、繊維径が10nm以上1 μ m以下であり、かつ担体の孔径が100 μ m以上1mm以下であることを特徴とする有害物質除去材。」が記載されており（[請求項1]）、担体を構成する繊維として、セルロースエステルを主成分とする繊維やセルロースアシレート繊維が記載されている（[請求項3]、[0019]～[0021]）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-291754号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、セルロースアシレートを用いて作製したナノファイバーについて検討したところ、使用するセルロースアシレートの種類によっては、作製されるナノファイバーの繊維径の均一性が劣り、また、不織布を作製した際に外観が劣る場合があることを明らかとした。

[0006] そこで、本発明は、繊維径の均一性に優れ、不織布を作製した際の外観が良好となるナノファイバーおよびそれを用いた不織布を提供することを課題

とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、特定の置換度を有するセルロースアシレートを用いて作製したナノファイバーが、繊維径の均一性に優れ、不織布を作製した際の外観も良好となることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0008] [1] 置換度が下記式(1)を満たすセルロースアシレートを含有するナノファイバー。

$$2.75 \leq \text{置換度} \leq 2.95 \quad \cdots (1)$$

[2] 平均繊維径に対する平均繊維長の割合が1000以上である、[1]に記載のナノファイバー。

[3] 平均繊維径が50～800nmである、[1]または[2]に記載のナノファイバー。

[4] 平均繊維長が500μm以上である、[1]～[3]のいずれかに記載のナノファイバー。

[5] セルロースアシレートが有するアシル基がアセチル基である、[1]～[4]のいずれかに記載のナノファイバー。

[6] セルロースアシレートのヘミセルロース量が0.1～3.0質量%である、[1]～[5]のいずれかに記載のナノファイバー。

[7] ジクロロメタンに6質量%溶解させた溶液の粘度が300mPa・s以上である、[1]～[6]のいずれかに記載のナノファイバー。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載されたナノファイバーで構成された不織布。

[9] 医療用フィルターまたはマスクに用いる、[8]に記載の不織布。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、繊維径の均一性に優れ、不織布を作製した際の外観が良好となるナノファイバーおよびそれを用いた不織布を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、ナノファイバーの製造装置の概略図である。

[図2]図2は、ノズルの先端を示す断面図である。

[図3]図3は、実施例1で作製したナノファイバーからなる不織布の走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）画像（倍率：1800倍）を示す。

[図4]図4は、実施例2で作製したナノファイバーからなる不織布のSEM画像（倍率：1800倍）を示す。

[図5]図5は、比較例1で作製したナノファイバーからなる不織布のSEM画像（倍率：1800倍）を示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0012] [ナノファイバー]

本発明のナノファイバーは、置換度が下記式（1）を満たすセルロースアシレートを含むナノファイバーである。

$$2.75 \leq \text{置換度} \leq 2.95 \quad \cdots (1)$$

ここで、本明細書における「ナノファイバー」とは、後述する測定方法で測定した平均繊維径が10nm以上1000nm以下の繊維をいう。

[0013] <平均繊維径>

平均繊維径とは、以下のように測定した値をいう。

ナノファイバーからなる不織布の表面を、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope：TEM）像、または、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）像を観察する。

構成する繊維の大きさに応じて1000～5000倍から選択される倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。ただし、試料、観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

（１）観察画像内の任意箇所に一本の直線Xを引き、この直線Xに対し、20本以上の繊維が交差する。

（２）同じ画像内で直線Xと垂直に交差する直線Yを引き、直線Yに対し、20本以上の繊維が交差する。

上記のような電子顕微鏡観察画像に対して、直線Xに交錯する繊維、直線Yに交錯する繊維の各々について少なくとも20本（すなわち、合計が少なくとも40本）の幅（繊維の短径）を読み取る。こうして上記のような電子顕微鏡画像を少なくとも3組以上観察し、少なくとも40本×3組（すなわち、少なくとも120本）の繊維径を読み取る。

このように読み取った繊維径を平均して平均繊維径を求める。

[0014] <平均繊維長>

セルロース繊維の平均繊維長とは、以下のように測定した値をいう。

すなわち、セルロース繊維の繊維長は、上述した平均繊維径を測定する際に使用した電子顕微鏡観察画像を解析することにより求めることができる。

具体的には、上記のような電子顕微鏡観察画像に対して、直線Xに交錯する繊維、直線Yに交錯する繊維の各々について少なくとも20本（すなわち、合計が少なくとも40本）の繊維長を読み取る。

こうして上記のような電子顕微鏡画像を少なくとも3組以上観察し、少なくとも40本×3組（すなわち、少なくとも120本）の繊維長を読み取る。

このように読み取った繊維長を平均して平均繊維長を求める。

[0015] 本発明のナノファイバーは、上述した通り、置換度が2.75以上2.9

5以下のセルロースアシレートを含有することにより、繊維径の均一性に優れ、不織布を作製した際の外観が良好となる。

このような効果を奏する理由は詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

すなわち、本発明においては、電界紡糸法（以下、「エレクトロスピンング法」ともいう。）を利用してナノファイバーを作製する際に、置換度が2.75以上2.95以下のセルロースアシレートを用いることにより、セルロースアシレートの結晶性が高くなることにより液滴状に紡糸されることが抑制され、また、セルロースアシレートの分子同士の絡み合いが促進されたためであると考えられる。

[0016] 本発明のナノファイバーは、ナノファイバーで構成された単一の不織布を作製しやすくなる理由から、平均繊維径に対する平均繊維長の割合、すなわち、アスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）が1000以上であることが好ましく、2500～20000であることがより好ましく、5000～20000であることが特に好ましい。

[0017] また、本発明のナノファイバーは、繊維の力学強度が高く、不織布を作製しやすくなる理由から、平均繊維径が50～800nmであることが好ましく、100～600nmであることがより好ましい。また、平均繊維径が50～800nmであると、サイズ効果、超分子配列効果、細胞認識効果、階層構造効果などの効果も期待できる。

[0018] また、本発明のナノファイバーは、不織布を形成した際に、繊維がほつれることを抑止する理由から、平均繊維長が500μm以上であることが好ましく、1mm以上であることがより好ましく、1.5～5mmであることが更に好ましい。

[0019] 本発明のナノファイバーは、繊維径の均一性が更に向上し、不織布を作製した際の外観がより良好となる理由から、ジクロロメタンに6質量％溶解させた溶液の粘度（以下、「6％溶液粘度」ともいう。）が300mPa・s以上であることが好ましく、300～1000mPa・sであることがより

好ましく、 $300 \sim 900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが更に好ましく、 $350 \sim 800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが特に好ましい。

このような効果が得られる理由は、エレクトロスピンング法を利用してナノファイバーを作製する際に、液滴状に紡糸されることを抑制でき、また、ノズルのカワバリも抑制することができるためと考えられる。特に、本発明者らは、セルロースアシレートの置換度と6%溶液粘度とを制御することにより繊維径の均一性が向上する理由を以下のように推察している。

