



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103168121 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 19

(21) 申请号 201180052039. 2

代理人 高旭轶 孟慧岚

(22) 申请日 2011. 10. 25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*D01F 6/62* (2006. 01)

2010-241010 2010. 10. 27 JP

*D04H 1/435* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

*D04H 1/732* (2006. 01)

2013. 04. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/074485 2011. 10. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02012/057105 JA 2012. 05. 03

(71) 申请人 帝人株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 岛田和将 合田裕宪 稻垣健治

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

来源于生物质的聚酯短纤维以及包含它的湿式无纺布

(57) 摘要

本发明的课题是提供一种在减轻环境负担的同时适合于制造粘接强度、耐热性优异的湿式无纺布的短纤维、其制造方法以及使用该短纤维的无纺布。而且,该课题可以通过具有优异的粘合性能的细纤度未拉伸丝和以往没有的水平细纤度拉伸丝、以及粘接强度和耐热性优异的聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维湿式无纺布来解决,所述未拉伸丝和拉伸丝通过采用特定的来源于生物质的碳的存在比例、纤度、纤维长度、湿式无纺布中的拉伸短纤维和未拉伸短纤维的重量比而得到,所述湿式无纺布通过将上述未拉伸丝和拉伸丝混棉并加热压接而得到。

1. 聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维,其由利用放射性碳(碳 14)测定时得到的来源于生物质的碳的存在比例为 10%以上 100%以下,单丝纤度为 0.0001 ~ 7.0 分特,纤维长度为 0.1 ~ 20mm 组成。

2. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维,其中,所述短纤维是拉伸短纤维。

3. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维,其中,所述短纤维是未拉伸短纤维。

4. 湿式无纺布,其包含 15 重量%以上 100 重量%以下的权利要求 3 所述的聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维。

5. 根据权利要求 4 所述的湿式无纺布,其仅由权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的一种或两种以上的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维或者一种或两种以上的聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维构成,且包含 15 重量%以上 100 重量%以下的权利要求 3 所述的短纤维。

6. 根据权利要求 4~5 中任一项所述的湿式无纺布,其包含权利要求 2 所述的拉伸短纤维 (A) 和权利要求 3 所述的未拉伸短纤维 (B),以重量比计,在 (A)/(B)=15/85 ~ 85/15 的范围内。

7. 权利要求 6 所述的湿式无纺布的制造方法,其特征在于,将权利要求 2 所述的拉伸短纤维 (A) 和权利要求 3 所述的未拉伸短纤维 (B) 混合抄纸后,用鼓型热处理机或通风干燥机实施热处理,再根据需要用轧光辊实施热处理。

8. 湿式无纺布的制造方法,其特征在于,仅由权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的一种或两种以上的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维或者一种或两种以上的聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维构成,将该短纤维用湿式抄纸法抄浆,从而由该短纤维制造片材,接着将该片材以单层或两层以上进行层叠,用高压水流使该短纤维三维交织。

9. 湿式无纺布,其包含权利要求 2 所述的聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维。

## 来源于生物质的聚酯短纤维以及包含它的湿式无纺布

### 技术领域

[0001] 本发明提供使用聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维和 / 或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维形成的湿式无纺布及其制造方法, 所述聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维和 / 或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维中, 利用放射性碳 ( 碳 14, 是碳原子的放射性同位素之一, 表示原子核中包含 6 个质子、8 个中子的碳原子。以下相同。 ) 测定时得到的来源于生物质的碳的存在比例为 10% 以上 100% 以下, 单丝纤度为 0.0001 ~ 7.0 分特, 纤维长度为 0.1 ~ 20mm。

### 背景技术

[0002] 近年来, 从机械特性、电特性、耐热性、尺寸稳定性、疏水性等优异的物性及成本优势方面考虑, 通过使用聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维作为纸的原料的一部分或全部的抄纸法而得的合成纤维纸的使用量增多。另外, 作为该合成纤维纸中使用的粘合剂纤维, 以往使用聚乙烯纤维、聚乙烯醇纤维, 现在主要使用聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维。在主要使用聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的合成纤维纸中, 主要使用同种类的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维作为最佳的粘合剂。而且, 最近, 在保温材料、电绝缘材料、滤器、医疗材料、建筑材料等领域, 开发具有耐热性的湿式无纺布的需求提高。因此, 开发了包含使用更具耐热性的聚酯中之一即聚萘二甲酸乙二醇酯作为原材料的纤维的湿式无纺布 ( 例如参照专利文献 1 )。

[0003] 然而, 近年来, 石油枯竭、木材枯竭问题成为严重的社会问题, 可持续的开发得到重视。因此, 提出了湿式无纺布, 该湿式无纺布使用作为来源于生物质的成分的聚乳酸纤维 ( 例如参照专利文献 2 )。然而, 该湿式无纺布中, 作为聚合物的聚乳酸的熔点低, 在 170℃ 附近, 水解性差, 湿式无纺布的粘接强度、耐热性无法获得令人充分满意的值。

[0004] 专利文献 1 : 日本特开 2009-221611 号公报

专利文献 2 : 日本特开 2010-180492 号公报。

### 发明内容

[0005] 发明要解决的课题

本发明是鉴于上述背景而完成的发明, 其目的是提供一种在减轻环境负担的同时适合于拉伸强度、耐热性优异的湿式无纺布的短纤维、湿式无纺布及该湿式无纺布的制造方法。

[0006] 用于解决课题的手段

本发明人为了解决上述课题进行了认真研究, 结果发明了特定的来源于生物质的碳存在比例、纤度、纤维长度的拉伸短纤维、未拉伸短纤维。另外, 本发明人发现, 通过以特定的重量比例使用该拉伸短纤维和该未拉伸短纤维, 能制造粘接强度和耐热性优异的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维湿式无纺布或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维湿式无纺布。本发明人还发现了一种方法, 该方法中, 因为该未拉伸短纤维是具有优异的粘合性能、即热粘接性的细纤度未拉伸短纤维, 所以通过将细纤度拉伸短纤维和该细纤度未拉伸短纤维混棉并加热压接来制造湿式无纺布, 从而完成本申请的一组发明。

[0007] 即,本申请的发明之一是聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维,其中,由利用放射性碳(碳 14)测定时得到的来源于生物质的碳的存在比例为 10%以上 100%以下,单丝纤度为 0.0001~7.0 分特,纤维长度为 0.1~20mm 组成;或者是聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维,其中,由利用放射性碳(碳 14)测定时得到的来源于生物质的碳的存在比例为 10%以上 100%以下,单丝纤度为 0.0001~7.0 分特,纤维长度为 0.1~20mm 而组成。本申请的另一个发明是湿式无纺布,其中包含 15 重量%以上的满足上述条件的聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维或聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维;或者是湿式无纺布,其仅由满足上述条件的一种或两种以上的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维或者一种或两种以上的聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维构成,包含 15 重量%以上的上述未拉伸短纤维。本申请的又一个发明是一种湿式无纺布的制造方法,其特征在于,将拉伸短纤维(A)和未拉伸短纤维(B)混合抄纸后,用鼓型热处理机(ドラム型熱処理機)或通风干燥机(エアースルードライヤー)实施热处理,再根据需要用轧光辊实施热处理。

#### [0008] 发明效果

通过本发明,可提供聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维湿式无纺布或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维湿式无纺布,其与以往研究的聚对苯二甲酸乙二醇酯制的湿式无纺布、聚乳酸制的湿式无纺布相比,拉伸强度和耐热性优异,且环境负担减轻。这些湿式无纺布适合于袋式过滤器、耐热等级为 F 级以上的电绝缘材料、电池隔离物(電池セパレーター)、电容器(超级电容器)用隔离物、屋顶材料或地毯、发动机用过滤器或油用过滤器等用途。还可以期待其也能广泛地应用于要求耐热性、耐化学药品性的车辆用无纺布原材料等。

