(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
2009 年6 月4 日 (04.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/069759 A1

(51) 国際特許分類:
D01F 8/04 (2006.01) *D02J 1/22* (2006.01)
D01D 5/08 (2006.01) *D04H 1/72* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/071677

(22) 国際出願日: 2008 年11 月28 日 (28.11.2008)

(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 2007-311425
2007 年11 月30 日 (30.11.2007) JP
特願 2007-311535
2007 年11 月30 日 (30.11.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大和紡績株式会社 (DAIWABO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町３丁目６番８号 Osaka (JP). ダイワボウポリテック株式会社 (DAIWABO POLYTEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町３丁目６番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上笹利夫 (KAMISASA, Toshio). 小形信男 (OGATA, Nobuo).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋１丁目８番３０号ＯＡＰタワー２６階 Osaka (JP).

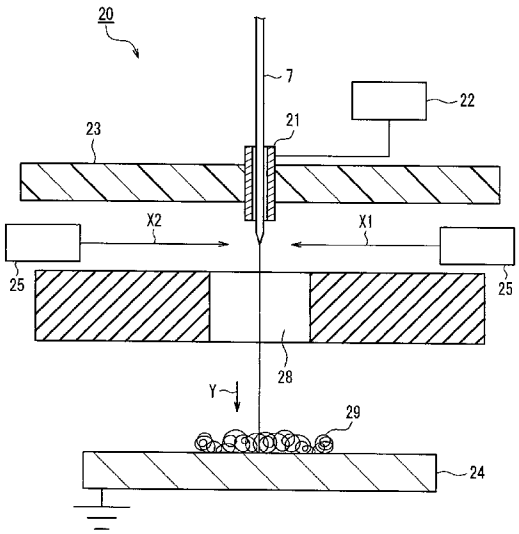
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,

[続葉有]

(54) **Title:** ULTRAFINE COMPOSITE FIBER, ULTRAFINE FIBER, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND FIBER STRUCTURE

(54) **発明の名称:** 極細複合繊維と極細繊維及びその製造方法、並びに繊維構造物

[図2]



(57) **Abstract:** An ultrafine composite fiber is a solid composite resin molded product having two or more phases. A resin having a volume resistivity of 10^{15} Ω•cm or less is exposed on 30% or more of the surface of the composite resin molded product. The composite resin molded product is heated and fused in front of a supply electrode and/or between electrodes and extended by electro-spinning, thereby producing the ultrafine composite fiber. Thus, the ultrafine composite fiber of a synthetic fiber and an ultrafine fiber are produced by electro-spinning without mixing a solvent into a supplied resin. A method for manufacturing such an ultrafine composite fiber and a fiber structure including such an ultrafine composite fiber are provided.

(57) 要約: 本発明の極細複合繊維は、２以上の相を持つ固体状の複合樹脂成形物であり、複合樹脂成形物は、体積固有抵抗値が１０^{15}Ω・ｃｍ以下の樹脂が複合樹脂成形物表面上に３０%以上露出しており、前記複合樹脂成形物を、電極間における供給側電極前及び／又は電極間で加熱溶融し、エレクトロスピニング（electro

[続葉有]

WO 2009/069759 A1

ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

spinning）により伸張して得られる。これにより、供給樹脂に溶剤を混入することなくエレクトロスピニング法を用いて合成繊維の極細複合繊維と極細繊維を得ること、及び極細複合繊維の製造方法と極細複合繊維を含む繊維構造物を提供する。

明 細 書

極細複合繊維と極細繊維及びその製造方法、並びに繊維構造物

技術分野

[0001] 本発明は、エレクトロスピニング法(静電紡糸法)(electro spinning)を用いた極細繊維及びその製造方法及びこの方法によって得られた極細複合繊維を含む繊維構造物に関する。

背景技術

[0002] 従来からポリエチレンテレフタレート(PET)繊維、ナイロン繊維、ポリオレフィン繊維等の合成繊維は、一般的に溶融紡糸法により製造されている。ところが溶融紡糸法では、極細繊維を得ることは困難であり、とりわけ直径8μm(単繊維繊度で約1deci tex)以下の繊維を安定して得ることは困難であった。

[0003] 一方、極細繊維を得る方法としてエレクトロスピニング法が下記特許文献1～3によって提案されている。固体溶融エレクトロスピニング法は特許文献1に開示されている。

特許文献1:特開2007－239114

特許文献2:特開2007－197859

特許文献3:特開2005－154927

[0004] しかし、従来のエレクトロスピニング法では、以下の問題があった。帯電しにくいポリマーは電圧をかけても細繊維化しにくく、エレクトロスピニング法に適用することは困難であった。また、特許文献1～3では、紡糸前の供給樹脂を溶剤に溶解又は分散する必要があり、得られた繊維に溶剤に起因する成分が残留する問題があった。得られた繊維に溶剤が残留すると、後に溶剤に起因する成分がしみ出して様々な問題が発生するおそれがある。

発明の開示

[0005] 本発明は、前記従来の問題を解決するため、供給樹脂を溶剤に溶解又は分散することなくエレクトロスピニング法を用いて合成繊維の極細複合繊維と極細繊維を得ること、及び極細複合繊維の製造方法と極細複合繊維を含む繊維構造物を提供す

る。

[0006] 本発明の極細複合繊維は、2以上の相を持つ固体状の複合樹脂成形物であり、複合樹脂成形物は、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下の樹脂が複合樹脂成形物表面上に30%以上露出しており、前記複合樹脂成形物を、供給側電極前及び／又は前記供給側電極と捕集電極間で加熱溶融し、エレクトロスピニング(electro spinning)により伸張して得られる極細複合繊維であって、前記極細複合繊維を構成する繊維成分は相分離していることを特徴とする。

[0007] 本発明の極細繊維は、前記の極細複合繊維を構成するいずれかの成分を脱離して得られる。

[0008] 本発明の極細複合繊維の製造方法は、2以上の相を持つ固体状の複合樹脂成形物であって、かつ体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下である樹脂を複合樹脂成形物表面上に30%以上露出させておき、前記複合樹脂成形物を供給側電極に供給する工程と、前記供給側電極前及び／又は前記供給側電極と捕集側電極との間で加熱溶融する工程と、前記溶融した複合樹脂成形物をエレクトロスピニング(electro spinning)により伸張する工程を含むことを特徴とする。

[0009] 本発明の繊維構造物は、2以上の相を持つ固体状の複合樹脂成形物であり、複合樹脂成形物は、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下の樹脂が複合樹脂成形物表面上に30%以上露出しており、前記複合樹脂成形物を、供給側電極前及び／又は前記供給側電極と捕集電極間で加熱溶融し、エレクトロスピニング(electro spinning)により伸張して得られ、前記極細複合繊維を構成する繊維成分は相分離している極細複合繊維を含むことを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は本発明における一実施例のエレクトロスピニング装置の概略説明図である。

[図2]図2は本発明における別の実施例のエレクトロスピニング装置の概略説明図である。

[図3]図3は本発明の実験番号3で得られた極細繊維の断面図の走査電子顕微鏡(SEM、倍率20000倍)の写真である。

[図4]図4は図3の概略断面図である。

[図5]図5は本発明の実験番号5で得られた極細繊維の断面図の走査電子顕微鏡(SEM、倍率10000倍)の写真である。

[図6]図6は図5の概略断面図である。

[図7]図7は本発明の実験番号6で得られた極細繊維の断面図の走査電子顕微鏡(SEM、倍率4000倍)の写真である。

[図8]図8は図7の概略断面図である。

[図9]図9は本発明の実験番号10で得られた極細繊維の断面図の走査電子顕微鏡(SEM、倍率10000倍)の写真である。

[図10]図10は図9の概略断面図である。

[図11]図11は本発明における別の実施例のエレクトロスピニング装置の概略説明図であり、原料の複合繊維が複数本の紡糸の例である。

[図12]図12Aは本発明の実施例2で使用する原料の複合樹脂成形物である複合繊維の断面の一例である、図12Bは本発明の実施例2で得られた極細複合繊維の断面の一例である。

[図13]図13Aは本発明の実施例3で使用する原料の複合樹脂成形物である複合繊維の断面の一例である、図13Bは本発明の実施例3で得られた極細複合繊維の断面の一例である。

[図14]図14は本発明の実施例2、実験番号13で得られたEVOH除去前の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率2000倍)の写真である。

[図15]図15は本発明の実施例2、実験番号13で得られたEVOH除去後の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率2000倍)の写真である。

[図16]図16は本発明の実施例2、実験番号14で得られたEVOH除去後の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率2000倍)の写真である。

[図17]図17は本発明の実施例2、実験番号15で得られたEVOH除去後の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率1000倍)の写真である。

[図18]図18は本発明の実施例3、実験番号18で得られたEVOH除去前の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率5000倍)の写真である。

[図19]図19は本発明の実施例3、実験番号18で得られたEVOH除去後の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率5000倍)の写真である。

[図20]図20は本発明の実施例3、実験番号19で得られたEVOH除去後の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率5000倍)の写真である。

[図21]図21は本発明の実施例3、実験番号20で得られたEVOH除去後の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率5000倍)の写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明は、原料として2以上の相を持つ固体状の複合樹脂成形物を使用し、前記複合樹脂の1つ以上の樹脂が体積固有抵抗値10^{15}Ω・cm以下であり、さらに前記樹脂が複合樹脂成形物表面上に30%以上露出しており、その複合樹脂成形物が電極間の供給側電極を通過する際帯電し、エレクトロスピニングすることにより伸張され、従来法では得ることが困難であった極細複合繊維と極細繊維を有機溶剤を使用しないで得ることができる。すなわち、紡糸前の供給樹脂に有機溶剤を混入することはせず、樹脂それ自体を紡糸できるので、得られた繊維には溶剤が存在しない利点がある。

[0012] 本発明者らは、固体溶融エレクトロスピニング法において、なぜ特定の樹脂は効率よく伸張(extension)または延伸(drawing)できないかを検討した。その結果、ある特定の樹脂にはポリプロピレン(PP)のように体積固有抵抗値が10^{16}～10^{20}Ω・cmと高いものがあり、このようなものは電圧を印加しても電荷を持ちにくく、細繊維化することは困難であることがわかった。代表的樹脂の体積固有抵抗は次のとおりである。

[0013] [表1]

樹脂	体積固有抵抗値 (Ω・cm)
ポリエチレン	10^{16}～10^{20}
ポリプロピレン	10^{16}～10^{20}
ポリ乳酸	10^{16}～10^{17}
ポリウレタン	10^{13}～10^{15}
ナイロン	10^{13}～10^{14}
ポリエステル	10^{12}～10^{14}
EVOH	10^{7}～10^{9}

[0014] 備考1:EVOHはエチレンビニルアルコールコポリマーの略。

備考2:表1のデータは旭化成アミダス社プラスチックス編集部編、「プラスチック・デ

ータブック」1999年12月1日発行、工業調査会、186頁を参考にした。

[0015] そこで、溶剤を使用しないで体積固有抵抗の低い樹脂成分を複合樹脂成形物にすることを検討した。複合樹脂成形物の複合方法は様々あるが、繊維状の複合樹脂成形物に限って言うと断面形状から見て分割型、サイドバイサイド型、海島型、芯鞘型(これには芯と鞘をどの成分にするかの選択がある)等があり、様々な検討をした結果、原料として体積固有抵抗値は$10^{15}\Omega$・cm以下の樹脂成分を含み、さらに前記樹脂が複合樹脂成形物表面上に30%以上露出している複合樹脂成形物を使用するのがもっとも伸張性がよいことがわかった。

[0016] 本発明において、体積固有抵抗値はASTM D－257によって測定する。

[0017] 固体溶融エレクトロスピニングは、供給側電極を通過する際に帯電された樹脂が、捕集側電極に向かって電気引力によって高速で伸張されるので、体積固有抵抗値が$10^{15}\Omega$・cmを超えるものは、帯電しにくいためエレクトロスピニングに不向きな樹脂である。しかし、本発明は伸張時に体積固有抵抗値が$10^{15}\Omega$・cm以下の樹脂と組み合わせることにより、その影響力で体積固有抵抗値が高い樹脂であっても伸張することができる。これは、固体状の複合樹脂成形物が電極間における供給側電極前及び／又は前記供給側電極と捕集電極間で加熱溶融されるときに、加熱溶融された原料繊維の先端において、表面に露出した体積固有抵抗値が所定値以下の成分がエレクトロスピニングするまでに充分に帯電し、その勢いで、一般には帯電しにくい体積固有抵抗値が$10^{15}\Omega$・cmを超える樹脂が同時に伸張されてスピニングされると推測される。

