

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6565166号
(P6565166)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 39/14 (2006.01)

B O 1 D 39/14 E

B O 1 D 39/16 (2006.01)

B O 1 D 39/16 A

B O 3 C 3/28 (2006.01)

B O 3 C 3/28

D O 6 M 11/34 (2006.01)

D O 6 M 11/34

D O 6 M 10/02 (2006.01)

D O 6 M 10/02 C

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2014-221452 (P2014-221452)
 (22) 出願日 平成26年10月30日(2014.10.30)
 (65) 公開番号 特開2016-87498 (P2016-87498A)
 (43) 公開日 平成28年5月23日(2016.5.23)
 審査請求日 平成29年10月6日(2017.10.6)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 (72) 発明者 中澤 卓也
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 株式会社内
 (72) 発明者 増森 忠雄
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 株式会社内
 審査官 目代 博茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトレット濾過材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートにオゾン酸化処理、液相酸化処理、およびプラズマ酸化処理から選ばれる少なくとも1つの処理を施した後、pHが7を超える水溶液を噴射し、乾燥させて、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シート表面の酸素原子(O)と炭素原子(C)のモル比であるO/Cの値が0.003~0.03であるエレクトレット濾過材を製造するエレクトレット濾過材の製造方法。

【請求項2】

ヒンダードフェノール系安定剤、硫黄系安定剤、リン系安定剤、脂肪酸金属塩、および結晶核剤から選ばれる少なくとも一種の添加剤を、その含有量が前記多孔性誘電体シート100重量部に対して0.01~5重量部となるように、添加する工程が含まれる請求項1に記載のエレクトレット濾過材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体中の微粒子の捕捉に用いられる改良されたエレクトレット濾過材に関する。

【背景技術】

【0002】

多孔性誘電体シートをエレクトレット化する従来技術として、水流噴霧荷電法等が挙

げられる。

【0003】

水の噴流または水滴流を多孔性誘電体シートに衝突させることによりエレクトレット化する方法が例えば特許文献1に開示されている。多孔性誘電体シートに衝突させる水としては、蒸留水、イオン交換水といったより純度の高い水を使用するのが好ましいとの記載がある。しかし、そのような高純度の水では、多孔性誘電体シートと水との接触による荷電効果は低く、多孔性誘電体シートを高度にエレクトレット化することはできない。

【0004】

非導電性シートに水と水溶性有機溶剤との混合溶液を付与し、次いで該非導電性シートを乾燥するエレクトレット加工品の製造方法について例えば特許文献2に開示されている。水と水溶性有機溶剤との混合溶液において、水としては、蒸留水、イオン交換水といったより純度の高い水を使用するのが好ましいとの記載があるが、そのような水では、非導電性シートと混合溶液との接触による荷電効果は低い。また、非導電性シートへの浸透性を高める目的で水溶性有機溶剤を混合しているため、非導電性シートと混合溶液との接触角が小さくなり、シート上の蓄積電荷が混合溶液中に流出しやすくなる。その結果、非導電性シートを高度にエレクトレット化できないという欠点を有する。

【0005】

コロナ荷電処理を行った非導電性多孔性誘電体シートにpH7を超える水溶液を噴射し、次いで、乾燥するエレクトレット濾過材の製造方法が例えば特許文献3に開示されている。水を噴射する前にコロナ荷電処理を行い、表面に電荷を蓄積させるのが好ましいとの記載があるが、コロナ荷電処理で与えた電荷は水溶液の噴射により消失するという欠点がある。

【0006】

上述のとおり、多孔性誘電体シートを用いたエレクトレット濾過材において、その内部まで十分に、かつ高度にエレクトレット化されたエレクトレット濾過材は見当たらないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表平9-501604号公報

【特許文献2】特開2002-115177号公報

【特許文献3】特開2004-66027号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記従来の問題点を鑑みて、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートを用いたエレクトレット濾過材において、その内部まで十分に、かつ高度にエレクトレット化されたエレクトレット濾過材を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、以下の通りである。

1. ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シート表面の酸素原子(O)と炭素原子(C)のモル比であるO/Cの値が0.003~0.03であるエレクトレット濾過材。

2. 多孔性誘電体シートがヒンダードフェノール系安定剤、硫黄系安定剤、リン系安定剤、脂肪酸金属塩、および結晶核剤から選ばれる少なくとも一種の添加剤を含有し、その含有量が前記多孔性誘電体シート100重量部に対して0.01~5重量部である上記1に記載のエレクトレット濾過材。

3. ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートにオゾン酸化処理、液相酸化処理、およびプラズマ酸化処理から選ばれる少なくとも1つの処理を施した後、pHが7を超

10

20

30

40

50

える水溶液を噴射し、乾燥させる上記 1 または 2 に記載のエレクトレット濾過材の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によるポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートを用いたエレクトレット濾過材は、そのシート表面に酸素原子を導入することにより、その内部まで高度にエレクトレット化されており、優れた濾過性能を付与できるという利点を有する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用するポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートとしては、繊維シート（例えば、織物、編物、不織布、またはこれらの複合体）、多孔フィルム（例えば、穴開きフィルム）、発泡体、またはこれらの複合体などがある。なかでも好ましくは、メルトブロー法により製造された極細繊維不織布である。極細繊維不織布は繊維表面積が大きいいため、濾過材の粒子捕集効率が向上する。

【0012】

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートは、一枚、または複数枚積層した構成であってもよい。また、シート強度を高めるためにスパンボンド不織布等の補強材を積層して使用してもよい。

【0013】

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートの材質としては、一種類、または複数の種類の材質から構成されてもよいが、電荷保持の点から体積抵抗率 $10^{14} \Omega \text{cm}$ 以上の材質を少なくとも一種類以上含むことが好ましい。多孔性誘電体シートが体積抵抗率 $10^{14} \Omega \text{cm}$ 未満の材質のみで構成されていれば、電荷が蓄積しにくく、高度にエレクトレット化することが困難となり、濾過材の電荷寿命が極端に短くなってしまうという問題が生じる。ポリオレフィン系樹脂のなかでもポリプロピレンが好ましい。

【0014】

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートが、ポリプロピレンからなるメルトブロー不織布の場合、目付は $5 \sim 100 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $10 \sim 60 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。メルトブロー不織布を構成する繊維の平均繊維径は $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0015】

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シート表面の酸素原子（O）と炭素原子（C）のモル比である O/C 比の値は $0.003 \sim 0.03$ であり、好ましくは $0.003 \sim 0.02$ 、より好ましくは $0.003 \sim 0.015$ である。O/C 比の値が 0.003 未満の場合、多孔性誘電体シートに電荷を捕捉できないため、十分にエレクトレット化できない。また、 0.03 を超える場合には、多孔性誘電体シートの親水性が増大し、水との長時間の接触により、多孔性誘電体シートに与えた電荷が消失する。

【0016】

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートにはヒンダードフェノール系安定剤、硫黄系安定剤、リン系安定剤、脂肪酸金属塩、および結晶核剤から選ばれる少なくとも一種の添加剤を含有していることが好ましい。これら添加剤を含有することにより、多孔性誘電体シートのエレクトレット性が飛躍的に向上する。

【0017】

ヒンダードフェノール系添加剤としては、特に限定されるわけではないが、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (Irganox 1010、BASF 社製)、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート (Irganox 1076、BASF 社製)、トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレート (Irganox 3114、BASF 社製)、3, 9 - ビス - {2 - [3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - プロピオニルオキシ] -

10

20

30

40

50

1, 1 - ジメチルエチル } - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ - [5, 5] ウンデカン (スミライザー G A - 80、住友化学社製) 等が挙げられる。

【 0018 】

硫黄系安定剤としては、特に限定されるわけではないが、ジ - ラウリル - 3, 3 - チオジプロピオン酸エステル (D L T D P)、ジ - ステアリル - 3, 3 - チオジプロピオン酸エステル (D S T D P) 等が挙げられる。