#### 具体实施方式

[0009] 下面对本发明的实施方式进行详细说明。

[0010] 构成本发明的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维的聚对苯二甲酸亚烷基酯以亚烷基二醇和对苯二甲酸作为主要构成成分。主要构成成分是指聚对苯二甲酸亚烷基酯的重复单元为整体的 80 摩尔%以上。作为亚烷基二醇,可列举碳原子数为 2~10 个的直链状的亚烷基二醇,优选碳原子数为 2~6 个的直链状的亚烷基二醇。具体可列举乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇或 1,10-癸二醇。在不损害所得的聚对苯二甲酸亚烷基酯的物性的范围内,还可以使其它的单体成分共聚,优选以聚对苯二甲酸亚烷基酯的重复单元为 80 摩尔%以上的方式共聚。作为能共聚的酸成分,有对苯二甲酸以外的芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸、脂环族二羧酸或羟基羧酸等。具体而言,作为对苯二甲酸以外的芳香族二羧酸,可列举邻苯二甲酸、间苯二甲酸、或 4,4'-联苯二甲酸、二苯基醚二甲酸、二苯基磺酸、二苯氧基乙烷二甲酸、3,5-二羧基苯磺酸盐(5-磺基间苯二甲酸盐)或二苯酮二甲酸等包含芳香族基团的二羧酸。作为脂肪族二羧酸,可列举草酸、琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸或十二烷二酸等。作为脂环族二羧酸,可列举环丙烷二甲酸、环丁烷二甲酸、六氢对苯二甲酸、或环己烷二甲酸、或二聚体二甲酸等。这里,二聚体二甲酸表示将油酸、亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸、 $\gamma$ -亚麻酸、花生四烯酸等不饱和脂肪酸二聚化而得的二羧酸,或者是将二聚化得到的二羧酸的残留碳-碳不饱和键用氢还原而得的化合物的总称。使这些二羧酸共聚时,二羧酸没有限定,也能以使 1 分子的这些二羧酸与 2 分子的具有碳原子数为 1~6 个的羟基的醇反应而得的二羧酸二酯化合物等的形态使用。作为羟基羧酸,还可

列举羟基乙酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基庚酸或羟基辛酸等。而且,作为能共聚的上述亚烷基二醇以外的醇成分,可列举二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,4-二羟基环己烷、1,4-环己烷二甲醇、2,2-(对-β-羟基乙氧基苯基)丙烷、2,2-(对-β-羟基乙氧基乙氧基苯基)丙烷、聚亚烷基二醇等二羟基化合物。除上述以外,也可以使用在双酚A的酚性羟基上加成1~8分子的环氧乙烷而得的二羟基化合物,在共聚物实质上呈线状的范围内,还可以使用具有3个以上酯形成性官能团的化合物,例如甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、均苯三酸或偏苯三酸等化合物。

[0011] 作为构成本发明的短纤维的聚对苯二甲酸亚烷基酯,必须含有相对于聚合物中的全部的碳为10.0%以上的利用放射性碳(碳14)测定时得到的来源于生物质的碳。而且,该数值范围的上限为100%,但现在由于制造上的制约,即尚未完全确立使用包含来源于生物质的碳的对苯二甲酸作为对苯二甲酸部分的工业方法,因此优选为25.0%以下,更优选为24.0%以下,进一步更优选为23.4%以下。如果将来技术进步,则也有可能制造该数值超过25.0%、达到100%的聚对苯二甲酸亚烷基酯。这里,对于确定本发明的来源于生物质的成分的含有比例时进行放射性碳(碳14)测定的含义,在下文中进行说明。

[0012] 在大气中的高层部,持续地进行着宇宙射线(中子)与氮原子碰撞而生成碳14原子的反应,其在整个大气中循环,因此可以测得大气中的二氧化碳中以一定的比例[以平均值计为107pMC(percent modern carbon)]包含碳14。另一方面,封闭在地下的碳14原子从上述循环中脱离,因此只引起一边发射出放射线一边以5370年的半衰期回复成氮原子的反应,现在的石油等化石原料中几乎不残留有碳14原子。因此,通过测定作为对象的试样中的碳14的浓度,以大气中的碳14的含有比例[107pMC]为指标进行倒算,可以求出试样中所含的碳中来源于生物质的碳的比例。其具体测定方法如下所示,通常采用使用加速器质谱仪(AMS)的方法。

[0013] 而且,在放射性碳(碳14)的测定中,对于由材料循环、化学循环等而得到的循环聚对苯二甲酸亚烷基酯,也可以分析来源于生物质的成分的含有比例,因此在实现来源于生物质的成分在循环用途中的循环利用的促进方面也是有效的方法。因此,作为本发明的聚对苯二甲酸亚烷基酯,不仅有使来源于生物质的成分原料共聚而新得到的聚对苯二甲酸亚烷基酯,也包括使用来源于生物质的聚对苯二甲酸亚烷基酯作为原料而制成的经过材料循环或化学循环得到的聚对苯二甲酸亚烷基酯。

[0014] 作为本发明的聚对苯二甲酸亚烷基酯,如上所述是以对苯二甲酸亚烷基酯作为主要重复单元的聚合物,例如仅由对苯二甲酸乙二醇酯组成时,构成聚合物的碳原子在对苯二甲酸单体中存在8个原子、在乙二醇单体中存在2个原子,成为对苯二甲酸和乙二醇以1:1的摩尔比反应而得的聚合物。

[0015] 另外,使其它亚烷基二醇单体成分共聚时,例如二元醇成分中的20摩尔%采用来源于生物质的1,3-丙二醇、其余二元醇成分采用来源于生物质的乙二醇时,作为碳比例,对苯二甲酸:乙二醇:1,3-丙二醇=8:1.6:0.6,来源于生物质的碳的含有比例为21.6%。直接使用上述组成作为二元醇成分、并且作为酸成分使20摩尔%的碳原子数最少的草酸共聚时,作为碳比例,对苯二甲酸:草酸:乙二醇:1,3-丙二醇=6.4:0.8:1.6:0.6,来源于生物质的碳的含有比例为23.4%。这些事例显示的是用于计算权利要求书中记载的利用放

放射性碳（碳 14）测定时得到的来源于生物质的碳的存在比例的例子，不意味着构成本发明的短纤维或湿式无纺布的聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯中的利用放射性碳（碳 14）测定时得到的来源于生物质的碳的存在比例限定于这些数值。

[0016] 使用这样的由包含利用放射性碳（碳 14）测定时得到的来源于生物质的碳的原料制造的聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯而获得的短纤维使用来源于植物的原料，因此与使用现有的来源于石油的原料来制造同种聚酯的情况相比，可以减轻环境负担。即，来源于石油的塑料废弃于环境中时，不容易被分解，而是蓄积在该环境中。另外，焚烧塑料时释放出大量的二氧化碳，加剧了地球变暖化。近年来，针对化石燃料的减少、大气中的二氧化碳增加这样的环境问题严重化的问题，需要采取对策。另一方面，植物在其生长时吸收空气中的二氧化碳，通过光合作用将碳固定化于自身。因此可以认为，使用以该植物为原料制造的塑料、使用后燃烧时产生的二氧化碳的量与该植物原本吸收的二氧化碳的量相等。即，即使使这种塑料燃烧，也只是处于所谓的碳中和（カーボンニュートラル）状态，不会增加地球上的二氧化碳，因此能减轻环境负担。