まず、均一なナノファイバーを形成するには、ノズルから溶液が吐出され、乾燥する間の過程でナノファイバーがちぎれないように、高分子の絡み合いを形成することが重要であると考えられる。そして、高分子の絡み合いを制御する方法としては、(a) 分子間の相互作用（結晶性）を強める方法（以下、本段落において「方法（a）」と略す。）、(b) 分子の長さ（分子量）を長くする方法（以下、本段落において「方法（b）」と略す。）、が有用であると推察した。そのため、本発明では、方法（a）を行うためにセルロースアシレートの置換度を調整し、方法（b）を行うために6%溶液粘度の調整を行っている。特に、セルロースアシレートの置換度の調整は、乾燥後期での急激な絡み合いの形成を抑制し、6%溶液粘度の調整は、乾燥初期での絡み合いの形成を制御しており、プロセス全体で絡み合いを制御することができるため、液滴状に紡糸されることを抑制し、均一なナノファイバーを作成できると推察できる。

なお、本明細書において、6%溶液粘度は、以下の手順で測定した値をいう。

まず、乾燥したセルロースアシレートを精秤し、ジクロロメタンとメタノールとの質量比率が91対9となる混合溶媒にセルロースアシレートを6質量%溶解させた溶液について、オストワルド粘度計を用いて25℃における流下時間を測定し、下記式により算出する。

$$6\% \text{溶液粘度} (\text{mPa} \cdot \text{s}) = \text{流下時間} (\text{秒}) \times \text{粘度計係数}$$

ここで、粘度計係数は、粘度計校正用標準液を用いて、上記溶液と同様の

操作で流下秒数を測定して求めることができ、具体的には、粘度計係数＝標準液の絶対粘度（c p s）×溶液の密度（ 1.235 g/cm^3 ）／標準液の密度（ g/cm^3 ）／標準液の流下時間（秒）で求めることができる。

[0020] 以下に、本発明のナノファイバーに含まれるセルロースアシレートおよびその合成方法、ならびに、本発明のナノファイバーの作製方法について、詳述する。

[0021] 「セルロースアシレート」

本発明のナノファイバーに含まれるセルロースアシレートは、置換度が下記式（１）を満たすセルロースアシレートである。

$$2.75 \leq \text{置換度} \leq 2.95 \quad \cdots (1)$$

ここで、「セルロースアシレート」とは、セルロースの水酸基、すなわち、 β -1, 4結合しているグルコース単位の２位、３位および６位に有する遊離の水酸基を構成する水素原子の一部または全部がアシル基で置換されているセルロースエステルをいう。

また、「置換度」とは、セルロースの水酸基を構成する水素原子へのアシル基の置換度をいい、 ^{13}C -NMR法により測定したセルロースアシレートの炭素の面積強度比を比較することにより算出することができる。

[0022] ＜置換基（アシル基）＞

アシル基としては、具体的には、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基など挙げられる。

また、置換するアシル基は、１種類のみ（例えば、アセチル基のみ）であってもよく、２種以上であってもよい。

[0023] 本発明においては、繊維径の均一性が更に向上し、不織布を作製した際の外観がより良好となる理由から、１種類のアシル基を用いる場合は、アシル基がアセチル基であることが好ましく、２種類以上のアシル基を用いる場合は、アシル基の１種がアセチル基であることが好ましい。中でも、１種類のアシル基を用い、かつ、アシル基がアセチル基である態様が好ましい。

[0024] ＜置換度＞

アシル基の置換度は、上述した通り 2.75～2.95 であるが、繊維径の均一性が更に向上し、不織布を作製した際の外観がより良好となる理由から、2.80～2.95 であることが好ましく、2.88～2.95 であることがより好ましい。

なお、置換度の調整方法については、後述のセルロースアシレートの合成法で詳しく記述する。

[0025] <ヘミセルロース量>

本発明においては、繊維径の均一性が更に向上し、不織布を作製した際の外観がより良好となる理由から、セルロースアシレートのヘミセルロース量が 0.1～3.0 質量%であることが好ましく、0.1～2.0 質量%であることがより好ましい。

このような効果が得られる理由は、エレクトロスピンニング法を利用してナノファイバーを作製する際に、セルロースアシレートの結晶性が高くなることにより液滴状に紡糸されることが抑制されるためと考えられる。

なお、本明細書において、ヘミセルロース量は、アルジトールアセテート法 (Borchadt, L. G.; Piper, C. V.: Tappi, 53, 257～260 (1970)) による糖分析から算出した値をいう。

また、ヘミセルロース量の調整方法については、後述のセルロースアシレートの合成法で詳しく記述する。

[0026] <分子量>

本発明のナノファイバーに含まれるセルロースアシレートの数平均分子量 (M_n) は特に限定されないが、ナノファイバーの力学強度の観点から、40000 以上であることが好ましく、40000～150000 であることがより好ましく、60000～100000 であることが更に好ましい。

また、セルロースアシレートの重量平均分子量 (M_w) は特に限定されないが、ナノファイバーの力学強度の観点から、100000 以上であることが好ましく、100000～500000 であることがより好ましく、150000～300000 であることが更に好ましい。

なお、本明細書における重量平均分子量や数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）法により以下の条件で測定したものである。

- ・装置名： HLC-8220GPC（東ソー）
- ・カラムの種類：TSK gel Super HZ4000およびHZ2000（東ソー）
- ・溶離液：ジメチルホルムアミド（DMF）
- ・流量：1 ml / 分
- ・検出器：RI
- ・試料濃度：0.5%
- ・検量線ベース樹脂：TSK標準ポリスレン（分子量1050、5970、18100、37900、190000、706000）

[0027] 本発明のナノファイバーにおけるセルロースアシレートの含有量は特に限定されないが、ナノファイバーの全質量に対して25質量%以上であることが好ましく、40～100質量%であることがより好ましく、60～100質量%であることが更に好ましい。

[0028] [セルロースアシレートの合成方法]

上述したセルロースアシレートの合成方法は、発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）p. 7～12の記載も適用できる。

[0029] <原料>

セルロースの原料としては、例えば、広葉樹パルプ、針葉樹パルプ、綿花リンターなどに由来する原料が好適に挙げられる。中でも、綿花リンターに由来する原料が、ヘミセルロース量が少なく、繊維径の均一性が更に向上したナノファイバーを作製できる理由から好ましい。

[0030] <ヘミセルロース量>

ヘミセルロース量の調整は、セルロースの原料を適切な方法で精製することにより調整することができる。

例えば、セルロースの原料をサルファイト蒸解法、クラフト蒸解法などに

よる蒸解処理；酸素系または塩素系漂白剤による漂白処理；アルカリ精製処理；などの工程を組み合わせた精製漂白工程を行うことにより、ヘミセルロース量を調整することができる。

具体的には、上述した蒸解処理、漂白処理およびアルカリ精製処理を組み合わせた精製漂白工程において、アルカリ精製処理を施す際に、3～25質量%の強アルカリ水溶液を用い、20～40℃の低温で精製処理する方法が好適に挙げられる。

[0031] <活性化>

セルロースの原料は、アシル化に先立って、活性化剤と接触させる処理（活性化）を行うことが好ましい。

活性化剤としては、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸が挙げられ、中でも、酢酸が好ましい。

活性化剤の添加量は、5%～10000%であることが好ましく、10%～2000%であることがより好ましく、30%～1000%であることが更に好ましい。

添加方法は、噴霧、滴下、浸漬などの方法から選択できる。

活性化時間は、20分～72時間が好ましく、20分～12時間がより好ましい。

活性化温度は、0℃～90℃が好ましく、20℃～60℃がより好ましい。

さらに活性化剤に硫酸などのアシル化の触媒を0.1～10質量%加えることもできる。

[0032] <アシル化>

セルロースとカルボン酸の酸無水物とをブレンステッド酸またはルイス酸（「理化学辞典」第五版（2000年）参照）を触媒として反応させることで、セルロースの水酸基をアシル化することが、均一なセルロースアシレート合成する上で好ましく、また、分子量の制御も可能である。

