

(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
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/147713 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 6/12 (2006.01) *D02J 1/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052719
- (22) 国際出願日: 2016年1月29日(29.01.2016)
- (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 2015-056839 2015年3月19日(19.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三枝 孝拓(SAIGUSA, Kotaku); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK; 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 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, 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, KN, KP, KR, 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: VINYLIDENE FLUORIDE RESIN FIBERS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: フッ化ビニリデン系樹脂繊維、及びそれらの製造方法

(57) Abstract: Provided are: an undrawn yarn of a vinylidene fluoride resin, which has low average birefringence and high tensile elongation; and related arts thereof. This undrawn yarn of a vinylidene fluoride resin has an inherent viscosity of the vinylidene fluoride resin within the range of from 0.60 dL/g to 0.95 dL/g (inclusive), a single fiber fineness of 45 dtex or less, an average birefringence of 30×10^{-3} or less and a tensile elongation of 175% or more.

(57) 要約: 平均複屈折率が低く、引張伸度が高いフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸、及びその関連技術を提供する。フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸は、上記フッ化ビニリデン系樹脂のインヘレント粘度が、 0.60 dL/g 以上、 0.95 dL/g 以下の範囲内であり、未延伸糸は、単糸繊維度が 45 dtex 以下であり、平均複屈折率が 30×10^{-3} 以下であり、引張伸度が175%以上である。



WO 2016/147713 A1

明 細 書

発明の名称：

フッ化ビニリデン系樹脂繊維、及びそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂繊維、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] フッ化ビニリデン系樹脂は、他のフッ素含有樹脂よりも成形加工が容易であり、その繊維は織布、ニット、紐、カットファイバ、紙及び不織布などの様々な形態で使用されている。また、フッ化ビニリデン系樹脂から成形される繊維は、汎用的な樹脂よりも高い耐熱性、耐候性及び耐食性を備えており、釣り糸、漁網、中空糸膜の補強糸、ロープなどの様々な産業資材及び衣料分野に使用されている。

[0003] また、フッ化ビニリデン系樹脂は電氣的な安定性に優れており、成形加工した後、分極処理を行なうことによって圧電体として使用することができ、このような圧電体はセンサーやデバイスとして有用であり、また、フッ化ビニリデン系樹脂から成形される繊維は、医療基材や発色繊維などの用途への展開が期待されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、溶融流動指数が、 $50 \sim 200 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ (250°C 、 10 kg f) のポリフッ化ビニリデン樹脂をノズル断面積 $0.007 \sim 0.51 \text{ m}^2$ のノズルより、シェアレート $270 \sim 1800 \text{ sec}^{-1}$ の範囲で、樹脂温度を $250 \sim 290^\circ\text{C}$ にして溶融押出し、該押出物を $20 \sim 100$ のドラフト率で紡糸した後、 $100 \sim 160^\circ\text{C}$ で延伸することにより得られる、単糸 30 デニール以下で、直線強度が $3.0 \text{ g} / \text{デニール}$ 以上であるポリフッ化ビニリデンのマルチフィラメントの製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開昭61-41318号公報（1986年2月27日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載されている製造方法により得られる延伸糸よりも、単糸繊度が低く、引張強度が高い、フッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸は様々な分野へ用途を展開するのに有用であり、また β 晶率が高いことにより圧電体としての性能を高めることができるため有用である。

[0007] また、特許文献1に記載されているフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸の製造方法では、延伸糸を製造するための未延伸糸を紡糸する段階において繊維が糸切れし、安定した引張強度を備えた延伸糸を製造することが困難であるという問題がある。

[0008] 本願発明は上記の問題を鑑みてなされたものであり、その目的は、平均複屈折率が低く、引張伸度が高いフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸、及びその関連技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本願発明者らは、フッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸の製造について鋭意検討した結果、単糸繊度が低く、引張強度及び β 晶率が高いフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸を製造するためには、未延伸糸の配向を抑制することで平均複屈折率が低く、引張伸度が高いフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸を用いることが有効であることを見出し、本願発明を完成させた。

[0010] 上記の課題を解決するために、本発明の第1の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸は、フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸であって、上記フッ化ビニリデン系樹脂は、インヘレント粘度が 0.60 dL/g 以上、 0.95 dL/g 以下の範囲内であり、上記未延伸糸は、単糸繊度が 45 dtex 以下であり、平均複屈折率が 30×10^{-3} 以下であり、引張伸度が 17

5 %以上であることを特徴としている。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、平均複屈折率が低く、引張伸度が高いフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸及びその関連技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態に係るフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸及び延伸糸を製造するために用いられる製造装置の概略を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0013] <フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸マルチフィラメント>

以下に、本発明に係るフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸についてより詳細に説明する。本実施形態では、未延伸糸として未延伸マルチフィラメントについて説明するが、本発明の実施形態はマルチフィラメントに限定されない。

[0014] 本実施形態に係る未延伸マルチフィラメントは、フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸マルチフィラメントであって、単糸繊度が 4.5 dtex 以下であり、平均複屈折率が 3.0×10^{-3} 以下であり、引張伸度が175 %以上である。

[0015] 本実施形態に係る未延伸マルチフィラメントを延伸することにより、単糸繊度が低く、引張強度及び β 晶率が高いフッ化ビニリデン系樹脂の延伸マルチフィラメントを好適に製造することができる。このため、延伸マルチフィラメントを用いて製造される様々な態様の繊維製品を創製できる。本実施形態に係る未延伸マルチフィラメントを延伸すれば、 β 晶率が高い延伸マルチフィラメントを得ることができる。このため、延伸マルチフィラメントから製造される圧電素子に高い圧電性、焦電性、及び強誘電性などの電気化学的特性をもたらすことができる。従って、医療用途やセンシング用途に好適に用いることができる延伸マルチフィラメントを得ることができ、応用が期待される。

[0016] なお、本明細書において、フッ化ビニリデン系樹脂（単に「PVDF」と

いう)には、フッ化ビニリデン(VDF)の単独重合体、および、VDFと他のモノマーとの共重合体を包含し、一つの樹脂に含有されるモノマーの種類と数に限りはない。

[0017] また、本明細書中において、未延伸マルチフィラメントとは、溶融したP VDFを紡糸口金から繊維状にして吐出し、所定のドラフト率で紡糸することにより得られるマルチフィラメントであり、溶融したフッ化ビニリデン系樹脂が固化した後において延伸されていないマルチフィラメントのことを意味する。

[0018] また、本明細書中において、フッ化ビニリデン系樹脂繊維とは、フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸とフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸との両方のことを意味する。

[0019] 本実施形態に係る未延伸マルチフィラメントは、単糸繊維度が45 d t e x以下である。未延伸マルチフィラメントの単糸繊維度は45 d t e x以下であればよいが、35 d t e x以下であることがより好ましく、25 d t e x以下であることが最も好ましい。未延伸マルチフィラメントの単糸繊維度が45 d t e x以下であれば、延伸することにより、単糸繊維度がより低い延伸フィラメントを好適に製造することができる。

[0020] また、本実施形態に係る未延伸マルチフィラメントは、引張伸度が175%以上である。未延伸マルチフィラメントの引張伸度は175%以上であればよいが、200%以上であることがより好ましく、250%以上であることが最も好ましい。このように、引張伸度が175%以上である未延伸マルチフィラメントを延伸することにより、引張強度が高い延伸マルチフィラメントを製造することができる未延伸マルチフィラメントを得ることができる。

