

(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9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/154813 A1

- (51) 国際特許分類:
D04H 1/4291 (2012.01) D04H 3/16 (2006.01)
D04H 3/007 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008680
- (22) 国際出願日: 2017年3月6日(06.03.2017)
- (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 2016-048579 2016年3月11日(11.03.2016) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 増田 英二(MASUDA, Eiji); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 酒見 和樹(SAKAMI, Kazuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 河原 一也(KAWAHARA, Kazuya); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (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, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NONWOVEN FABRIC

(54) 発明の名称: 不織布

(57) Abstract: Provided is a nonwoven fabric which is formed from a resin composition and has improved antifouling properties, sound insulation properties, coefficient of friction, and texture. This nonwoven fabric is formed from a resin composition which contains (1) a thermoplastic resin and (2) a fluorine-containing copolymer, and wherein: the thermoplastic resin (1) is a polypropylene; and the fluorine-containing copolymer (2) is a copolymer which has (a) a repeating unit that is formed of a fluorine-containing monomer represented by formula $CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-R_f$ and (b) a repeating unit that is formed of a non-fluorine monomer having a hydrocarbon group with 14 or more carbon atoms, and which has a weight average molecular weight of 2,500-20,000.

(57) 要約: 防汚性、防音性、摩擦係数および肌触り感が向上した樹脂組成物から形成されている不織布が提供される。不織布は、(1) 熱可塑性樹脂、および(2) 含フッ素共重合体を含んでなる樹脂組成物から形成されている不織布であって、熱可塑性樹脂(1)は、ポリプロピレンであり、含フッ素共重合体(2)は、(a)式: $CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-R_f$ で示される含フッ素単量体から形成されている繰り返し単位、および(b)炭素数14以上の炭化水素基を有する非フッ素単量体から形成されている繰り返し単位を有し、および2500~20000の重量平均分子量を有する共重合体である樹脂組成物から形成されている不織布である。



WO 2017/154813 A1

明 細 書

発明の名称：不織布

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂および含フッ素共重合体を含んでなる樹脂組成物から形成されている不織布に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂に含フッ素重合体を添加した不織布に関する技術はこれまでも開示されている。

W001/053585号公報は、ポリプロピレンに、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体を含む滑材を加工助剤として添加した不織布を開示している。しかしこの含フッ素共重合体を添加した不織布において表面改質効果はない。

特表平9-511700号公報では、特定のフルオロカーボンを含む、平均繊維径10 μ m以上の不織布において水頭圧や強度が高くなる方法を、特表2002-521586号公報においては、特定の区域にフッ素系添加剤を添加することにより、不織布表面に撥水性、撥アルコール性を付与する方法を開示している。これらの方法でも表面改質効果はあるが、他の効果は見いだされていない。

特開2006-37085号公報は、含フッ素共重合体を熱可塑性樹脂に混合して表面改質を行う方法を開示している。しかし、効果として撥アルコール性に特化した撥水撥油性のみが開示されており、他の効果は見いだされていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：W001/053585号公報

特許文献2：特表平9-511700号公報

特許文献3：特表2002-521586号公報

特許文献4：特開2006-37085号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、防汚性、防音性、摩擦係数および肌触り感が向上した樹脂組成物から形成されている不織布を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、(1) 熱可塑性樹脂および(2) 含フッ素共重合体を含んでなる樹脂組成物から形成されている不織布に関する。

本発明は、

(1) 熱可塑性樹脂、および

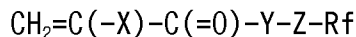
(2) 含フッ素共重合体

を含んでなる樹脂組成物から形成されている不織布であって、

熱可塑性樹脂(1)は、ポリプロピレンであり、

含フッ素共重合体(2)は、

(a) 式：



[式中、Xは、水素原子、一価の有機基またはハロゲン原子であり、

Yは、-O-または-NH-であり、

Zは、直接結合または二価の有機基であり、

Rfは、炭素数4～6のフルオロアルキル基である。]

で示される含フッ素単量体から形成されている繰り返し単位、および

(b) 炭素数14以上の炭化水素基を有する非フッ素単量体から形成されている繰り返し単位

を有し、および

2500～20000の重量平均分子量を有する共重合体である樹脂組成物から形成されている不織布を提供する。

加えて、本発明は、

(i) 熱可塑性樹脂(1)と含フッ素共重合体(2)を混合して樹脂組成物を

得る工程、および

(ii) メルトブロー法により、ダイに圧送された樹脂組成物の熔融物を、多数の小孔が並べられたノズルから紡出する工程

を有する、不織布の製造方法を提供する。

発明の効果

[0006] 本発明において、樹脂組成物（防汚性樹脂組成物）は、高い加工特性で、不織布に加工できる。樹脂組成物のメルトフローレート（MFR）が向上している。また、不織布作成時の加工安定性が高く、不織布の生産性が高い。

本発明によれば、表面改質した不織布が得られる。本発明の不織布は、優れた防汚性、防音性、耐水圧を有する。さらに、本発明の不織布は、優れた拭き取り容易性および耐傷つき性を有する。加えて、不織布は、摩擦係数が低下することにより、肌触りが良好である。

本発明によれば、繊維径が細く、密度が高い不織布を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0007] [(1) 熱可塑性樹脂]

熱可塑性樹脂は、ポリプロピレンである。

ポリプロピレンの例は、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、非晶性ポリプロピレンである。

[0008] アイソタクティックポリプロピレンは、Zigler-Natta系触媒、メタロセン触媒により作成されたアイソタクティックポリプロピレンを主体とする高結晶性ポリプロピレンである。

非晶性ポリプロピレンは、例えば、メタロセン触媒を用いて作成した結晶性の極めて低いポリプロピレンである。非晶性ポリプロピレンは、メタロセン触媒を用いて作成した結晶性の極めて低いポリプロピレン（例えば、混合物の合計量の少なくとも50重量%）と他のポリプロピレンとの混合物であってよい。非晶性ポリプロピレンは、例えば、住友化学社製タフセレンT-3512、T-3522、出光興産社製エルモーデュS-400、S-600、S-

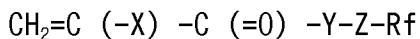
901等で入手可能である。

[0009] 本発明において、熱可塑性樹脂は、1種のみまたは2種以上の組み合わせであってよい。

[0010] [(2) 含フッ素共重合体]