セルロースアシレートを得る方法は、例えば、アシル化剤として2種の力

ルボン酸無水物を混合または逐次添加により反応させる方法；2種のカルボン酸の混合酸無水物（例えば、酢酸とプロピオン酸との混合酸無水物）を用いる方法；カルボン酸と別のカルボン酸の酸無水物（例えば、酢酸とプロピオン酸の酸無水物）を原料として反応系内で混合酸無水物（例えば、酢酸とプロピオン酸との混合酸無水物）を形成させてセルロースと反応させる方法；置換度が3に満たないセルロースアシレートを一且合成し、酸無水物や酸ハライドを用いて、残存する水酸基を更にアシル化する方法；などが挙げられる。

また、6位置換度の大きいセルロースアシレートの合成については、特開平11-5851号、特開2002-212338号や特開2002-338601号などの公報に記載がある。

[0033] （酸無水物）

カルボン酸の酸無水物としては、炭素数が2～6のカルボン酸の酸無水物が好ましく、具体的には、無水酢酸、プロピオン酸無水物、酪酸無水物などが好適に挙げられる。

酸無水物は、セルロースの水酸基に対して1.1～50当量添加することが好ましく、1.2～30当量添加することがより好ましく、1.5～10当量添加することが更に好ましい。

[0034] （触媒）

アシル化触媒には、ブレンステッド酸またはルイス酸を使用することが好ましく、硫酸または過塩素酸を使用することがより好ましい。

アシル化触媒の添加量は、0.1～30質量%であることが好ましく、1～15質量%であることがより好ましく、3～12質量%であることが更に好ましい。

[0035] （溶媒）

アシル化溶媒としては、カルボン酸を使用することが好ましく、炭素数2以上7以下のカルボン酸を使用することがより好ましく、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸などを用いることが更に好ましい。これらの

溶媒は混合して用いてもよい。

[0036] (条件)

アシル化の反応熱による温度上昇を制御するために、アシル化剤は予め冷却しておくことが好ましい。

アシル化温度は -50°C ～ 50°C が好ましく、 -30°C ～ 40°C がより好ましく、 -20°C ～ 35°C が更に好ましい。

反応の最低温度は -50°C 以上が好ましく、 -30°C 以上がより好ましく、 -20°C 以上が更に好ましい。

アシル化時間は0.5時間～24時間が好ましく、1時間～12時間がより好ましく、1.5時間～10時間が更に好ましい。

アシル化時間の制御により、分子量の調整が可能である。

[0037] (反応停止剤)

アシル化反応の後に、反応停止剤を加えることが好ましい。

反応停止剤は、酸無水物を分解するものであればよく、具体的には、水、炭素数1～3のアルコール、カルボン酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸等）が挙げられ、中でも水とカルボン酸（酢酸）との混合物が好ましい。

水とカルボン酸との組成は、水が5～80質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましく、15～50質量%であることが更に好ましい。

[0038] (中和剤)

アシル化反応停止後に中和剤を添加してもよい。

中和剤としては、例えば、アンモニウム、有機4級アンモニウム、アルカリ金属、2族の金属、3～12族金属、または、13～15族元素の、炭酸塩、炭酸水素塩、有機酸塩、水酸化物もしくは酸化物などを挙げることができる。具体的には、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウムの、炭酸塩、炭酸水素塩、酢酸塩または水酸化物が好適に挙げられる。

[0039] (部分加水分解)

上述したアシル化により得られたセルロースアシレートは、全置換度がほ

ぼ3に近いものであるが、所望の置換度（例えば、2.8程度）に調整する
目的で、少量の触媒（例えば、残存する硫酸などのアシル化触媒）と水との
存在下で、20～90℃に数分～数日間保つことによりエステル結合を部分
的に加水分解し、セルロースアシレートのアシル置換度を所望の程度まで減
少させることができる。なお、部分加水分解は、残存触媒を上記中和剤を用
いてを適宜停止させることができる。

[0040] （ろ過）

ろ過は、アシル化の完了から再沈殿までの間のいかなる工程において行っ
てもよい。ろ過に先立って適切な溶媒で希釈することも好ましい。

[0041] （再沈殿）

セルロースアシレート溶液を、水またはカルボン酸（例えば、酢酸、プロ
ピオン酸など）水溶液と混合し、再沈殿させることができる。再沈殿は連続
式、バッチ式どちらでもよい。

[0042] （洗浄）

再沈殿後、洗浄処理することが好ましい。洗浄は水または温水を用い、p
H、イオン濃度、電気伝導度、元素分析等で洗浄終了を確認できる。

[0043] （安定化）

洗浄後のセルロースアシレートは、安定化のために、弱アルカリ（Na、
K、Ca、Mg等の炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、酸化物）を添加するの
が好ましい。

[0044] （乾燥）

50～160℃でセルロースアシレートの含水率を2質量%以下にまで乾
燥することが好ましい。

[0045] [ナノファイバーの作製方法]

本発明のナノファイバーの作製方法は特に限定されないが、例えば、上述
したセルロースアシレートが溶媒に溶解している溶液を、5℃以上40℃以
下の範囲内の一定温度としてノズルの先端から出し、溶液とコレクタとの間
に電圧をかけて、溶液からコレクタにファイバを噴出することで作製するこ

とができる。以下に図を用いて詳細を述べる。

[0046] 図1に示すナノファイバー製造装置110は、セルロースアシレートが溶媒に溶解した溶液25からナノファイバー46を製造するためのものである。ナノファイバー製造装置110は、紡糸室111と、溶液供給部112と、ノズル13と、集積部15と、電源65とを備える。紡糸室111は、例えばノズル13や、集積部15の一部等を収容して、密閉可能に構成されており、溶媒ガスが外部に洩れることを防止している。溶媒ガスは、溶液25の溶媒が気化したものである。

なお、溶媒は、単体でもよいし、複数の化合物からなる混合物であってもよい。セルロースアシレートを溶解する溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン(NMP)、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1-メトキシ-2-プロパノールなどが挙げられる。これらは、ポリマーの種類、飽和蒸気圧 P_s 、溶液25の粘度などに応じて単独で使用しても混合して使用してもよい。本実施形態では、溶媒として、ジクロロメタンとNMPとの混合物、ジクロロメタンとシクロヘキサノンとの混合物、アセトンとシクロヘキサノンとの混合物などを用いている。

[0047] 紡糸室111内の上部には、ノズル13が配される。ノズル13は、後述のように電源65により溶液25を第1の極性に帯電された状態に出すためのものである。図2に示すように、ノズル13は円筒から構成されており、先端の開口（以下、「先端開口」と略す。）13aから溶液25を出す。先端開口13aは、溶液25が出る出口である。ノズル13は、例えば外径が0.65mmで内径が0.4mmのステンレス製であり、先端開口13aの周りの先端開口縁部13bが筒心方向に直交するように切断されている。こ

の切断面である先端開口縁部 13 b は、平坦に研磨されている。

[0048] ノズル 13 の素材はステンレスに代えて、例えばアルミニウム合金、銅合金、チタン合金等の導電性材料で構成してもよい。なお、電界紡糸のためには、溶液 25 はいずれかの場所で金属部材に接し、電圧が印加され、第 1 の極性に帯電した状態で先端開口 13 a から出ればよい。したがって、先端開口 13 a に至るまでのいずれかの場所で電圧が印加され、先端開口 13 a から出る際に第 1 の極性に帯電していれば、先端開口 13 a は必ずしも導電性材料である必要はない。