[0021] また、本実施形態に係る未延伸マルチフィラメントは、平均複屈折率(Δn)が、 30×10^{-3} 以下である。未延伸マルチフィラメントの平均複屈折率は 30×10^{-3} 以下であればよいが、 25×10^{-3} 以下であることがより好ましく、 20×10^{-3} 以下であることが最も好ましい。未延伸マルチフィ

ラメントの平均複屈折率が、 30×10^{-3} 以下であれば、当該未延伸マルチフィラメントの配向を抑制できているため、延伸することにより、P V D Fの配向結晶化が進み、引張強度が高く、P V D Fの平均複屈折率及び β 晶率が高い、延伸フィラメントを製造することができる。

[0022] なお、未延伸マルチフィラメントにおける繊維の数は限定されるものではない。

[0023] [フッ化ビニリデン系樹脂]

本実施形態に係る未延伸マルチフィラメントを製造するために用いられるP V D Fには、フッ化ビニリデンモノマー（V D F）の単独重合体、又は、フッ化ビニリデンモノマーを主成分とする他のモノマーとの共重合体である。

[0024] 共重合体に用いられる他のモノマーとしては、V D Fと共重合可能であれば如何なるモノマーでもよい。一例を挙げるとすれば、トリフルオロエチレン（T r F E）、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、テトラフルオロエチレン（T F E）、及び、ペルフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素系モノマー、エチレン、プロピレンなどの炭化水素系モノマー、アクリル酸などカルボキシル基含有モノマー、無水マレイン酸などカルボン酸無水物基含有モノマーなどを挙げることができ、より好ましくは、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、トリフルオロエチレン（T r F E）、テトラフルオロエチレン、及びクロロトリフルオロエチレン（C T F E）などを挙げることができる。

[0025] P V D Fは、フッ化ビニリデンモノマー（V D F）の単独重合体であることが好ましく、又は、共重合体を用いる場合、他のモノマーに対するV D Fの比率を高めた共重合体か、V D Fと他のモノマーとしてH F P、T r F E、及びC T F Eなどとの共重合体を用いることが好ましい。

[0026] 本発明で用いるP V D Fは、1種類の重合体であってもよいし、2種類以上の重合体の混合物であってもよい。2種以上の重合体の混合物及び共重合体を用いる場合も含め、フッ化ビニリデンの共重合体におけるフッ化ビニリ

デンモノマーはモノマー１００モル％あたり、９０モル％以上、１００モル％以下の範囲内にあることが好ましく、９３モル％以上、１００モル％以下の範囲内にあることがより好ましく、９５モル％以上、１００モル％以下の範囲内にあることがより好ましい。

[0027] なお、ＰＶＤＦは、他の成分として、着色防止剤やフェノール系安定剤、色素、機能性粒子などの添加剤を含んでいてもよい。

[0028] ＰＶＤＦは、商業的に入手可能なものを用いることができる。例えば、商業的に入手できる粉末状やペレット状などのＰＶＤＦを加熱により溶融して、未延伸マルチフィラメントを紡糸するために用いるとよい。

[0029] ここで、ＰＶＤＦのインヘレント粘度は、０．６０ｄＬ／ｇ以上、０．９５ｄＬ／ｇ以下の範囲内である。ＰＶＤＦのインヘレント粘度は、０．６０ｄＬ／ｇ以上、０．９５ｄＬ／ｇ以下の範囲内であればよいが、０．７０ｄＬ／ｇ以上、０．９０ｄＬ／ｇ以下の範囲内であることがより好ましく、０．７５ｄＬ／ｇ以上、０．９０ｄＬ／ｇ以下の範囲内であることが最も好ましい。インヘレント粘度が、０．６０ｄＬ／ｇ以上、０．９５ｄＬ／ｇ以下の範囲内のＰＶＤＦを用いることにより、引張伸度が１７５％以上の高い値を示すＰＶＤＦの未延伸マルチフィラメントを好適に紡糸することができる。

[0030] なお、本明細書中において、ＰＶＤＦのインヘレント粘度は、４ｇのＰＶＤＦを１リットルのＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の３０℃における対数粘度として算出されている。

[0031] ＜フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸マルチフィラメントの製造方法＞

本実施形態に係るＰＶＤＦの未延伸マルチフィラメントの製造方法は、溶融したＰＶＤＦを紡糸口金から繊維状にして吐出する吐出工程と、繊維状にしたＰＶＤＦを未延伸系に紡糸する紡糸工程とを包含しており、紡糸工程では、ＰＶＤＦを保温する保温段階と、保温されたＰＶＤＦを冷却する冷却段階とを行ないながら、当該ＰＶＤＦを紡糸する。

[0032] 吐出工程において吐出されたＰＶＤＦを紡糸工程における保温段階におい

て保温することにより、P V D Fの未延伸マルチフィラメントを紡糸するときに生じる糸切れを好適に防止することができる。また、得られる未延伸マルチフィラメントの単糸繊度及び引張伸度を好適に制御することができる。

[0033] なお、本実施形態に係るP V D Fの未延伸糸は、図1に概略を示す、紡糸装置によって製造することができる。

[0034] 図1に示すように、紡糸装置は、P V D Fを投入するためのホッパー1、P V D Fを押し出す一軸押出機2及びヘッド3、ギアポンプ4、ノズル（紡糸口金）5を備え、ノズルの外周を囲うように設けられた加熱マントル（加熱保温筒）6によって、ノズル5から吐出されるP V D Fを保温することができる。また、紡糸した未延伸マルチフィラメント20は、引き取りローラ8及び8'によって引き取られる。

[0035] 〔吐出工程〕

吐出工程では、P V D Fを溶融し、ノズル5から繊維状にして吐出する。ここで、P V D Fを溶融するための温度条件は、P V D Fの種類により適宜調整すればよく、限定されるものではないが、P V D Fの溶融温度（ T_m ）よりも75℃から120℃程度高い温度にて溶融するとよい。なお、P V D Fの溶融温度は、一軸押出機2及びヘッド3、ギアポンプ4、ノズル5に設けられたスピンパックを加熱することで、調整するとよい。

[0036] 溶融したP V D Fを吐出するためのノズルの孔径は、吐出するP V D Fのインヘレント粘度などによって、適宜調整すればよいが、0.20mm以上、2.00mm以下の範囲内であることが好ましい。

[0037] 〔紡糸工程〕

紡糸工程では、ノズルから吐出されたP V D Fを、所定のドラフト率で引き取りローラ8及び8'により引き取ることで紡糸する。ここで、P V D Fがノズル5の外周を囲うように設けられた加熱マントル6の内側を通過しているときに、保温段階として当該P V D Fを保温し、加熱マントル6の内側を通過した後に、冷却段階として当該P V D Fを冷却する。なお、加熱マントル6は筒型の形状をしており、保温手段によって当該筒型の形状の内側の

空間においてP V D Fを保温することができる。

[0038] (保温段階)

保温段階では、加熱マントル6の内側をノズルから吐出されたP V D Fに通過させることでP V D Fを保温する。

[0039] 保温段階におけるP V D Fの保温時間は、 5.0×10^{-3} 秒以上、1.5秒以下の範囲内の時間であることが好ましく、 5.0×10^{-3} 秒以上、0.5秒以下の範囲内の時間であることがより好ましい。P V D Fの保温時間は、 5.0×10^{-3} 秒以上、0.2秒以下の範囲内の時間であれば、P V D Fの曳糸性を確保しつつ、ノズルから吐出されたP V D Fを好適に保温することができる。なお、保温段階におけるP V D Fの保温時間は、P V D Fの吐出せん断速度及びドラフト率に応じて、P V D Fを通過させる加熱マントルの長さにより調整すればよい。