含フッ素共重合体(2)は、含フッ素単量体(a)から形成されている繰り返し単位、および非フッ素単量体(b)から形成されている繰り返し単位を有する共重合体である。含フッ素単量体(a)は、炭素数4~6のフルオロアルキル基を含有する単量体である。非フッ素単量体(b)は、窒素、酸素もしくは硫黄原子を含んでいてもよい非環状または環状の炭素数14以上の炭化水素基を有する単量体である。含フッ素共重合体(2)は、含フッ素単量体(a)および非フッ素単量体(b)以外の他の単量体(c)から形成されている繰り返し単位を有していてもよい。

[0011] 含フッ素単量体(a)は、式：



[式中、Xは、水素原子、一価の有機基またはハロゲン原子であり、

Yは、-O-または-NH-であり、

Zは、直接結合または二価の有機基であり、

Rfは、炭素数4~6のフルオロアルキル基である。]

で示される単量体である。

[0012] Xは、例えば、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、炭素数2~21の直鎖状または分岐状のアルキル基、CFX¹X²基(但し、X¹およびX²は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1~21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基である。

本発明の含フッ素共重合体においては、Xは、水素原子、メチル基、フッ素原子、または塩素原子であることが好ましい。防汚性が高くなるので、Xは、メチル基であることが特に好ましい。

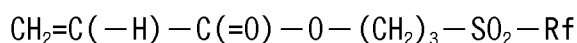
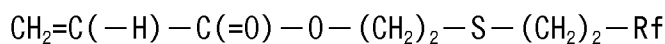
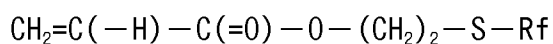
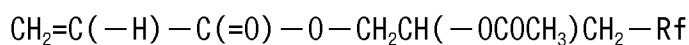
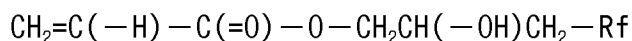
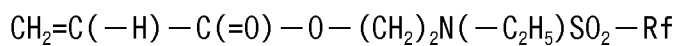
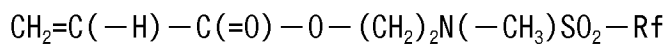
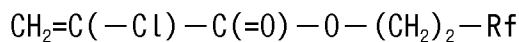
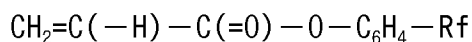
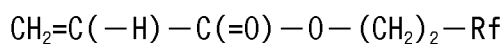
[0013] Yは、-O-であることが好ましい。

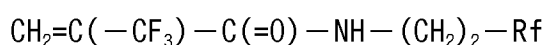
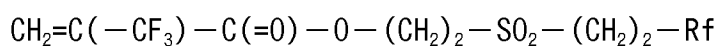
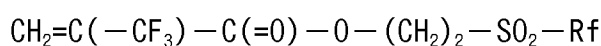
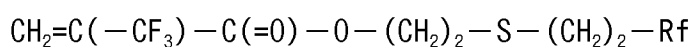
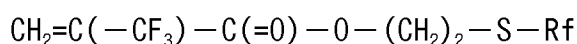
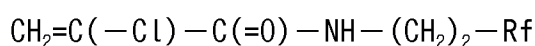
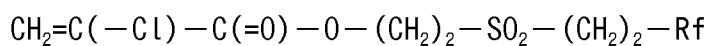
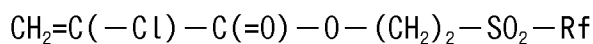
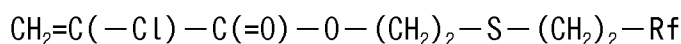
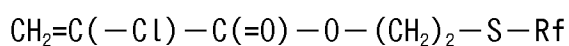
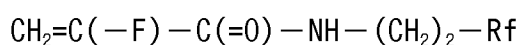
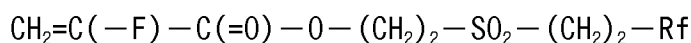
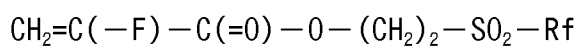
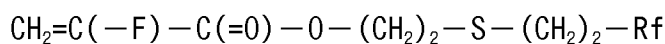
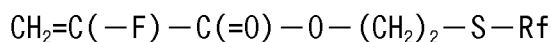
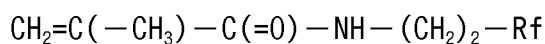
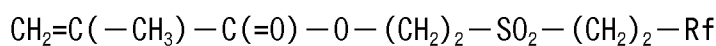
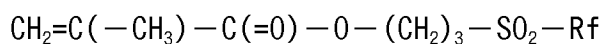
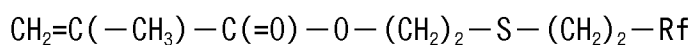
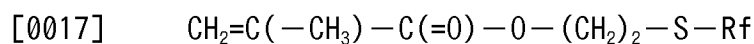
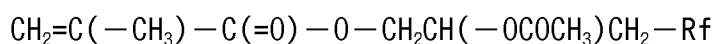
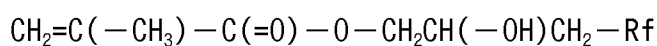
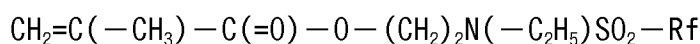
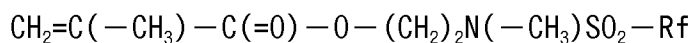
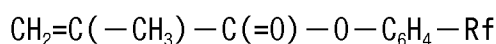
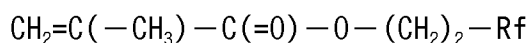
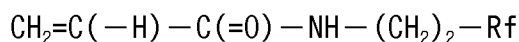
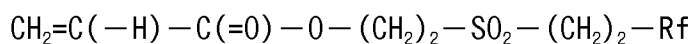
[0014] Zは、例えば、直接結合、炭素数1~20の直鎖状のアルキレン基または分岐状のアルキレン基[例えば、式 $-(CH_2)_x-$ （式中、xは1~10である。）で示される基]、あるいは式 $-SO_2N(R^1)R^2-$ または式 $-CON(R^1)R^2-$ で示される基（式中、 R^1 は、炭素数1~10のアルキル基であり、 R^2 は、炭素数1~10の直鎖状のアルキレン基または分岐状のアルキレン基である。）、あるいは式 $-CH_2CH(OR^3)CH_2-$ （式中、 R^3 は、水素原子、または炭素数1~10のアシル基（例えば、ホルミルまたはアセチルなど）を表す。）で示される基、あるいは、式 $-Ar-(CH_2)_r-$ （式中、Arは、置換基を必要により有するアリーレン基であり、rは0~10である。）で示される基、あるいは $-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$ 基または $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$ 基（但し、mは1~10、nは0~10である。）である。