【 0019 】

リン系安定剤としては、特に限定されるわけではないが、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイト (I r g a f o s 168、B A S F 社製)、ジ (2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) - ペンタエリストール - ジフォスファイト (P E P - 36、A D E K A 社製)、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - フォスファフェナントレン - 10 - オキサイド (H C A、三光社製) 等が挙げられる。

10

【 0020 】

脂肪酸金属塩としては、特に限定されるわけではないが、直鎖状脂肪酸基を有するものが好ましい。また、脂肪酸基は炭素数 10 ~ 20 のものが好ましい。具体的には、ラウリル酸アルミニウム、ミリスチン酸アルミニウム、パルミチン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、ラウリル酸マグネシウム、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等が挙げられる。

【 0021 】

結晶核剤としては、特に限定されるわけではないが、リン酸ビス (4 - t - ブチルフェニル) ナトリウム (N A - 10、A D E K A 社製)、リン酸 2, 2' - メチレンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) ナトリウム (N A - 11、A D E K A 社製)、ロジン系結晶核剤パインクリスタル K M - 1500 (荒川化学工業社製) 等が挙げられる。

20

【 0022 】

上記添加剤の含有量は、多孔性誘電体シート 100 重量部に対して、0.01 ~ 5 重量部であることが好ましく、0.025 ~ 2.5 重量部であることがより好ましく、0.05 ~ 2 重量部であることがさらに好ましい。含有量が少ないとエレクトレット化効果が十分ではなく、逆に含有量が多くても効果は飽和し、ブリードアウトする。

【 0023 】

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シート表面への酸素の導入方法については、特に限定されるわけではないが、オゾン雰囲気での曝露、硝酸や次亜塩素酸ナトリウム溶液等の酸化性液体との接触、プラズマ処理等が挙げられる。

30

【 0024 】

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートに噴射する水溶液は、pH が 7 を超えることが好ましい。pH が 7 以下の水溶液を使用した場合は、多孔性誘電体シートを高度にエレクトレット化することが困難である。水溶液の種類については、特に限定されるわけではないが、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、次亜塩素酸塩、アンモニア、アンモニウム塩、アミン類、炭酸塩、炭酸水素塩等が溶解している水溶液が挙げられる。なお、界面活性剤や有機溶剤は多孔性誘電体シートへの水溶液の浸透性を高めるだけでなく、多孔性誘電体シート表面に被膜を形成し、多孔性誘電体シートの高エレクトレット化を妨げるため、該水溶液中に含有されるべきではない。

40

【 0025 】

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートに前記水溶液を噴射する場合、シートを通気度 $50 \sim 400 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ の網状支持体に載せ、この上方より水溶液を噴射するとともに、該網状支持体の下方を減圧状態とすることが好ましい。前記通気度は J I S L 1096 に記載のフランジール形試験機を用いて測定される。網状支持体とは、具体的には金属ヤーンやプラスチックヤーンの織物からなる多孔構造物であり、平織り、綾織り、朱子織りなどの織り形状が挙げられる。金属素材としてはステンレス、ブロンズ等、またプラスチック素材としてはポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ナイロン、ポリフェニレンサルファイドなどが挙げられる。