[0040] 保温段階では、P V D Fは下記式(1)で表される温度 β_1 に保温される。

$$T_m - 80^\circ\text{C} \leq \beta_1 \leq T_m + 150^\circ\text{C} \cdots (1)$$

(ここで、 T_m は上記フッ化ビニリデン系樹脂の溶融温度である)

温度 β_1 は上記式(1)に表される範囲内の温度であるが、下記式(1')に表される範囲内の温度であることがより好ましく、

$$T_m - 50^\circ\text{C} \leq \beta_1 \leq T_m + 110^\circ\text{C} \cdots (1')$$

下記式(1'')に表される範囲内の温度であることが最も好ましい。

$$T_m - 40^\circ\text{C} \leq \beta_1 \leq T_m + 70^\circ\text{C} \cdots (1'')$$

温度 β_1 は、加熱マントルを通過する繊維状のP V D Fを保温するために必要な温度として上記式(1)の範囲内の温度で表される。このため、加熱マントル内の全ての箇所において、温度が上記式(1)で表される範囲内である必要はない。つまり、加熱マントル内を通過するP V D Fを温度 β_1 で表される範囲内の温度において所定の時間保温することができれば、加熱マントルの出口付近における温度が温度 β_1 の範囲外となってもよい。

[0041] 加熱マントルを所定の温度に設定してP V D Fを紡糸すると、P V D Fが移送される方向に向かって温度が低下するように温度の勾配が生じる。この

ため、加熱マントル内部におけるノズル（紡糸口金）出口から加熱マントルの出口付近までの空間を、一定の温度条件に維持することはできない。

[0042] そこで、加熱マントルを温度 β_1 に加熱し、ノズル出口から、当該加熱マントルの内側において上記式（１）で表される温度 β_1 の条件を満たしている、最も遠い地点Pまでの距離を「有効加熱マントル長」と定義し、保温条件を特定するために採用した。

[0043] 「有効加熱マントル長」は、P V D Fが加熱マントル内を通過しているときに、当該加熱マントルの内側において、ノズル出口から加熱マントル出口に向かって温度 β_1 の条件を満たしている最も遠い地点Pを、赤外線レーザー温度計を用いて特定し、ノズル出口から当該地点Pまでの距離として求めた。具体的には、加熱マントルの内側において、ノズル出口から、例えば、10 mm、60 mm、120 mmの各地点における温度を赤外線レーザー温度計を用いて測定し、120 mmの地点における温度が温度 β_1 の下限值であれば、ノズル出口から120 mmの地点を地点Pとして特定し、有効加熱マントル長を120 mmとした。

[0044] これにより、P V D Fを温度 β_1 に保温することで、当該P V D Fがメルトフラクチャーを生じることを防止することができる。このため、吐出工程におけるP V D Fの吐出せん断速度（シアレート）を、 40 sec^{-1} 以上、 4000 sec^{-1} 以下の範囲内という広い範囲において設定することができる。また、吐出されたP V D Fを加熱マントル6により保温することで、P V D Fの曳糸性を確保することができる。このため、紡糸工程におけるP V D Fのドラフト率を20以上、2000以下の範囲内という、広い範囲において設定することができる。従って、構成単位や分子量などの異なる様々な種類のP V D Fを好適に紡糸することができる。なお、紡糸工程では、20以上、2000以下の範囲内のドラフト率でP V D Fの紡糸することができるが、1000以下の範囲内のドラフト率で紡糸することが、未延伸マルチフィラメントの引張伸度を高くし、平均複屈折率を低くするためにはより好ましい。

[0045] (冷却段階)

冷却段階では、P V D F が加熱マントル 6 の内側を通過した後に、当該 P V D F を冷却することで、P V D F の繊維を紡糸できるように固化させる。繊維状の P V D F 樹脂の冷却方法としては特に制限はないが、簡便な点で空冷が好ましい。

[0046] なお、冷却段階を行なうことより固化した P V D F の繊維は、一例として、オイルリング 7 によって紡糸油剤を塗布された後、紡糸される。

[0047] <第 1 の実施形態に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸マルチフィラメントの製造方法>

一実施形態（第 1 の実施形態）に係る P V D F の延伸マルチフィラメントの製造方法は、本発明の一実施形態に係る製造方法を行なうことによって、P V D F の未延伸マルチフィラメントを製造する未延伸糸製造工程と、未延伸糸製造工程後、P V D F の未延伸糸を延伸する延伸工程とを包含している。

[0048] なお、未延伸糸製造工程は、P V D F の未延伸マルチフィラメントの製造方法と同じであるため、その説明を省略する。また、限定されないが、未延伸糸製造工程を行なった後、連続的に延伸工程を行なう、直延伸法により、P V D F の延伸マルチフィラメントを製造することがより好ましい。

[0049] [延伸工程]

本実施形態に係る延伸マルチフィラメントの製造方法では、本発明の一実施形態に係る未延伸マルチフィラメントを延伸することにより、延伸マルチフィラメントを製造する。

[0050] 延伸工程では、図 1 に示すように、第 1 引き取りローラ 8 及び 8' に引き取られた未延伸マルチフィラメント 20 を加熱する機能を有する第 2 引き取りローラ 9 及び 9' に引き取り、当該未延伸マルチフィラメント 20 を下記式 (2) で表される温度 β_2 に加熱する。 $T_m - 100^\circ\text{C} \leq \beta_2 \leq T_m - 3^\circ\text{C}$. . . (2)

(ここで、 T_m は上記フッ化ビニリデン系樹脂の溶融温度である)

温度 β_2 は上記式 (2) に表される範囲内の温度であるが、下記式 (2') に表される範囲内の温度であることがより好ましく、

$$T_m - 90^\circ\text{C} \leq \beta_2 \leq T_m - 10^\circ\text{C} \cdots (2')$$

下記式 (2'') に表される範囲内の温度であることが最も好ましい。

$$T_m - 50^\circ\text{C} \leq \beta_2 \leq T_m - 20^\circ\text{C} \cdots (2'')$$

また、延伸工程では、紡糸装置における第2引き取りローラ9及び9'と、第2引き取りローラ9及び9'と同じ直径を有する第3引き取りローラ10及び10'との回転速度の比率を調整することにより、延伸倍率を調整し、未延伸マルチフィラメント20を延伸することで延伸マルチフィラメント21を製造する。ここで、延伸工程では、2.0倍以上、7.0倍以下の範囲内の延伸倍率で未延伸マルチフィラメントを延伸する。

[0051] 本実施形態に係る未延伸マルチフィラメントは、45 dtex以下という、低い単糸繊度を有しながらも、175%以上という高い引張伸度を備えている。このため、延伸工程において、2.0倍以上、7.0倍以下という高い延伸倍率において、未延伸マルチフィラメントを延伸し、P V D Fの配向結晶化をより効果的に進めることができるため、高い平均複屈折率及び高い β 晶率を有するP V D Fの延伸マルチフィラメントを得ることができる。

[0052] また、延伸工程は、1段延伸であってもよく、2段延伸及び3段延伸などの多段延伸であってもよい。例えば、2段延伸により未延伸マルチフィラメントを延伸する場合、紡糸装置における第3引き取りローラ10及び10'と、第3引き取りローラ10及び10'と同じ直径を有する第4引き取りローラ11及び11'との回転速度の比率を調整することにより、延伸倍率を調整し、延伸マルチフィラメント22を製造するとよい。また、3段延伸により未延伸マルチフィラメントを延伸する場合、第4引き取りローラ11及び11'と、第4引き取りローラ11及び11'と同じ直径を有する第5引き取りローラ12及び12'との回転速度の比率を調整することにより、延伸倍率を調整し、延伸マルチフィラメント23を製造するとよい。得られた延伸マルチフィラメント23は、ポビン13に引き取ることにより回収され