[0017] 构成本发明的聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维的聚萘二甲酸亚烷基酯以亚烷基二醇和萘二甲酸作为主要构成成分。主要构成成分是指聚萘二甲酸亚烷基酯的重复单元为整体的 80 摩尔%以上。该聚萘二甲酸亚烷基酯优选包含萘二甲酸乙二醇酯单元。该聚萘二甲酸乙二醇酯，优选包含 2,6-萘二甲酸乙二醇酯单元，优选 2,6-萘二甲酸乙二醇酯单元在每构成聚萘二甲酸亚烷基酯的重复单元含有 90 摩尔%以上，也可以是包含以其余的小于 10 摩尔%的比例含有合适的第三成分的聚酯聚合物的短纤维。作为萘二甲酸乙二醇酯单元以外的构成聚萘二甲酸亚烷基酯的亚烷基二醇，可列举碳原子数为 2~10 个的直链状的亚烷基二醇，优选碳原子数为 2~6 个的直链状的亚烷基二醇。具体可列举乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇或 1,10-癸二醇。作为萘二甲酸，可列举 2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸或 1,6-萘二甲酸。作为这些亚烷基二醇、萘二甲酸以外的成分，即第三成分，是每 1 分子中具有 2 个酯形成性官能团的化合物，例如作为脂肪族二羧酸，可列举草酸、琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸或十二烷二酸等。作为脂环族二羧酸，可列举环丙烷二甲酸、环丁烷二甲酸、六氢对苯二甲酸、环己烷二甲酸或二聚体二甲酸等。这里列举的二聚体二甲酸的更详细的说明如上所述。作为萘二甲酸以外的芳香族二羧酸，可列举邻苯二甲酸、间苯二甲酸、或 4,4'-联苯二甲酸、二苯基醚二甲酸、二苯基磺酸、二苯氧基乙烷二甲酸、3,5-二羧基苯磺酸盐（5-磺基间苯二甲酸盐）或二苯酮二甲酸等包含芳香族基团的二羧酸。使这些二羧酸共聚时，二羧酸没有限定，也能以使 1 分子的这些二羧酸与 2 分子的具有碳原子数为 1~6 个的羟基的醇反应而得的二羧酸二酯化合物等的形态使用。作为羟基羧酸，还可列举羟基乙酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基庚酸、羟基辛酸、对羟基苯甲酸或对羟基乙氧基苯甲酸等包含脂肪族或芳香族基团的羟基羧酸。进而作为上述亚烷基二醇以外的醇成分，可列举 1,2-丙二醇、二乙二醇、新戊二醇、对二甲苯二醇、1,4-环己烷二甲醇、p,p'-双（羟基乙氧基）二苯砜、1,4-双（ $\beta$ -羟基乙氧基）苯、2,2-双（对- $\beta$ -羟基乙氧基苯基）丙烷或 2,2-双（对- $\beta$ -羟基乙氧基乙氧基苯基）丙烷、聚亚烷基二醇等二羟基化合物。除上述以外，也可以使用在双酚 A 的酚性羟基上加成 1~8 分子的环氧乙烷而得的二羟基化合物，在共聚物实质上呈线状的范围内，还可以使用具有 3 个以上酯形成性官能团的化合物，例如甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、均苯

三酸或偏苯三酸等化合物。

[0018] 作为本发明的聚萘二甲酸亚烷基酯,必须含有相对于聚合物中的全部的碳为 10.0%以上的利用放射性碳(碳 14)测定时得到的来源于生物质的碳。而且,作为上限,优选为 25.0%以下,更优选为 24.0%以下,进一步更优选为 23.4%以下。如果将来技术进步,则也有可能制造超过 25.0%、达到 100%的聚萘二甲酸亚烷基酯。

[0019] 作为本发明的聚萘二甲酸亚烷基酯,如上所述是以萘二甲酸亚烷基酯作为主要重复单元的聚合物,例如仅由萘二甲酸乙二醇酯组成时,构成聚合物的碳在 2,6-萘二甲酸乙二醇酯单体中存在 12 个原子、在乙二醇单体中存在 2 个原子,成为 2,6-萘二甲酸乙二醇酯和乙二醇以 1:1 的摩尔比反应而得的聚合物。

[0020] 上述聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚萘二甲酸亚烷基酯中,在不损害本发明的效果的范围内,也可以含有添加剂、荧光增白剂、稳定剂、阻燃剂、阻燃助剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂或用于着色的各种颜料等。

[0021] 本发明的湿式无纺布中,聚对苯二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维、聚萘二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维优选使用聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚萘二甲酸亚烷基酯通过常规方法纺丝、拉伸而得的拉伸短纤维。拉伸倍数优选为 1.2 ~ 30.0 倍,更优选为 1.3 ~ 25.0 倍。另一方面,聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维、聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维是使用聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚萘二甲酸亚烷基酯通过常规方法纺丝、拉伸而得的短纤维中、纤维伸长率为 100 ~ 500%的短纤维。特别优选 150 ~ 300%。

[0022] 另一方面,上述拉伸短纤维和未拉伸短纤维优选包含单一种类的聚酯成分的短纤维,但也可以是芯鞘型复合纤维,该芯鞘型复合纤维中,在鞘部配置有通过抄纸后实施的 80 ~ 170°C 的热处理而熔接并体现出粘接效果的聚合物成分(例如非晶性共聚聚对苯二甲酸亚烷基酯),在芯部配置有比这些聚合物的熔点高 20°C 以上的其它聚合物(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等普通的聚对苯二甲酸亚烷基酯)。此外,聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维、聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维也可以是同心芯鞘型复合纤维、偏心芯鞘型复合纤维、并列(サイドバイサイド)型复合纤维等公知的复合纤维,这些复合纤维中,粘合剂成分(低熔点成分)形成单纤维的表面的全部或一部分。

[0023] 这里,上述非晶性共聚聚对苯二甲酸亚烷基酯优选具有相对于全部重复单元为 50 摩尔%以上的对苯二甲酸乙二醇酯单元。作为对苯二甲酸乙二醇酯单元以外的其它共聚成分,可列举间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、5-磺基间苯二甲酸钠、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸等二羧酸成分,以及 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇等二元醇成分。共聚聚对苯二甲酸亚烷基酯以由这些原料得到的无规共聚物或嵌段共聚物的形式获得。其中,从成本方面考虑,优选使用以往广泛使用的对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇和二乙二醇作为主成分。这样的共聚聚对苯二甲酸亚烷基酯的玻璃化转变温度在 50 ~ 100°C 的范围内,有时不显示出明确的结晶熔点。

[0024] 这里,聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维、聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维中,关键是其单丝纤度均为 0.0001 ~ 7.0 分特,优选为 0.001 ~ 5.0 分特。更优选地,可以从 0.01 ~ 3.0 分特、0.1 ~ 2.5 分特或 0.5 ~ 2.0 分特中选择。如果该单丝纤度小于 0.0001 分特,则有可

能不仅作为无纺布的刚性减小,而且作为纤维的拉伸强度也降低,不优选。反之,如果该单丝纤度大于 7.0 分特,则制成无纺布时的质地可能会变差,不优选。而且,本发明的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维、聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维中,单丝纤度的截面形状特别优选为圆形截面,但也可以是不规则的截面形状(例如中空、三角形以上的多边形、扁平型、中间变细的扁平型(くびれ付扁平型)、多叶形等)。