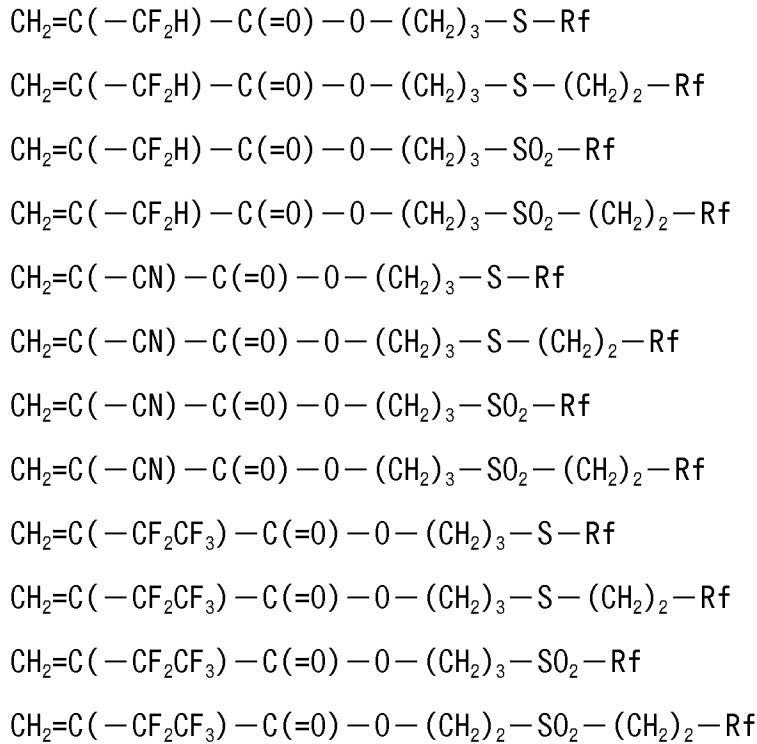
本発明の含フッ素共重合体において、Zは、直接結合、炭素数1~20のアルキレン基、 $-SO_2N(R^1)R^2-$ であることが好ましく、 $-(CH_2)_2-$ が特に好ましい。

[0015] Rfは、パーフルオロアルキル基であることが好ましいが、水素原子を有するフルオロアルキル基であってもよい。Rfの炭素数は4または6であることが好ましい。Rfの炭素数は6であることが特に好ましい。Rfの例は、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-C(CF_3)_3$ 、 $-(CF_2)_5CF_3$ 、 $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$ などである。

[0016] 含フッ素単量体（a）の具体例としては、例えば以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。







[上記式中、Rfは、炭素数4～6のフルオロアルキル基である。]

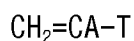
[0020] 含フッ素共重合体は、含フッ素単量体（a）から誘導された繰り返し単位に加えて、非フッ素単量体（b）から誘導された繰り返し単位を有する。

[0021] 非フッ素単量体（b）は、炭素数14以上の炭化水素基（非環状炭化水素基または環状炭化水素基）を有する単量体である。炭素数の下限は、16または17であってよい。炭化水素基の炭素数の上限は、30、例えば25、特に20であってよい。

非フッ素単量体（b）は、（メタ）アクリレートであることが好ましい。非フッ素単量体（b）は、アクリロイルオキシ基と一価の炭化水素基が結合した（メタ）アクリレートエステルであることが好ましい。非フッ素単量体（b）は、 α 位が水素原子であるアクリレートエステルであることが特に好ましい。

[0022] 非フッ素単量体（b）は、非フッ素非架橋性単量体（b1）であってよい。

非フッ素非架橋性単量体（b1）の具体例は、式：



[式中、Aは、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、Tは、炭素数14～30の炭化水素基、またはエステル結合を有する炭素数15～31の有機基（炭化水素基）である。]

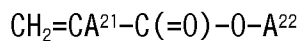
で示される化合物であってよい。

[0023] 炭素数14～30の炭化水素基の例は、炭素数14～30の直鎖状または分岐状の飽和または不飽和（例えば、エチレン性不飽和）の脂肪族炭化水素基、炭素数14～30の飽和または不飽和（例えば、エチレン性不飽和）の環状脂肪族基、炭素数14～30の芳香族炭化水素基、炭素数14～30の芳香脂肪族炭化水素基である。

[0024] エステル結合を有する炭素数15～31の炭化水素基の例は、 $-C(=O)-O-Q$ および $-O-C(=O)-Q$ （ここで、Qは、炭素数14～30の直鎖状または分岐状の飽和または不飽和（例えば、エチレン性不飽和）の脂肪族炭化水素基、炭素数14～30の飽和または不飽和（例えば、エチレン性不飽和）の環状脂肪族基、炭素数14～30の芳香族炭化水素基、炭素数14～30の芳香脂肪族炭化水素基）である。

[0025] 非フッ素非架橋性単量体（b1）は、（メタ）アクリレートエステル単量体であってよい。

（メタ）アクリレートエステル単量体の例は、



[式中、 A^{21} は、水素原子、有機基、またはフッ素原子以外のハロゲン原子である一価の有機基であり、 A^{22} は、炭素数14～30の炭化水素基である。]

で示される化合物であってよい。

[0026] A^{21} は、水素原子、メチル基または塩素原子であることが好ましい。

A^{22} （炭化水素基）は、炭素数14～30の非環状炭化水素基、および炭素数14～30の環状炭化水素含有基などであってよい。 A^{22} （炭化水素基）は、炭素数14～30の非環状炭化水素基、特に鎖状炭化水素基であることが好ましい。

[0027] 非環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレートエステル単量体の具体例は、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘ

ニル（メタ）アクリレートなどである。

[0028] 本発明の含フッ素共重合体は、含フッ素単量体（a）および非フッ素単量体（b）のみからなってもよいし、あるいは含フッ素単量体（a）および非フッ素単量体（b）以外の他の単量体（c）をも有してもよい。他の単量体（c）は、フッ素原子を含まないことが好ましい。他の単量体（c）の例は、（c1）非フッ素架橋性単量体または（c2）ハロゲン化オレフィン単量体である。

[0029] 非フッ素架橋性単量体（c1）は、フッ素原子を有しない単量体である。非フッ素架橋性単量体は、少なくとも1つの反応性基および／またはオレフィン性炭素-炭素二重結合（好ましくは、（メタ）アクリレート基）を有し、フッ素を含有しない化合物であってよい。非フッ素架橋性単量体は、少なくとも2つのオレフィン性炭素-炭素二重結合（好ましくは、（メタ）アクリレート基）を有する化合物、あるいは少なくとも1つのオレフィン性炭素-炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロッキソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、グリシジル基などである。