る。

[0053] <第2の実施形態に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸マルチフィラメントの製造方法>

本発明に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸マルチフィラメントの製造方法は、上記実施形態（第1の実施形態）に限定されない。例えば、一実施形態（第2の実施形態）に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸マルチフィラメントの製造方法は、延伸工程を行なうことにより延伸されたP V D Fの延伸マルチフィラメントを熱処理する熱処理工程を包含している。

[0054] [熱処理工程]

熱処理工程では、延伸工程の後、フッ化ビニリデン系樹脂の延伸マルチフィラメントを、下記式（3）で表される温度 β_3 に加熱する。

$$T_m - 50^\circ\text{C} \leq \beta_3 \leq T_m + 30^\circ\text{C} \cdots (3)$$

（ここで、 T_m はフッ化ビニリデン系樹脂の熔融温度である）

温度 β_3 は上記式（3）に表される範囲内の温度であるが、下記式（3'）に表される範囲内の温度であることがより好ましく、

$$T_m - 30^\circ\text{C} \leq \beta_2 \leq T_m + 10^\circ\text{C} \cdots (3')$$

下記式（3''）に表される範囲内の温度であることが最も好ましい。

$$T_m - 20^\circ\text{C} \leq \beta_2 \leq T_m - 3^\circ\text{C} \cdots (3'')$$

延伸マルチフィラメントを温度 β_3 に加熱し、20%以下の緩和率で緩和するか又は熱固定するかによって、延伸マルチフィラメントを熱により処理する。これにより、延伸マルチフィラメントの機械的な強度を高めつつ、引張伸度の調整が可能となる。

[0055] 熱処理工程は、延伸工程として、少なくとも1段延伸を行なった後に行なわれる。従って、2段延伸の後に熱処理工程を行ってもよく、3段延伸の後に熱処理工程を行ってもよい。また、1段延伸工程の後に、2段目の延伸に代えて熱処理工程を行ない、その後、2段目の延伸を行なってもよい。また、3段目の延伸の代わりに熱処理工程を行なってもよい。

[0056] 例えば、1段延伸工程の後に、熱処理工程を行なう場合、紡糸装置におけ

る第3引き取りローラ10及び10'と、第3引き取りローラ10及び10'と同じ直径を有する第4引き取りローラ11及び11'との回転速度の比率を調整することにより、延伸マルチフィラメントの緩和率を調整する。つまり、第3引き取りローラ10及び10'の回転速度をXとして、第4引き取りローラ11及び11'の回転速度をYとした場合、緩和率は、以下の式(4)により表される。

$$\text{緩和率 (\%)} = (1 - (Y/X)) \times 100 \cdots (4)$$

なお、熱固定処理とは、上記式(4)において回転速度Xと回転速度Yとが等しく、緩和率が0%の条件で加熱処理することを意味する。また、熱固定処理とは、1.0倍の延伸倍率にて延伸マルチフィラメントを加熱することでもある。

[0057] <フッ化ビニリデン系樹脂の延伸マルチフィラメント>

本実施形態に係るP V D Fの未延伸マルチフィラメントを延伸することにより得られる、延伸マルチフィラメントも本発明の範疇である。

[0058] 本実施形態に係るP V D Fの延伸マルチフィラメントは、インヘレント粘度が0.60 d L / g以上、0.95 d L / g以下の範囲内のP V D Fを用いることにより、45 d t e x以下であり、平均複屈折率が 30×10^{-3} 以下であり、引張伸度が175%以上に調整された未延伸マルチフィラメントを延伸することにより製造される。

[0059] すなわち、本実施形態に係るP V D Fの延伸マルチフィラメントの平均複屈折率は、 45×10^{-3} 以上であり、より好ましくは、 50×10^{-3} 以上であり、最も好ましくは、 55×10^{-3} 以上である。

[0060] また、本実施形態に係るP V D Fの延伸マルチフィラメントは、引張伸度は60%以下であり、より好ましくは、50%以下であり、最も好ましくは、40%以下である。

[0061] また、本実施形態に係るP V D Fの延伸マルチフィラメントは、引張強度が3.1 c N / d t e x以上であり、より好ましくは3.5 c N / d t e x以上である。

- [0062] また、本実施形態に係るP V D Fの延伸マルチフィラメントは、1本辺りの繊維直径（糸径）が $5\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 未満であり、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、 $60\mu\text{m}$ 未満であり、最も好ましくは $12\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 未満である。
- [0063] このように、本実施形態に係る延伸マルチフィラメントは、引張強度が 3.1cN/dtex 以上であり、引張伸度は 60% 以下であるため、機械的な強度が高い。また、1本辺りの繊維直径（糸径）が $5\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 未満と細いため柔軟性が付与できる。
- [0064] また、本実施形態に係るP V D Fの延伸マルチフィラメントは、平均複屈折率が、 45×10^{-3} 以上であり、 β 晶の割合が、 60% 以上である。このため、本実施形態に係るP V D Fの延伸マルチフィラメントは、分極処理することによりピエゾ化し、機械的な強度が高い、圧電体として好適に用いることができる。
- [0065] 以上のように、本発明の第1の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸は、フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸であって、上記フッ化ビニリデン系樹脂は、インヘレント粘度が 0.60dL/g 以上、 0.95dL/g 以下の範囲内であり、上記未延伸糸は、単糸繊度が 45dtex 以下であり、平均複屈折率が 30×10^{-3} 以下であり、引張伸度が 175% 以上であることを特徴としている。
- [0066] 本発明に係るフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸では、上記フッ化ビニリデン系樹脂は、フッ化ビニリデンの単独重合体であることがより好ましい。
- [0067] 本発明の第1の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸では、上記フッ化ビニリデン系樹脂は、モノマー $100\text{mol}\%$ あたり、フッ化ビニリデンモノマーを $90\text{mol}\%$ 以上含む共重合体であり、共重合される他のモノマーが、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、及びクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも1つである。
- [0068] 本発明の第2の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸の製造方法

は、第1の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸を製造する方法であって、熔融した上記フッ化ビニリデン系樹脂を紡糸口金から繊維状にして吐出する吐出工程と、上記繊維状にしたフッ化ビニリデン系樹脂を未延伸糸に紡糸する紡糸工程とを包含し、上記紡糸工程では、上記フッ化ビニリデン系樹脂を、 5.0×10^{-3} 秒以上、下記式(1)

$$T_m - 80^\circ\text{C} \leq \beta_1 \leq T_m + 150^\circ\text{C} \cdots (1)$$

(ここで、 T_m は上記フッ化ビニリデン系樹脂の熔融温度である)

で表される温度 β_1 に保温する保温段階と、上記保温されたフッ化ビニリデン系樹脂を冷却する冷却段階とを行ないながら、上記フッ化ビニリデン系樹脂を紡糸することを特徴としている。

[0069] 本発明の第2の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸の製造方法では、上記吐出工程では、上記フッ化ビニリデン系樹脂を、 40 sec^{-1} 以上、 4000 sec^{-1} 以下の範囲内の吐出せん断速度で吐出し、上記紡糸工程では、20以上、2000以下のドラフト率で上記フッ化ビニリデン系樹脂を紡糸することがより好ましい。

[0070] 本発明の第3の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸の製造方法では、第2の態様に係る製造方法を行なうことによって、フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸を製造する、未延伸糸製造工程と、上記未延伸糸製造工程後、上記フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸を延伸する延伸工程と、を包含し、上記延伸工程では、上記フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸を下記式(2)

$$T_m - 100^\circ\text{C} \leq \beta_2 \leq T_m - 3^\circ\text{C} \cdots (2)$$

(ここで、 T_m は上記フッ化ビニリデン系樹脂の熔融温度である)