[0018] 本発明においては、電極間の供給側電極と捕集側電極との間に電圧を印加する。好ましい印加電圧は、20～100kVであり、さらに好ましくは30～50kVである。

[0019] 前記の範囲であると、樹脂に帯電しやすく、電極間でスパークやコロナ放電も起こりにくく、引火等の問題もない。電圧が20kV未満であると、雰囲気中の空間(電極間)において電極間の抵抗があるため、電子の流れが悪くなり、樹脂が帯電しにくくなる恐れがある。また、100kVを超えるようであると、電極間でスパークやコロナ放電がおこり、樹脂に引火する恐れがある。

[0020] そして、電極間距離は、得られる極細複合繊維の繊維径(直径)、繊維径のばらつ

き、及び捕集側電極への極細繊維の集積性を考慮して、適宜選択してよい。たとえば、電極間距離は2～25cmが好ましく、さらに好ましくは5～20cmである。前記の範囲であると、樹脂に帯電しやすく、電極間でスパークやコロナ放電も起こりにくく、引火等の問題もない。電極間距離が2cm未満であると電極間でスパークやコロナ放電が起こりやすくなり、樹脂に引火する恐れがある。25cmを超えるようであると、電極間の抵抗が高くなり、電子の流れが妨げられ、樹脂が帯電しにくくなる傾向にある。

[0021] 供給側電極に供給する複合樹脂成形物は、固体状態で供給することが好ましい。供給側電極を通過する際には、加熱して溶融状または半溶融(軟化)状の複合樹脂成形物であってもよい。好ましくは、繊維の状態で供給する。複合樹脂成形物が繊維の状態であると、極細複合繊維の断面形状は繊維状の複合樹脂成形物の断面形状と相似形状となりやすく、エレクトロスピニングして得られる極細複合繊維の断面形状を制御しやすい。複合樹脂成形物(複合繊維)としては、モノフィラメント、モノフィラメントを複数本収束したマルチフィラメント、又はトウであることが好ましい。前記においてマルチフィラメントとはフィラメント数が2～100本をいい、トウとはフィラメント数が100本を超えるものをいう。中でも、エレクトロスピニング性の点から、モノフィラメントを10～1000本収束したマルチフィラメント又はトウであることが好ましい。

[0022] 供給側電極を通過した直後の複合樹脂成形物(例えば固体の複合繊維)に、例えばレーザ光線を照射し、複合樹脂成形物を加熱溶融する。予め複合樹脂成形物を溶融状または半溶融状とした場合でも、加えて電極間で加熱溶融することにより、複合樹脂成形物を低粘度化することができるので、伸張性を高くすることができる。レーザ光線には、YAGレーザ、炭酸ガス(CO_2)レーザ、アルゴンレーザ、エキシマレーザ、ヘリウムーカドミウムレーザなどの光源から発生されるレーザ光線が含まれる。これらのレーザ光線のうち、高分子樹脂に対して熱吸収率がよく、電源効率が高く、複合繊維の溶融性が高い点から、炭酸ガスレーザによるレーザ光線が好ましい。レーザ光線の波長は、例えば、200nm～20μm、好ましくは500nm～18μm、さらに好ましくは1～16μm(とくに5～15μm)程度である。複合樹脂成形物を加熱溶融する別の手段としては、波長780nm～2．5μm領域の近赤外線のような公知の手段を使用することもできる。

[0023] レーザ光線の照射方法は、特に限定されないが、複合繊維に対して、局所的に照射できる点から、スポット状にレーザ光線を照射する方法が好ましい。このスポット状レーザ光線を複合繊維に照射するビーム径の大きさは、複合繊維の形状に応じて選択できる。具体的なビーム径は、例えば、線状体樹脂（例えば、モノフィラメント・マルチフィラメント・トウ等）の場合、線状体樹脂の平均径よりも大きい径であればよく、例えば、0．5～30mm、好ましくは1～20mm、さらに好ましくは2～15mm（特に3～10mm）程度である。線状体樹脂の平均径とビーム径との比率は、線状体樹脂の平均径に対して、1～100倍程度のビーム径であってもよく、好ましくは2～50倍、さらに好ましくは3～30倍（特に5～20倍）程度のビーム径である。

[0024] そして供給側電極通過後にレーザ光線を照射し、複合樹脂成形物を加熱溶融する場合、供給側電極における樹脂成形物が出る側の端部と、樹脂成形物におけるレーザ光線が照射される部位の距離は1～6mmが好ましい。より好ましくは2～4mmである。距離が1mm未満であると、レーザ光線照射部が電極に非常に近くなるため、電極の温度が高くなり、その結果樹脂成形物が加熱される時間が長くなり、樹脂分解を起こす恐れがあり、6mmを超えるようであると、供給側電極通過時に帯電させた樹脂成形物の帯電量が減衰していき、そこをレーザ光線で加熱溶融しても溶融状体の樹脂が捕集側電極に向かって伸張しにくい傾向にあるからである。

[0025] 複合樹脂成形物を溶融するために必要なレーザ光線の出力は、複合樹脂成形物を構成するいずれかの樹脂の最も融点の高い樹脂の融点以上であり、かつ複合樹脂成形物を構成するいずれかの樹脂が発火または分解しない温度となる範囲に制御すればよい。要は、複合樹脂成形物が粘性を有する状態になればよい。複合樹脂成形物が粘性を持たせるように加熱する温度は、複合樹脂成形物の供給速度やレーザ光線の出力、レーザと複合樹脂成形物間の距離、複合樹脂成形物の太さによって、加熱する温度は変わってくるが、例えばレーザ光線の場合好ましくは160℃～1200℃、より好ましくは600℃～800℃の加熱温度がよい。160℃を下回る温度であると加熱する熱量が少ないため溶融不良が起こり粘性をもちにくく極細化し難く、また、1200℃を超えると、樹脂が発火又は分解し繊維化できない恐れがある。また、具体的なレーザ光線の出力は、用いる複合樹脂成形物の物性値（融点）や形状、太さ

、供給速度などに応じて適宜選択できるが、例えば、3～100mA、好ましくは3～50mA、さらに好ましくは6～40mA程度であってもよい。レーザ光線の出力が3mA未満であると、樹脂を溶融状態にするのにレーザ光線の照射条件は、複合樹脂成形物の融点を測定して制御してもよいが、複合樹脂成形物が径の小さな線状体であり、高電圧が付与される場合には、簡便性の点から、レーザ光線の出力により制御するのが好ましい。レーザ光線は、複合樹脂成形物の周囲から1箇所又は複数箇所から照射してもよい。

[0026] 溶融された複合樹脂成形物は、電気引力とともに捕集側電極に伸張される。このときの伸張倍率は100～1000倍、好ましくは200～800倍、さらに好ましくは300～500倍程度である。この伸張倍率に伸ばされることにより、極細繊維化される。このときには超延伸がおきている可能性もある。この結果、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cmを超える樹脂を含む極細複合繊維の直径は、5μm以下にすることができる。好ましい条件においては、直径3μm以下、さらに好ましい条件においては、1μm以下にすることができる。

[0027] 本発明において、複合樹脂成形物は、断面から見て海島型、分割型、又は芯鞘型であるのが好ましい。このような断面であれば、供給側電極を通過する部分に帯電しやすい樹脂を選択して配置できる。

[0028] なお、繊維径は円形繊維の場合は繊維の直径より求められる。繊維断面からまたは繊維側面から、繊維径(直径)を計測する。

[0029] 異形断面(多角形、楕円、中空、C型、Y型、X型、不定形など)は繊維断面において同じ面積を持つ円形を仮定しその直径を計測することにより繊維径とする。従って、異形繊維の場合は繊維側面より繊維径を求めることはできない。

[0030] 供給側電極を通過する部分の複合樹脂成形物表面上に30%以上露出している樹脂は、体積固有抵抗値が10^{6}～10^{14}Ω・cmであることが好ましい。より好ましくは10^{7}～10^{14}Ω・cmである。このようにすると、複合繊維は供給側電極を通過する際帯電しやすい。

[0031] また、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cmをこえる高い樹脂であっても、樹脂に体積固有抵抗値が低減するようなマスターバッチの練り込み(例えば炭素や金属塩類などの

フィラー類を含むマスターバッチ）や、コロナ加工、フッ素加工、エレクトレット加工など樹脂の抵抗値を下げるような処理手法、または、体積固有抵抗値が下がるような油剤（例えばアニオン系界面活性剤やカチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤など）などを複合樹脂表面に塗布または浸漬するような処理を、単独または複数組み合わせて用いることによって、体積固有抵抗値が高い樹脂であっても、エレクトロスピニング前までに、前記手法を用いて見掛け体積固有抵抗値を下げてやることにより、エレクトロスピニングに適した樹脂となる可能性がある。

[0032] なお、見掛け体積固有抵抗値とは、一般に樹脂で測定される体積固有抵抗（ASTM D-257）の樹脂部分が前記処理手法を用いた試料で測定された値を示す。

[0033] すなわち、樹脂そのものの体積固有抵抗ではなく、処理された樹脂が持つ、体積固有抵抗を示す物である。

[0034] 複合樹脂成形物表面上に体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下である樹脂が30%以上露出しているようにすると、帯電しにくい体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cmを超える樹脂があっても、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下の樹脂が充分に帯電しエレクトロスピニングされる際、その影響力により同時にエレクトロスピニングされ伸張される。

[0035] 複合樹脂成形物表面上に体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下である樹脂が30%以上露出しているようにさえすれば、体積固有抵抗が高い樹脂と低い樹脂の組み合わせでも極細複合繊維が形成され、好ましい条件の場合は直径3μm以下の極細複合繊維が得られる可能性がある。

[0036] もちろん、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下である樹脂同士を組み合わせても別段問題はない。

[0037] 本発明において、複合樹脂成形物の体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下である樹脂の割合は、10質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上がよい。この範囲であれば極細複合繊維を安定して得ることができる。樹脂の割合が10質量%未満であると、複合樹脂成形物表面上にいくら体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下である樹脂を配しても、複合樹脂成形物トータルの樹脂量が少ないため、エレクトロスピニングしたとき、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cmを超えるような帯電しにくい樹脂を大量に捕集側電極に延伸させねばならず、極細化しにくい傾向にある

からである。

[0038] 例えばオレフィン(例えばポリプロピレン、ポリエチレン)のように体積固有抵抗値が10^{16}Ω・cm以上のような帯電しにくい樹脂を配した場合であっても、10^{15}Ω・cm以下の樹脂が10質量%以上あれば、良好なエレクトロスピニングができる。仮にオレフィンのような体積固有抵抗値10^{16}Ω・cm以上の樹脂と、体積固有抵抗値10^{15}Ω・cm以下の樹脂を用いた場合、好ましい体積固有抵抗値10^{15}Ω・cm以下の樹脂の割合は10質量%～70質量%である。より好ましくは35質量%～60質量%である。体積固有抵抗値10^{15}Ω・cm以下の樹脂が10質量%未満であると、前記のように極細化しにくく、70質量%を超えるようであると、エレクトロスピニング上は問題がないが、原料である複合樹脂成形物を作る際にオレフィン部分が極端に少ないため安定した複合樹脂成形物を得るのが難しいからである。

[0039] また、前記複合樹脂成形物表面上に30%以上露出している成分が、エチレンビニルアルコールコポリマー、ポリエステル、ナイロン及びポリウレタンから選ばれる少なくとも一つであり、他相の成分がポリオレフィン、ポリエステル、ナイロン及びポリ乳酸から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

[0040] 前記複合樹脂成形物表面上に30%以上露出している成分は、高度に帯電してエレクトロスピニングによる伸張性が大きいこと及び生体適合性に優れている観点から、エチレンビニルアルコールコポリマーがとくに好ましい。エチレンビニルアルコールコポリマーの体積固有抵抗値は、好ましくは10^{6}～10^{15}Ω・cm、さらに好ましくは10^{7}～10^{9}Ω・cm、さらにより好ましくは$10^{7.5}$～$10^{8.5}$Ω・cmである。

[0041] 前記エチレンビニルアルコールコポリマーは、エチレン酢酸ビニル共重合体を鹸化して得られる。エチレンビニルアルコールコポリマーにおけるエチレンの含有量は特に限定されないが、25～70モル(mol)%であることが好ましく、30～65モル(mol)%であることがより好ましい。市販品としては、クラレ社製商品名“エバール”、日本合成化学工業社製商品名“ソアノール”等があり、本発明ではこれらの市販品を使用できる。また、エチレンビニルアルコールコポリマーの融点は、それに含まれるエチレンとビニルアルコールの含有量により異なり、例えば、エチレンを38モル%含むエチレンビニルアルコールコポリマーの融点は171℃であり、エチレンを55モル%含むエチ

