

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5082038号
(P5082038)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 20/26 (2006.01)	B O 1 J 20/26 Z
B O 1 D 39/00 (2006.01)	B O 1 D 39/00 B
B O 1 D 39/14 (2006.01)	B O 1 D 39/14 K
B O 1 D 39/16 (2006.01)	B O 1 D 39/16 A
B O 1 J 20/32 (2006.01)	B O 1 J 20/32 Z

請求項の数 2 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-76685 (P2007-76685)	(73) 特許権者	505374783 独立行政法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(22) 出願日	平成19年3月23日(2007.3.23)	(73) 特許権者	000201881 倉敷繊維加工株式会社 大阪府大阪市中央区久太郎町2丁目4番31号
(65) 公開番号	特開2008-229586 (P2008-229586A)	(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
(43) 公開日	平成20年10月2日(2008.10.2)	(72) 発明者	玉田 正男 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
審査請求日	平成22年2月5日(2010.2.5)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフト重合された機能性不織布フィルタ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミド又はポリオレフィンから選ばれる基材の平均径が2 ~ 5 μmの連続繊維からなるメルトブロー不織布に、大気下において10 ~ 30 kGyの放射線を照射する第一の工程と、次いで、大気下にある、界面活性剤と水によりエマルジョン化された、グリシジルメタクリレート、ビニルベンジルグリシジルエーテル及びクロロメチルスチレンからなる群から選択される反応性モノマーの液槽に浸漬して、液相にてグラフト重合させる、該第一の工程とは非連続に行われる第二の工程と、該グラフト重合によりメルトブロー不織布に付加されたグラフト鎖に、さらに、スルホン基、アミノ基、イミノジエタノール基又はイミノジ酢酸基である機能性官能基を導入する第三の工程とからなることを特徴とする機能性不織布フィルタの製造方法。

【請求項2】

前記ポリオレフィンは、ポリプロピレン、プロピレンとエチレンの共重合体、ポリエチレン、又はエチレンと炭素数4以上の他の - オレフィンとの共重合体から選ばれる一種であることを特徴とする請求項1に記載の機能性不織布フィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフト重合された機能性不織布フィルタ及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、不織布化された高分子基材を放射線照射の後、エマルジョングラフト重合によ

り機能性官能基を導入し、有害金属成分や有害ガスを吸着する機能性不織布フィルタ及びその製造方法に関する。ここで言う「機能(性)」とは、イオン交換によって、液体に含まれる金属イオンの吸着除去や空気清浄に求められる有害ガスの吸着除去などのフィルタ性能にかかわる機能のことをいう。

【背景技術】

【0002】

従来の技術では、放射線照射が窒素雰囲気の中で実施され、また、基布に対するモノマーのグラフト重合は、窒素雰囲気または大気を遮断した状態で行われていた(例えば、特許文献1~4参照)。

また、その放射線量は、上記特許文献1~4に記載の発明の詳細な説明では、そのいずれも30~300kGyの範囲で実施されている。そして、グラフト率の向上のために、照射量の増加によって活性化を昂進させると、照射によるポリマーの損傷が生じるのみならず、グラフト重合後にも残存するラジカルによって、高分子が経時的に崩壊・劣化する傾向があり、経時的な品質の安定を欠くため、適用する基材は、照射架橋型のポリエチレンに限られていた。

【0003】

また、グラフトする反応性モノマーは、原液か、またはアルコール、ジメチルスルフォキシドなどの有機溶媒との混合状態で用いられていた。有機溶媒の使用は、環境への負荷が大きく、また、操業の安全対策や廃棄のためのコスト増にもつながっていた。

【0004】

この点において、特許文献4に開示されたエマルジョングラフト重合法は、水と界面活性剤によりエマルジョン化された反応性(重合性)モノマーを用い、アルコールなどの有機溶媒を使用しないので、好都合である。

しかしながら、この特許文献4に開示されたエマルジョングラフト重合法においても、窒素雰囲気では照射およびグラフト重合を行わないと、十分なグラフト率が得られない。また、この方法では、放射線の照射量を下げることでも可能ではあるが、照射線量を下げると十分なグラフト率を得るために、反応時間が長くなるという製造上の欠点があった。

尚、本発明において、上記「十分なグラフト率」とは、用途によりさまざまであるが、前述のフィルタ機能性として求められる性能とコストとの関係から、100%(基材に対するグラフトモノマーを重量比で表す)を目安としている。