[0049] 図 1 に示すように、ノズル 13 の基端には、溶液供給部 112 の配管 32 が接続されている。溶液供給部 112 は、紡糸室 111 のノズル 13 に前述の溶液 25 を供給するためのものである。溶液供給部 112 は、貯留容器 30 と第 1 温調器 133 とポンプ 31 と配管 32 とを備える。貯留容器 30 は溶液 25 を貯留する。第 1 温調器 133 は、貯留容器 30 を介して、貯留されている溶液 25 の温度を調節する。

[0050] ポンプ 31 は、配管 32 を介して溶液 25 を貯留容器 30 からノズル 13 に送る。ポンプ 31 の回転数を変えることにより、ノズル 13 から送り出す溶液 25 の流量を調節することができる。本実施形態においては、溶液 25 の流量を $3 \text{ cm}^3/\text{時}$ としているが、流量はこれに限定されない。ポンプ 31 によってノズル 13 に溶液 25 が送られることにより、溶液 25 は先端開口 13 a から出る。

[0051] 貯留容器 30 の溶液 25 は、溶媒の飽和蒸気圧 P_s (単位 ; kPa) と、セルロースアシレートの濃度 C (単位 ; $\text{g}/100 \text{ cm}^3$) とが、以下の条件 (1) を満たす。溶液 25 はこの条件 (1) を満たした状態で、ノズル 13 へ送られて先端開口 13 a から出される。条件 (1) を満たした状態で貯留容器 30 から先端開口 13 a へ案内されて先端開口 13 a から出るように、本実施形態では、配管 32 とノズル 13 とに温調器 (図示無し) を設けており、これらの温調器により溶液 25 の温度を、貯留容器 30 における温度に保った状態で、ノズル 13 に案内し、先端開口 13 a から出している。

$$P_s \times C \leq 300 \cdots (1)$$

[0052] 温度 t での溶媒の飽和蒸気圧 $P_s(t)$ は、下記の式 (2) で求められる。ここで、溶媒の成分数を n (n は、1 以上の自然数)、温度 t での成分 i (i は、1 以上 n 以下の自然数) の単体の飽和蒸気圧を $P_i(t)$ 、成分 i の溶媒におけるモル分率を X_i とする。成分数 n のとき、飽和蒸気圧 $P_s(t)$ は次式で定義される。上記の条件 (1) における P_s は、ノズル 13 から出る溶液 25 の温度を式 (2) における温度 t として求める。本実施形態では溶液 25 の温度を貯留容器 30 から先端開口 13a に至るまで一定に保持しているので、貯留容器 30 における温度を式 (2) の温度 t とし、これにより飽和蒸気圧 P_s を求めている。また、濃度 C は、溶液 25 の体積を V (単位 ; cm^3)、セルロースアシレートの質量を M (単位 ; g) とするときに、 $(M \times 100) / V$ で求める。

[0053] 飽和蒸気圧 P_s は 10 kPa 以上 50 kPa 以下の範囲内であることが好ましい。飽和蒸気圧 P_s が 10 kPa 以上である場合には 10 kPa 未満である場合に比べて、溶媒が蒸発しやすいため、溶液 25 の玉状の液滴や固形分の粒子を発生させない。また、50 kPa 以下である場合には、50 kPa よりも大きい場合に比べて溶媒が蒸発しにくいので、溶液 25 の乾きによる固化が抑制される。

[0054] 第 1 温調器 133 は、溶液 25 の温度を調節することにより溶液 25 中の溶媒の飽和蒸気圧 P_s を調節する。なお、飽和蒸気圧 P_s は、溶液 25 の温度の調節に代えて、または加えて、溶液 25 の溶媒を複数の化合物からなる混合物として、その混合比率を変えることで調節することができる。

[0055] ノズル 13 から出る溶液 25 の温度は、5℃以上 40℃以下の範囲内であることが好ましく、本実施形態においては 25℃ $\pm$ 1℃ (24℃以上 26℃以下の範囲内) にしている。ノズル 13 から出る溶液 25 の温度を上記範囲にするために、貯留溶液 30 において溶液 25 を 5℃以上 40℃以下の範囲内の温度に調節して貯留することが好ましく、本実施形態においては 25℃ $\pm$ 1℃にしている。溶液 25 の温度が 5℃以上である場合には、5℃未満で

ある場合に比べて溶液 25 は低温によるゲル化が起こりにくく、溶液 25 が安定してノズル 13 から出る。また、溶液 25 の温度が 40℃以下である場合には、40℃よりも高い場合に比べて溶媒が沸点を超えることによる激しい蒸発（フラッシュ）が起こりにくく、溶液 25 の乾きによる固化が抑制される。ノズル 13 から出る溶液 25 の温度は、10℃以上 35℃以下の範囲内であることがより好ましく、15℃以上 30℃以下の範囲内であることがさらに好ましい。

[0056] ノズル 13 から出る溶液 25 の粘度は、1 mPa・s 以上 10 Pa・s 以下の範囲内であることが好ましい。溶液 25 の粘度は、温度と、溶液 25 の成分とによって調節することができる。溶液 25 の温度により粘度を調節する場合には、第 1 温調器 133 により溶液 25 の温度を調節するとよい。また、溶液 25 の成分によって粘度を調節する方法としては、例えばセルロースアシレートの濃度 C を変える方法、溶媒を変える方法等がある。溶媒を変える方法としては、例えば、溶媒が単体から構成される場合にはその単体の種類を変えることや他の成分を加え混合物に変えること、溶媒が混合物である場合にはその成分と配合比率との少なくともいずれか一方を変えることが挙げられる。ノズル 13 から出る溶液 25 の粘度は、1 mPa・s 以上 5 Pa・s 以下の範囲内であることがより好ましく、2 mPa・s 以上 2 Pa・s 以下の範囲内であることがさらに好ましい。

[0057] ノズル 13 には、本実施形態のように、先端開口 13a を覆うカバー 134 と、カバー 134 の内部の温度を調節するための第 2 温調器 135 とを設けることが好ましい。カバー 134 は、先端開口 13a とコレクタ 50 との間に、コレクタ 50 に向かって溶液 25 が通過するための開口 134a が形成されている。第 2 温調器 135 による内部温度の調節により、先端開口 13a の周囲（溶液がでる出口周囲）の雰囲気温度 T_a を調節する。周囲とは、少なくともテイラーコーン 44 を覆う範囲であり、例えば先端開口 13a から 20 mm 以内の範囲であることが好ましい。この雰囲気温度 T_a の調節により、先端開口 13a から出る溶液 25 の温度 T_s と雰囲気温度 T_a との

差、すなわち $T_s - T_a$ を -15°C 以上 15°C 以下の範囲内にすることが好ましい。 $T_s - T_a$ が -15°C 以上 15°C 以下の範囲内である場合には、この範囲外である場合に比べて、溶媒の蒸発が適度であるので、溶液 25 の乾きによる固化が抑制され、また溶液 25 の玉状の液滴や固形分の粒子の発生も無い。 $T_s - T_a$ は、 -10°C 以上 10°C 以下の範囲内であることがより好ましく、 -5°C 以上 5°C 以下の範囲内であることがさらに好ましい。