[0030] 非フッ素架橋性単量体は、反応性基を有するモノ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリレートまたはモノ（メタ）アクリルアミドであってよい。あるいは、非フッ素架橋性単量体は、ジ（メタ）アクリレートであってよい。

[0031] 非フッ素架橋性単量体としては、例えば、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、モノクロロ酢酸ビニル、メタクリル酸ビニル、グリシジル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート

、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらに限定されるものでない。

[0032] 非フッ素架橋性単量体は、イソシアナトアクリレート単量体などであってよい。

イソシアナトアクリレート単量体の具体例は、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体などである。

[0033] ハロゲン化オレフィン単量体(c 2)は、フッ素原子を有しない単量体である。

ハロゲン化オレフィン単量体は、1~10の塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されている炭素数2~20のオレフィンであってよい。ハロゲン化オレフィン単量体は、炭素数2~20、特に1~5の塩素原子を有する炭素数2~5の

オレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィン単量体の好ましい具体例は、ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデンである。

[0034] 本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリルアミド」とは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドを意味する。

[0035] 単量体 (a) ~ (c) のそれぞれは、単独であってよく、あるいは2種以上の混合物であってもよい。含フッ素共重合体 (2) は、1種のみまたは2種以上の組み合わせであってよい。

本発明の含フッ素共重合体 (2) は、炭素数13以下の炭化水素基を有する非フッ素単量体、例えば、炭素数13以下の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートエステル、特に、炭素数13以下の非環状炭化水素基を有する(メタ)アクリレートエステルから形成されている繰り返し単位を有しないことが好ましい。例えば、本発明の含フッ素共重合体 (2) は、ラウリルアクリレートから形成されている繰り返し単位を有しないことが好ましい。これらの繰り返し単位を有しないことにより、高い撥水撥油性が得られる。

[0036] 含フッ素共重合体 (2) において、含フッ素単量体 (a) と非フッ素単量体 (b) の重量比が35 : 65 ~ 70 : 30、より好ましくは40 : 60 ~ 60 : 40、特に42.5 : 57.5 ~ 58 : 42であることが好ましい。含フッ素単量体 (a) の量は、含フッ素共重合体に対して、25重量%以上、例えば35重量%以上、特に35 ~ 60重量%であってよい。

[0037] 単量体 (c) の量は、単量体 (a) と単量体 (b) の合計100重量部に対して、100重量部以下、例えば0.1 ~ 30重量部、特に1 ~ 20重量部であってよい。

[0038] 含フッ素共重合体の重量平均分子量は、例えば、GPC測定(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)でポリスチレン換算して、2500 ~ 20000、好ましくは3000 ~ 15000、例えば5000 ~ 12000で

ある。

本発明の重合体は、ランダム共重合体またはブロック共重合体であってもよいが、一般に、ランダム共重合体である。

[0039] 含フッ素共重合体(2)の量は、熱可塑性樹脂(1)100重量部に対し、0.01~50重量部、好ましくは0.1~20重量部、特に0.2~10重量部、例えば1.0~8重量部、さらには1.2~5.0であってもよい。

[0040] 含フッ素共重合体は、重合開始剤、溶媒、必要に応じて連鎖移動剤を用いて、既知の方法にて重合して得られたものであってよい。

[0041] 本発明における含フッ素共重合体および非フッ素重合体は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。このような重合方法として、溶液重合、懸濁重合、乳化重合が挙げられる。

[0042] 溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶媒に溶解させ、窒素置換後、30~120℃の範囲で1~10時間、加熱攪拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01~20重量部、例えば0.01~10重量部の範囲で用いられる。

[0043] 有機溶媒は、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、エステル(例えば、炭素数2~30のエステル、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル)、ケトン(例えば、炭素数2~30のケトン、具体的には、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン)、アルコール(例えば、炭素数1~30のアルコール、具体的には、イソプロピルアルコール)であってもよい。有機溶媒の具体例としては、アセトン、クロロホルム、HCHC225、イソプロピルアルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフ

ラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶媒は単量体の合計100重量部に対して、10~2000重量部、例えば、50~1000重量部の範囲で用いられる。

[0044] 乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、単量体を水中に乳化させ、窒素置換後、50~80℃の範囲で1~10時間、攪拌して重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、*t*-ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3-カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のものやアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01~10重量部の範囲で用いられる。

[0045] 放置安定性の優れた重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破砕エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化して重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができ、単量体100重量部に対して、0.5~20重量部の範囲で用いられる。アニオン性および/またはノニオン性および/またはカチオン性の乳化剤を使用することが好ましい。単量体が完全に相溶しない場合は、これら単量体に十分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶媒や低分子量の単量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、乳化性および共重合性を向上させることが可能である。

- [0046] 水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、単量体の総量100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。
- [0047] 重合においては、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の使用量に応じて、重合体の分子量を変化させることができる。連鎖移動剤の例は、ラウリルメルカプタン、チオグリコール、チオグリセロールなどのメルカプタン基含有化合物（特に、（例えば炭素数1～30の）アルキルメルカプタン）、次亜リン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどの無機塩などである。連鎖移動剤の使用量は、単量体の総量100重量部に対して、0.01～10重量部、例えば0.1～5重量部の範囲で用いてよい。
- [0048] 含フッ素共重合体を含む液（溶液または分散液）から液状媒体を除去し、含フッ素共重合体を得る。例えば、含フッ素共重合体の分散液（水性分散液または有機溶媒分散液）を水または有機溶媒で再沈した後、乾燥することによって、含フッ素共重合体を得ることができる。
- [0049] 樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（1）および含フッ素共重合体（2）のみからなってよいし、あるいは他の成分を含んでもよい。他の成分の例は、添加剤（すなわち、助剤）、例えば、染料、顔料、帯電防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、造核剤、エポキシ安定剤、滑剤、抗菌剤、難燃剤、可塑剤等である。
- [0050] 樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（1）と含フッ素共重合体（2）を混練（例えば、熔融混練）することによって得られる。一般に、熱可塑性樹脂（1）と含フッ素共重合体（2）を、温度100～320℃、例えば200～300℃に加熱した後に、不織布を製造する。樹脂組成物を加熱して紡糸するこ