50

【0026】

水溶液の噴射は、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートの数 cm 上方に設置したシートの幅方向に沿って、多数のオリフィスを有するノズルより、水溶液が該シートを通過するのに十分な圧力で噴射する。通過するのに十分な圧力は、多孔性誘電体シートの目付によって異なる。例えば、目付が $5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のものでは $0.3 \sim 2 \text{ MPa}$ 、 $20 \sim 50 \text{ g/m}^2$ のものでは $0.6 \sim 3 \text{ MPa}$ 、 $50 \sim 100 \text{ g/m}^2$ のものでは $1 \sim 4 \text{ MPa}$ であることが好ましい。圧力が高すぎると、多孔性誘電体シートにピンホールが開き、濾過性能が低下してしまう。また圧力が低すぎることにより多孔性誘電体シート内を水溶液が十分に通過することができなければ多孔性誘電体シートを高度にエレクトレット化することができない。ノズルは直径 $0.05 \sim 0.2 \text{ mm}$ のオリフィスをピッチ $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ で 1 列、または複数列配置したものが好ましい。また網状支持体を可動とし、多孔性誘電体シートをその長手方向に搬送させることにより噴射処理を連続的に行うことができる。その搬送速度は特に限定されないが、好ましい範囲を挙げると $1 \sim 100 \text{ m/分}$ である。また最適な噴射回数や処理面（片面か両面か）は多孔性誘電体シートの目付や平均繊維径に依存するため特に限定されない。

10

【0027】

また水溶液の噴射と同時に、網状支持体の下方を、排気ブローア等を用いて減圧状態とすることが好ましい。吸引負圧は特に限定されないが、 $200 \sim 2000 \text{ mmHg}$ が好ましい。減圧状態にすると、多孔性誘電体シート内を水溶液が十分に通過でき、多孔性誘電体シートを高度にエレクトレット化することができる。

20

【0028】

多孔性誘電体シートに水溶液噴射処理した後の乾燥方法については、従来公知の方法が使用可能である。例えば、熱風乾燥法、真空乾燥法、または自然乾燥法等の方法が適用可能である。なかでも熱風乾燥法は、連続処理が可能であるため好ましい。熱風乾燥法の場合、乾燥温度としてはエレクトレットを消失させない程度の温度にする必要がある。好ましくは 120°C 以下、より好ましくは 100°C 以下、さらに好ましくは 80°C 以下にするのがよい。また、熱風乾燥前に、予備乾燥として、ニップロール、吸水ロール、またはサクシオン吸引等によって過剰な水分を取り除いておくことより好ましい。

【実施例】

【0029】

以下、実施例によって本発明の作用効果をより具体的に示す。下記では多孔性誘電体として従来公知の方法で製造されるメルトブロー不織布を使用した。これは本発明方法を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に沿って設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

30

【0030】

（O/C 比の測定法）

ESCA にて、多孔性誘電体シートの表面の酸素の $1s$ 軌道に起因するスペクトル強度を、炭素の $1s$ 軌道に起因するスペクトル強度で除することで、その多孔性誘電体シートの O/C 比を算出した。

【0031】

（水溶液の pH 測定方法）

電極として低導電率水・非水溶媒用 pH 電極（HORIBA 社製 6377-10D）を使用し、JIS-Z8802 に記載の pH 測定方法に準じて、水温 25°C の条件で、調製した水溶液の pH を測定した。

40

【0032】

（水溶液噴射処理）

多孔性誘電体シートを通気度 $120 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ の網状支持体（96 メッシュ）に載せ、不織布の上方 3 cm に位置する直径 0.1 mm φ、ピッチ 0.6 mm のノズルから 2 MPa の圧力で水溶液噴射処理を行った。なおベースとなる水は、一般的な水道水を二段の逆浸透膜処理、次いでイオン交換膜処理を施した高純度の水とし、そのベース水に炭

50

酸カリウム（ナカライテスク社製）を10ppm溶解させ、pHが9.6の噴射水溶液を調製した。支持体の搬送速度を3m/分とし、ノズル直下の網状支持体の下方を600mmAqの減圧状態とした。この処理をシートの表面について3回行った。その後このシートを自然乾燥、または80の熱風オープン中に1分間滞留させて乾燥した。