[0025] 本发明的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维、聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维中,优选纤维长度均在 0.1 ~ 20mm 的范围内。优选为 0.5 ~ 15mm,更优选地,可以从 1.0 ~ 12mm、2.0 ~ 10mm、3.0 ~ 8.0mm 中选择。该短纤维长度小于 0.1mm 时,因为纵横尺寸比减小,所以可能会产生抄纸工序时短纤维容易脱落的问题。另外,该短纤维长度小于 0.1mm 时,为了以均匀的纤维长度切割,需要降低短纤维制造工序的生产率。反之,该短纤维长度大于 20mm 时,在抄纸工序中,短纤维可能难以分散在介质中。本发明的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维、聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维可以施加日本特开 2001-268691 号公报中记载的卷曲(捲縮),但从提高水分散性、改善质地方面考虑,这些聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维优选为无卷曲(no-crimp)(不进行卷曲)。而且,本发明的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维如下所示,无论是拉伸短纤维还是非拉伸短纤维,都能合适地用于湿式无纺布。

[0026] 本发明的聚对苯二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维、聚萘二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维中,180°C 干热收缩率优选为 0.5 ~ 15.0%。更优选为 1.0 ~ 10.0%,进一步优选为 2.0 ~ 8.0%。可以根据拉伸处理中的拉伸倍数及随后进行的松弛热处理(弛緩熱处理)的条件进行适当设定。另一方面,对于聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维、聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维,也可以通过选择松弛热处理条件等来制造,以使 180°C 干热收缩率显示出负值,但如果在实施例中公开的条件制造,则在 180°C 的温度下,也会因熔融而使纤维断裂,无法测定 180°C 干热收缩率。

[0027] 另外,为了充分反映出本发明的短纤维的性质,优选使用湿式无纺布( $\alpha$ ),该湿式无纺布( $\alpha$ )包含 15 重量%以上 100 重量%以下的上述规定了来源于生物质的碳的存在比例、纤度、纤维长度的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维。该无纺布中,更优选地,可以从 20 重量%以上、30 重量%以上、40 重量%以上中选择。其次,可以优选采用包含 15 重量%以上的聚对苯二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维或聚萘二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维的湿式无纺布无纺布。该无纺布中,更优选地,可以从 20 重量%以上、30 重量%以上、40 重量%以上中选择。其次,可以优选采用包含 15 重量%以上的聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维或聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维的湿式无纺布无纺布。该无纺布中,更优选地,可以从 20 重量%以上、30 重量%以上、40 重量%以上中选择。通过适当选择拉伸短纤维、未拉伸短纤维的混合比例,能制造无纺布的拉伸强度、扯裂强度、质地之间取得平衡的无纺布。更优选仅由一种或两种以上的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维或者一种或两种以上的聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维构成的湿式无纺布( $\beta$ )。该湿式无纺布中,也优选包含 15 重量%以上 100 重量%以下的聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维或聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维。因此,前者的湿式无纺布( $\alpha$ )有可能成为含有例如聚烯烃纤维、浆粕(パルプ)等的无纺布,后者的湿式无纺布( $\beta$ )则成为由 100%聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维和 / 或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维构成的无纺布。



[0028] 本发明的无纺布中,优选聚对苯二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维和聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维、或者聚萘二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维和聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维的重量比 A/B 为 15/85 ~ 85/15、优选为 20/80 ~ 80/20、或者为 30/70 ~ 70/30、更优选为 40/60 ~ 60/40 的重量比的范围内的湿式无纺布。如果未拉伸短纤维的重量比小于该范围,则无纺布的形态稳定性受损,容易发生起毛等,不优选。反之,如果未拉伸短纤维的重量比大于该范围,则制成的湿式无纺布的网眼过于紧密,成为近似于膜的状态,作为湿式无纺布的拉伸强度和扯裂强度降低,不优选。

[0029] 仅由聚对苯二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维和聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维、或者仅由聚萘二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维和聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维构成的湿式无纺布中,也可以包含芳香族聚酯纤维(例如聚对苯二甲酸环己基酯纤维、聚对苯二甲酸环己基二甲醇酯纤维、木材浆粕(主要是使用针叶树的浆粕,有时也称为 NBKP。)、人造丝纤维等,只要其相对于无纺布总重量为 10 重量%以下、更优选为 5 重量%以下、进一步优选为 0.1 ~ 4.0 重量%即可。另外,本发明的湿式无纺布的单位面积重量可以根据目的来选择,没有特别限定,一般在 10 ~ 500g/m<sup>2</sup> 的范围内使用。优选为 20 ~ 300g/m<sup>2</sup>、更优选为 30 ~ 200g/m<sup>2</sup>、进一步更优选在 50 ~ 100g/m<sup>2</sup> 的范围内使用。

[0030] 上述本发明的短纤维例如可以通过下述方法制造。使用公知的纺丝设备,将充分实施了干燥处理的聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯从喷丝头(口金)中吐出,一边用冷却风空气冷却,一边以 100 ~ 2000m/分钟的速度拉取,得到未拉伸丝。接着,在 70 ~ 100℃ 的温水中或 100 ~ 125℃ 的蒸汽中进行所得未拉伸丝的拉伸处理。另外,如下所示用作无纺布的粘合剂纤维时,有时也可以不实施上述那样的拉伸处理。还可以在拉伸处理后或者在未拉伸的状态下,根据需要施加卷曲,施加根据用途、目的的油剂,进行干燥和松弛热处理后,切割成规定的纤维长度,得到本发明的短纤维。

[0031] 制造该短纤维时使用的油剂中,也可以包含不会影响实现本发明的目的的量的、或者是不会影响实现本发明的目的的种类的硅氧烷系化合物。优选在湿式无纺布的制造中使短纤维分散在水中,因此可以优选采用使用具有亲水性、且与聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯的亲水性也好的聚对苯二甲酸亚烷基酯和聚乙二醇的共聚物作为油剂。该共聚物有时也称为聚醚-酯共聚物。该共聚物中,为了取得亲水性和聚酯的亲水性的平衡,优选使用满足以下条件中的至少一项条件的聚醚-酯共聚物。所使用的聚乙二醇的数均分子量优选为 1000 ~ 5000,更优选为 1500 ~ 4000。聚乙二醇以相对于聚醚-酯共聚物的总重量为 50 ~ 80 重量%的方式优选使用,更优选为 60 ~ 75 重量%。该聚乙二醇构成聚醚部分。作为其余部分的 20 ~ 50 重量%、优选 25 ~ 40 重量%构成聚酯部分。构成聚酯部分的二羧酸成分优选共聚有间苯二甲酸,该间苯二甲酸相对于构成聚酯部分的全部二羧酸成分为 5 ~ 30 摩尔%。作为该其余的二羧酸成分,优选使用对苯二甲酸。作为构成聚酯部分的二元醇成分,优选使用乙二醇。此外,该油剂相对于短纤维优选以 0.0005 ~ 0.01 重量%附着。油剂在短纤维上的附着量更优选为 0.0008 ~ 0.008 重量%,进一步更优选为 0.001 ~ 0.005 重量%,最优选在 0.002 ~ 0.004 重量%的范围内附着。

[0032] 接着对本发明的湿式无纺布的制造方法进行描述。对通过上述操作得到的短纤维、即聚对苯二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维和聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维、或者聚萘二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维和聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维进行湿式抄纸,然后干