とが好ましい。

- [0051] 不織布の製造方法は、湿式の方法、例えば、抄紙法、乾式の方法、例えば、メルトブロー法、スパンボンド法、ケミカルボンド法、ニードルパンチ法、ウォーターパンチ法、サーマルボンド法によって製造できる。メルトブロー法およびスパンボンド法、特にメルトブロー法が好ましい。
- [0052] メルトブロー法において、一般に、ダイに圧送された樹脂組成物の溶融物を、多数の小孔が並べられたノズルから紡出する。単孔吐出量は0.1～20g/分、高速空気量は10～1000Nm³/hr/mであってよい。
- [0053] 本発明の不織布のベースとなるポリプロピレンは、メルトフローレート（MFR）が600g/10分以上、好ましくは650～2500g/10分、より好ましくは700～2200g/10分、例えば800～1800g/10分であってよい。MFRは、ASTM D1238に準拠して荷重2.16kg、温度230℃において測定したものである。これらポリプロピレンに本発明の含フッ素共重合体を添加することにより、MFRがさらに高くなる効果がある。MFRが高くなると、樹脂の流動性が良くなり、押出時の吐出圧が低くなり加工性が安定することや、流動性が向上することで吐出がスムーズになり、繊維径を細くしやすくなるといった利点がある。繊維径を細くする方法としてはノズル口径を小さくしたりノズル形状を工夫するといった方法や、ベースとなるポリプロピレンのMFRを高くするといった方法があるが、本発明の含フッ素共重合体を添加することでさらに樹脂流動性が高まり、より繊維径の細い不織布を得ることができる。
- [0054] 不織布における繊維の平均繊維径は、0.1～5μm、好ましくは0.2～3μm、よりこのましくは0.2～2.6μmであってよい。本発明の不織布は、表面改質した樹脂組成物を使用するので、細い繊維径を得ることができる。
- 不織布の目付は、5g～300g/m²、例えば10～200g/m²であってよい。目付とは、作成した不織布の1m²あたりの重量を表す値である。
- [0055] 本発明の不織布は、衣服・衛生材（例えば、手術着、紙おむつ、生理用ナ

プキン)、フィルター(例えば、電池フィルター、防塵マスクのフィルター、エアコンや空気清浄器のフィルター)、電池用セパレータ、包装材、不織布ワイパー、自動車内装材および外装材(例えば、ドアトリム、インストゥルメントパネル、タイヤハウス、バンパー、フロアカバー、ボンネットカバー、ルーフカバー)、建築用資材などに使用できる。本発明の不織布は、医用用途に適している。例えば、手術衣、手術ドレープ、シーツ、包帯、拭布、枕カバー、マスク、覆布などに使用することができる。

実施例

[0056] 以下に実施例を挙げて詳細を説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

以下において、部または%は、特記しない限り、重量部または重量%を表す。

物性は次のようにして測定した。

[0057] 含フッ素重合体の重量平均分子量

含フッ素重合体0.1gとテトラヒドロフラン(THF)19.9gを混合し、1時間静置した後にフィルターでろ過し、含フッ素重合体のTHF溶液を作成した。このサンプルを下記装置および条件に設定したゲル浸透クロマトグラフ(GPC)にて測定を行った。

装置:Shodex GPC-104(昭和電工社製)

カラム:

サンプル側:GPC LF-G、GPC LF604、GPC LF604、GPC KF601およびGPC KF601(いずれも昭和電工社製)をこの順で連結。

リファレンス側:GPC KF600RL、GPC KF600RL、GPC KF600RHおよびGPC KF600RH(いずれも昭和電工社製)をこの順で連結。

移動相:THF

移動相流量:サンプル側、リファレンス側とも0.6mL/min

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折計（RI）

[0058] 目付

不織布の面積および重量を測定し、不織布の1 m²あたりの重量を求めた。

[0059] 平均繊維径

電子顕微鏡を用いて、不織布を5000倍で撮影した写真を用意する。その写真に撮影されている不織布の繊維から無作為に200本を選択してそれらの繊維径を測定し、その平均値を平均繊維径とした。

[0060] 防汚性評価

以下の試験液を不織布に3gのせ、4時間放置した後に布で拭き取り、拭き取った後の汚れの残り度合を目視にて評価した。

試験液：マスタード

ケチャップ

缶コーヒー

乳液

評価方法 ◎：試験液は全部拭き取れており、跡残りもない。

○：試験液は全部拭き取れているが、ごくわずかに跡が残っている。

△：試験液は全部は拭き取れず、跡が残っている。

×：試験液が全く拭き取れず、跡がくっきり残っている。

[0061] オレイン酸はじき性

オレイン酸3 mLを不織布にのせ、液滴が不織布に染み込みはじめるまでの時間を計測

した。液滴がすぐに染み込んだ場合は0秒とした。

[0062] 肌触り

不織布を人差し指でさわリ、その感触を評価した。

評価方法 ○：引っかかり感なく、すべっている。

△：やや引っかかり感あるが、すべっている。

×：引っかかり感があり、すべっていない。

[0063] 摩擦係数

表面性測定器を用いて、摩擦子として剛球を用いて、ASTM D1894に準拠し、静摩擦係数を測定した。

[0064] 耐水圧

耐水度試験機を用いて、リングに止めた不織布の裏面より25℃に調整した水にて加圧し、表面に液滴が3滴確認された時点での水柱の高さ（cm）を測定した。

[0065] 加工性

吐出圧：不織布加工時の押出機先端にかかる圧力を測定。その際に圧力値が10秒以下で小刻みに変動する場合は「不安定」、10秒を超えても変動しない場合は「安定」とした。

巻き取り性：作成した不織布をワイヤーパートから巻き取りを行う際に、不織布がワイヤーパートからスムーズに剥がれずにワイヤーに残ってしまう場合は「不安定」、ワイヤーからきれいに剥がれる場合は「安定」とした。

[0066] 流動性

不織布作成時の、押出機先端から樹脂を吐出する量をコントロールするエアポンプにかかる圧力を測定。

[0067] 防音性

振動により音を発生する装置を遮音した10cm×10cmの開口部を持つ箱にて囲い、その開口部を3枚重ねにした不織布で塞いで準備する。その後振動により音を発生させ、開口部を塞いだ不織布から5cm離れたところに騒音計を置き、騒音の度合（dB）を測定した。

[0068] 引張試験

JISL1913に準拠して行った。不織布試験片の幅50mm、チャック間距離200mm、引張速度100mm/分の条件で引張強度などを測定した。

[0069] 製造例1

$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (以下、C6SFMA) 26.80 g、ステアリルアクリレート (以下、StA) 40.20 g、溶媒としてイソプロピルアルコール (以下、IPA) 100.50 g を 300 mL フラスコに仕込み、攪拌しながら内温を 65°C に設定し、アゾビスイソブチロニトリル (以下、AIBN) を 0.82 g 添加し、10 時間保持した後に溶媒を除去して含フッ素共重合体を得た。

[0070] 製造例 2

C6SFMA を 28.81 g、StA を 38.19 g、IPA を 102.51 g、AIBN を 0.47 g とした以外は、製造例 1 と同様の方法で含フッ素共重合体を得た。