[0058] 先端開口 13a の周囲の雰囲気温度 T_a を調節する方法としては、本実施形態のカバー 134 及び第 2 温調器 135 による方法には限られない。カバー 134 と第 2 温調器 135 に代えて、例えば、温度を一定に調整した空気などの気体を紡糸室 111 に送り、この送り込みによって紡糸室 111 の内部全体の温度を調節することで雰囲気温度 T_a を調節してもよい。なお、本実施形態においては、雰囲気温度 T_a を 25°C に調節し、また、先端開口 13a の周囲の雰囲気相対湿度を 30%RH にしている。

[0059] 溶液 25 におけるセルロースアシレートの濃度 C は、 $0.1\text{ g}/100\text{ cm}^3$ 以上 $20\text{ g}/100\text{ cm}^3$ 以下の範囲内であることが好ましい。これにより、溶液 25 の粘度が適度になり、また、セルロースアシレートの分子同士が適度に絡み合う。濃度 C は、 $0.5\text{ g}/100\text{ cm}^3$ 以上 $15\text{ g}/100\text{ cm}^3$ 以下であることがより好ましく、 $1\text{ g}/100\text{ cm}^3$ 以上 $10\text{ g}/100\text{ cm}^3$ 以下であることがさらに好ましい。

[0060] ノズル 13 の下方には集積部 15 が配される。集積部 15 は、コレクタ 50、コレクタ回転部 51、支持体供給部 52、及び支持体巻取り部 53 を有する。コレクタ 50 はノズル 13 から出た溶液 25 をナノファイバー 46 として捕集するためのものであり、本実施形態では、後述の支持体 60 上に捕集する。コレクタ 50 は、帯状の金属製、例えばステンレス製の無端ベルトから構成されている。コレクタ 50 はステンレス製に限定されず、電源 65 による電圧の印加により帯電する素材から形成されていればよい。コレクタ回転部 51 は、1 対のローラ 55、56、モータ 57 などから構成されている。コレクタ 50 は、1 対のローラ 55、56 に水平に掛け渡されている。

一方のローラ55の軸には紡糸室111の外に配されたモータ57が接続されており、ローラ55を所定速度で回転させる。この回転によりコレクタ50は1対のローラ55、56間で循環するように移動する。本実施形態においては、コレクタ50の移動速度は、10cm/時としているが、これに限定されない。

[0061] コレクタ50には支持体供給部52によって帯状のアルミニウムシート（アルミシート）からなる支持体60が供給される。本実施形態における支持体60は、厚みが概ね25 μ mである。支持体60は、ナノファイバー46を集積（堆積）させて不織布120として得るためのものである。コレクタ50上の支持体60は、支持体巻取り部53によって巻き取られる。支持体供給部52は送出軸52aを有する。送出軸52aの巻芯23には支持体ロール54が装着される。支持体ロール54は支持体60が巻き取られて構成されている。支持体巻取り部53は巻取り軸58を有する。巻取り軸58は図示省略のモータにより回転され、セットされる巻芯61に、不織布120が形成された支持体60を巻き取る。不織布120は、ナノファイバー46が集積されて形成されたものである。このように、このナノファイバー製造装置110は、ナノファイバー46を製造する機能に加え、不織布120を製造する機能をもつ。コレクタ50の移動速度と支持体60の移動速度は両者の間に摩擦が生じることがないように同じにすることが好ましい。また、支持体60は、コレクタ50上に載せて、コレクタ50の移動に伴って移動する態様にしてもよい。

[0062] なお、コレクタ50の上にナノファイバー46を直接集積して不織布120を形成してもよいが、コレクタ50を形成する素材や表面状態等によっては不織布120が貼り付いて剥がしにくいことがある。そのため、本実施形態のように、不織布120が貼り付きにくくされた支持体60をコレクタ50上に案内して、この支持体60上にナノファイバー46を集積することが好ましい。

[0063] 電源65は、ノズル13とコレクタ50とに電圧を印加して、ノズル13

を第1の極性に帯電させ、コレクタ50を第1の極性と逆極性の第2の極性に帯電させる電圧印加部である。本実施形態では、ノズル13をプラス（＋）に帯電させ、コレクタ50をマイナス（－）に帯電させているが、ノズル13とコレクタ50との極性は逆であってもよい。ノズル13を通ることにより溶液25は第1の極性に帯電する。本実施形態では、ノズル13とコレクタ50とに印加する電圧は30kVとしている。

[0064] ノズル13の先端開口13aとコレクタ50との距離L2は、セルロースアシレートと溶媒の種類、溶液25における溶媒の質量割合等によって適切な値が異なるが、30mm以上300mm以下の範囲内が好ましく、本実施形態では150mmとしている。この距離L2が30mm以上であることにより、30mmよりも短い場合に比べて、噴出して形成された紡糸ジェット45が、コレクタ50に到達するまでに、自身の電荷による反発でより確実に分裂するので、細いナノファイバー46がより確実に得られる。また、このように細く分裂することで溶媒がより確実に蒸発するため、溶媒が残留した不織布となることがより確実に防がれる。また、距離L2が300mm以下であることにより、300mmを超えて長すぎる場合と比べて、印加する電圧を低く抑えることができるので、異常放電が抑制される。

[0065] [不織布]

本発明の不織布は、上述した本発明のナノファイバーで構成された不織布であり、例えば、上述した通り、図1に示すナノファイバー製造装置110により、不織布120を製造することができる。

[0066] また、本発明の不織布は、エレクトロスピニング法により得られたナノファイバーの堆積物を基板から剥し、加熱処理することによっても作製することができる。

加熱による硬化反応によってナノファイバー同士の接触部分が強固に結合して、耐熱性、耐薬品性に優れ、高強度の不織布が得られる。なお、加熱条件は特に限定されないが、150～250℃で10分間～2時間加熱する条件が挙げられる。

また、本発明の不織布の厚さは、ナノファイバーを堆積させる量、または、適当な厚さのナノファイバー堆積物を重ねることにより適宜調整することができ、 $30\text{ nm} \sim 1\text{ mm}$ 程度であることが好ましく、 $100\text{ nm} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 程度であることがより好ましい。

[0067] 本発明の不織布は、例えば、医療用フィルター、マスク、耐熱性バグフィルター、二次電池セパレーター、二次電池電極、断熱材料、濾布および吸音材料等の用途に用いることができる。

これらのうち、セルロースアシレートが生体適合性に優れる観点から、医療用フィルターまたはマスクとして用いることが好ましい。また、本発明の不織布を医療用フィルターまたはマスクとして用いる場合は、選択分離能が高くなることが期待できる。これは、本発明のナノファイバーが、繊維径の均一性が高く、空隙の均一性も高いため、物理的な選択分離能に優れ、更に、セルロースアシレートが、親水性と疎水性の両方の特徴を有し、化学的な選択分離能も高いためである。

また、耐熱性バグフィルターの場合、一般ごみ焼却炉・産業廃棄物焼却炉用のバグフィルターとして使用することができる。

また、二次電池セパレーターの場合、リチウムイオン二次電池用のセパレーターとして使用することができる。

また、二次電池電極の場合、熱硬化前の熱硬化性ナノファイバーの堆積物を用いることにより、二次電池電極形成用バインダーとして、使用することができる。さらに、本発明の紡糸液に粉末電極材料を分散混合し、それをエレクトロスピニングし、堆積物を熱硬化することにより得られた導電性不織布を、二次電池電極としても使用することができる。