燥。此时,优选以使重量比 A/B 为 15/85 ~ 85/15 的范围内使用拉伸短纤维 (A) 和未拉伸短纤维 (B) 进行湿式抄纸,然后干燥。此时,作为湿式抄纸法,根据用于抄起的网部(ワイヤーパート)的形状等,有短网、长网、圆网及他们的组合(多层抄纸),任一种方式均可毫无问题地进行湿式抄纸。另外,作为干燥处理工序,优选用鼓型热处理机或通风干燥机实施热处理进行干燥。更详细地说,可以使用与圆筒状鼓型接触的杨克式干燥机、由多个鼓排列而成的多筒鼓、利用热风的热风抽风机(通风干燥机)等。此时,作为干燥处理温度,优选 80 ~ 150°C 的范围。

[0033] 另外,干燥处理工序后,可以根据需要最终进行轧光(使无纺布通过 2 根加热辊之间)处理。通过实施该轧光处理,至少一部分的未拉伸短纤维熔融,因而短纤维彼此的热粘接变得牢固,能获得具有优异的拉伸强度的湿式无纺布。要像这样使无纺布的拉伸强度提高,重要的是实施轧光加工。这里,作为轧光加工机,可以用公知的原材料(金属、纸张、树脂等)、公知的花样(平面(フラット)、压花(エンボス)等)进行加工。此时,作为轧光辊的表面温度,优选为 100 ~ 200°C,作为线压力,优选 100 ~ 300kgf/cm(980 ~ 2940N/cm) 的范围。

[0034] 本发明中,也可以通过如下所示的制造方法来制造湿式无纺布。即,通过公知的湿式抄纸法暂时抄浆仅由聚对苯二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维、仅由聚对苯二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维、或仅由聚对苯二甲酸亚烷基酯的拉伸短纤维和未拉伸短纤维构成的湿式无纺布,或者仅由聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维、仅由聚萘二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维、或仅由聚萘二甲酸亚烷基酯拉伸短纤维和聚萘二甲酸亚烷基酯未拉伸短纤维构成的湿式无纺布网。接着,构成该湿式无纺布网的该短纤维中包含未拉伸短纤维时,将该未拉伸短纤维熔融,使短纤维彼此结合,制成片材。进而,通过将该片材以单层或两层以上层叠、或者在湿式无纺布网中包含未拉伸短纤维时,将该湿式无纺布网以单层或两层以上层叠、用高压水流使这些短纤维三维交织的方法,也能制造湿式无纺布。此时,为了牢固地进行交织、使质地保持良好,用于将水流喷向片材或湿式无纺布网的喷嘴孔径优选在 10 ~ 500  $\mu\text{m}$  的范围内,喷嘴的孔间隔优选为 500  $\mu\text{m}$  ~ 10mm 的间隔。而且,水压优选采用 10 ~ 250kg/cm<sup>2</sup> 的范围内。加工速度优选采用 15 ~ 200m/ 分钟的范围。

[0035] 本发明中得到的湿式无纺布使用包含来源于生物质的碳的聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维,因而在减轻环境负担的同时,粘接强度、耐热性优异。

## 实施例

[0036] 接着对本发明的实施例和比较例进行详细描述,但本发明的内容不受其限定。实施例中的各测定项目通过下述方法测定。

[0037] (a) 玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>)

按照 JIS(表示日本工业标准。以下相同。) K7121 记载的差示扫描热量测定 (DSC), 在升温速度 20°C / 分钟的条件测定。

[0038] (b) 固有粘度 [ $\eta$ ]

将聚酯试样在 100°C 下溶解于邻氯苯酚 60 分钟而得到稀溶液,在 35°C 下用乌伯娄德粘度计(ウベローデ粘度計)测定该稀溶液,根据测得的值求出。

[0039] (c) 单丝纤度

通过 JIS L1015:2005 8.5.1 A 法中记载的方法测定。

[0040] (d) 纤维长度

通过 JIS L1015:2005 8.4.1 C 法中记载的方法测定。

[0041] (e) 纤维强度、纤维伸长率

通过 JIS L1015:2005 8.7.1 中记载的方法测定。

[0042] (f) 卷曲数、卷曲率

通过 JIS L1015:2005 8.12 中记载的方法测定。

[0043] (g) 180℃干热收缩率

通过 JIS L1015:2005 8.15b) 法中记载的方法在 180℃下测定。

[0044] (h) 厚度、单位面积重量(坪量、每单位面积的质量)和密度

无纺布的厚度通过 JIS L1913:2010 6.1 中记载的方法测定,无纺布的单位面积重量通过 JIS L1913:2010 6.2 中记载的方法测定。另外,无纺布的密度是将无纺布的单位面积重量除以上述无纺布的厚度值来算出。

[0045] (i) 湿式无纺布拉伸强度

基于 JIS P8113(纸和纸板的拉伸强度试验方法)测定。

[0046] (j) 放射性碳(碳 14)的含量(来源于生物质的碳的含有率)

对于利用放射性碳(碳 14)测定时得到的来源于生物质的碳的混合比例试样,用加速器质谱仪(AMS)测定碳 14 的含量。此外,大气中的二氧化碳中以一定比例含有碳 14(这是因为高层大气中中子与氮碰撞而生成碳 14。),但石油等化石原料中几乎不含碳 14(因为碳 14 在地下一边发射出放射线一边以 5370 年的半衰期转变成氮。)。另一方面,已知可以测得现在的大气中的碳 14 的存在比例是特定值[以平均值计为 107pMC(percent modern carbon)],进行光合作用的现存的植物中以该比例摄入碳 14。因此,通过测定试样中的总碳和碳 14 的含量,可以求出试样中所含的碳中的来源于生物质的碳的比例(参照下式)。

来源于生物质的碳的含有比例(%)=(试样中的来源于生物质的碳量/试样中的总碳量)×100。

[0047] (k) 质地

用肉眼观察制成的无纺布样品的表面状态,实施 4 个级别的判定。从质地良好的样品开始,依次判定为 4 级、3 级、2 级、1 级。

[0048] 下面,在实施例、比较例中,将包含 10%以上 100%以下的来源于生物质的碳的聚对苯二甲酸乙二醇酯称为生物聚对苯二甲酸乙二醇酯或生物 PET,将包含 10%以上 100%以下的来源于生物质的碳的聚萘二甲酸乙二醇酯称为生物聚萘二甲酸乙二醇酯或生物 PEN。另外,将不含来源于生物质的碳的现有公知的聚对苯二甲酸乙二醇酯称为来源于石油的聚对苯二甲酸乙二醇酯或来源于石油的 PET,将不含来源于生物质的碳的现有公知的聚萘二甲酸乙二醇酯称为来源于石油的聚萘二甲酸乙二醇酯或来源于石油的 PEN。

[0049] [实施例 1]

(生物聚对苯二甲酸乙二醇酯拉伸短纤维)

将帝人株式会社制生物聚对苯二甲酸乙二醇酯切片干燥后,在 290℃下熔融,使其通过孔数为 1192 个的喷丝头,以 180g/分钟吐出,以 500m/分钟的速度拉取,得到未拉伸纤维。将该未拉伸纤维收集成束,制成约 14 万分特的纤维束后,在温水中拉伸至 17.7 倍,得到拉

伸纤维。然后,使该拉伸纤维通过如下所示的数均分子量约为 10000 的聚醚-聚酯共聚物的水系乳液(固形成分浓度 3.0%)中,以使拉伸纤维中的水分率达到约 12%的方式进行挤压。该聚醚-酯共聚物由聚酯部分的作为二羧酸成分对苯二甲酸为 80 摩尔%和间苯二甲酸为 20 摩尔%、以及聚酯部分的二元醇成分为乙二醇的聚酯构成。并且,共聚物中,聚醚-酯共聚物的 30 重量%的聚酯部分由该聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚间苯二甲酸乙二醇酯构成,其余的 70 重量%的聚酯部分由数均分子量 3000 的聚乙二醇 70 重量%构成。然后,在不进行干燥的情况下将该拉伸纤维切割成 5mm 的纤维长度,进行干燥,得到单丝纤度为 0.60 分特的生物聚对苯二甲酸乙二醇酯拉伸短纤维(无卷曲)。