レンビニルアルコールコポリマーの融点は142℃である。また、エチレンビニルアルコールコポリマーは、1種又はエチレンの含有量が異なるエチレンビニルアルコールコポリマー2種以上を混合して用いてもよい。

[0042] 上記エチレン－ビニルアルコールコポリマーの融点は100℃～190℃であることが好ましく、より好ましくは120℃～180℃であり、さらに好ましくは140℃～175℃である。エチレン－ビニルアルコールコポリマーの融点が100℃以上であると繊維化しやすく、エチレン－ビニルアルコールコポリマーの融点が190℃以下であると、繊維同士の交点を熱接着する場合に比較的低温で熱処理することができる。

[0043] 前記他相の成分は、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、ポリトリメチレンテレフタレート、エチレン－プロピレンコポリマー等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド、ポリスチレン等のうち1種又は2種以上を混合して用いてよい。中でも、他相の成分は、繊維強度を得る観点から、融点が150℃～300℃の範囲であることが好ましい。なお、融点が150℃～300℃の範囲のポリマーは、例えば、ポリプロピレン（160℃～175℃）、ポリメチルペンテン（230℃～240℃）、ポリエチレンテレフタレート（212℃～265℃）、ポリブチレンテレフタレート（220℃～267℃）、ナイロン6（210℃～220℃）、ナイロン66（255℃～265℃）等が挙げられる（旭化成アミダス社プラスチックス編集部編、「プラスチック・データブック」1999年12月1日発行、工業調査会、7頁～11頁）。

[0044] とくに表面上に30％以上露出している成分がエチレンビニルアルコールコポリマーで他相の成分がポリ乳酸の芯鞘型複合繊維、海島型複合繊維、又は分割型複合繊維等の複合繊維は、両成分が生体適合性に優れており、かつ繊維内に溶剤を含まないことから、手術用糸、ステント、人工関節などの生体内埋め込み材料、止血材、細胞培養基材、マスク、体液吸収パット等の医療材料、フェイスマスク、対人ワイパーなどの化粧用品に用いることができる。

[0045] 極細複合繊維は繊維内に溶剤を含まないことが好ましい。より好ましくは、極細複合繊維を構成する樹脂が有機溶媒又は有機溶剤に起因する成分を含まないことが好ましい。極細複合繊維が繊維内に溶剤を含まない構成であると、一般に人や動物

に対して毒性を示す溶剤又は溶剤に起因する成分が繊維からしみ出すことがなく、人に触れる分野や医療分野にも適用することができる。なお、有機溶剤は、一般には有機溶媒ともいわれ、有機溶剤に起因する成分とは、溶剤が熱や帯電等により化学変化した成分等である。

[0046] 極細複合繊維の繊維内に溶剤を含まない構成を得るためには、固体状の複合樹脂成形物内が溶剤を含まない構成であればよい。溶剤を含まない複合樹脂成形物は、例えば、複合樹脂成形物が繊維の形態である場合には、樹脂を常套の溶融紡糸法で紡糸することにより得られる。

[0047] 溶剤は、樹脂を溶解又は分散させることができ、かつ人や動物に対して毒性を示すものをいう。例えば、溶剤はヘキサン、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、クロロホルム、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸、1－ブタノール、1－プロパノール、2－プロパノール、メタノール、エタノール、ギ酸等が挙げられる。上述のとおり、極細複合繊維は繊維内に溶剤を含まないことが好ましい。

[0048] 前記極細複合繊維の直径は20μm以下が好ましく、さらに好ましくは0．2～17μmの範囲、特に好ましくは0．5～5μmである。前記の範囲の極細繊維は、通常の溶融紡糸で得ることは困難である。

[0049] エレクトロスピンニングによって得られた複合繊維は、表面上に30％以上露出している成分と、他相の成分が相分離していることが好ましい。相分離により剥離しやすく、極細繊維が得やすい。

[0050] 極細複合繊維は、断面から見て海島型、分割型、又は芯鞘型であるのが好ましい。複合樹脂成形物がマルチフィラメント又はトウである場合、マルチフィラメント又はトウが1つの繊維となったような断面形状の極細繊維となる場合がある。例えば、複合樹脂成形物として芯鞘型複合繊維を600本集束したトウを用いた場合、エレクトロスピニングにより伸張して得られた極細複合繊維は、見かけ上、島成分のセグメント数が1～600である海島型複合繊維が得られる場合である。本発明でいう海島型及び／又は芯鞘型複合繊維は、このような断面形状の極細繊維も含む。

[0051] 前記複合繊維は、表面上に30％以上露出している成分が30～90質量％、他相の

成分が70～10質量%の範囲が好ましい。より好ましくは35:65～60:40である。前記の範囲であれば、電極間で帯電しやすく、紡糸性が良好となる。

[0052] 本発明で得られた極細複合繊維を構成するいずれかの成分を脱離し、残存成分からなる極細繊維とすることもできる。これにより、さらに細い繊維とすることができる。さらに、目的とするポリマーのみを残存させた極細繊維とすることもできる。

[0053] 海島構造または多成分に区分される分割構造は、独立した樹脂1成分のセグメント単位がそもそも小さい(断面形状でいうと非常に小さいものが寄り集まっている)ため、供給側電極の樹脂を帯電させるときの影響、レーザ光線で樹脂を加熱溶融するときの影響を受けやすく、セグメント全体に均一に影響しやすいからと考えられる。

[0054] 得られた極細複合繊維は、どちらか一方の樹脂成分をさらに脱離させ、さらに細い繊維を取り出すこともできる。脱離方法は、酸、アルカリ、有機溶媒による方法など公知の手法でよく、別段限定はされない。脱離方法は、樹脂の溶媒に対する、溶解度積によって適宜選択するとよい。

[0055] とくに鞘がエチレンビニルアルコールコポリマーで芯がポリ乳酸の芯鞘型複合繊維の場合、ポリ乳酸を脱離させる場合は、80～100℃の水や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を水に溶解させたアルカリ性水溶液を用いる。またエチレンビニルアルコールコポリマーを脱離させる場合は、常温(20～30℃)のジメチルスキホキシド(DMSO)、60℃に加熱したイソプロピルアルコール、又は2－プロパノール等を用いることができる。

[0056] 原料である複合樹脂成形物に対する加熱の仕方により、伸張された極細複合繊維を様々な形状にすることができる。例えば、均一に加熱することにより、相似形の断面形状を得ることができる。複合樹脂成形物の一方向の側面から加熱することにより、断面内で溶融状態の偏向が起こり、非相似形の断面形状を得ることができる。その理由は、一方の樹脂側面は十分に溶融されるので伸張されようとするが、反対面は一方の側面に比べて溶融粘度が大きいため、十分に伸張していくことができず、非相似形になるものと考えられる。具体的には、丸形断面がC型断面になるか、あるいは芯成分が2以上に分裂して、さらに細い繊維になる可能性がある。

[0057] 極細複合繊維が捕集側電極に集積されると、繊維構造物を得ることができる。繊維

構造物は捕集側電極に集積したものを直接採取してもよいし、捕集側電極がコンベア形状をなしており、連続的に集積する位置を移動させることにより、シート状の繊維構造物を連続して作製できるようにしてもよい。また、繊維構造物の別の採取方法としては、捕集側電極上に、金属メッシュや織布、不織布、紙などを配置し、そのシート状物の上に極細複合繊維を集積させることにより、積層構造の繊維構造物を得ることができる。さらに、カートリッジ型のフィルターなど、ある程度厚みをもつ物品のようにシート型でないものに集積させてもよい。本発明において繊維構造物とは、繊維シート、フィルター等のある程度厚みをもつ物品等の繊維堆積物をいう。

[0058] 集積させる対象物は、アースを取り、捕集側電極と電位差をなくすことが好ましい。ただし、生産上特に問題がなければ、別段アースをとる必要性はなく、捕集側電極から若干浮いた状態で対象物を保持してもよい。

[0059] 本発明においては、EVOHとPPの組み合わせも好適な例として挙げられる。得られた極細複合繊維は、エチレン－ビニルアルコールコポリマー（EVOH）をさらに脱離させ、ポリプロピレン（PP）繊維のみを取り出すこともできる。エチレン－ビニルアルコールコポリマー（EVOH）は、一例として2－プロパノールを含む水溶液またはジメチルスルホオキシド（DMSO）に浸漬することにより脱離できる。脱離されたポリプロピレン極細繊維は、得られた極細複合繊維よりさらに細くなる可能性がある。得られるポリプロピレン極細繊維の繊維径は、13μm以下であることが好ましい。より好ましいポリプロピレン極細繊維の繊維径は、5μm以下である。例えば、好ましい条件において1．2μm程度にされた芯鞘比50：50の極細複合繊維は、エチレン－ビニルアルコールコポリマーを脱離することによって、さらに細い0．3μmのポリプロピレン極細繊維を得ることができる。

[0060] また、原料である複合樹脂成形物に対する加熱の仕方により、伸張された極細複合繊維及び／または芯成分のポリプロピレンを様々な形状にすることができる。例えば、均一に加熱することにより、相似形の断面形状を得ることができる。複合樹脂成形物の一方向の側面から加熱することにより、断面内で溶融状態の偏向が起こり、非相似形の断面形状を得ることができる。その理由は、一方の樹脂側面は十分に溶融されるので伸張されようとするが、反対面は一方の側面に比べて溶融粘度が大きい

ため、非相似形になるものと考えられる。具体的には、丸形断面がC型断面になるか、あるいは芯成分が2以上に分裂して、さらに細い繊維になる可能性がある。

[0061] 次に、図面を用いて製法について説明する。図1は、本発明における一実施例のエレクトロスピニング装置の概略説明図である。このエレクトロスピニング装置11は、供給側電極1と捕集側電極2との間に電圧発生装置3から電圧を印加し、供給側電極1の直下にレーザ照射装置4から矢印Xに沿ってレーザ光線を照射する。供給側電極と捕集側電極間距離は2～25cmが好ましい。より好ましくは5～20cmである。電極間距離が2cmを下回ると高電圧を印加するためスパークやコロナ放電が起こり、25cmを超えるようであると電気引力の効果が小さくなり、捕集側電極に溶融した繊維が伸張していかなくなる恐れがある。原料の複合繊維7は、容器5に入れられた収納繊維6から引き出され、ガイド8，9を通過し、供給ローラ10からエレクトロスピニング装置11に供給される。原料の複合繊維は、ボビンに巻き取られた糸巻体から供給してもよい。複合繊維7は供給側電極を通過する際帯電する。この帯電状態で、供給側電極1の直下でレーザ照射装置4から矢印Xに沿ってレーザ光線が照射されることにより、複合繊維7は加熱溶融され、電気引力とともに捕集側電極に伸張される。このとき複合繊維は矢印Y方向に伸張され、極細化する。12は極細化された複合繊維が集積した繊維構造物（シート）である。

[0062] 図1において、原料の複合繊維が複数本、例えば図11に示すように複合繊維7a～7fの6本のとき、レーザ照射装置4から反射板ミラー13を介して供給側電極1の直下にレーザ光線を照射してもよい。このとき、反射板ミラー13を操作して、レーザ光線を矢印X1からX2に角度θで振る。これにより、原料の複合繊維7a～7fの全部にレーザ光線を照射できる。このようにすれば、複合樹脂成形物が多数本の複合繊維又は不織布の形態であっても紡糸できる。

[0063] 図2は、本発明における別の実施例のエレクトロスピニング装置の概略説明図である。このエレクトロスピニング装置20は、ポリイミド樹脂板23に取り付けた供給側電極21に高電圧端子22から電圧を印加する。供給側電極はニードル状が好ましい。ニードル状電極において、好ましいニードル長さは5～30mmである。さらに好ましいニードル長さは10～20mmである。ニードル長さが5mmを下回ると原料である複合繊