[0071] 製造例 3

C6SFMA を 30.15 g、StA を 36.85 g、IPA を 102.51 g、AIBN を 0.74 g とした以外は、製造例 1 と同様の方法で含フッ素共重合体を得た。

[0072] 製造例 4

C6SFMA を 33.50 g、StA を 33.50 g、IPA を 101.84 g、AIBN を 0.60 g とした以外は、製造例 1 と同様の方法で含フッ素共重合体を得た。

[0073] 製造例 5

C6SFMA を 38.86 g、StA を 28.14 g、IPA を 89.11 g、AIBN を 0.47 g とした以外は、製造例 1 と同様の方法で含フッ素共重合体を得た。

[0074] 製造例 6

C6SFMA を 43.55 g、StA を 23.45 g、IPA を 100.50 g、AIBN を 0.67 g とした以外は、製造例 1 と同様の方法で含フッ素共重合体を得た。

[0075] 比較製造例 1

C6SFMA を 32.16 g、StA を 34.84 g、IPA を 134.

00 g、AIBNを1.34 gとした以外は、製造例1と同様の方法で含フッ素共重合体を得た。

[0076] 比較製造例2

IPAを67.00 g、AIBNを0.47 gとした以外は、製造例1と同様の方法で含フッ素共重合体を得た。

[0077] 比較製造例3

C6SFMAを32.16 g、ラウリルアクリレート（以下、LA）を34.84 g、IPAを93.80 g、AIBNを0.54 gとした以外は、製造例1と同様の方法で含フッ素共重合体を得た。

[0078] 製造例1～6および比較製造例1～3で得られた含フッ素重合体の単量体比率および分子量を表1に示す。

[0079] [表1]

	単量体		比率		分子量
	含フッ素単量体	非フッ素単量体	含フッ素単量体	非フッ素単量体	
製造例1	C6SFMA	StA	40	60	7000
製造例2	C6SFMA	StA	43	57	10000
製造例3	C6SFMA	StA	45	55	7000
製造例4	C6SFMA	StA	50	50	9000
製造例5	C6SFMA	StA	58	42	14000
製造例6	C6SFMA	StA	65	35	7000
比較製造例1	C6SFMA	StA	48	52	2000
比較製造例2	C6SFMA	StA	48	52	25000
比較製造例3	C6SFMA	LA	48	52	9000

[0080] 実施例1～8

製造例1～6の各含フッ素共重合体と、MFR800のポリプロピレン（以下、PP800）とを、二軸押出機を用いて温度160℃にて各含フッ素共重合体が20%となるように溶融混合し、水にて冷却して切断機にてカットすることでペレットを得た。

この含フッ素共重合体20%含有ポリプロピレン（以下、含フッ素PP）を用いて、表2のペレット混合量とおりに混合し、目的の含フッ素共重合体の含有量となるようにPP800とさらに混合した。この混合物を240℃に

設定した不織布加工機を用いて溶融混合し、口径0.25mmのノズルを用いて、吐出量を調整するギアポンプを15rpmに設定し、ワイヤーパート上に吐出することで不織布を得た。目付については、同じ吐出条件にてワイヤーパートの巻取り速度を変更することにより目的の目付量に設定した。

[0081] 比較例1

PP800を240℃に設定した不織布加工機を用いて溶融混合し、口径0.25mmのノズルを用いて、ワイヤーパート上に吐出することで目付30g/m²の不織布を得た。

[0082] 比較例2～4

比較製造例1～3の各含フッ素共重合体と、MFR800のポリプロピレン（以下、PP800）とを、二軸押出機を用いて温度160℃にて各含フッ素共重合体が20%となるように溶融混合し、水にて冷却して切断機にてカットすることでペレットを得た。

それ以外は実施例1～8と同様の方法で不織布を得た。

[0083] 実施例9

製造例3の含フッ素共重合体と、PP800とを、二軸押出機を用いて温度160℃にて含フッ素共重合体が20%となるように溶融混合し、水にて冷却して切断機にてカットすることでペレットを得た。

この含フッ素共重合体20%含有ポリプロピレン（以下、含フッ素PP）を用いて、表2のとおり目的の含フッ素共重合体の含有量となるようにMFR1800のポリプロピレン（以下、PP1800）とさらに混合した。この混合物を240℃に設定した不織布加工機を用いて溶融混合し、口径0.25mmのノズルを用いて、吐出量を調整するギアポンプを15rpmに設定し、ワイヤーパート上に吐出し、巻取り速度を調整することで目付30g/m²もしくは5g/m²の不織布を得た。

[0084] 比較例5

PP1800を240℃に設定した不織布加工機を用いて溶融混合し、口

径0.25mmのノズルを用いて、ワイヤーパート上に吐出することで目付30g/m²の不織布を得た。

[0085] [表2]

	PP	含フッ素 共重合体	ペレット混合量(kg)		比率		目付 g/m ²
			PP	含フッ素 PP	PP	含フッ素 共重合体	
比較例1	PP800	-	100	-	100	-	30
実施例1	PP800	製造例1	100	25	100	5	30
実施例2	PP800	製造例2	100	25	100	5	30
実施例3	PP800	製造例3	100	25	100	5	30
実施例4	PP800	製造例3	100	25	100	5	5
実施例5	PP800	製造例4	100	25	100	5	30
実施例6	PP800	製造例5	100	25	100	5	30
実施例7	PP800	製造例5	100	25	100	5	5
実施例8	PP800	製造例6	100	25	100	5	30
比較例2	PP800	比較製造例1	100	25	100	5	30
比較例3	PP800	比較製造例2	100	25	100	5	30
比較例4	PP800	比較製造例3	100	25	100	5	30
比較例5	PP1800	-	100	-	100	-	30
実施例9	PP1800	製造例3	100	25	100	5	30

これらの試験結果を表3に示す。

[0086]

[表3]

	摩擦係数	肌触り	防汚性				オレイン酸は じき性 (秒)
			マスタード	ケチャップ	缶コーヒー	乳液	
比較例1	1.20	×	×	×	×	×	0
実施例1	1.09	△	○	○	△	△	4
実施例2	1.05	○	◎	△	○	○	4
実施例3	1.03	○	◎	◎	○	◎	5
実施例4	1.03	○	◎	◎	○	◎	5
実施例5	1.03	○	◎	◎	○	◎	5
実施例6	1.03	○	◎	○	○	○	5
実施例7	1.03	○	◎	○	○	○	5
実施例8	1.07	△	○	○	○	△	5
比較例2	1.20	×	×	△	×	△	1
比較例3	1.19	×	△	△	△	×	2
比較例4	1.23	×	×	×	×	×	0
比較例5	1.30	×	×	×	×	×	0
実施例9	1.06	◎	◎	○	△	◎	5