で表される温度 β_2 に加熱し、2.0倍以上、7.0倍以下の範囲内の延伸倍率で延伸することを特徴としている。

[0071] 本発明の第4の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸は、本発明の第3の態様に係る製造方法によって製造されたフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸であって、平均複屈折率は 45×10^{-3} 以上であり、引張伸度は60%

以下である。

[0072] 本発明の第4の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸は、1本辺りの繊維直径が $5\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 未満であることがより好ましい。

[0073] 本発明の第4の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸は、引張強度が 3.1cN/dtex 以上であり、引張伸度が50%以下であることがより好ましい。

[0074] 本発明の第4の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸は、 β 晶の割合が、60%以上であることがより好ましい。

[0075] 本発明の第5の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸の製造方法は、上記延伸工程の後、上記フッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸を、下記式(3)

$$T_m - 50^\circ\text{C} \leq \beta_3 \leq T_m + 30^\circ\text{C} \cdots (3)$$

(ここで、 T_m は上記フッ化ビニリデン系樹脂の溶融温度である)

で表される温度 β_3 に加熱し、20%以下の緩和率で緩和するか又は熱固定するかによって熱処理を行なう熱処理工程を包含していることを特徴としている。

[0076] 本発明の第6の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸は、本発明の第5の態様に係る製造方法によって製造されたフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸であって、平均複屈折率は 45×10^{-3} 以上であり、引張伸度は60%以下であることを特徴としている。

[0077] 本発明の第6の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸は、1本辺りの繊維直径が $5\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 未満であることがより好ましい。

[0078] 本発明の第6の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸は、引張強度が 3.1cN/dtex 以上であり、引張伸度が50%以下であることがより好ましい。

[0079] 本発明の第6の態様に係るフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸は、 β 晶の割合が、60%以上であることがより好ましい。

[0080] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した

範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0081] <未延伸マルチフィラメントの製造及び評価>

実施例 1～3、及び比較例 1～4 として、P V D F の未延伸マルチフィラメントを製造し、各未延伸マルチフィラメントにおける、単糸繊度、糸径、平均複屈折率、引張伸度及び紡糸性を評価した。なお、各 P V D F の未延伸マルチフィラメントの製造は、図 1 に概略を示す、紡糸装置 (F I B E R E X T R U S I O N T E C H N O L O G Y I n c

以下 F E T 社製) を用いて行なった。

[0082] [未延伸マルチフィラメントの製造]

(実施例 1)

実施例 1 において、ペレット状の P V D F (株式会社クレハ製: M F R = 7 2. 7 g / 1 0 分 (2 5 0 ° C, 1 0 k g f)、融点 1 7 3 ° C、インヘレント粘度 0. 8 5 d L / g) を用いた。

[0083] P V D F を紡糸装置のホッパー 1 から一軸押出機 2 (シリンダー径 ϕ 2 5 m m) に投入し、2 2 0 ~ 2 7 0 ° C に加熱して溶融させた。なお、P V D F の溶融時において、一軸押出機 2 におけるシリンダーの温度は 2 2 0 ~ 2 6 0 ° C に設定し、ヘッド 3、ギアポンプ 4 及びノズル (紡糸口金) 5 に設けられたスピンプックの温度は 2 6 5 ~ 2 7 0 ° C に設定した。

[0084] 実施例 1 について、一軸押出機 2 のギアポンプ 4 を用いて、ノズル 5 (2 4 穴、孔径 0. 4 0 m m) から溶融した P V D F を 1 穴辺り 0. 2 9 6 g / 分の速度 (吐出せん断速度: $5 8 6 \text{ s e c}^{-1}$) で吐出させた (吐出工程)。続いて、加熱マントル 6 に、ノズル 5 から吐出された P V D F を通過させ (保温段階: 温度 $\beta_1 = 1 8 0 ^\circ \text{C}$ 、有効加熱マントル長 3 8 0 m m)、当該 P V D F を空冷することで糸状に固化させた (冷却段階)。連続的に、オイルリング 7 に糸状に固化した P V D F を通過させることで当該 P V D F に繊維用

油剤SM7036（東レ・ダウコーニング株式会社製）を塗布し、ドラフト率170.7の条件で第1引き取りローラに引き取り（紡糸工程）、長さ5000mのPVDFの未延伸マルチフィラメントaをボビンに巻き取った。

[0085] （実施例2）

ドラフト率を113.8に変更した以外は、実施例1と同じ条件で、実施例2のPVDFの未延伸マルチフィラメントbを製造してボビンに巻き取った。

[0086] （実施例3）

ドラフト率を56.9に変更した以外は実施例1と同じ条件で、実施例3の未延伸マルチフィラメントcを製造してボビンに巻き取った。

[0087] （実施例4）

スピンパックの温度を275℃、ノズル5の孔径を2.00mmとし、ドラフト率を1304、吐出せん断速度を21sec⁻¹とし、加熱マントル6における温度 β_1 を100℃に設定し、有効加熱マントル長を180mmに変更した以外は、実施例1と同じ条件で、実施例4の未延伸マルチフィラメントdを製造してボビンに巻き取った。

[0088] （実施例5）

ノズル5の孔径を0.30mmとし、ドラフト率を32、吐出せん断速度を1389sec⁻¹とし、さらに加熱マントル6における温度 β_1 を180℃に設定し、有効加熱マントル長を180mmに変更した以外は、実施例1と同じ条件で、実施例5の未延伸マルチフィラメントeを製造してボビンに巻き取った。

[0089] （比較例1～4）

一軸押出機2の加熱マントル6を取り外し、ドラフト率を35.6に変更した以外は、実施例1と同じ条件で、比較例1のPVDFの未延伸マルチフィラメントfを製造した。

[0090] ドラフト率を82.3に変更した以外は、比較例1と同じ条件で、比較例2のPVDFの未延伸マルチフィラメントgを製造した。また、ドラフト率

を 1 1 3 . 8 に変更した以外は、比較例 1 と同じ条件で、比較例 3 の P V D F の未延伸マルチフィラメント h を製造した。また、ドラフト率を 4 0 . 5 に変更し、吐出せん断速度を 989 sec^{-1} に変更した以外は、比較例 1 と同じ条件で、比較例 4 の P V D F の未延伸マルチフィラメント i を製造した。

[0091] 実施例 1 ～ 5、及び比較例 1 ～ 4 の P V D F の製造条件を以下の表 1 に示す。

[0092] [表1]

	インヘレント 粘度	未延伸マルチ フィラメント	ドラフト率	吐出せん断 速度	加熱マントル	
	[dL/g]				有効加熱 マントル長	温度 β_1
			[-]	[sec ⁻¹]	[mm]	[°C]
実施例 1	0.85	a	170.7	586	380	180
実施例 2	0.85	b	113.8	586	380	180
実施例 3	0.85	c	56.9	586	380	180
実施例 4	0.85	d	1304	21	180	100
実施例 5	0.85	e	32	1389	180	180
比較例 1	0.85	f	35.6	586	—	—
比較例 2	0.85	g	82.3	586	—	—
比較例 3	0.85	h	113.8	586	—	—
比較例 4	0.85	i	40.5	989	—	—

[0093] [未延伸マルチフィラメントの評価]

上記の実施例 1 ～ 5、及び比較例 1 ～ 4 の P V D F の未延伸マルチフィラメントについて、以下に示す評価を行なった。

[0094] (単糸繊度)