また、断熱材料の場合、耐熱レンガのバックアップ材、燃焼ガスシール用として使用することができる。

また、濾布の場合、不織布の厚さ等を適宜調整し、不織布の孔の大きさを調整することにより、マイクロフィルター用の濾布などとして使用することができる。濾布を使用することにより、液若しくはガスなどの流体中の固形

分を分離することができる。

また、吸音材料の場合、壁面遮音補強、内壁吸音層などの吸音材料として使用することができる。

実施例

[0068] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0069] 〔実施例 1〕

セルロース（原料：綿花リンター）に、アシル化剤および触媒としての硫酸を混合し、反応温度を 40℃以下に保ちながらアシル化を実施した。なお、アシル化剤としては、酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、プロピオン酸無水物、酪酸および酪酸無水物から、目的とする置換度に応じて単独または複数を組み合わせて選択することができ、実施例 1 においては、酢酸を用い、アセチル基（下記表 1 中、「Ac」と略す。）でアシル化した。

原料となるセルロースが消失してアシル化が完了した後、さらに 40℃以下で加熱を続けて、所望の重合度に調整した。

次いで、酢酸水溶液を添加して残存する酸無水物を加水分解した後、60℃以下で加熱を行うことで部分加水分解を行い、置換度を調整した。

残存する硫酸を過剰量の酢酸マグネシウムにより中和した。酢酸水溶液から再沈殿を行い、さらに、水での洗浄を繰り返すことにより、セルロースアシレート合成した。

合成したセルロースアシレートを、ジクロロメタン 90%、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）10%の混合溶媒に溶解させ、4 g/100 cm³のセルロースアシレート溶液を調製し、図 1 に示すナノファイバー製造装置 110 を用いて、20×30 cm のセルロースアシレートナノファイバーからなる不織布を作製した。

[0070] 〔実施例 2 および 3〕

部分加水分解の時間を変更し、アセチル基による置換度を意図的に調整したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、ナノファイバーからなる不織布を作製した。

[0071] 〔実施例 4〕

原料の綿花リンターにアルカリ精製処理を施し、ヘミセルロース量を意図的に調整したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、ナノファイバーからなる不織布を作製した。

[0072] 〔実施例 5〕

原料を綿花リンターから広葉樹パルプに変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、ナノファイバーからなる不織布を作製した。

[0073] 〔実施例 6 および 7〕

アシル化における反応時間を変更し、分子量を意図的に調整したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、ナノファイバーからなる不織布を作製した。

[0074] 〔実施例 8〕

アシル基を、アセチル基からプロピオニル基（下記表 1 中、「P r」と略す。）に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、ナノファイバーからなる不織布を作製した。

[0075] 〔実施例 9〕

アシル基を、アセチル基からブチリル基（下記表 1 中、「B u」と略す。）に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、ナノファイバーからなる不織布を作製した。

[0076] 〔比較例 1 および 2〕

部分加水分解の時間を変更し、アセチル基による置換度を意図的に調整したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、ナノファイバーからなる不織布を作製した。

[0077] 〔比較例 3〕

部分加水分解の時間を変更し、プロピオニル基による置換度を意図的に調整したこと以外は、実施例 8 と同様の方法で、ナノファイバーからなる不織

布を作製した。

[0078] 〔比較例 4〕

部分加水分解の時間を変更し、ブチリル基による置換度を意図的に調整したこと以外は、実施例 9 と同様の方法で、ナノファイバーからなる不織布を作製した。

[0079] 合成した各セルロースアシレートについて、上述した方法により、置換度、ヘミセルロース量、6%溶液粘度、数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) ならびに分子量分布 (M_w/M_n) を測定した。結果を下記表 1 に示す。

[0080] <評価>

目視および走査型電子顕微鏡 (S-4300、倍率 1800 倍、日立製作所製) を用いて、作製した各不織布を観察し、以下の基準で、不織布の均一性を 5 段階で評価した。結果を下記表 1 に示す。なお、実用上用いることが可能なのは 2 点以上である。

また、各不織布の SEM 画像から、上述した方法により、ナノファイバーの平均繊維長および平均繊維径を測定し、これらの値からアスペクト比 (平均繊維長/平均繊維径) を算出した。結果を下記表 1 に示す。

また、実施例 1 および 2 ならびに比較例 1 で作製した不織布を観察した SEM 画像をそれぞれ図 3～5 に示す。

5 点： 目視および SEM のいずれの観察でも欠陥が見られない。

4 点： 目視では欠陥が見られないが、SEM では、ファイバー径が不均一な部分が一部見られる。

3 点： 目視では欠陥が見られないが、SEM では、ファイバー径が不均一な部分が多く見られる。

2 点： 目視では、欠陥が一部見られ、SEM では、ファイバー径が不均一な部分が多く見られる。

1 点： 目視および SEM のいずれでも不均一な部分が多く見られる。

[0081]

[表1]

表 1	セルロース原料	置換基	置換度	配合率(%)		6 %溶液粘度 m P a ・ s	Mn	Mw	Mw/Mn	ナノファイバー			均一性
				質量%	体積%					平均 繊維径 (nm)	平均 繊維長 (mm)	7スベ外比	
実施例1	綿花リンター	Ac	2.93	1.5		390	78000	210000	2.7	400	4.9	12000	5
実施例2	綿花リンター	Ac	2.87	1.3		390	78000	210000	2.7	530	3.1	5800	4
実施例3	綿花リンター	Ac	2.78	1.6		320	65000	170000	2.6	600	2.0	3300	3
実施例4	綿花リンター (アルカリ処理)	Ac	2.83	0.05		380	78000	200000	2.6	650	2.3	3500	3
実施例5	パルプ	Ac	2.85	3.5		370	62000	200000	3.2	620	1.7	2700	3
実施例6	綿花リンター	Ac	2.87	1.4		280	60000	160000	2.7	600	1.6	2700	3
実施例7	綿花リンター	Ac	2.87	1.5		150	42000	110000	2.6	760	1.0	1300	2
実施例8	綿花リンター	Pr	2.87	1.0		180	62000	200000	3.2	710	1.1	1500	2
実施例9	綿花リンター	Bu	2.86	1.3		110	55000	175000	3.2	780	1.0	1300	2
比較例1	綿花リンター	Ac	2.43	1.2		220	81000	210000	2.6	3300	0.4	120	1
比較例2	綿花リンター	Ac	2.70	1.2		300	74000	190000	2.6	1900	0.4	200	1
比較例3	綿花リンター	Pr	2.46	1.0		150	63000	200000	3.2	4600	0.3	80	1
比較例4	綿花リンター	Bu	2.55	1.2		150	60000	190000	3.2	5200	0.3	60	1

[0082] 表 1 に示す結果から、置換度が 2.75 未満のセルロースアシレートを用いた場合は、置換基の種類、ヘミセルロース量、6%溶液粘度などに依らず、均一性が劣ることが分かった（比較例 1～4）。

これに対し、置換度が 2.75 以上 2.95 以下となるセルロースアシレートを用いた場合は、ナノファイバーの繊維径の均一性に優れ、不織布の外観が良好となることが分かった（実施例 1～9）。

特に、実施例 2、4 および 5 の対比から、ヘミセルロース量が 0.1～3.0 の範囲であると、ナノファイバーの繊維径の均一性がより良好となり、不織布の外観がより良好となることが分かった。

また、実施例 2、6 および 7 の対比から、6%溶液粘度が 300 mPa・s 以上であると、ナノファイバーの繊維径の均一性がより良好となり、不織布の外観がより良好となることが分かった。