[0087] 実施例10～19

製造例3および製造例4の各含フッ素共重合体とPP800とを、二軸押出機を用いて温度160℃にて各含フッ素共重合体が20%となるように熔融混合し、水にて冷却して切断機にてカットすることでペレットを得た。

この含フッ素共重合体20%含有ポリプロピレン(以下、含フッ素PP)を用いて、表4のペレット混合量とおりに混合し、目的の含フッ素共重合体の含有量となるようにPP800とさらに混合した。この混合物を240℃に設定した不織布加工機を用いて熔融混合し、口径0.25mmのノズルを用いて、吐出量を調整するギアポンプを15rpmに設定し、ワイヤーパート上に吐出し、ワイヤーパートの巻取り速度を調整することで付15g/m²の不織布を得た。

[0088] 比較例8

目付を15g/m²にしたこと以外は、比較例1と同様の方法で不織布を得た。

[0089] 比較例9

目付を15g/m²にしたこと以外は、比較例7と同様の方法で不織布を得た。

[0090] [表4]

	PP	含フッ素 共重合体	ペレット混合量(kg)		比率	
			PP	含フッ素 PP	PP	含フッ素 共重合体
比較例6	PP800	-	100	-	100	-
実施例10	PP800	製造例3	100	2.5	100	0.5
実施例11	PP800	製造例3	100	6.0	100	1.2
実施例12	PP800	製造例3	100	15.0	100	3
実施例13	PP800	製造例3	100	25.0	100	5
実施例14	PP800	製造例3	100	40.0	100	8
実施例15	PP800	製造例6	100	2.5	100	0.5
実施例16	PP800	製造例6	100	6.0	100	1.2
実施例17	PP800	製造例6	100	15.0	100	3
実施例18	PP800	製造例6	100	25.0	100	5
実施例19	PP800	製造例6	100	40.0	100	8
比較例7	PP1800	-	100	-	100	-
実施例20	PP1800	製造例3	100	25.0	100	5

[0091] これらの試験結果を表5に示す。

[0092] [表5]

	繊維径 (μm)	加工性		防音性 (dB)	耐水圧	引張試験		
		吐出圧	巻取性			弾性率 (Mpa)	最大点 応力(Mpa)	最大点 伸び(%)
比較例6	3.1	不安定	不安定	86	332	17.0	1.40	57.0
実施例10	2.7	不安定	安定	83	350	17.3	1.33	50.0
実施例11	2.5	安定	安定	80	378	18.0	1.20	43.0
実施例12	2.2	安定	安定	80	380	17.9	1.20	44.0
実施例13	2.2	安定	安定	78	390	17.7	1.25	45.7
実施例14	2.2	安定	安定	76	389	17.8	1.24	45.8
実施例15	2.9	不安定	安定	84	345	17.3	1.32	52.8
実施例16	2.7	安定	安定	82	362	17.9	1.20	44.0
実施例17	2.5	安定	安定	81	369	18.0	1.22	43.8
実施例18	2.5	安定	安定	81	371	17.9	1.23	45.1
実施例19	2.5	安定	安定	80	370	18.0	1.24	45.0
比較例7	2.8	不安定	不安定	87	340	16.8	1.41	59.0
実施例20	1.6	安定	安定	78	400	18.0	1.26	46.8

[0093] 実施例 2 1 および比較例 8

目付を 5 g/m^2 とした以外は、実施例 3、比較例 1 と同様の方法で不織布を得た。ペレット混合量および試験結果を表 6 に示す。

[0094] [表6]

	PP	含フッ素 共重合体	ペレット混合量		流動性		目付 (g/m^2)	平均 繊維径 (μm)
			PP	含フッ素 PP	ギアポン プ(rpm)	圧力 (Mpa)		
比較例8	PP800	-	100	-	15	1.22	5	3.1
実施例21	PP800	製造例 3	100	25	15	0.87	5	2.5

[0095] 同一条件で不織布を作成した場合、含フッ素共重合体を添加した時に圧力が低下している。これは含フッ素共重合体を添加することにより樹脂の流動性が向上しているためであり、繊維径も細くできる効果がある。

[0096] 実施例 2 2 および比較例 9

目付を 3 g/m^2 とした以外は、実施例 9、比較例 5 と同様の方法で不織布を得た。ペレット混合量および試験結果を表 7 に示す。

[0097] [表7]

	PP	含フッ素 共重合体	ペレット混合量		流動性		目付 (g/m^2)	平均 繊維径 (μm)
			PP	含フッ素 PP	ギアポン プ(rpm)	圧力 (Mpa)		
比較例9	PP800	-	100	-	15	0.89	3	1.1
実施例22	PP800	製造例 3	100	25	15	0.52	3	0.7

[0098] 実施例 2 3 および比較例 1 0

ノズル口径を 0.15 mm とした以外は、実施例 2 2、比較例 9 と同様の方法で不織布を得た。ペレット混合量および試験結果を表 8 に示す。

[0099] [表8]

	PP	含フッ素 共重合体	ペレット混合量		流動性		目付 (g/m^2)	平均 繊維径 (μm)
			PP	含フッ素 PP	ギアポン プ(rpm)	圧力 (Mpa)		
比較例10	PP800	-	100	-	15	0.92	3	0.5
実施例23	PP800	製造例 3	100	25	15	0.58	3	0.3

[0100] ベースとなるポリプロピレンの MFR を高くすること、さらにノズル口径

を小さくすることで繊維径が細くなっているが、本発明の含フッ素共重合体を添加することで、より繊維径が細くなっていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明の不織布は、衣服・衛生材（例えば、手術着、紙おむつ、生理用ナプキン）、フィルター（例えば、電池フィルター、防塵マスクのフィルター、エアコンや空気清浄器のフィルター）、電池用セパレータ、包装材、不織布ワイパー、自動車内装材および外装材（例えば、ドアトリム、インストゥルメントパネル、タイヤハウス、バンパー、フロアカバー、ボンネットカバー、ルーフカバー）、建築用資材などに使用できる。本発明の不織布は、医用用途に適している。例えば、手術衣、手術ドレープ、シーツ、包帯、拭布、枕カバー、マスク、覆布などに使用することができる。

請求の範囲

[請求項1]