[0050] (生物聚对苯二甲酸乙二醇酯未拉伸短纤维)

将帝人株式会社制生物聚对苯二甲酸乙二醇酯切片干燥后,在 290℃下熔融,使其通过孔数为 1192 个的喷丝头,以 180g/分钟吐出,以 500m/分钟的速度拉取,得到未拉伸纤维。将该未拉伸纤维收集成束,制成约 14 万分特的纤维束。然后,在不进行拉伸的情况下使该未拉伸纤维通过如下所示的数均分子量约为 10000 的聚醚-聚酯共聚物的水系乳液(固形成分浓度 3.0%)中,以使拉伸纤维中的水分率达到约 12%的方式进行挤压。聚醚-聚酯共聚物的组成与上述生物聚对苯二甲酸乙二醇酯拉伸短纤维相同。然后,在不进行干燥的情况下将该未拉伸纤维切割成 5mm 的纤维长度,进行干燥,得到单丝纤度为 1.2 分特的生物聚对苯二甲酸乙二醇酯未拉伸短纤维(无卷曲)。

[0051] (湿式抄纸处理、干燥处理和轧光加工处理)

以水作为介质,将生物聚对苯二甲酸乙二醇酯拉伸短纤维和生物聚对苯二甲酸乙二醇酯未拉伸短纤维以 70/30 的重量比混合搅拌后,用手动抄纸机(手抄きマシン)(熊谷理机工业制、型号:No. 2555、标准方形纸页成形机,以下相同)抄纸。接着,使用旋转式干燥器(ロータリードライヤー)(熊谷理机工业制、型号:No. 2575-II、旋转式干燥机(高温型)),以 120℃×2 分钟对抄纸得到的产品实施干燥处理。然后,使用由金属辊/金属辊构成的装置实施轧光加工(180℃×200kg/cm(1960N/cm)),得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维、未拉伸短纤维和湿式无纺布的物性示于表 1。

[0052] [实施例 2]

在实施例 1 的记载中,除了改变拉伸短纤维和未拉伸短纤维的混合比例以外,通过与实施例 1 同样的方法得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维、未拉伸短纤维和湿式无纺布的物性示于表 1。

[0053] [实施例 3]

(生物聚萘二甲酸乙二醇酯拉伸短纤维)

将帝人株式会社制生物聚萘二甲酸乙二醇酯切片干燥后,在 320℃下熔融,使其通过孔数为 1305 个的喷丝头,以 310g/分钟吐出,以 1350m/分钟的速度拉取,得到未拉伸纤维。将该未拉伸纤维收集成束,制成约 13 万分特的纤维束后,在温水中拉伸至 1.85 倍,得到拉伸纤维。然后,使该拉伸纤维通过与实施例 1 中使用的同样的聚醚-聚酯共聚物的水系乳液(固形成分浓度 3.0%)中,以使拉伸纤维中的水分率达到约 12%的方式进行挤压。然后,在不进行干燥的情况下将该拉伸纤维切割成 5mm 的纤维长度,进行干燥,得到单丝纤度为 0.5 分特的生物聚萘二甲酸乙二醇酯拉伸短纤维(无卷曲)。

[0054] (生物聚萘二甲酸乙二醇酯未拉伸短纤维)

将帝人株式会社制生物聚萘二甲酸乙二醇酯切片干燥后,在 320℃下熔融,使其通过孔数为 1305 个的喷丝头,以 290g/分钟吐出,以 1000m/分钟的速度拉取,得到未拉伸纤维。将该未拉伸纤维收集成束,制成约 14 万分特的纤维束。然后,在不进行拉伸的情况下使该未拉伸纤维在与实施例 1 中使用的同样的聚醚-聚酯共聚物的水系乳液(固形成分浓度 3.0%)中通过,以使拉伸纤维中的水分率达到约 12%的方式进行挤压。然后,在不进行干燥的情况下将该未拉伸纤维切割成 5mm 的纤维长度,进行干燥,得到单丝纤度为 1.1 分特的生物聚萘二甲酸乙二醇酯未拉伸短纤维(无卷曲)。

[0055] (湿式抄纸、干燥处理和轧光加工)

以水作为介质,将生物聚萘二甲酸乙二醇酯拉伸短纤维和生物聚萘二甲酸乙二醇酯未拉伸短纤维以 70/30 的重量比混合搅拌后,用手动抄纸机(熊谷理机工业制、型号:No. 2555、标准方形纸页成形机,以下相同)抄纸。接着,使用旋转式干燥器(熊谷理机工业制、型号:No. 2575-II、旋转式干燥机(高温型)),以 145℃×2 分钟对抄纸得到的产品实施干燥处理。然后,使用由金属辊/金属辊构成的装置实施轧光加工(180℃×200kg/cm(1960N/cm)),得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维、未拉伸短纤维和湿式无纺布的物性示于表 1。

[0056] [实施例 4]

实施例 3 的记载中,除了改变拉伸短纤维和未拉伸短纤维的比例以外,通过与实施例 3 同样的方法得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维、未拉伸短纤维和湿式无纺布的物性示于表 1。

[0057] [表 1]

项目		单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
拉伸纤维	聚合物种类	-	生物PET	生物PET	生物PEN	生物PEN
	单丝纤度	dtex	0.6	0.6	0.5	0.5
	纤维长度	mm	5.0	5.0	5.0	5.0
	纤维强度	cN/dtex	4.5	4.5	4.5	4.5
	纤维伸长率	%	50	50	35.8	35.8
	180℃干热收缩率	%	5.0	5.0	5.5	5.5
	来源于生物质的碳的含有率	%	20	20	10	10
未拉伸纤维 (粘合剂纤维)	聚合物种类	-	生物PET	生物PET	生物PEN	生物PEN
	粘合剂纤维(类型)	-	UDY	UDY	UDY	UDY
	单丝纤度	dtex	1.2	1.2	1.1	1.1
	纤维长度	mm	5.0	5.0	5.0	5.0
	纤维强度	cN/dtex	0.91	0.91	1.94	1.94
	纤维伸长率	%	136.7	136.7	152.6	152.6
	180℃干热收缩率	%	因熔断而 无法测定	因熔断而 无法测定	因熔断而 无法测定	因熔断而 无法测定
来源于生物质的碳的含有率	%	20	20	10	10	
			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
其它纤维		-	-	-	-	-
原棉构成(拉伸纤维/未拉伸纤维/其它)		重量%	70/30/0	50/50/0	70/30/0	50/50/0
湿式 无纺布	制造方法	-	湿式抄浆法	湿式抄浆法	湿式抄浆法	湿式抄浆法
	旋转式干燥器处理条件	-	120℃×2分钟	120℃×2分钟	145℃×2分钟	145℃×2分钟
	通风干燥机处理条件	-	-	-	-	-
	轧光处理条件 (金属辊/金属辊)	-	180℃× 200kg/cm	180℃× 200kg/cm	180℃× 200kg/cm	180℃× 200kg/cm
	单位面积重量	g/m <sup>2</sup>	70	71	69	70
	厚度	mm	0.11	0.10	0.08	0.09
	密度	g/cm <sup>3</sup>	0.64	0.71	0.86	0.78
	拉伸强度	N/15mm	21	32	32	41
质地	级	4	4	4	4	
来源于生物质的碳的含有率	%	20	20	10	10	
结果			制造工序的 生产率良好, 能获得质地 优良、环境负 担减轻的无 纺布。	制造工序的 生产率良好, 能获得质地 优良、环境负 担减轻的无 纺布。	制造工序的 生产率良好, 能获得质地 优良、环境负 担减轻的无 纺布。	制造工序的 生产率良好, 能获得质地 优良、环境负 担减轻的无 纺布。