【0033】

（濾過特性の評価）

圧力損失（PD）は、エレクトレット濾過材試料をダクト内に設置し、濾材通過線速度が10cm/秒になるようコントロールし、エレクトレット濾材上流、下流の静圧差を圧力計で読み取り求めた。また粒子捕集効率E（%）の評価は粒子径0.3μmの大気塵粒子を用い、10cm/秒にて行った。圧力損失PD（mmAq）と粒子捕集効率E（%）を用いて、下記数式より濾材品質係数QFを算出した。

$$QF = -LN((100 - E) / 100) / PD$$

【0034】

（平均繊維径の評価）

SEM写真により拡大した繊維100本について繊維径を測定し、その平均値Dfs[μm]を求めた。

【0035】

<実施例1>

メルトフローインデックス700のポリプロピレン樹脂（プライムポリマー社製）100重量部に対して、Irganox1010を0.05重量部配合し、目付20g/m²、平均繊維径（Dfs）1.1μmのメルトブロー不織布を作製した。無声放電により発生した6.8ppmのオゾンを含むした空気を20cm/秒で30分、メルトブロー不織布に通過させた。その後、水溶液噴射処理を行い、エレクトレット濾過材を得た。得られたエレクトレット濾過材の評価結果を表1に示した。

【0036】

<実施例2>

実施例1で用いたメルトブロー不織布に、エタノール（ナカライテスク社製；純度99.5%）を含浸させ、次いで、次亜塩素酸ナトリウムを5%含有する水溶液（和光純薬工業社製）に浸すことで、内部まで該水溶液を含浸させ、80、30分、酸化処理を行った。その後、水溶液噴射処理を行い、エレクトレット濾過材を得た。得られたエレクトレット濾過材の評価結果を表1に示した。

【0037】

<実施例3>

実施例1で用いた樹脂に対して、Irganox1010を3重量部配合し、目付20g/m²、平均繊維径（Dfs）1.1μmのメルトブロー不織布を作製した。無声放電により発生した6.8ppmのオゾンを含むした空気を20cm/秒で30分、メルトブロー不織布に通過させた。その後、水溶液噴射処理を行い、エレクトレット濾過材を得た。得られたエレクトレット濾過材の評価結果を表1に示した。

【0038】

<実施例4>

実施例1で用いた樹脂に、何も配合せず、目付20g/m²、平均繊維径（Dfs）1.1μmのメルトブロー不織布を作製した。直流コロナ荷電を-20kV/cmの条件で15秒印加し、水溶液噴射処理を行い、エレクトレット濾過材を得た。得られたエレクトレット濾過材の評価結果を表1に示した。

【0039】

<比較例1>

実施例1で用いたメルトブロー不織布に何も処理せず、水溶液噴射処理を行い、エレクトレット濾過材を得た。得られたエレクトレット濾過材の評価結果を表1に示した。

【0040】

<比較例2>

実施例 1 で用いたメルトブロー不織布に、直流コロナ荷電を -10 kV/cm の条件で 15 秒印加し、水溶液噴射処理を行い、エレクトレット濾過材を得た。得られたエレクトレット濾過材の評価結果を表 1 に示した。

【0041】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
目付(g/m^2)	20	20	20	20	20	20
繊維径 (μm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
O/C 値	0.011	0.009	0.028	0.004	<0.001	0.002
pH	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
$\Delta P(\text{mmAq})$	4.7	5.0	5.2	4.5	4.5	4.4
E(%)	98.1	98.7	97.6	98.4	77.7	86.5
QF(mmAq^{-1})	0.847	0.865	0.720	0.918	0.333	0.460

10

【0042】

表 1 より明らかなように、実施例 1 ~ 4 では高い粒子捕集効率を示した。これに対して O/C 比が低い比較例 1 および 2 は、実施例 1 ~ 4 に比べ低い粒子捕集効率および QF に留まり、高度にエレクトレット化できないことが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明によるポリオレフィン系樹脂からなる多孔性誘電体シートを用いたエレクトレット濾過材は、そのシート表面に酸素原子を導入することにより、その内部まで高度にエレクトレット化されており、優れた濾過性能を付与でき、産業界への寄与大である。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭63-151326(JP,A)
特開2003-311112(JP,A)
特開2004-066027(JP,A)
特開2004-195357(JP,A)
特開平08-155230(JP,A)
特開平08-099007(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D39/00-39/20
B03C3/00-11/00
D06M10/00-11/84
D06M23/00-23/18