維の押し出す方向性が定まらず、レーザ光線照射部分に誘導しがたくなる傾向にある。また30mmを超えるようであると、ニードル内を原料繊維が通過する際に抵抗がかかり、押し出すときにスムーズに押し出されない可能性がある。ニードル内径は10～2000μmが好ましい。より好ましい内径は20～1650μmである。内径が20μmを下回ると、処理本数が少なくなり、細いため原料繊維を通すのが難しくなる。2000μmを超えるようであると繊維の内部の方まで帯電させることが難しくなる傾向にある。そして、ニードル状電極は1本である必要はなく、一度に多量のエレクトロスピニングを行いたい場合には、太いニードル1本で行うよりは、細い複数本のニードルを束ねた方が、原料繊維のレーザ光線照射部に誘導する誘導性について有利である。好ましいニードル本数は1～1000本である。さらに好ましいニードル本数は1～300本である。捕集側電極24にはアースを取る。供給側電極21の直下に複数のレーザ照射装置25，25から矢印X1，X2に沿ってレーザ光線を照射する。原料の複合繊維7は、供給側電極21を通過する際帯電する。この帯電状態で、供給側電極21の直下でレーザ照射装置25，25から矢印X1，X2に沿ってレーザ光線が照射されることにより、複合繊維7は加熱溶融され、電気引力とともに捕集側電極24に伸張される。このとき複合繊維は矢印Y方向に一例として数百倍に伸張され、極細化する。29は極細化された複合繊維の集積物である。加熱伸長領域28では、レーザ照射部以降の捕集側電極付近に近づくにつれて温度が低くなる場合、伸張している最中に樹脂の結晶化が始まり、細く引くことが困難になる傾向にあるから、例えば電気ヒーターやなどの加熱手段から熱を送り、繊維が急冷されないように、ヒーターや油槽などの加熱手段から熱を送り、加熱伸張領域28を加熱する事が好ましい。加熱伸張領域の温度は繊維の種類にもよるが、合成繊維のガラス転移点以上融点以下に加熱するとよい。具体的には加熱伸張領域の温度は50～300℃が好ましく、さらに好ましくは100～200℃である。加熱方法は電気を使用した方法で行うことが、細かい温度調整が容易であることから好ましい。

[0064] 図12Aは本発明の一実施例で使用する原料の複合樹脂成形物である複合繊維の断面図である。この複合繊維70はモノフィラメントであり、芯がポリプロピレン（PP）71、鞘がエチレン－ビニルアルコールコポリマー（EVOH）72からなる芯鞘構造をして

いる。図12Bは本発明の一実施例で得られた極細複合繊維の断面図である。この複合繊維73は、芯が極細化されたポリプロピレン(PP)74、鞘が極細化されたエチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH)75からなる芯鞘構造をしている。

[0065] 図13Aは本発明の別の実施例で使用する原料の複合樹脂成形物である複合繊維の断面図である。例えば、この複合繊維76はマルチフィラメントを仮止めした例であり、芯がポリプロピレン(PP)77、鞘がエチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH)78からなる芯鞘構造のフィラメントを複数本収束している。収束するための仮止めは、例えば複数本の複合繊維に熱湯をかけることにより得られる。図13Bは本発明の別の実施例で得られた極細複合繊維の断面図である。この複合繊維80は、芯が極細化されたポリプロピレン(PP)81、鞘が極細化されたエチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH)82からなる芯鞘構造をしている。

実施例

[0066] 以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0067] 1．原料樹脂

下記の樹脂を使用した。

(1)ポリエチレンテレフタレート(PET):東レ社製商品名“T200E”、融点255℃、固有粘度(IV)0．64

(2)ポリプロピレン(PP):日本ポリプロ社製商品名“SA03”、融点161℃、JIS－K－7210に準じて測定したメルトフローレート(MFR;測定温度230℃、荷重21．18N(2．16kgf))30

(3)ナイロン6(Ny):宇部興産社製商品名“1015B”、分子量15000

(4)高密度ポリエチレン(PE):日本ポリエチレン社製商品名“HE481”、融点130℃、JIS－K－7210に準じて測定したメルトフローレート(MFR;測定温度190℃、荷重21．18N(2．16kgf))12

(5)実験番号10で使用したエチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH):日本合成化学社製“K3835BN”、融点171℃、JIS－K－7210に準じて測定したメルトフローレート(MFR;測定温度230℃、荷重21．18N(2．16kgf))35を使用した。

(6)実験番号11～12で使用したエチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH):日本合成化学社製“SG544”、融点170℃、JIS－K－7210に準じて測定したメルトフローレート(MFR;測定温度230℃、荷重21．18N(2．16kgf))45を使用した。

(7)実験番号11～12で使用したポリ乳酸(PLA):トヨタ自動車社製“U'z S－32”、融点179℃、体積固有抵抗値:9×10^{16}(Ω・cm)を使用した。

[0068] 2．原料複合樹脂成形物の製造

原料複合樹脂成形物は、常法にしたがい、溶融紡糸し未延伸糸を得、原料の複合樹脂成形物(複合繊維)とした。

[0069] 3．エレクトロスピニング方法

エレクトロスピニング装置は図2に示す装置を使用し、その条件は表2に示すとおりとした。

レーザ装置:鬼塚硝子社製PIN－30R(定格出力30W、波長10．6μm、ビーム径6mm)

電極間の電圧:35kV

電極間距離:8cm

原料繊維の送り出し速度:6．0mm／min

雰囲気温度:28℃

レーザ強度:100V、8mA

供給側電極とレーザ照射部の距離:4mm

供給側電極:ユニコントロールズ株式会社製 UNシリーズ 20G×15を1本で使用

[0070] 4．繊維径の測定方法

走査電子顕微鏡(SEM、日立製作所社製商品名“S－3500N”、倍率1500倍)を使用して、繊維側面を観察し、任意の30本の測定結果から平均値を求めた。

[0071] (実施例1)

実験番号1～12について、原料複合樹脂成形物の第1成分、第2成分、断面構造、樹脂比率、繊維径について、表2に示すとおりとした。

[0072] これらの原料複合樹脂成形物を使用して、図2に示すエレクトロスピニング方法で極細繊維を製造した。エレクトロスピニング条件及び得られた極細繊維の繊維径を表

2にまとめて示す。

[0073] [表2]

実験番号	原料繊維					スピンニング条件				エレクトロスピンニング後の繊維径（μm）	溶脱成分	溶脱率（%）	溶脱後繊度（μm）
	芯成分	鞘成分	断面構造	樹脂比率	繊維径（μm）	電界強度（kV）	極間距離（cm）	レーザ強度（mA）	紡出速度（mm/min）	加熱伸張領域温度(℃)			
1	PET	Ny	芯鞘	50/50	360	32.5	20	20	5.41	160	4.70	—	—	—
2	Ny	PET	芯鞘	30/70	410	32.5	20	40	5.41	160	—	—	—	—
3	Ny	PET	芯鞘	50/50	410	32.5	20	40	5.41	160	0.56	—	—	—
4	Ny	PET	芯鞘	70/30	410	32.5	20	40	5.41	160	—	—	—	—
5	PET	PE	16分割	50/50	120	32.5	20	40	20.3	160	1.93	—	—	—
6	PET	PE	16分割	50/50	220	32.5	5	16	5.41	160	1.08	—	—	—
7（比較例）	PET	PE	芯鞘	50/50	420	32.5	5	20	5.41	160	紡出不可	—	—	—
8	PE	PET	芯鞘	50/50	420	32.5	5	20	5.41	160	2.15	—	—	—
9（比較例）	PP	PE	芯鞘	50/50	220	32.5	20	10	5.41	160	紡出不可	—	—	—
10	PP	EVOH	海島 島37本	50/50	360	32.5	20	20	5.41	160	2.21	—	—	—
11	PLA	EVOH	16分割	50/50	350	32.5	20	20	5.41	なし(常温)	1.21	PLA	100	0.78
12	PLA	EVOH	芯鞘	50/50	400	32.5	20	20	5.41	なし(常温)	1.85	EVOH	100	1.12

[0074] 表2における実験番号11～12の溶媒脱離条件は次のとおりである。

A. EVOHの脱離

ジメチルスルホキシド20mlにエレクトロスピンニングにより得られた複合繊維を1g入れ、常温（20～30℃）で15時間攪拌した。その後、溶剤を吸引濾過し、メタノールにて置換洗浄した後、常温で1時間乾燥させてPLA繊維を得た。

B. PLAの脱離

5質量％水酸化カリウム水溶液200mlにエレクトロスピンニングにより得られた複合繊維を1g入れ、80℃で15時間攪拌した。その後、溶剤を吸引濾過し、純水にて置換洗浄した後、60℃で1時間乾燥させてEVOH繊維を得た。

[0075] 表2から明らかなとおり、実験番号1～6、8，10～12はいずれも複合樹脂成形物が供給側電極を通過する部分の複合樹脂成形物表面は、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下の樹脂が50％又は100％としたことにより、良好なスピニング性と極細繊維が得られた。また、得られた複合繊維に溶剤は存在していなかった。

[0076] これに対して実験番号7、9は、複合繊維の鞘成分がポリオレフィンであり、複合樹脂成形物の表面の樹脂が帯電しにくく、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cmを超える樹脂100％であったことから、紡出することはできなかった。

[0077] 実験番号3で得られた極細繊維の断面図の走査電子顕微鏡（SEM、倍率20000倍）の写真を図3に示し、概略断面図を図4に示す。図4において、30は極細の芯鞘構造の複合繊維、31はNy、32はPETである。体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下であるPETが鞘成分とした芯鞘複合であり、表面上に100％露出しているため、良好なスピニング性を有し、伸張された繊維は相分離していた。この条件の場合は原料として芯鞘構造の複合樹脂成形物を使用したため、相似形の極細複合繊維が得られた。

[0078] 実験番号5で得られた極細繊維の断面図の走査電子顕微鏡（SEM、倍率10000倍）の写真を図5に示し、概略断面図を図6に示す。図6において、40は極細の16分割構造の複合繊維、41はPET、42はPEである。体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下のNyを使用した分割型複合であり、表面上に体積固有抵抗が低い樹脂が50％露出しているため、良好なスピニング性を有し、伸張された繊維は相分離していた。

この条件の場合は原料として分割型の複合樹脂成形物を使用したため、相似形の分割型極細複合繊維が得られた。

[0079] 実験番号6で得られた極細繊維の断面図の走査電子顕微鏡（SEM、倍率4000倍）の写真を図7に示し、概略断面図を図8に示す。図8において、50は極細の16分割構造の複合繊維、51はPET、52はPEである。体積固有抵抗値が$10^{15}\Omega\cdot$cm以下であるNyを使用した分割型複合であるため、表面上に体積固有抵抗が低い樹脂が50％露出しているから、良好なスピニング性を有し、伸張された繊維は相分離していた。

[0080] 実験番号10で得られた極細繊維の断面図の走査電子顕微鏡（SEM、倍率10000倍）の写真を図9に示し、概略断面図を図10に示す。図10において、60は極細の海島構造の複合繊維、61はPP、62はEVOHである。体積固有抵抗値が$10^{15}\Omega\cdot$cm以下であるEVOHを使用した海島型複合であり、表面上に体積固有抵抗が低い樹脂が100％露出しているため、良好なスピニング性を有し、伸張された繊維は相分離していた。この条件の場合は原料として海島型の複合樹脂成形物を使用したため、相似形の海島型極細複合繊維が得られた。

[0081] 実験番号11で得られた極細繊維の断面図は図5及び図6とほぼ同一であった。図6において、40は極細の16分割構造の複合繊維、41はPLA、42はEVOHである。体積固有抵抗値が$10^{15}\Omega\cdot$cm以下のEVOHを使用した分割型複合であり、表面上に体積固有抵抗低い樹脂が50％露出しているため、良好なスピニング性を有し、伸張された繊維は相分離していた。この条件の場合は原料として分割型の複合樹脂成形物を使用したため、相似形の分割型極細複合繊維が得られた。また、実験番号11はPLAを脱離することにより、EVOH単一成分の極細繊維を得ることができた。

[0082] 実験番号12で得られた極細繊維の断面図は図3及び図4とほぼ同一であった。図4において、30は極細の芯鞘構造の複合繊維、31はPLA、32はEVOHである。体積固有抵抗値が$10^{15}\Omega\cdot$cm以下であるEVOHが鞘成分とした芯鞘複合であり、表面上に100％露出しているため、良好なスピニング性を有し、伸張された繊維は相分離していた。この条件の場合は原料として芯鞘構造の複合樹脂成形物を使用したため、相似形の極細複合繊維が得られた。また、実験番号12はEVOHを脱離すること

により、PLA単一成分の極細繊維を得ることができた。

[0083] (実施例2)

実験番号13～15については、複合樹脂成形物である原料繊維は図12Aに示す断面構造のものを使用した。実験番号16～17(比較例)の断面構造は表3に示す。その他、実験番号13～17の芯鞘成分、樹脂比率、繊維径については、表3に示すとおりである。

[0084] これらの原料繊維を使用して、前記したエレクトロスピニング方法で極細繊維を製造した。得られた実験番号13の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率2000倍)の写真を図14に示す。実験番号14～15も同様な外観であった。

[0085] 得られた極細繊維は、2－プロパノール70gと蒸留水30gからなる90℃の混合溶液にエチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH)が完全に溶解するまで十分に浸漬し、エチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH)を除去した。EVOH除去後の実験番号1～3の極細繊維の走査電子顕微鏡(SEM、倍率2000倍)の写真を図15～17に示す。得られた結果を表3に示す。