UDY: 未拉伸纱线(Undrawing Yarn)

[0058] [ 实施例 5 ]

以水作为介质,将实施例 1 记载的拉伸短纤维、如下所示的未拉伸复合短纤维和木浆(NBKP)以 50/30/20 的重量百分比混合搅拌。使用该混合物,除了不进行轧光加工以外,通过与实施例 1 同样的方法得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维、未拉伸复合短纤维和湿式无纺布的物性示于表 2。

[0059] (未拉伸复合短纤维的制造)

将非晶性共聚对苯二甲酸乙二醇酯的颗粒在双轴挤出机内熔融,得到 250℃的熔融聚酯,该非晶性共聚对苯二甲酸乙二醇酯中共聚有 40 摩尔%的、50℃下真空干燥 24 小时后的固有粘度 [η] 为 0.55dL/g、Tg 为 65℃的间苯二甲酸。另一方面,将 120℃下真空干燥 16 小时得到的固有粘度 [η] 为 0.61dL/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯的颗粒在双轴挤出机内熔融,得到 280℃的熔融聚酯。将这两种熔融聚酯中的前者作为鞘成分 A,将后者作为芯成分 B,并且以截面积比例为 A:B=50:50 的方式,从具有 1032 孔的直径 0.3mm 的圆孔毛细管的公知的芯鞘型复合喷丝头进行复合化,使其熔融吐出。此时,复合喷丝头温度为 285℃,吐出量为 870g/分钟。然后,用 30℃的冷却风将熔融吐出的聚酯空气冷却,以 1150m/分钟卷取,得到未拉伸丝。接着,切割成 5.0mm 的纤维长度,得到单丝纤度为 1.1 分特的未拉伸复

合短纤维。

[0060] [实施例 6]

实施例 5 的记载中,除了改变拉伸短纤维、未拉伸复合短纤维和 NBKP 的比例以外,通过与实施例 5 同样的方法得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维、未拉伸复合短纤维和湿式无纺布的物性示于表 2。

[0061] [实施例 7]

改变实施例 1 记载的拉伸短纤维的制造条件,得到单丝纤度为 0.17 分特的拉伸短纤维。仅使用该拉伸短纤维,通过常规的湿式水刺(スパンレース)方法制造网,然后用通风干燥机进行  $130^{\circ}\text{C} \times 2$  分钟的干燥,得到湿式无纺布。该水刺方法中,使用 3 个喷嘴头,利用柱状水流使网中的短纤维进行三维交织。由该第一喷头~第三喷头构成的 3 个喷嘴的条件如下所示。

[0062] A) 第一喷头:

水流方向:自上向下方向、  
喷嘴的排列样式:两列锯齿排列、  
喷嘴的孔径:120  $\mu\text{m}$ 、  
喷嘴的孔间隔:1mm、  
喷嘴的列间隔:1mm、  
水流的压力  $50\text{kg}/\text{cm}^2$

B) 第二喷头:

水流方向:自下向上方向、  
喷嘴的排列样式:两列锯齿排列、  
喷嘴的孔径:120  $\mu\text{m}$ 、  
喷嘴的孔间隔:1mm、  
喷嘴的列间隔:1mm、  
水流的压力  $100\text{kg}/\text{cm}^2$

C) 第三喷头:

水流方向:自上向下方向、  
喷嘴的排列样式:两列锯齿排列、  
喷嘴的孔径:80  $\mu\text{m}$ 、  
喷嘴的孔间隔:1mm、  
喷嘴的列间隔:1mm、  
水流的压力  $100\text{kg}/\text{cm}^2$

这些拉伸短纤维和湿式无纺布的物性示于表 2。

[0063] [实施例 8]

将实施例 7 的记载中的原棉的构成比例从单丝纤度 0.17 分特的生物聚对苯二甲酸乙二醇酯 100 重量%改为 0.17 分特的生物聚对苯二甲酸乙二醇酯 50 重量%、实施例 5 中使用的未拉伸复合短纤维 10 重量%、单丝纤度 0.7 分特、纤维长度 8mm 的人造丝短纤维 40 重量%的比例,除此之外通过与实施例 7 同样的方法得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维、未拉伸复合短纤维和湿式无纺布的物性示于表 2。

[0064] [表 2]

项目		单位	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
拉伸纤维	聚合物种类	-	生物 PET	生物 PET	生物 PET	生物 PET
	单丝纤度	dtex	0.6	0.6	0.17	0.17
	纤维长度	mm	5.0	5.0	5.0	5.0
	纤维强度	cN/dtex	4.5	4.5	2.51	2.51
	纤维伸长率	%	50	50	31.9	31.9
	180℃干热收缩率	%	5.0	5.0	3.2	3.2
	来源于生物质的碳的含有率	%	20	20	20	20
未拉伸纤维 (粘合剂纤维)	聚合物种类	-	生物 PET	生物 PET	无	生物 PET
	粘合剂纤维(类型)	-	芯鞘复合	芯鞘复合	-	芯鞘复合
	单丝纤度	dtex	1.1	1.1	-	1.1
	纤维长度	mm	5.0	5.0	-	5.0
	纤维强度	cN/dtex	3.25	3.25	-	3.25
	纤维伸长率	%	35.0	35.0	-	35.0
	180℃干热收缩率	%	因熔断而无法测定	因熔断而无法测定	-	因熔断而无法测定
来源于生物质的碳的含有率	%	20	20	-	20	
其它纤维		-	实施例 5 木材浆粕 (NBKP)	实施例 6 木材浆粕 (NBKP)	实施例 7 -	实施例 8 人造丝
原棉构成(拉伸纤维/未拉伸纤维/其它)		重量%	50/30/20	20/30/50	100/0/0	50/10/40
湿式无纺布	制造方法	-	湿式抄浆法	湿式抄浆法	湿式水刺	湿式水刺
	旋转式干燥器处理条件	-	120℃×2分钟	120℃×2分钟	-	-
	通风干燥机处理条件	-	-	-	130℃×2分钟	130℃×2分钟
	轧光处理条件 (金属辊/金属辊)	-	-	-	-	-
	单位面积重量	g/m <sup>2</sup>	70	69	50	50
	厚度	mm	0.21	0.18	0.08	0.09
	密度	g/cm <sup>3</sup>	0.33	0.38	0.63	0.56
	拉伸强度	N/15mm	15	18	12	21
质地	级	4	4	4	4	
来源于生物质的碳的含有率		%	36	60	20	20
结果			能获得大体积的混有浆粕的无纺布,能获得揩布(wiper)用途等的要求特性优异的无纺布。同时也能减轻环境负担。	能获得大体积的混有浆粕的无纺布,能获得揩布用途等的要求特性优异的无纺布。同时也能减轻环境负担。	即使是由 100% 拉伸纤维构成的湿式水刺无纺布,工序的生产率也良好,能获得环境负担减轻的无纺布。	

人造丝纤维使用单丝纤度0.7dtex、纤维长度8mm的短纤维。

[0065] [比较例 1]