単糸繊度は、長さ 1 0 0 m における P V D F の未延伸マルチフィラメントの重量を測定し、下記の式 (4) により算出した。

$$\text{単糸繊度 (d t e x)} = M \times 100 / H \quad \cdots (4)$$

M : 未延伸マルチフィラメントの重量 (g)、H : ノズルの孔数 (本)

(糸径)

長さ 1 m の P V D F の未延伸マルチフィラメントの単糸を、マイクロメーターで 20 点測定し、平均値を求めた。

[0095] (平均複屈折率)

P V D F の未延伸マルチフィラメントを、カッターを用いて斜めに切断し、当該 P V D F の未延伸マルチフィラメントの切断面に数滴の浸漬液 (Immersion Oil : $n = 1.516$ (23℃)) を滴下することによって、試料を作製した。平均複屈折率 (Δn) は、オリンパス株式会社製の偏光顕微鏡及び Berek Compensator を用いて、レターデーションを測定することにより求めた。

[0096] (引張伸度)

P V D F の未延伸マルチフィラメントを試長 100 mm とし、引張試験機 テンシロン (株式会社オリエンテック社製) を用いて、クロスヘッド速度 300 mm / 分の条件で測定した。

[0097] (紡糸性)

P V D F を連続的に紡糸し、第 1 引き取りローラ 8 に引き取られるまでに、ノズル 5 から吐出された P V D F において生じた糸切れの回数を計数し、以下の基準 A ~ C に基づき、紡糸性として評価した。

A : 60 分間の紡糸において糸切れなし。

B : 60 分間の紡糸において部分的なものを含め、糸切れした回数が 5 回未満である。

C : 60 分間の紡糸において部分的なものを含め、糸切れした回数が 5 回以上である。

[0098] なお、評価 A であれば、P V D F の未延伸糸を安定に製造できると判断される。また、評価 B では、P V D F の未延伸マルチフィラメントの安定した製造に問題があると判断され、評価 C では、P V D F の未延伸マルチフィラメントの安定した製造に非常に問題があると判断される。

[0099] 実施例 1 ~ 5、及び比較例 1 ~ 4 の P V D F の評価結果を以下の表 2 に示

す。

[0100] [表2]

	インヘレント 粘度	未延伸 マルチフィラ メント	単糸繊度	糸径	平均複屈 折率	引張伸度	紡糸性
	[dL/g]		[dtex]	[μ m]	[$\times 10^{-3}$]	[%]	
実施例 1	0.85	a	10.6	30.6	24.4	281	A
実施例 2	0.85	b	15.9	37.5	18.2	387	A
実施例 3	0.85	c	32.8	53.9	12.0	594	A
実施例 4	0.85	d	43.6	49.0	16.6	368	A
実施例 5	0.85	e	30.1	46.0	14.9	404	A
比較例 1	0.85	f	46.7	70.5	17.7	328	B
比較例 2	0.85	g	19.1	45.7	30.3	171	B
比較例 3	0.85	h	—	—	—	—	C
比較例 4	0.85	i	76.5	74.0	21.7	298	B

[0101] 表2に示すように、実施例1～5の未延伸マルチフィラメントは、単糸繊度が45 dtex以下の値を示し、平均屈折率が 30×10^{-3} 以下の値を示し、引張伸度が175%以上の値を示した。

[0102] これに対して、比較例1の未延伸マルチフィラメントfは、引張伸度は実施例1～5に近い328%であったが、単糸繊度が46.7 dtexと高い値を示した。同様に、比較例4の未延伸マルチフィラメントiは、引張伸度が298%であったが、単糸繊度が76.5 dtexと高い値を示した。また、比較例2の未延伸マルチフィラメントgは、単糸繊度が、19.1 dtexと低い値を示したが、引張伸度が171%と低い値を示した。

[0103] 結果として、実施例1～5の未延伸マルチフィラメントは、比較例1、2及び4の未延伸マルチフィラメントと比較して、単糸繊度が低いながらも、引張伸度が高い値を示していることを確認できた。また、実施例1～5の未延伸マルチフィラメントでは、単糸繊度が低いながらも、平均複屈折率も低い値をとることを確認できた。

[0104] さらに、紡糸工程においてP V D Fを保温した実施例1及び2の未延伸マ

ルチフィラメント a 及び b では、ドラフト率が 113.8~170.7 という高い条件において製造されているが、糸切れが認められなかった。ならびに実施例 4 の未延伸マルチフィラメント d は、ドラフト率が 1304 という高い条件において製造されているが、糸切れは認められなかった。また、実施例 3 及び 5 の未延伸マルチフィラメント c 及び e も、糸切れの発生を防止できていることを確認できた。

[0105] これに対して、比較例 1、2 及び 4 の未延伸マルチフィラメントは、紡糸性の評価が B であり、P V D F の未延伸マルチフィラメントの安定した製造に問題があると判断される。また、比較例 3 の未延伸マルチフィラメント f は、紡糸性の評価が C であり、糸切れが多発したため、単糸繊度等の評価を行なうための試料の作製を行なうことができなかった。

[0106] これらの結果から、紡糸工程において P V D F を保温することによって、未延伸マルチフィラメントが糸切れすることを好適に防止できることを確認できた。また、紡糸工程において P V D F を保温することによって、より高いドラフト率で P V D F の未延伸マルチフィラメントを製造が可能となる。また P V D F を保温することで未延伸マルチフィラメントの配向を抑制でき平均複屈折率の上昇や引張伸度の低下を制御することができることを確認することができた。

[0107] <延伸マルチフィラメントの製造及び評価>

実施例 2 及び 3、並びに比較例 1 において得られた未延伸マルチフィラメントを用いて、実施例 10~16、比較例 10 及び 11 の延伸マルチフィラメントを製造し、単糸繊度、糸径、平均複屈折率、引張強度、引張伸度及び β 晶率を評価した。なお、各 P V D F の延伸マルチフィラメントの製造は、図 1 に概略を示す、紡糸装置（F E T 社製）を用いて、直延伸法により行なった。

[0108] [延伸マルチフィラメントの製造]

(実施例 10~16)

実施例 10~12 として、実施例 2 の未延伸マルチフィラメント b を用い

、直延伸法により、１段延伸を行なうことにより、延伸マルチフィラメントを製造した（延伸工程）。実施例１０～１２において未延伸マルチフィラメントｂを延伸したときの延伸温度及び延伸倍率は、以下の表３に示す通りである。

[0109] 実施例１３及び１４として、実施例２の未延伸マルチフィラメントｂを用い、直延伸法により、１段延伸を行ない（延伸工程）、２段延伸に代えて、加熱しつつ所定の緩和率で緩和させることにより（熱処理工程）、延伸マルチフィラメントを製造した。実施例１３及び１４において、未延伸マルチフィラメントｂを延伸したときの延伸工程における延伸温度及び延伸倍率は、以下の表３に示す通りである。

[0110] 実施例１５及び１６として、実施例３の未延伸マルチフィラメントｃを用い、直延伸法により、１段延伸を行なうことにより、延伸マルチフィラメントを製造した。実施例１５及び１６において、未延伸マルチフィラメントｃを延伸したときの延伸温度及び延伸倍率は、以下の表３に示す通りである。

[0111] （比較例１０及び１１）

比較例１０として、比較例１の未延伸マルチフィラメントｆを用い、直延伸法により、２段延伸を行なうことにより、延伸マルチフィラメントを製造し、比較例１１として、比較例４の未延伸マルチフィラメントｉを用い、直延伸法により、２段延伸を行なうことにより、延伸マルチフィラメントを製造した。比較例１０及び１１において未延伸マルチフィラメントを延伸したときの延伸温度及び延伸倍率は、以下の表３に示す通りである。