[0086] [表3]

実験番号	原料繊維					エレクトロスピニング後の繊維径(μm) ( )内標準偏差	鞘成分脱離後の繊維径(μm) ( )内標準偏差
	芯成分	鞘成分	断面構造	樹脂比率	繊維径 μm		
13	PP	EVOH	芯鞘	30/70	452	1.85(1.60)	
14	PP	EVOH	芯鞘	50/50	438	3.46(0.76)	
15	PP	EVOH	芯鞘	70/30	472	16.34(3.32)	12.74(4.59)
16 (比較例)	PP	－	単一	－	600	紡出不可	－
17 (比較例)	EVOH	PP	芯鞘	50/50	450	紡出不可	－

[0087] 表3から明らかなとおり、実験番号13～15は芯がポリプロピレン(PP)、鞘がエチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH)の複合繊維を原料として使用したことにより、スピンニング後の繊維径1．85～16．34μmが得られた。エチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH)の成分比が多いほうが、スピニング性は良好で細径化できたが、繊維径分布のバラツキは大であった。

[0088] また、エチレン－ビニルアルコールコポリマー(EVOH)を除去した後、ポリプロピレン(PP)単独の極細繊維を得ることができた。

[0089] （実施例3）

実験番号18～20については、複合樹脂成形物である原料繊維は図13Aに示す断面構造のものを使用し、芯鞘成分、樹脂比率、繊維径については、表4に示すとおりである。この繊維を60本使用して収束させた。収束は60本の繊維の束を、一方をクリップで固定し、他方を軽く引っ張り緊張させることにより引きそろえ、熱湯をかけ仮固定し、乾燥させることにより得られた。例えば、実験番号18においては、繊維径120μmのフィラメント繊維を60本収束させ、図13Aのようにした。

[0090] これらの原料繊維を使用して、前記したエレクトロスピニング方法で極細繊維を製造した。得られた実験番号18の極細繊維の走査電子顕微鏡（SEM、倍率5000倍）の写真を図18に示す。実験番号19～20も同様な外観であった。

[0091] 得られた極細繊維は、2－プロパノール70gと蒸留水30gからなる90℃の混合溶液にエチレン－ビニルアルコールコポリマー（EVOH）が完全に溶解するまで十分に浸漬し、エチレン－ビニルアルコールコポリマー（EVOH）を除去した。EVOH除去後の実験番号18～20の極細繊維の走査電子顕微鏡（SEM、倍率5000倍）の写真を図19～21に示す。得られた結果を表4に示す。

[0092] [表4]

実験番号	原料繊維					エレクトロスピニング後の繊維径（μm）（ ）内標準偏差	鞘成分脱離後の繊維径（μm）（ ）内標準偏差
	芯成分	鞘成分	断面構造	樹脂比率	繊維径 μm		
18	PP	EVOH	芯鞘	30/70	120	1.53(0.55)	0.43(0.19)
19	PP	EVOH	芯鞘	50/50	121	1.21(0.30)	0.70(0.09)
20	PP	EVOH	芯鞘	70/30	115	1.38(0.31)	1.28(0.42)

[0093] 表4から明らかなとおり、実験番号18～20は芯がポリプロピレン（PP）、鞘がエチレン－ビニルアルコールコポリマー（EVOH）の複合繊維を原料として使用したことにより、スピニング後の繊維径1．21～1．53μmが得られた。スピンニング性は良好で、実施例3と比較しても、さらに安定して細径化でき、繊維径分布のバラツキも小さかった。また原料の芯鞘複合繊維と相似形の極細複合繊維が得られた。

[0094] また、エチレン－ビニルアルコールコポリマー（EVOH）を除去した後のポリプロピレン（PP）の繊維径は0．43～1．28μmであった。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明で得られる極細の複合繊維及び繊維構造物は、フィルター、電池セパレータ(特にリチウムイオン電池用セパレータ)、紙、不織布、人工毛皮のスキン層等に有用である。また、手術用糸、ステント、人工関節などの生体内埋め込み材料、止血材、細胞培養基材、マスク、体液吸収パット等の医療材料、フェイスマスク、対人ワイパーなどの化粧用品等として有用である。

請求の範囲

[1] 2以上の相を持つ固体状の複合樹脂成形物であり、複合樹脂成形物は、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下の樹脂が複合樹脂成形物表面上に30％以上露出しており、前記複合樹脂成形物を、供給側電極前及び／又は前記供給側電極と捕集電極間で加熱溶融し、エレクトロスピニング（electro spinning）により伸張して得られる極細複合繊維であって、

前記極細複合繊維を構成する繊維成分は相分離していることを特徴とする極細複合繊維。

[2] 前記極細複合繊維は繊維内に溶剤を含まない請求項1に記載の極細複合繊維。

[3] 前記複合樹脂成形物は繊維であり、相構造が海島型、分割型、又は芯鞘型である請求項1に記載の極細複合繊維。

[4] 前記複合樹脂成形物は、モノフィラメント、又は複数本収束したマルチフィラメント若しくはトウである請求項1又は3に記載の極細複合繊維。

[5] 前記複合樹脂成形物表面上に30％以上露出している成分が、エチレンビニルアルコールコポリマー、ポリエステル、ナイロン及びポリウレタンから選ばれる少なくとも一つであり、他相の成分がポリオレフィン、ポリエステル、ナイロン及びポリ乳酸から選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の極細複合繊維。

[6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の極細複合繊維を構成するいずれかの成分を脱離した極細繊維。

[7] 2以上の相を持つ固体状の複合樹脂成形物であって、かつ体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下である樹脂を複合樹脂成形物表面上に30％以上露出させておき、前記複合樹脂成形物を供給側電極に供給する工程と、

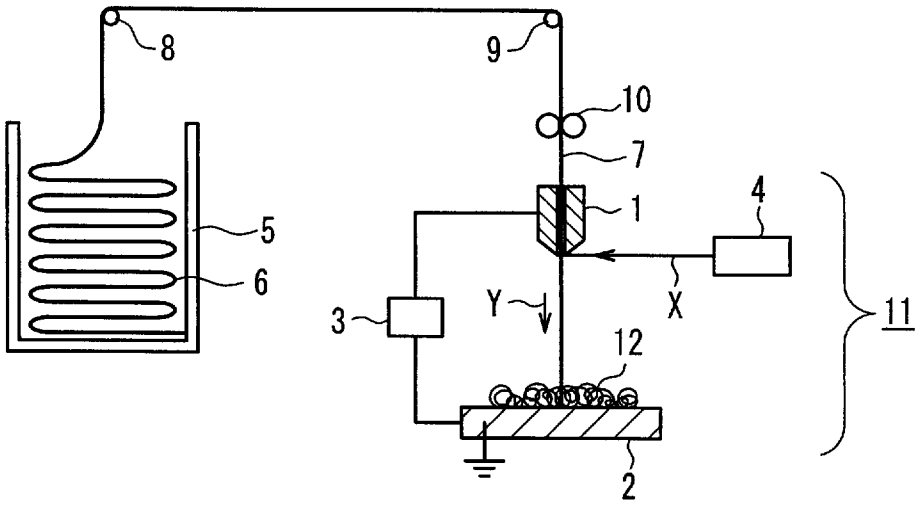
前記供給側電極前及び／又は前記供給側電極と捕集側電極との間で加熱溶融する工程と、

前記溶融した複合樹脂成形物をエレクトロスピニング（electro spinning）により伸張する工程を含む極細複合繊維の製造方法。

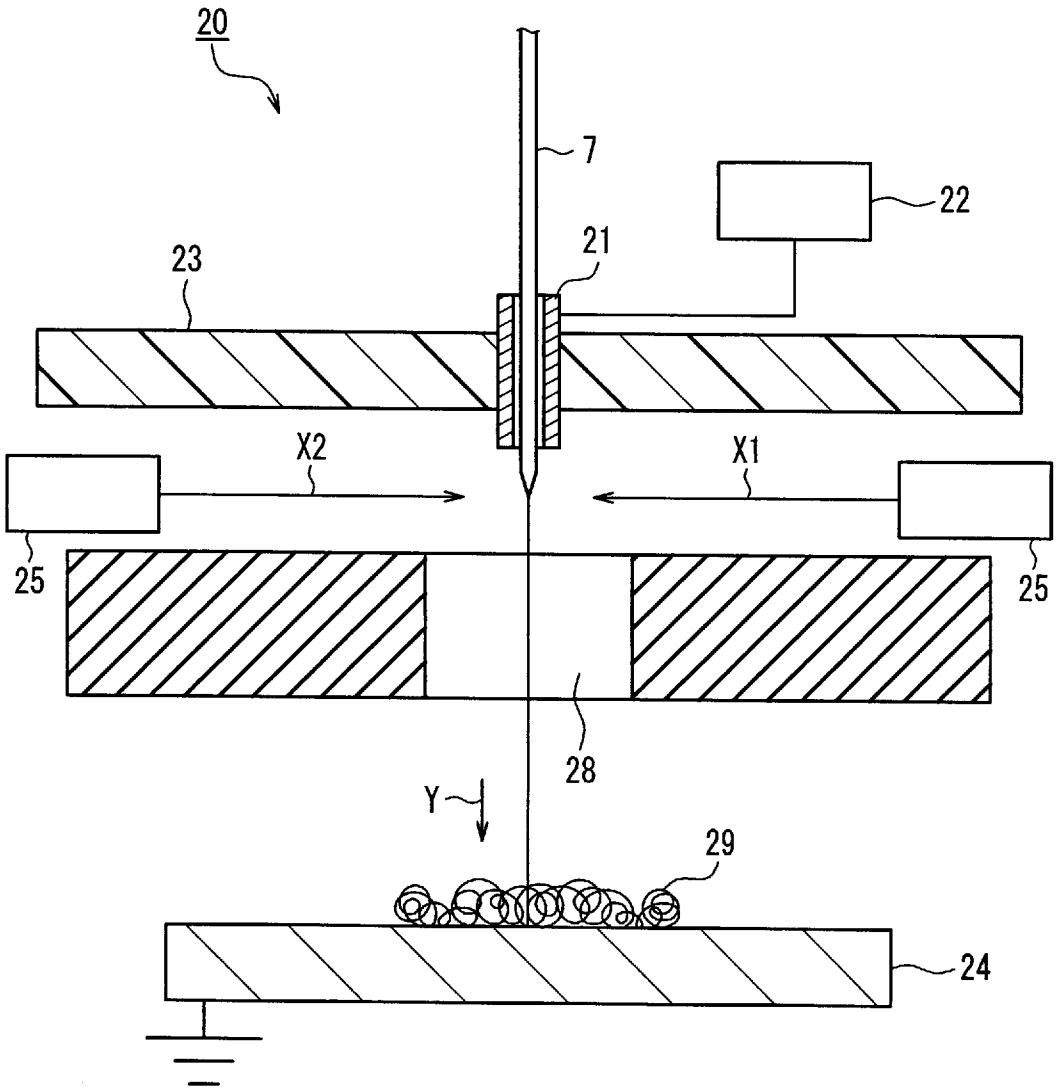
[8] 前記複合樹脂成形物が加熱溶融される部分から捕集側電極との間に、加熱伸張領域を設けた請求項7に記載の極細複合繊維の製造方法。

[9] 2以上の相を持つ固体状の複合樹脂成形物であり、複合樹脂成形物は、体積固有抵抗値が10^{15}Ω・cm以下の樹脂が複合樹脂成形物表面上に30％以上露出しており、前記複合樹脂成形物を、供給側電極前及び／又は前記供給側電極と捕集電極間で加熱溶融し、エレクトロスピニング（electro spinning）により伸張して得られ、前記極細複合繊維を構成する繊維成分は相分離している極細複合繊維を含むことを特徴とする繊維構造物。