また、実施例 1～3 の対比から、置換度が 2.80～2.95 であると、ナノファイバーの繊維径の均一性がより良好となり、不織布の外観がより良好となることが分かり、置換度が 2.88～2.95 であると、ナノファイバーの繊維径の均一性が更に良好となり、不織布の外観が更に良好となることが分かった。

符号の説明

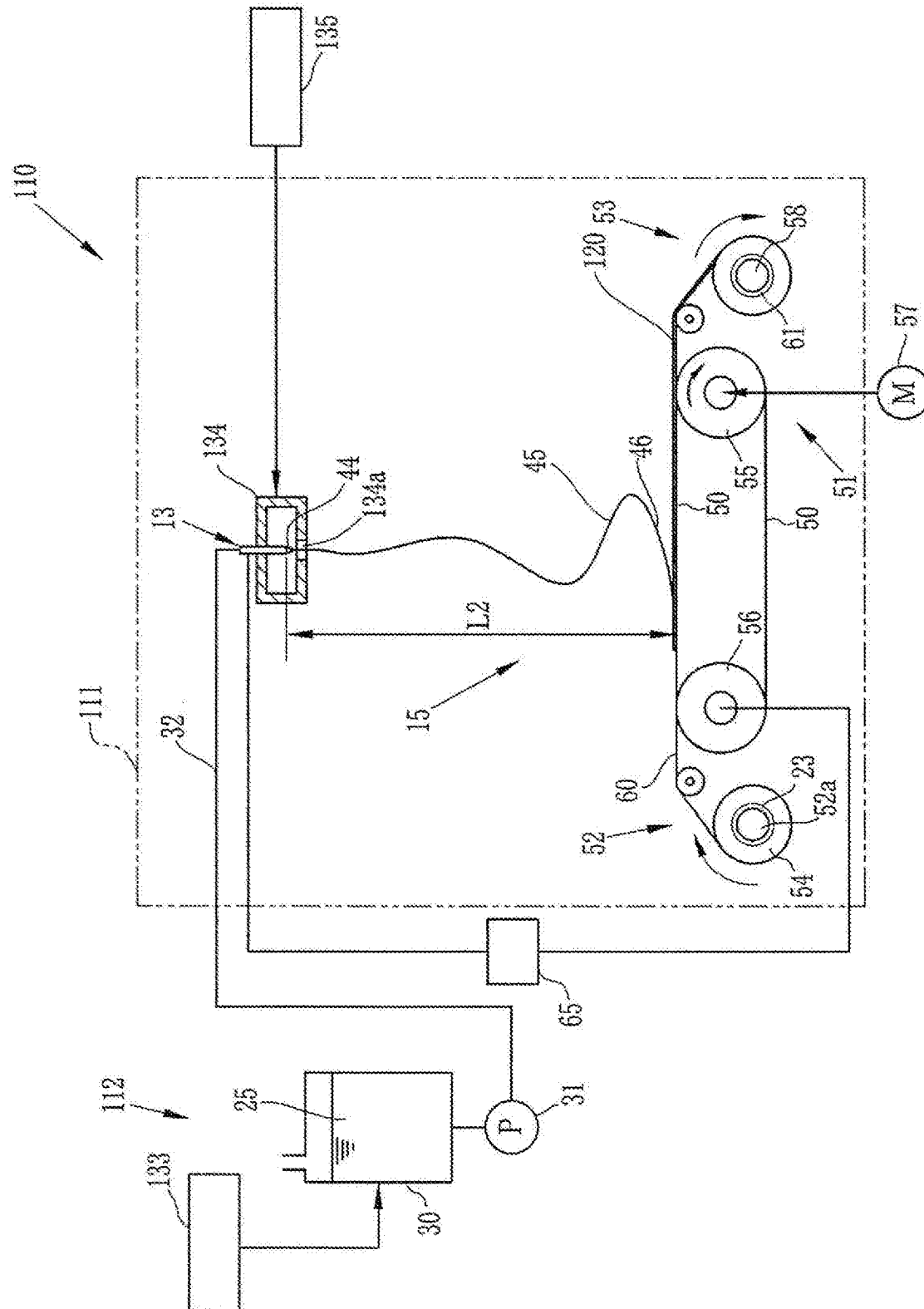
- [0083] 13 ノズル
- 13a 先端開口
- 13b 先端開口縁部
- 15 集積部
- 23 巻芯
- 25 溶液
- 30 貯留容器
- 31 ポンプ
- 32 配管
- 44 テイラーコーン

- 4 5 紡糸ジェット
- 4 6 ナノファイバー
- 5 0 コレクタ
- 5 1 コレクタ回転部
- 5 2 支持体供給部
- 5 2 a 送出軸
- 5 3 支持体巻取り部
- 5 4 支持体ロール
- 5 5 ロール
- 5 6 ロール
- 5 7 モータ
- 5 8 巻取り軸
- 6 0 支持体
- 6 1 巻芯
- 6 5 電源
- 1 1 0 ナノファイバー製造装置
- 1 1 1 紡糸室
- 1 1 2 溶液供給部
- 1 2 0 不織布
- 1 3 3 第1 温調器
- 1 3 4 カバー
- 1 3 4 a 開口
- 1 3 5 第2 温調器
- P ポンプ
- M モータ
- L 2 距離

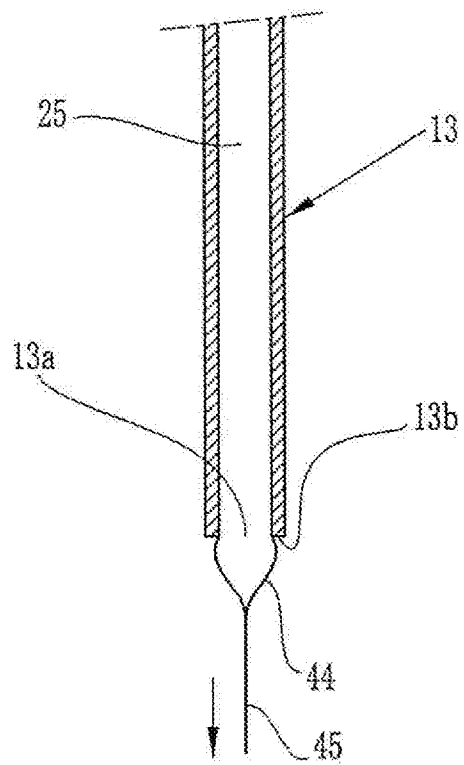
請求の範囲

- [請求項1] 置換度が下記式（1）を満たすセルロースアシレートを含むナノファイバー。
- $$2.75 \leq \text{置換度} \leq 2.95 \quad \dots (1)$$
- [請求項2] 平均繊維径に対する平均繊維長の割合が1000以上である、請求項1に記載のナノファイバー。
- [請求項3] 平均繊維径が50～800nmである、請求項1または2に記載のナノファイバー。
- [請求項4] 平均繊維長が500μm以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のナノファイバー。
- [請求項5] 前記セルロースアシレートが有するアシル基がアセチル基である、請求項1～4のいずれか1項に記載のナノファイバー。
- [請求項6] 前記セルロースアシレートのヘミセルロース量が0.1～3.0質量％である、請求項1～5のいずれか1項に記載のナノファイバー。
- [請求項7] ジクロロメタンに6質量％溶解させた溶液の粘度が300mPa・s以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載のナノファイバー。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載されたナノファイバーで構成された不織布。
- [請求項9] 医療用フィルターまたはマスクに用いる、請求項8に記載の不織布。