[0112]

[表3]

	未延伸 マルチフィラメント	1段延伸		2段延伸 (熱処理工程)	
		温度	延伸倍率	温度	延伸倍率 (緩和率)
		[°C]	[倍]	[°C]	[倍]
実施例 10	b	80	4.50	—	—
実施例 11	b	130	4.25	—	—
実施例 12	b	130	3.50	—	—
実施例 13	b	130	4.25	150	0.97 (3%)
実施例 14	b	130	4.25	150	0.90 (10%)
実施例 15	c	100	6.00	—	—
実施例 16	c	130	5.50	—	—
比較例 10	f	105	1.20	135	2.50
比較例 11	i	105	1.20	135	3.50

[0113] [延伸マルチフィラメントの評価]

実施例10～16、及び比較例10及び11の延伸マルチフィラメントについて、単糸繊度、糸径、平均屈折率、引張強度、引張伸度、及び β 晶率を評価した。なお、単糸繊度、糸径、及び、平均屈折率は、未延伸糸の評価と同じ条件で、評価し、 β 晶率及び引張強度は以下に示す条件により評価した。

[0114] (β 晶率)

FT-IR (Horiba社製) を用い、ATR法 (プリズムGe、積算回数25回、測定範囲400～4000 cm⁻¹) によって、PVDFの α 晶に由来する767 cm⁻¹における吸光度 (A_α) と、PVDFの β 晶に由来する840 cm⁻¹における吸光度 (A_β) を求め、下記の式により β 晶率 ($F(\beta)$) を算出した。

$$F(\beta) = A_\beta / (1.3 A_\alpha + A_\beta)$$

(引張強度)

P V D F の延伸糸を試長 3 0 0 m m とし、引張強度は、引張試験機テンシロン（株式会社オリエンテック社製）を用いて、クロスヘッド速度が 3 0 0 m m / 分の条件で測定し、試料ごとに同一条件における破断値（最大値）を 5 回測定し、その平均値を採用した。同時に引張伸度の測定も行なった。

[0115] 以下の表 4 に、実施例 1 0 ～ 1 6、比較例 1 0 及び 1 1 の評価結果を示す。

[0116] [表4]

	未延伸 マルチフィラ メント	単糸織度	糸径	平均複屈 折率	引張強度	引張伸度	β 晶率
		[dtex]	[μ m]	[$\times 10^{-3}$]	[cN/dtex]	[%]	[%]
実施例 10	b	4.0	18.7	63.7	4.3	14	70
実施例 11	b	4.2	19.2	53.4	4.6	15	77
実施例 12	b	4.8	20.6	49.5	3.5	24	69
実施例 13	b	4.1	19.0	56.2	4.8	16	74
実施例 14	b	4.3	19.5	54.3	5.1	21	72
実施例 15	c	6.0	23.0	64.9	5.4	13	86
実施例 16	c	6.5	23.9	58.5	5.1	15	72
比較例 10	f	15.7	32.0	42.5	3.0	27	52
比較例 11	i	—	—	—	—	—	—

[0117] 表 4 に示すように、実施例 1 0 ～ 1 6 の延伸マルチフィラメントは、比較例 1 0 の延伸マルチフィラメントよりも、単糸織度が低く、引張強度は高い。このような、実施例 1 0 ～ 1 6 の延伸マルチフィラメントの特性は、実施例 2 及び 3 における未延伸マルチフィラメント b 及び c における平均複屈折率が低く、かつ、引張伸度が高いという特性から得られるものであると判断される。一方、平均複屈折率や引張伸度が実施例 1 ～ 3 の未延伸マルチフィラメント a ～ c に近い比較例 1 の未延伸マルチフィラメント f は単糸織度 4 6 . 7 d t e x と高いため、延伸に十分な変形エネルギーが伝わりにくく延伸性が低下し、延伸マルチフィラメントの機械的な強度を発現できないと考えられる。それにより単糸織度が低い延伸マルチフィラメントを得ることも

また困難であると判断される。また、比較例 2 の未延伸マルチフィラメント g は、単糸繊度が 19.1 d t e x と低い値を示しているが、平均複屈折率 30.3×10^{-3} と高く、引張伸度 171% と低い値を示しているため、配向が進んでしまった未延伸マルチフィラメントを延伸しても、延伸マルチフィラメントの機械的な強度を発現しつつ、単糸繊度が低い延伸マルチフィラメントを得ることは困難であると判断される。なお、比較例 11 として、未延伸マルチフィラメント i を用いて延伸フィラメントの製造を試みたが、紡糸することができなかった。

[0118] また、熱処理工程を行なった実施例 13 及び 14 の延伸マルチフィラメントは、熱処理工程を行っていない実施例 11 の延伸マルチフィラメントよりも、引張強度、及び、引張伸度が高い値を示している。また、より高い緩和率にて熱処理工程を行なった実施例 14 の延伸マルチフィラメントの方が、実施例 13 の延伸マルチフィラメントよりもより、引張強度、及び、引張伸度が高い値を示している。このことから、熱処理工程を行なうことにより、延伸マルチフィラメントの引張特性を向上させることができると判断される。

[0119] また、実施例 10～16 の延伸マルチフィラメントは、いずれにおいても、 β 晶率が 60% 以上の高い値を示している。従って、本発明の一実施形態に係る未延伸マルチフィラメントを用いれば、単糸繊度が低い値を示しながらも、引張強度が高く、 β 晶率が高い、延伸マルチフィラメントを製造することができる。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明は、織布、ニット、紐、カットファイバ、紙及び不織布などの様々な形態で使用され、漁網、中空糸膜の補強糸、ロープ及び衣料などの様々な産業資材、医療基材、発色繊維、及び圧電体としてセンサーデバイスに利用することができる。

符号の説明

[0121] 5 ノズル（紡糸口金）

- 2 0 未延伸マルチフィラメント（未延伸糸）
- 2 1 延伸マルチフィラメント（延伸糸）
- 2 2 延伸マルチフィラメント（延伸糸）
- 2 3 延伸マルチフィラメント（延伸糸）

請求の範囲

- [請求項1] フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸であって、
 上記フッ化ビニリデン系樹脂は、インヘレント粘度が $0.60 \text{ dL} / \text{g}$ 以上、 $0.95 \text{ dL} / \text{g}$ 以下の範囲内であり、
 上記未延伸糸は、単糸繊度が 45 d t e x 以下であり、平均複屈折率が 30×10^{-3} 以下であり、引張伸度が 175% 以上であることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸。
- [請求項2] 上記フッ化ビニリデン系樹脂は、フッ化ビニリデンの単独重合体であることを特徴とする請求項1に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸。
- [請求項3] 上記フッ化ビニリデン系樹脂は、モノマー 100% あたり、フッ化ビニリデンモノマーを 90% 以上含む共重合体であり、
 共重合される他のモノマーが、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、及び、クロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項1に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか1項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸糸を製造する方法であって、
 溶融した上記フッ化ビニリデン系樹脂を紡糸口金から繊維状にして吐出する吐出工程と、
 上記繊維状にしたフッ化ビニリデン系樹脂を未延伸糸に紡糸する紡糸工程とを包含し、
 上記紡糸工程では、上記フッ化ビニリデン系樹脂を、 5.0×10^{-3} 秒以上、下記式(1)

$$T_m - 80^\circ\text{C} \leq \beta_1 \leq T_m + 150^\circ\text{C} \cdots (1)$$
 (ここで、 T_m は上記フッ化ビニリデン系樹脂の溶融温度である)
 で表される温度 β_1 に保温する保温段階と、上記保温されたフッ化ビニリデン系樹脂を冷却する冷却段階とを行ないながら、上記フッ化ビ