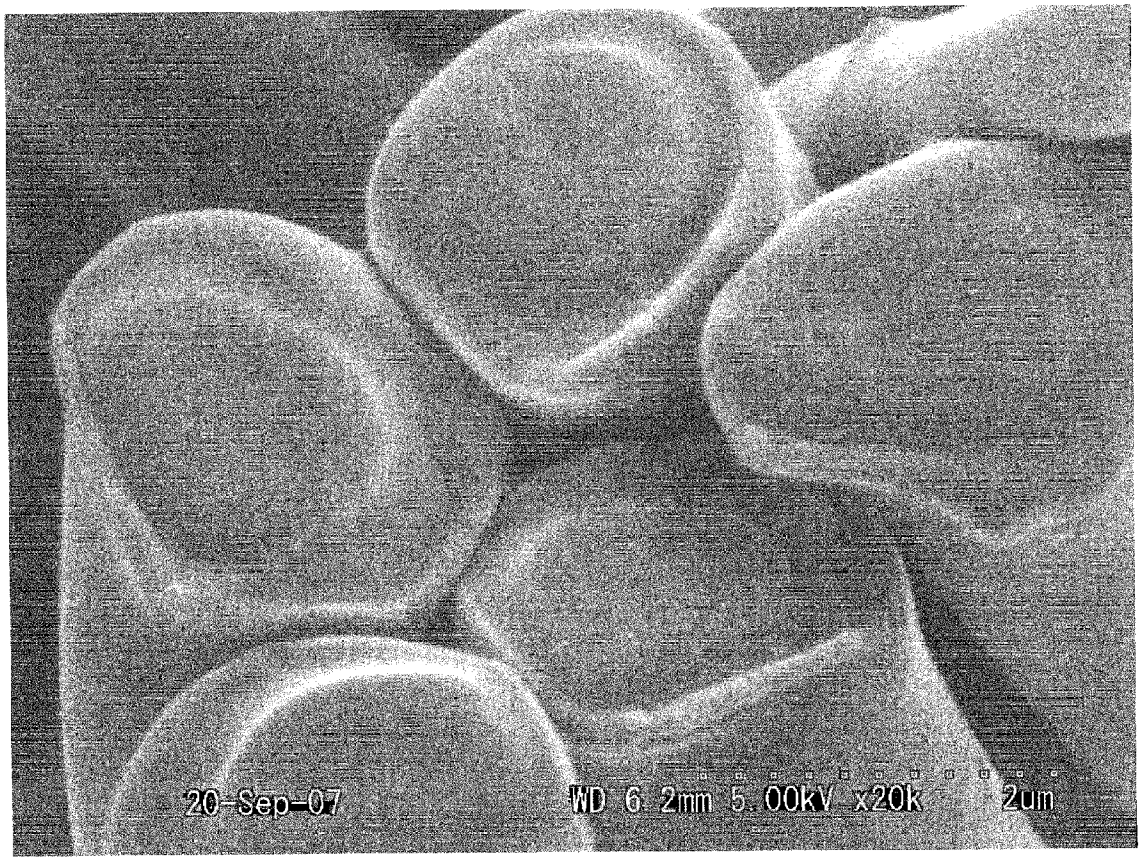
[図1]



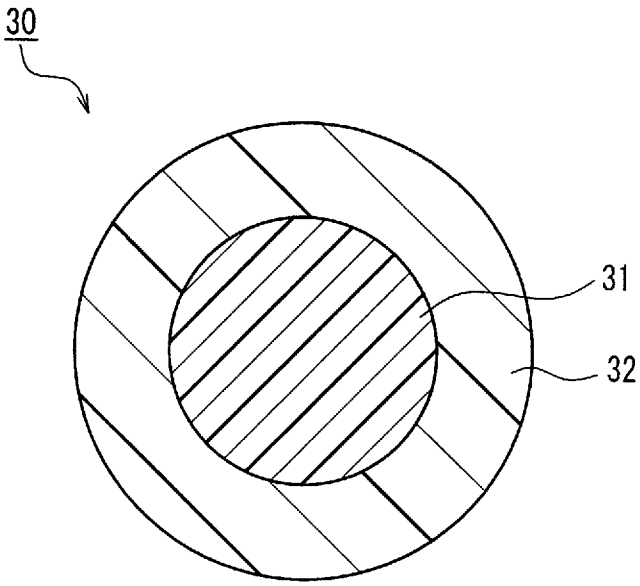
[図2]



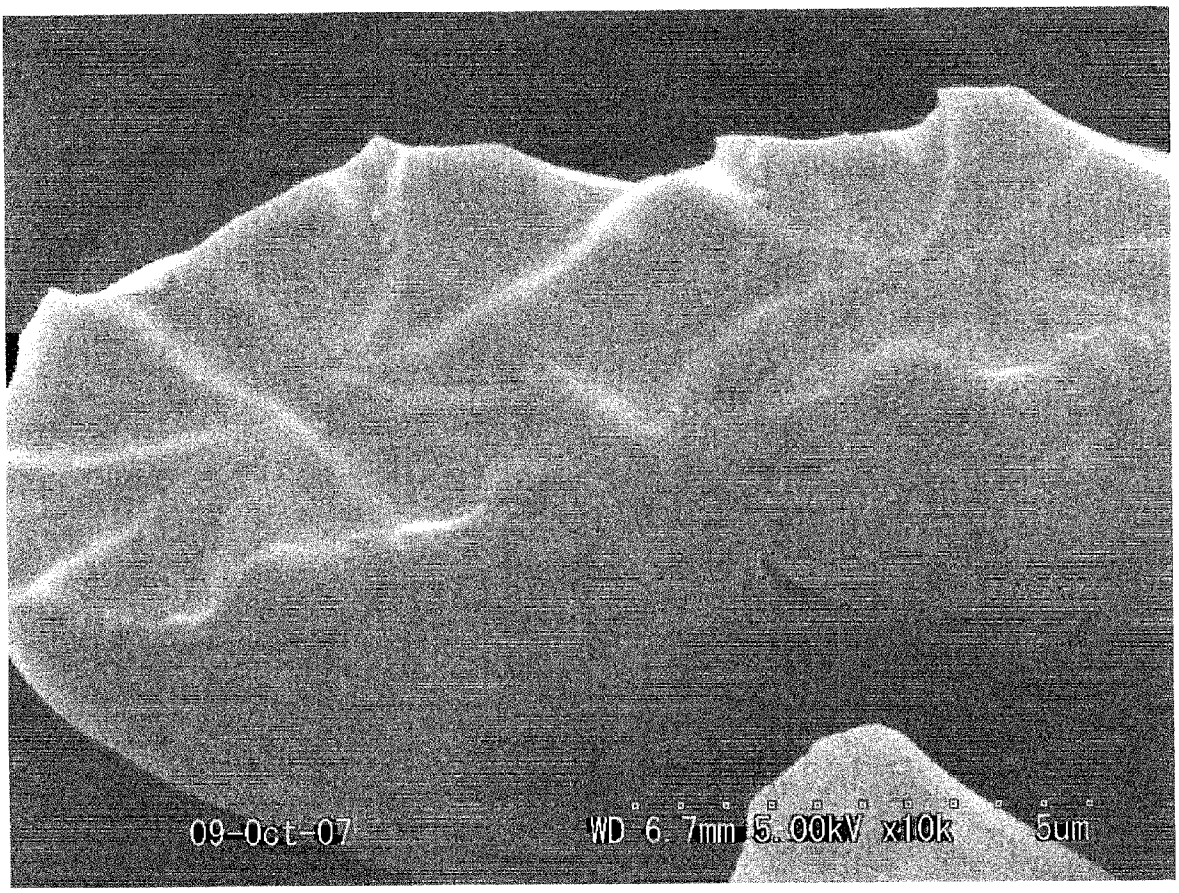
[図3]



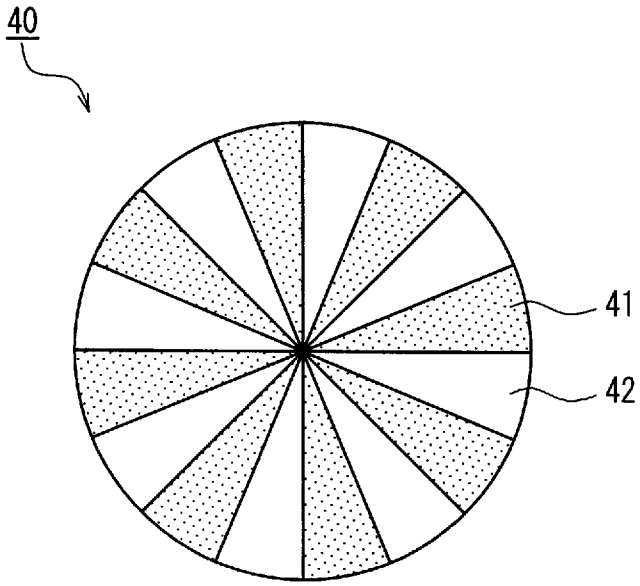
[図4]



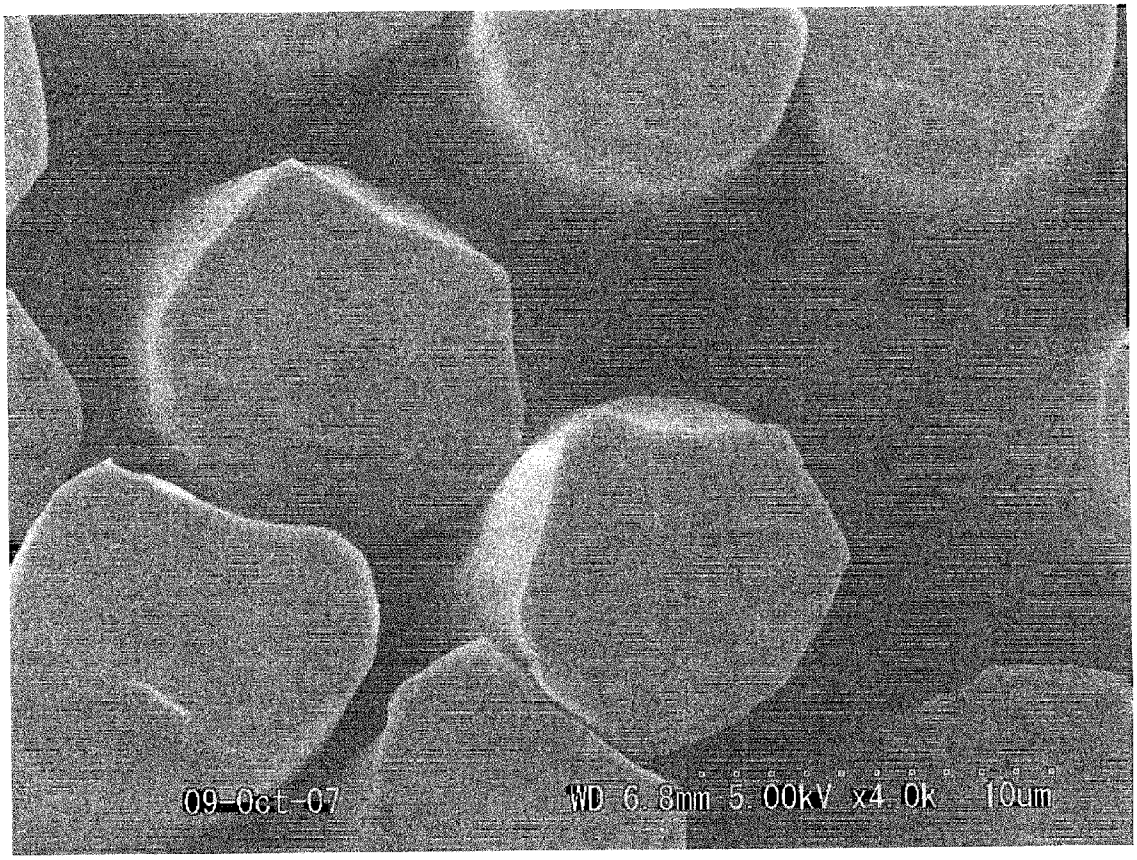
[図5]



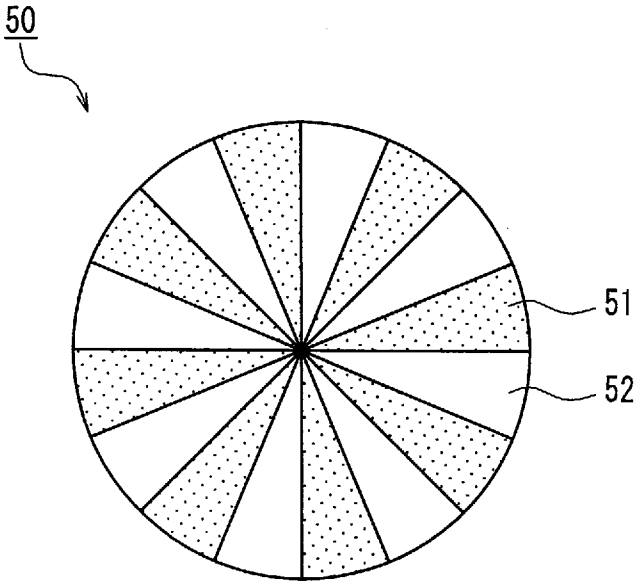
[図6]