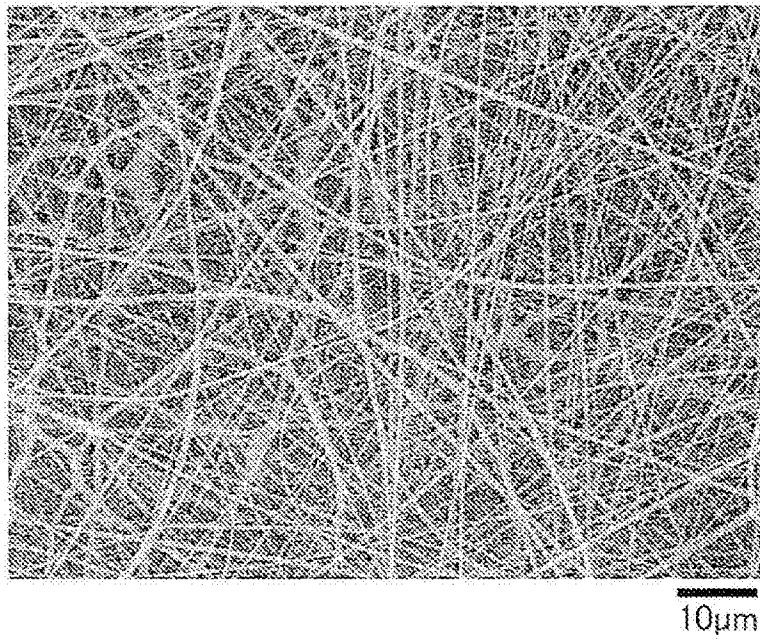
[図1]



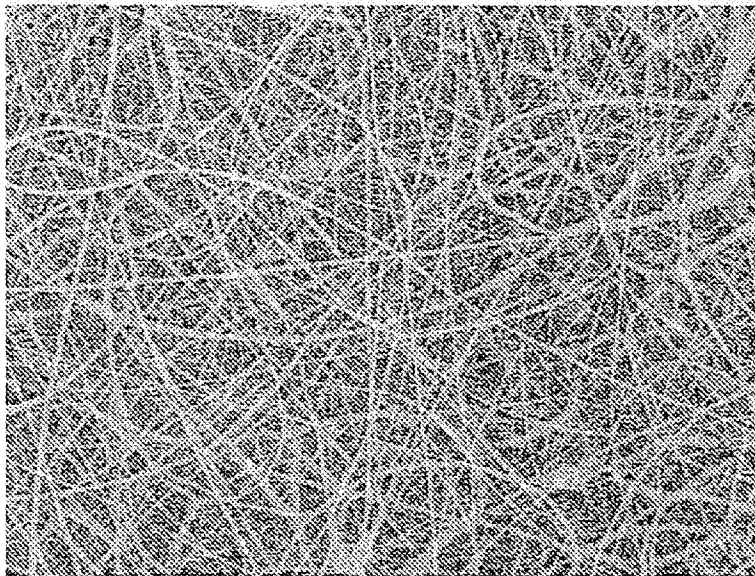
[図2]



[図3]

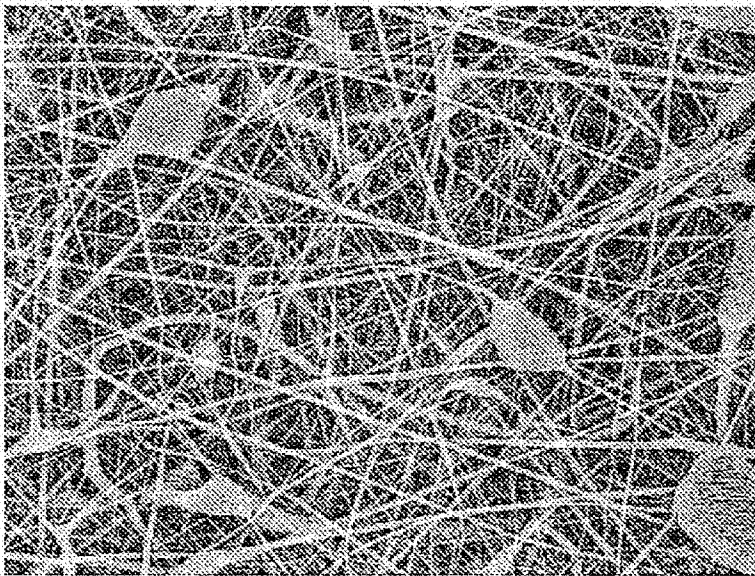


[図4]



10μm

[図5]



10μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F2/28(2006.01)i, D04H1/4258(2012.01)i, D04H1/4382(2012.01)i, D04H1/728(2012.01)i, D01D5/04(2006.01)n

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)

D01F1/00-9/04, D04H1/00-18/04, D01D1/00-13/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-520945 A (British American Tobacco (Investments) Ltd.), 25 August 2014 (25.08.2014), claims; 0085 & US 2014/0182613 A1 claims; 0085 & WO 2013/011301 A1 & RU 2014105869 A	1-5, 8 6, 7, 9
A	WO 2015/107565 A1 (Daicel Corp.), 23 July 2015 (23.07.2015), claims; examples & US 2016/0333500 A1 claims; examples & CN 105917038 A	1-9

☒ 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
10 April 2017 (10.04.17)

Date of mailing of the international search report
25 April 2017 (25.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3583721 B2 (Japan Tobacco Inc.), 04 November 2004 (04.11.2004), claims; 0027 (Family: none)	1-9
A	JP 2013-508569 A (Innovia Films Ltd.), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; examples & US 2011/0094526 A1 claims; examples & GB 2474694 A & WO 2011/048420 A1 & CN 102595942 A & KR 10-2012-0089313 A	1-9
P, A	WO 2016/035473 A1 (Fujifilm Corp.), 10 March 2016 (10.03.2016), claims; 0035 & JP 2016-53232 A	1-9

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, D04H1/4258(2012.01)i, D04H1/4382(2012.01)i, D04H1/728(2012.01)i,
D01D5/04(2006.01)n

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. D01F1/00-9/04, D04H1/00-18/04, D01D1/00-13/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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 A	JP 2014-520945 A (ブリティッシュ アメリカン タバコ (インヴェ ストメンツ) リミテッド) 2014.08.25, 特許請求の範囲、0085 & US 2014/0182613 A1; Claims, 0085 & WO 2013/011301 A1 & RU 2014105869 A	1-5, 8 6, 7, 9
A	WO 2015/107565 A1 (株式会社ダイセル) 2015.07.23, 請求の範囲、 実施例 & US 2016/0333500 A1; Claims, Examples & CN 105917038 A	1-9
A	JP 3583721 B2 (日本たばこ産業株式会社) 2004.11.04, 特許請求の	1-9

☑ 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

10.04.2017

国際調査報告の発送日

25.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

久保田 葵

4 S

5283

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
A	範囲、0027 (ファミリーなし) JP 2013-508569 A (イノヴィア フィルムズ リミテッド) 2013.03.07, 特許請求の範囲、実施例 & US 2011/0094526 A1;Claims, Examples & GB 2474694 A & WO 2011/048420 A1 & CN 102595942 A & KR 10-2012-0089313 A	1-9
P, A	WO 2016/035473 A1 (富士フイルム株式会社) 2016.03.10, 請求の範 囲、0035 & JP 2016-53232 A	1-9