ニリデン系樹脂を紡糸することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸系の製造方法。

[請求項5] 上記吐出工程では、上記フッ化ビニリデン系樹脂を、 40 sec^{-1} 以上、 4000 sec^{-1} 以下の範囲内の吐出せん断速度で吐出し、
 上記紡糸工程では、20以上、2000以下のドラフト率で上記フッ化ビニリデン系樹脂を紡糸することを特徴とする請求項4に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の未延伸系の製造方法。

[請求項6] 請求項4又は5に記載の製造方法を行なうことによって、フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸系を製造する、未延伸系製造工程と、

 上記未延伸系製造工程後、上記フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸系を延伸する延伸工程と、を包含し、

 上記延伸工程では、上記フッ化ビニリデン系樹脂の未延伸系を下記式(2)

$$T_m - 100^\circ\text{C} \leq \beta_2 \leq T_m - 3^\circ\text{C} \cdots (2)$$

 (ここで、 T_m は上記フッ化ビニリデン系樹脂の熔融温度である)
 で表される温度 β_2 に加熱し、2.0倍以上、7.0倍以下の範囲内の延伸倍率で延伸することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂の延伸系の製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載の製造方法によって製造されたフッ化ビニリデン系樹脂の延伸系であって、

 平均複屈折率は 45×10^{-3} 以上であり、引張伸度は60%以下であることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂の延伸系。

[請求項8] 1本辺りの繊維直径が $5\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする請求項7に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の延伸系。

[請求項9] 引張強度が 3.1 cN/dtex 以上であり、引張伸度が50%以下であることを特徴とする請求項7又は8に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の延伸系。

[請求項10] β 晶の割合が、60%以上であることを特徴とする請求項7～9の

何れか 1 項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸。

[請求項11] 上記延伸工程の後、上記フッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸を、下記式 (3)

$$T_m - 50^\circ\text{C} \leq \beta_3 \leq T_m + 30^\circ\text{C} \cdots (3)$$

(ここで、 T_m は上記フッ化ビニリデン系樹脂の熔融温度である)
で表される温度 β_3 に加熱し、20%以下の緩和率で緩和するか又は熱固定するかによって熱処理を行なう熱処理工程を包含していることを特徴とする請求項6に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸の製造方法。

[請求項12] 請求項11に記載の製造方法によって製造されたフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸であって、

平均複屈折率は 45×10^{-3} 以上であり、引張伸度は60%以下であることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸。

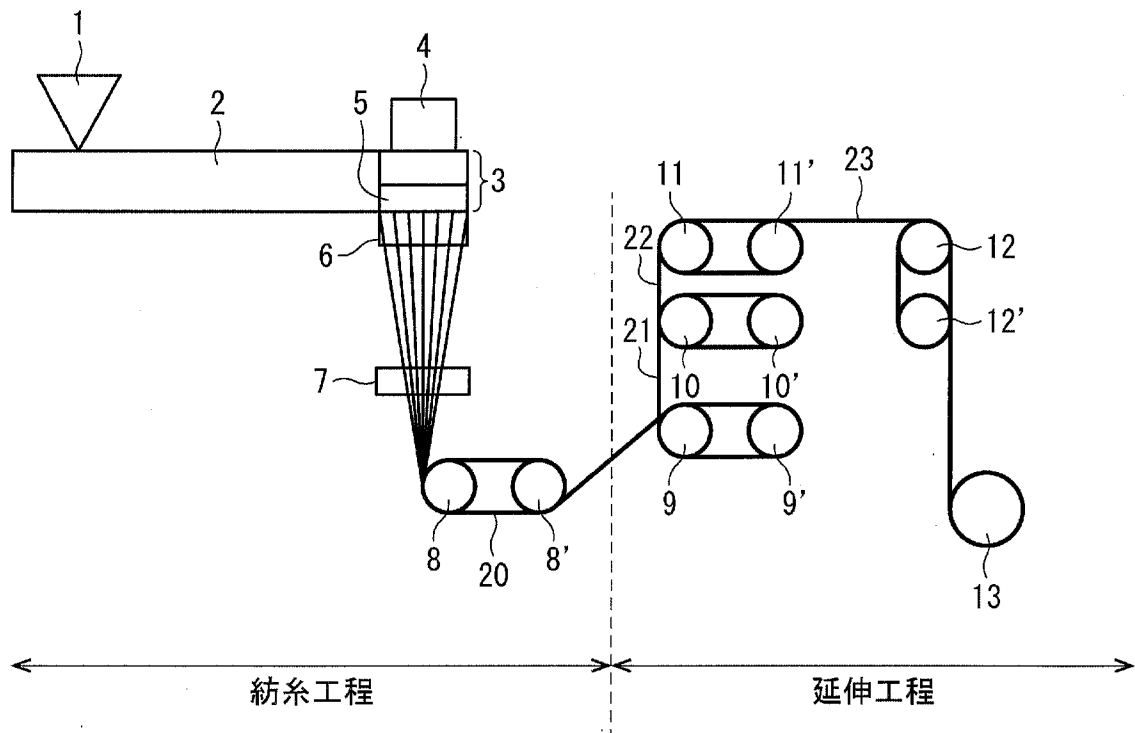
[請求項13] 1本辺りの繊維直径が $5 \mu\text{m}$ 以上、 $80 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする請求項12に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸。

[請求項14] 引張強度が 3.1 cN/dtex 以上であり、引張伸度が50%以下であることを特徴とする請求項12又は13に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸。

[請求項15] β 晶の割合が、60%以上であることを特徴とする請求項12～14の何れか1項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の延伸糸。

[図1]

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F6/12(2006.01)i, D02J1/22(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)

D01F6/12, D02J1/22

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	JP 55-045834 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 31 March 1980 (31.03.1980), claims; page 2, lower left column; page 3, upper left column to upper right column; example 1 (Family: none)	1-15
Y	JP 60-028510 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 13 February 1985 (13.02.1985), page 4, lower right column; examples & US 4546158 A column 5, line 61 to column 6, line 3; examples & EP 133001 A2	1-15

☒ 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
24 March 2016 (24.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

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/JP2016/052719

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 2012-193486 A (Toray Monofilament Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 63-256711 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 24 October 1988 (24.10.1988), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 61-225310 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 07 October 1986 (07.10.1986), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 51-133532 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 19 November 1976 (19.11.1976), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 59-041310 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 07 March 1984 (07.03.1984), entire text & US 4667001 A	1-15
A	JP 2008-174876 A (Toray Industries, Inc.), 31 July 2008 (31.07.2008), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. D01F6/12(2006.01)i, D02J1/22(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. D01F6/12, D02J1/22

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 55-045834 A（呉羽化学工業株式会社）1980.03.31, 特許請求の範囲、第2頁左下欄、第3頁左上欄～右上欄、実施例1 （ファミリーなし）	1-15
Y	JP 60-028510 A（呉羽化学工業株式会社）1985.02.13, 第4頁右下欄、実施例 & US 4546158 A, Column 5 Line 61- Column 6 Line 3, Examples & EP 133001 A2	1-15

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

24.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

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

4437

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	JP 2012-193486 A (東レ・モノフィラメント株式会社) 2012. 10. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 63-256711 A (昭和電工株式会社) 1988. 10. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 61-225310 A (昭和電工株式会社) 1986. 10. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 51-133532 A (呉羽化学工業株式会社) 1976. 11. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 59-041310 A (呉羽化学工業株式会社) 1984. 03. 07, 全文 & US 4667001 A	1-15
A	JP 2008-174876 A (東レ株式会社) 2008. 07. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-15