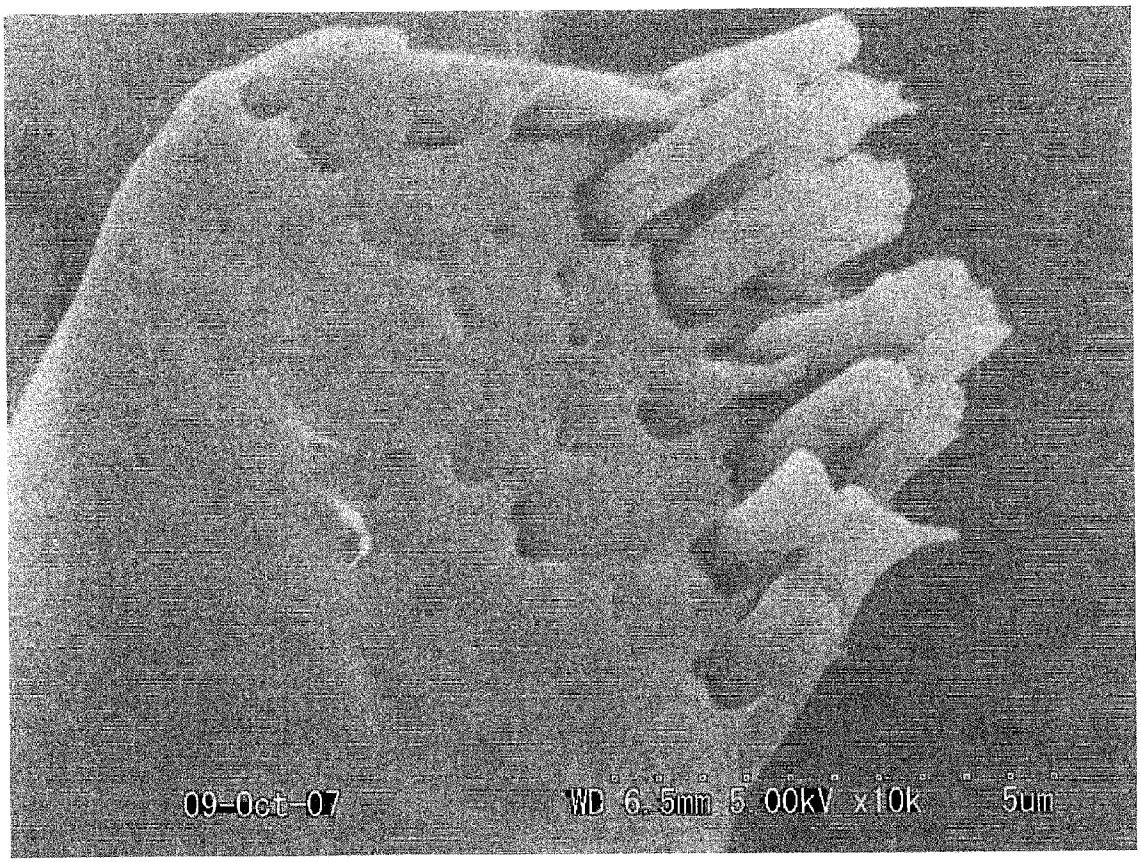
[図7]



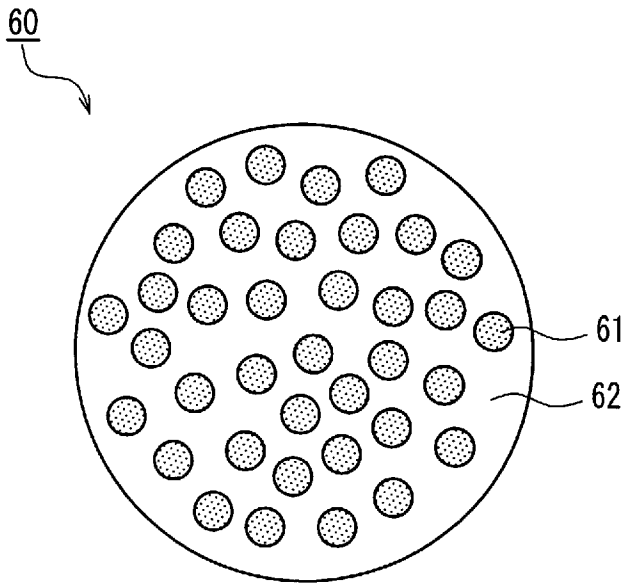
[図8]



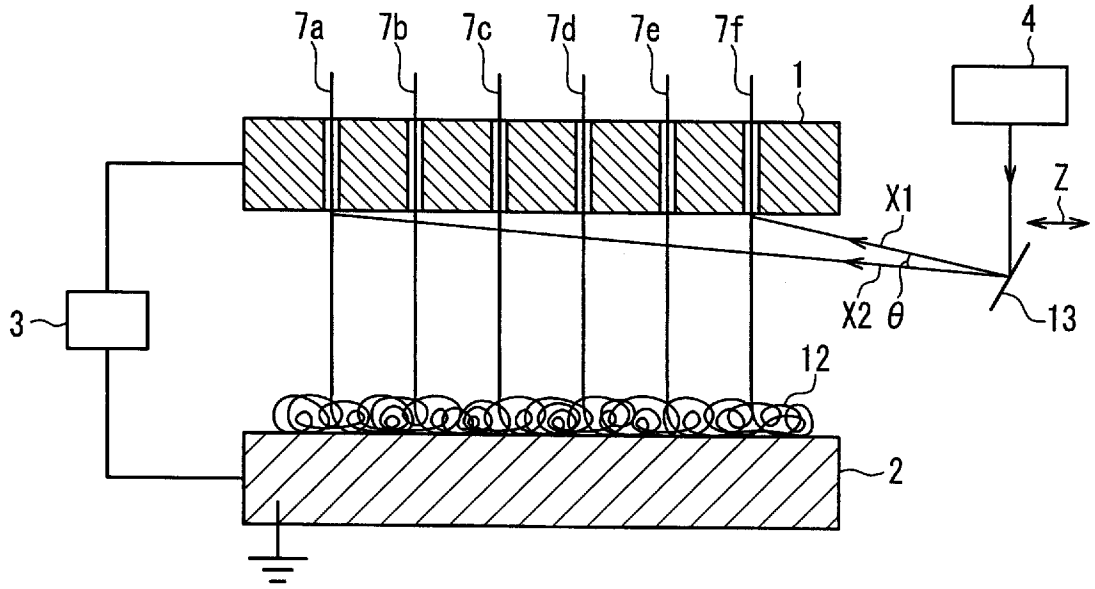
[図9]



[図10]

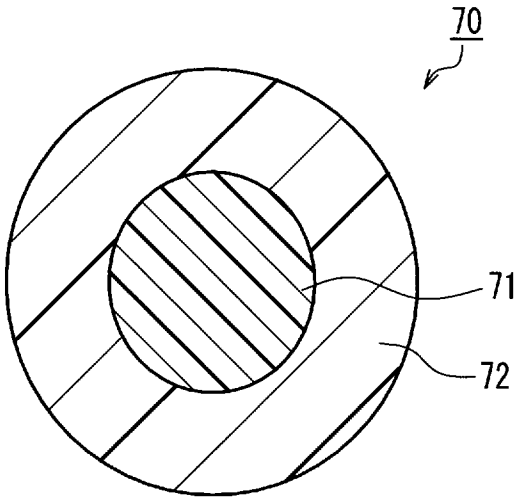


[図11]

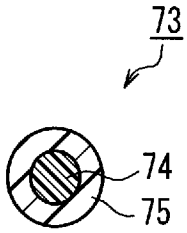


[図12]

A

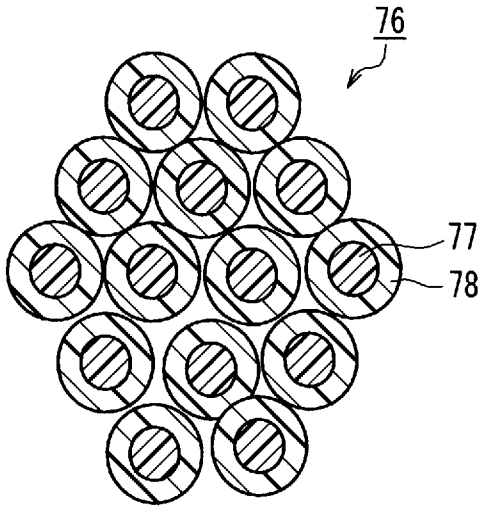


B

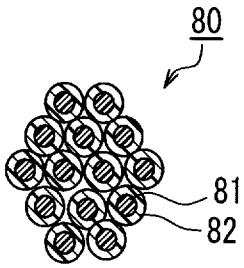


[図13]

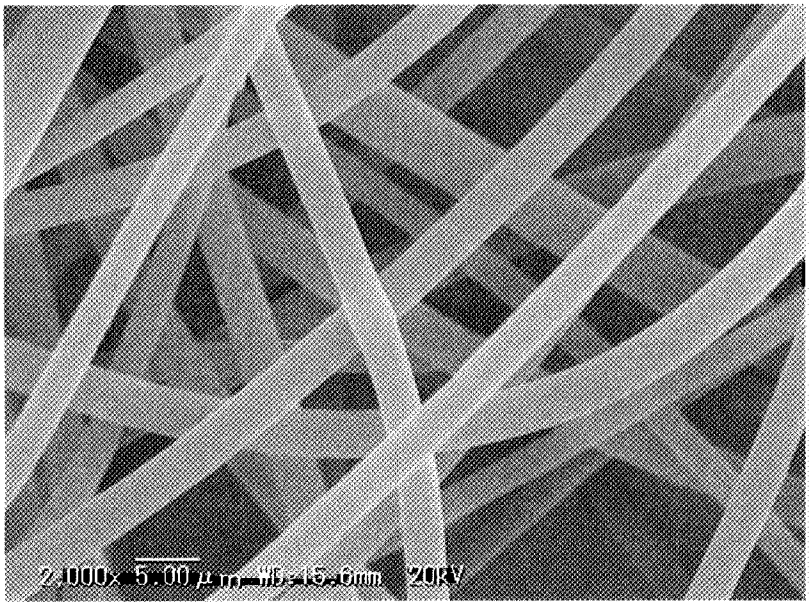
A



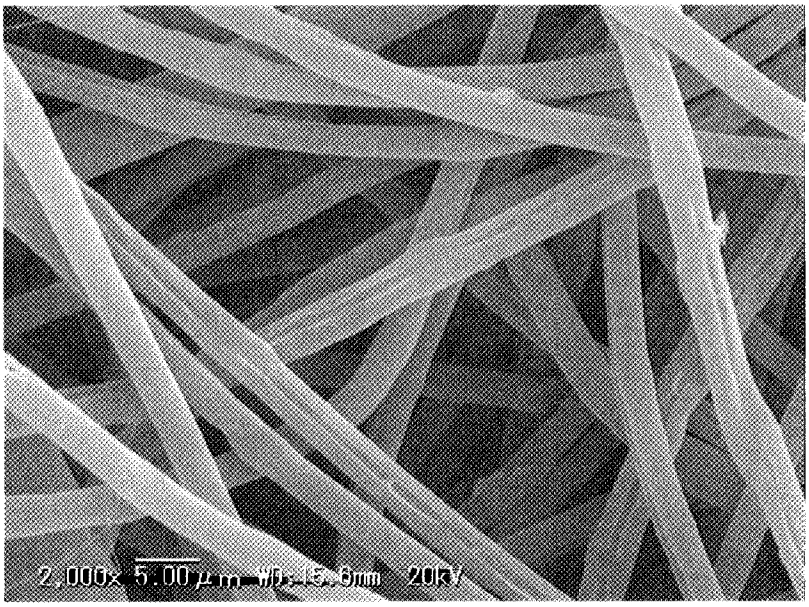
B



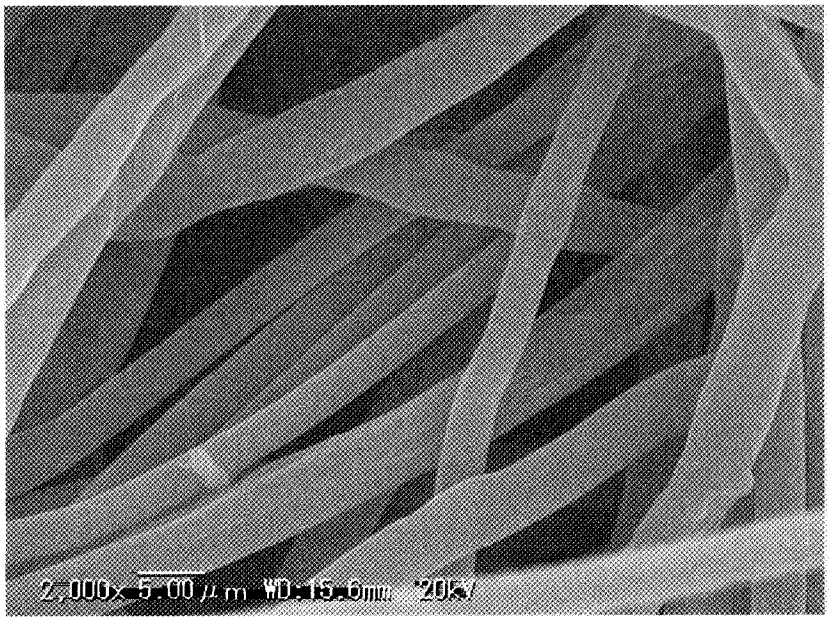
[図14]