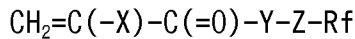
- (1) 熱可塑性樹脂、および
 (2) 含フッ素共重合体

を含んでなる樹脂組成物から形成されている不織布であって、

熱可塑性樹脂(1)は、ポリプロピレンであり、

含フッ素共重合体(2)は、

(a) 式：



[式中、Xは、水素原子、一価の有機基またはハロゲン原子であり、

Yは、-O-または-NH-であり、

Zは、直接結合または二価の有機基であり、

Rfは、炭素数4～6のフルオロアルキル基である。]

で示される含フッ素単量体から形成されている繰り返し単位、および

(b) 炭素数14以上の炭化水素基を有する非フッ素単量体から形成されている繰り返し単位

を有し、および

2500～20000の重量平均分子量を有する共重合体である樹脂組成物から形成されている不織布。

[請求項2]

含フッ素単量体(a)において、Xはメチル基であり、Zは、炭素数1～20の直鎖状のアルキレン基または分岐状のアルキレン基である請求項1に記載の不織布。

[請求項3]

非フッ素単量体(b)が、アクリロイルオキシ基と一価の炭素数14～30の非環状炭化水素基または環状炭化水素基が結合している(メタ)アクリレートエステルである請求項1または2に記載の不織布。

[請求項4]

非フッ素単量体(b)が、 α 位が水素原子であるアクリレートエステルである請求項1～3のいずれかに記載の不織布。

[請求項5]

含フッ素共重合体(2)が、さらに、(c)非フッ素架橋性単量体

から誘導された繰り返し単位を有し、単量体 (c) の量が、単量体 (a) と単量体 (b) の合計 100 重量部に対して、0.1 ~ 100 重量部である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の不織布。

[請求項6] 含フッ素共重合体 (2) の重量平均分子量が 3000 ~ 15000 である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の不織布。

[請求項7] 含フッ素共重合体 (2) において、含フッ素単量体 (a) と非フッ素単量体 (b) の重量比が 35 : 65 ~ 70 : 30 であり、含フッ素単量体 (a) の量が、含フッ素共重合体に対して、25 重量%以上である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の不織布。

[請求項8] 樹脂組成物のメルトフローレート (MFR) が 600 g / 10分以上である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の不織布。

[請求項9] 不織布における繊維の平均繊維径が 0.1 ~ 5 μm である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の不織布。

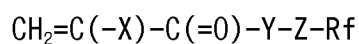
[請求項10] 含フッ素共重合体 (2) の量は、熱可塑性樹脂 (1) 100 重量部に対し、0.01 ~ 50 重量部である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の不織布。

[請求項11] (i) 熱可塑性樹脂 (1) と含フッ素共重合体 (2) を混合して樹脂組成物を得る工程、および

(ii) メルトブロー法により、ダイに圧送された樹脂組成物の溶融物を、多数の小孔が並べられたノズルから紡出する工程を有する、不織布の製造方法であって、
であって、

熱可塑性樹脂 (1) は、ポリプロピレンであり、
含フッ素共重合体 (2) は、

(a) 式 :



[式中、Xは、水素原子、一価の有機基またはハロゲン原子であり、

Yは、-O-または-NH-であり、

Zは、直接結合または二価の有機基であり、
Rfは、炭素数4～6のフルオロアルキル基である。]

で示される含フッ素単量体から形成されている繰り返し単位、および
(b)炭素数14以上の炭化水素基を有する非フッ素単量体から形成されている繰り返し単位
を有し、および
2500～20000の重量平均分子量を有する共重合体である、不織布の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/008680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D04H1/4291(2012.01)i, D04H3/007(2012.01)i, D04H3/16(2006.01)i

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)
D04H1/00-18/04, D01F1/00-6/96;9/00-9/04,
C08C19/00-19/44;C08F6/00-246/00;301/00

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.
Y	US 2008/0045108 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraphs [0001], [0002], [0018] to [0076]; examples & JP 2006-37085 A & WO 2006/001322 A1 & EP 1767583 A1 & CN 1973000 A & TW 200606243 A	1-11
Y	JP 03-007745 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 January 1991 (14.01.1991), claims; page 2 (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 April 2017 (24.04.17)	Date of mailing of the international search report 09 May 2017 (09.05.17)
---	--

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/JP2017/008680

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-151651 A (Daikin Industries, Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), paragraphs [0028], [0029] & US 2014/0364028 A1 paragraphs [0050] to [0052] & WO 2013/099611 A1 & EP 2799458 A1 & TW 201333050 A & CN 104024292 A & KR 10-2014-0092930 A	5
A	JP 2007-211376 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2015-232187 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 December 2015 (24.12.2015), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2008-539340 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text & US 2006/0172647 A1 & WO 2004/014997 A2 & EP 2083043 A1 & CN 101360779 A & KR 10-2005-0075747 A	1-11
A	JP 55-009619 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 January 1980 (23.01.1980), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-525953 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 02 September 2003 (02.09.2003), entire text & US 6180740 B1 & WO 1999/043725 A1 & EP 1060201 A1 & CN 1292006 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. D04H1/4291(2012.01)i, D04H3/007(2012.01)i, D04H3/16(2006.01)i

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. D04H1/00-18/04, D01F1/00-6/96;9/00-9/04, C08C19/00-19/44;C08F6/00-246/00;301/00

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
Y	US 2008/0045108 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 2008.02.21, Claims, [0001], [0002], [0018]-[0076], Examples & JP 2006-37085 A & WO 2006/001322 A1 & EP 1767583 A1 & CN 1973000 A & TW 200606243 A	1-11
Y	JP 03-007745 A (積水化学工業株式会社) 1991.01.14, 特許請求の範囲、第2頁 (ファミリーなし)	1-11

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
24.04.2017

国際調査報告の発送日
09.05.2017

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） 阿川 寛樹	4 S	4 4 3 7
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
Y	JP 2013-151651 A (ダイキン工業株式会社) 2013. 08. 08, [0028]、[0029] & US 2014/0364028 A1, [0050]-[0052] & WO 2013/099611 A1 & EP 2799458 A1 & TW 201333050 A & CN 104024292 A & KR 10-2014-0092930 A	5
A	JP 2007-211376 A (ダイキン工業株式会社) 2007. 08. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2015-232187 A (三菱レイヨン株式会社) 2015. 12. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2008-539340 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・ インク) 2008. 11. 13, 全文 & US 2006/0172647 A1 & WO 2004/014997 A2 & EP 2083043 A1 & CN 101360779 A & KR 10-2005-0075747 A	1-11
A	JP 55-009619 A (ダイキン工業株式会社) 1980. 01. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-525953 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー) 2003. 09. 02, 全文 & US 6180740 B1 & WO 1999/043725 A1 & EP 1060201 A1 & CN 1292006 A	1-11