【0005】

また、従来、使用される不織布基材は、ポリエチレン短繊維やポリエチレン・ポリエステル芯の複合繊維をカードマシンでシート化したものなどであるが、短繊維ステープルには、カットによるダスト(多くは切削屑、リント)が多く含まれ、精密な液体ろ過フィルタ用途には、不向きである。

さらに、従来の技術、特許に見られる不織布素材は、前記の事由でポリエチレン繊維が用いられているが、紡糸生産上の観点および短繊維を用いてカーディングという方法で不織布化する工程において、繊維径を細くすることに限界があった。一般に、外観良好な不織布を得るには、繊維度1デシテックス(12~13 μm)が扱える下限の繊維径であるため、通常は2ないし6デシテックス(20ないし30 μm に相当)の繊維度のものが当用途に使われてきた。また、他の合繊素材、ポリプロピレン、ポリエステル繊維、ナイロン繊維などについても、同様である。

このような繊維構成の不織布基材にあっては、グラフト率を高めるためには、放射線量を高めて繊維の径方向の内深部まで活性化し、グラフト反応を浸透させる必要があった。

【0006】

ところが、前記したように、高レベル量の放射線照射による活性化によって、高分子自体が分子切断により崩壊し、照射以後も、残存したラジカルにより分解が経時進行するという現象があり、具体的には、機械的物性の低下や、繊維の脱落、変色、発臭などの点で問題があった。

これらのような理由により、合成繊維の不織布グラフト用基材としては、ポリエチレン

10

20

30

40

50

のごとき架橋型のポリマーが選ばれてきたが、その繊維径の繊維の細さにおいて、生産上繊維に限界のある短繊維不織布系に限られてきた。また、照射線量が大きい先行技術においては、照射装置とそれに伴う安全対応装置への投資負担が大きくなり、また、エネルギーコスト、照射における基材の走行速度の制約など、生産性、経済性面の課題があった。

【特許文献1】特許第3787596号公報

【特許文献2】特開平11-279945号公報

【特許文献3】特許第3293031号公報

【特許文献4】特開2005-344047号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、有機系溶媒を用いず（環境対応）、照射線量の低くてすむ不織布基材および製造方法を検討し、液体ろ過フィルタやエアフィルタ用途などに好適に用いることができる各種素材のグラフト重合された高性能の機能性不織布フィルタ及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、メルトブロー法とよばれる特定の不織布製造法により得られた、平均径1～8 μm 、好ましくは2～5 μm の範囲の連続した極細繊維からなる不織布基材を用い、該不織布基材にエマルジョン化した反応性モノマー（又は重合性モノマー）を、液相下にてグラフト重合させる製法にあって、放射線量が30kGy以下、好ましくは20kGyの低照射量であっても、比較的短時間の反応時間にて十分なグラフト率を得ることができ、さらに、モノマーをエマルジョン化し、その接触状態において、減圧又は窒素雰囲気の有無にかかわらず、また、低い放射線量においても、良好かつ十分なグラフト率を得ることができることを見出し、さらに、検討を重ねて本発明を完成するに至った。

20

【0009】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、ポリアミド又はポリオレフィンから選ばれる基材の平均径が2～5 μm の連続繊維からなるメルトブロー不織布に、大気下において10～30kGyの放射線を照射する第一の工程と、次いで、大気下にある、界面活性剤と水によりエマルジョン化された、グリシジルメタクリレート、ビニルベンジルグリシジルエーテル及びクロロメチルスチレンからなる群から選択される反応性モノマーの液槽に浸漬して、液相にてグラフト重合させる、該第一の工程とは非連続に行われる第二の工程と、該グラフト重合によりメルトブロー不織布に付加されたグラフト鎖に、さらに、スルホン基、アミノ基、イミノジエタノール基又はイミノ酢酸基である機能性官能基を導入する第三の工程とからなることを特徴とする機能性不織布フィルタの製造方法が提供される。

30

【0010】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記ポリオレフィンとは、ポリプロピレン、プロピレンとエチレンの共重合体、ポリエチレン、又はエチレンと炭素数4以上の他の α -オレフィンとの共重合体から選ばれる一種であることを特徴とする機能性不織布フィルタの製造方法が提供される。

40

【0012】

本発明は、上記した如く、機能性不織布フィルタの製造方法などに係るものであるが、その好ましい態様としては、次のものが包含される。

(1) 前記基材がポリアミドであることを特徴とする上記の機能性不織布フィルタの製造方法。

(2) 前記界面活性剤は、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、及びそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする上記の機能性不織布フィルタの製造方法。