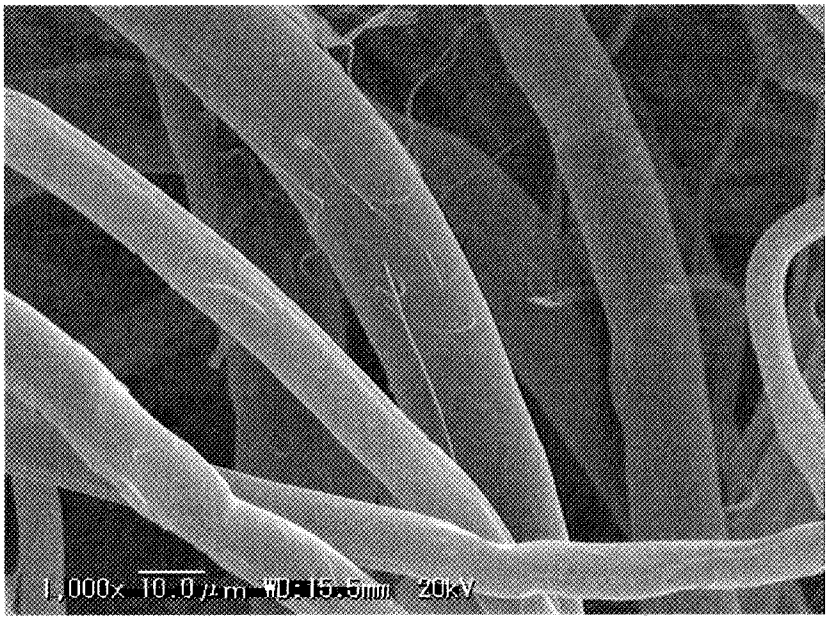
[図15]



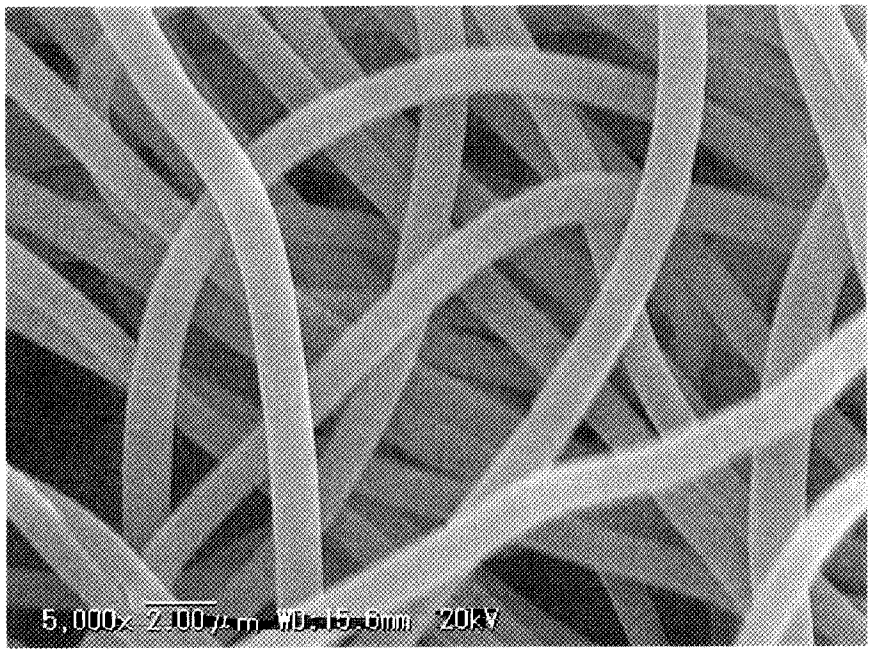
[図16]



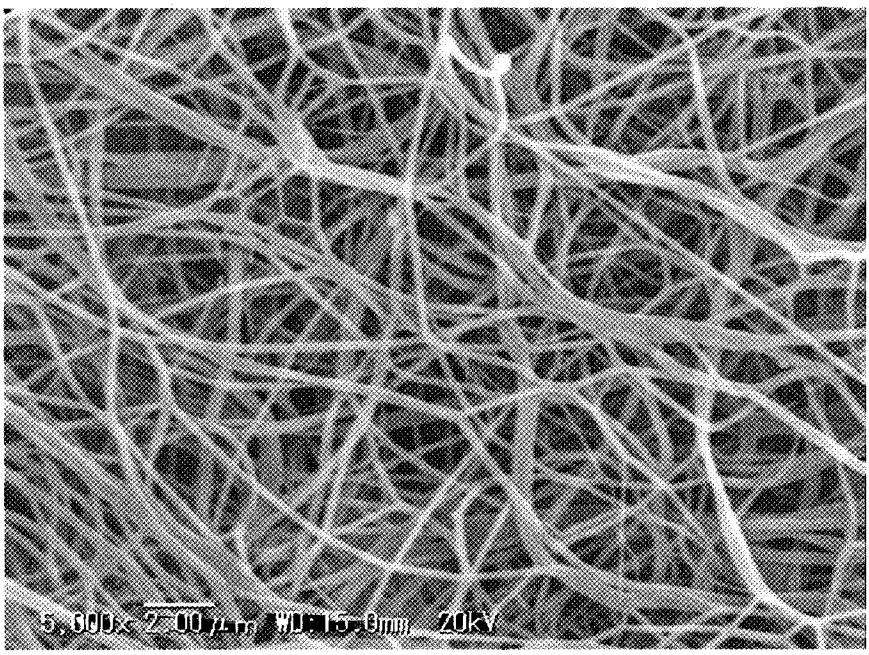
[図17]



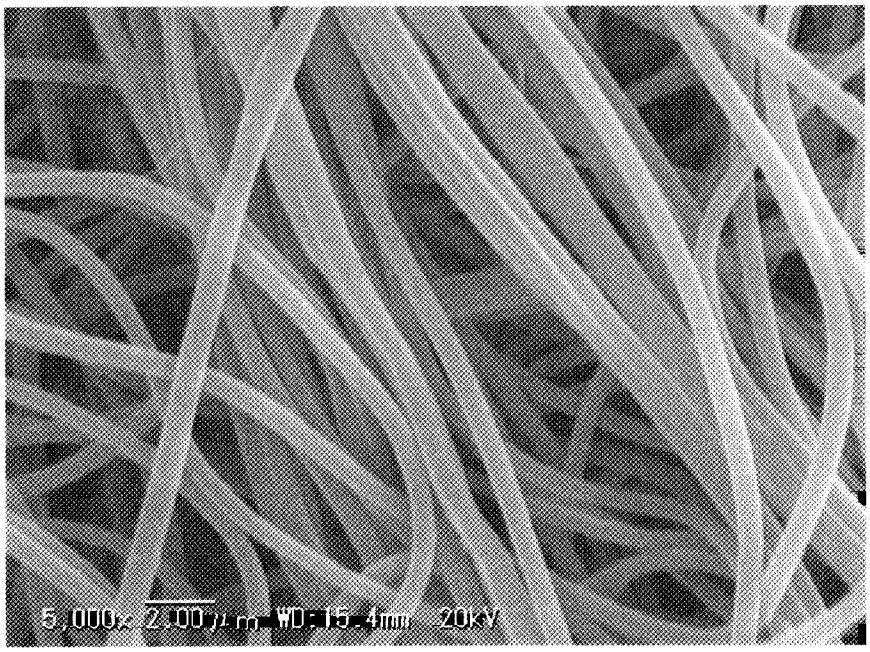
[図18]



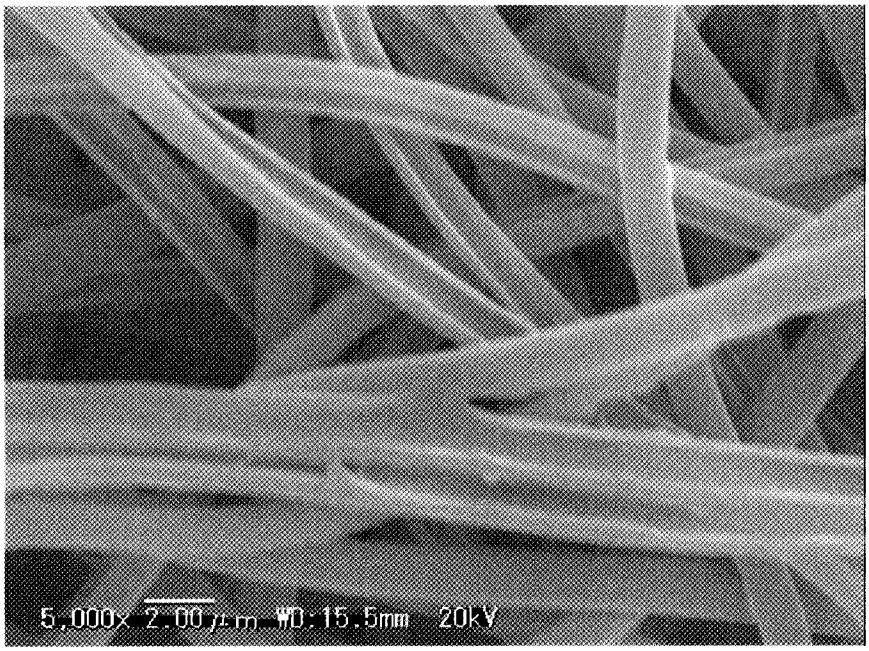
[図19]



[図20]



[図21]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/071677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D01F8/04(2006.01)i, *D01D5/08*(2006.01)i, *D02J1/22*(2006.01)i, *D04H1/72*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D01F8/04, D01D5/08, D02J1/22, D04H1/72

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
A	WO 2006/099107 A2 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 21 September, 2006 (21.09.06), Whole document & US 2006/0292369 A1 & EP 1856314 A & CA 2601992 A & KR 10-2007-0110024 A & CN 101137779 A	1-9
A	JP 2007-154336 A (SNT Co.), 21 June, 2007 (21.06.07), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 2006-69142 A (Teijin Techno Products Ltd.), 16 March, 2006 (16.03.06), Full text (Family: none)	1-9

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 February, 2009 (05.02.09)	17 February, 2009 (17.02.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/071677

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,A	JP 2008-303521 A (Teijin Techno Products Ltd.), 18 December, 2008 (18.12.08), Full text (Family: none)	1-9
P,A	JP 2008-7902 A (Teijin Fibers Ltd.), 17 January, 2008 (17.01.08), Full text (Family: none)	1-9
E,A	JP 2009-24295 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 05 February, 2009 (05.02.09), Full text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０７１６７７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D01F8/04(2006.01)i, D01D5/08(2006.01)i, D02J1/22(2006.01)i, D04H1/72(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D01F8/04, D01D5/08, D02J1/22, D04H1/72

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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	関連する請求の範囲の番号
A	WO 2006/099107 A2 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2006.09.21, whole document & US 2006/0292369 A1 & EP 1856314 A & CA 2601992 A & KR 10-2007-0110024 A & CN 101137779 A	１－９
A	JP 2007-154336 A (株式会社ＳＮＴ) 2007.06.21, 全文 (ファミリーなし)	１－９
A	JP 2006-69142 A (帝人テクノプロダクツ株式会社) 2006.03.16, 全文 (ファミリーなし)	１－９

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０５．０２．２００９	国際調査報告の発送日 １７．０２．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｓ　９０４７ 菊地　則義 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	関連する請求の範囲の番号
E,A	JP 2008-303521 A (帝人テクノプロダクツ株式会社) 2008.12.18, 全文 (ファミリーなし)	１－９
P,A	JP 2008-7902 A (帝人ファイバー株式会社) 2008.01.17, 全文 (ファミリーなし)	１－９
E,A	JP 2009-24295 A (株式会社巴川製紙所) 2009.02.05, 全文 (ファミリーなし)	１－９