实施例 1 中,除了改变短纤维的比例以外,通过与实施例 1 同样的方法得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维、未拉伸短纤维和湿式无纺布的物性示于表 3。

[0066] [比较例 2]

将实施例 1 记载的生物聚对苯二甲酸乙二醇酯切片改为具有相同物性的来源于石油的聚对苯二甲酸乙二醇酯切片,除此以外,通过与实施例 1 同样的方法得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维、未拉伸短纤维和湿式无纺布的物性示于表 3。

[0067] [比较例 3]

(聚乳酸拉伸纤维)

将 NatureWorks 公司(ネイチャーワークス社)制聚乳酸切片干燥后,在 225℃下熔融,使其通过孔数为 1008 个的喷丝头,以 510g/分钟吐出,以 1300m/分钟的速度拉取,得到



聚乳酸未拉伸纤维。将该聚乳酸未拉伸纤维收集成束,制成约 14 万分特的纤维束后,在温水中拉伸至 2.4 倍,得到聚乳酸拉伸纤维。然后,使该聚乳酸拉伸纤维通过与实施例 1 中使用的同样的聚醚-聚酯共聚物的水系乳液(其中,固形成分浓度 2.0%)中,以使聚乳酸拉伸纤维中的水分率达到约 12%的方式进行挤压。然后,在不进行干燥的情况下将该聚乳酸拉伸纤维切割成 5mm 的纤维长度,进行干燥,得到单丝纤度为 1.63 分特的聚乳酸拉伸纤维(无卷曲)。

[0068] (聚乳酸未拉伸纤维)

将 NatureWorks 公司制聚乳酸切片干燥后,在 225℃ 下熔融,使其通过孔数为 3006 个的喷丝头,以 440g/分钟吐出,以 1000m/分钟的速度拉取,得到聚乳酸未拉伸纤维。将该聚乳酸未拉伸纤维收集成束,制成约 14 万分特的纤维束。然后,在不进行拉伸的情况下使该聚乳酸未拉伸纤维通过与实施例 1 中使用的同样的聚醚-聚酯共聚物的水系乳液(其中,固形成分浓度 2.0%)中,以使聚乳酸未拉伸纤维中的水分率达到约 12%的方式进行挤压。然后,在不进行干燥的情况下将该聚乳酸拉伸纤维切割成 5mm 的纤维长度,进行干燥,得到单丝纤度为 1.5 分特的聚乳酸未拉伸纤维(无卷曲)。

[0069] (湿式抄纸、干燥处理和轧光加工)

以水作为介质,将聚乳酸拉伸纤维和聚乳酸未拉伸纤维以 60/40 的重量比混合搅拌后,用手动抄纸机(熊谷理机工业制、型号:No. 2555、标准方形纸页成形机,以下相同)抄纸成 70g/m<sup>2</sup> 的纸后,用通风干燥机(熊谷理机工业制、型号:No. 2575-II、旋转式干燥机(高温型))以 100℃ × 2 分钟实施干燥处理。然后,使用由金属辊/金属辊构成的装置实施轧光加工(120℃ × 200kg/cm(1960N/cm)),得到湿式无纺布。这些聚乳酸拉伸纤维、聚乳酸未拉伸纤维和湿式无纺布的物性示于表 3。

[0070] [比较例 4]

在实施例 7 记载的获得生物 PET 拉伸短纤维的工序中,使用来源于石油的聚对苯二甲酸乙二醇酯切片来代替生物聚对苯二甲酸乙二醇酯切片,除此以外通过与实施例 7 同样的方法得到拉伸短纤维,再通过与实施例 7 同样的方法得到湿式无纺布。这些拉伸短纤维和湿式无纺布的物性示于表 3。

[0071] [表 3]

项目		单位	实施例1(再次揭示)	比较例2	比较例3	比较例4
拉伸纤维	聚合物种类	-	生物 PET	来源于石油的PET	聚乳酸	来源于石油的PET
	单丝纤度	dtex	0.6	0.6	1.63	0.17
	纤维长度	mm	5.0	5.0	5.0	5.0
	纤维强度	cN/dtex	4.5	4.5	3.36	2.51
	纤维伸长率	%	50	50	47.4	31.9
	180℃干热收缩率	%	5.0	5.0	因熔断而无法测定	3.2
	来源于生物质的碳的含有率	%	20	0	100	0
未拉伸纤维 (粘合剂纤维)	聚合物种类	-	生物 PET	来源于石油的PET	聚乳酸	无
	粘合剂纤维(类型)	-	UDY	UDY	UDY	-
	单丝纤度	dtex	1.2	1.2	1.5	-
	纤维长度	mm	5.0	5.0	5.0	-
	纤维强度	cN/dtex	0.91	0.91	1.17	-
	纤维伸长率	%	136.7	136.7	126	-
	180℃干热收缩率	%	因熔断而无法测定	因熔断而无法测定	因熔断而无法测定	-
来源于生物质的碳的含有率	%	20	0	100	-	
其它纤维		-	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
原棉构成(拉伸纤维/未拉伸纤维/其它)		重量%	90/10/0	70/30/0	60/40/0	100/0/0
湿式无纺布	制造方法	-	湿式抄浆法	湿式抄浆法	湿式抄浆法	湿式水刺
	旋转式干燥器处理条件	-	120℃×2分钟	120℃×2分钟	-	-
	通风干燥机处理条件	-	-	-	100℃×2分钟	130℃×2分钟
	轧光处理条件 (金属辊/金属辊)	-	180℃× 200kg/cm	180℃× 200kg/cm	120℃× 200kg/cm	-
	单位面积重量	g/m <sup>2</sup>	70	69	70	50
	厚度	mm	0.15	0.11	0.10	0.08
	密度	g/cm <sup>3</sup>	0.47	0.63	0.70	0.63
	拉伸强度	N/15mm	11	20	5	12
	原产地	级	4	4	1	4
来源于生物质的碳的含有率	%	20	20	100	20	
结果			因为粘合剂纤维成分不足,所以只能获得拉伸强度不足的无纺布,难以实际应用。	因为使用了来源于石油的聚酯,所以在环境负担的减轻方面欠缺。	虽然能减轻环境负担,并且能获得质地良好的无纺布,但无纺布的耐热性低,无纺布的干燥收缩率也高,因此难以实际应用。	因为使用了来源于石油的聚酯,所以在环境负担的减轻方面欠缺。

UDY: 未拉伸纱线(Undrawing Yarn)

[0072] 工业适用性

通过本发明,可提供来源于生物质的聚对苯二甲酸亚烷基酯短纤维、来源于生物质的聚萘二甲酸亚烷基酯短纤维、湿式无纺布及该湿式无纺布的制造方法。本发明的湿式无纺布减轻环境负担,粘接强度和耐热性优异,工业价值极大。

[0073] 详细地说,上述各实施例如上述表1所示,断裂长度显示出足够高的值,因此作为湿式无纺布的粘接强度足够,因为是包含聚对苯二甲酸亚烷基酯和/或聚萘二甲酸亚烷基酯的无纺布,所以具有足够的耐热性、耐化学药品性。而且,因为含有规定量以上的来源于生物质的成分,所以环境负担小,符合碳中和的主旨。因此,由本发明的短纤维得到的无纺布可以适合用于袋式过滤器、F级以上的电绝缘材料、电池隔离物、电容器(超级电容器)用隔离物、屋顶材料或地毯、发动机用过滤器或油用过滤器等要求耐热性、耐化学药品性的车辆用无纺布原材料等。