50

また、本発明の機能性不織布フィルタの好ましい使用態様としては、上記のいずれかの製造方法より得られた機能性不織布フィルタを、単独または別種の補強基材と積層してプリーツ状または、円筒巻き状のカートリッジとすることができる。さらにまた、高密度ポリエチレン又はP T F Eのごとき微多孔膜を組み合わせ、プリーツまたは円筒状に積層してカートリッジ化してなる流体ろ過用カートリッジフィルタを提供することができる。

【発明の効果】

【0013】

本発明の機能性不織布フィルタ及びその製造方法では、さまざまな不織布の製法のなかで、メルトブロー法という製法によって製造する平均径が1～8 μm 、好ましくは2～5 μm の範囲から選定された極細繊維からなる不織布を、グラフト基材とする。ここで、メルトブロー法不織布とは、通常一般に、熱可塑性高分子（ポリマー）を溶融させ、高压で押し出すと共に熱風（高温空気）で吹き飛ばして成形する極細繊維からなるシート状不織布であり、これを任意の長さにロール状に巻き取って当用途に提供される。

一方、他の不織布の製法では、これより太い繊維（通常12 μm 以上）で構成されるのに対し、メルトブロー法不織布では、連続した極細繊維で構成され、単位坪量比較では、繊維の本数すなわち繊維表面積が増加し、繊維の深部までグラフトを浸透させなくとも基材全体として十分なグラフト率を得ることができるので、本発明の機能性不織布フィルタ及びその製造方法は、放射線量の大幅な引き下げとグラフト重合時間の短縮を可能にする。

なお、本発明では、グラフト化の観点からは、基材不織布の繊維径は細い方が好ましいが、不織布原反の生産性と原反の強度及び表面外観（毛羽立ちやフライ）とのバランスにおいて、平均径が2～5 μm の範囲が好ましいとするものである。

【0014】

また、本発明では、従来のエマルジョングラフト重合法では不可欠の窒素雰囲気下とする放射線照射およびグラフト反応操作が不要であって、窒素などの不活性ガスが不要であることは作業上多くの利点があり、運転コストや設備コスト、安全対策への負荷が減じる効果が得られる。

その理由は、極細繊維化により単位重量当りの表面積が増加し、低照射線量でもグラフト重合に十分な活性ラジカルが繊維表面に確保されることと、照射エネルギーの低下により照射雰囲気のオゾンの発生が抑制され、活性の減衰が抑えられるためと推測される。また、極細化の利点として、流体に含まれるイオンの捕捉には、同一坪量においては繊維径の細い方が通過流体の接触面積が大きく、通液処理速度が高められることが利点として挙げられる。

すなわち、本発明においては、平均径が1～8 μm 、好ましくは2～5 μm の極細連続繊維からなるメルトブロー法不織布を用いることにより、放射線を大気下或いは窒素雰囲気下で、30kGy以下、好ましくは20kGy以下の照射量に低減でき、そののち、大気下にあるエマルジョン化した反応モノマーと液相下で接触してグラフト重合を完了させることによって、実用上十分に高いグラフト効率を得られることを可能にしたものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の機能性不織布フィルタは、ポリアミド又はポリオレフィンから選ばれる基材の平均径が1～8 μm 、好ましくは2～5 μm の連続繊維からなるメルトブロー不織布に、大気下において30kGy以下の放射線を照射した後、大気下にあるエマルジョン化された反応性モノマーの液槽内に浸漬して、液相にてグラフト重合させることにより得られることを特徴とするものである。本発明では、基材の目付け重量は、グラフト重合の処理の操作性とフィルタの加工適正、要求フィルタ性能などから勘案して決められる。通常は30～200 g/m^2 の範囲から選ばれるが、これに限定されるものではない。

以下、本発明の機能性不織布フィルタ及びその製造方法について、詳細に説明する。

【0016】

本発明に係るグラフト重合は、先ず第一の工程として、ポリアミド又はポリオレフィンから選ばれる高分子基材による平均径が1～8 μmの連続繊維からなるメルトブロー不織布を、大気下にて、30 kGy以下の放射線照射によって活性化する工程を経る。

この活性化したメルトブロー不織布を、水、界面活性剤および反応性モノマーを含むエマルジョンに浸漬して、前記の高分子基材にグラフト重合を完了させる第二の工程からなる。

本発明において、第一の工程（照射）と第二の工程（グラフト重合）は、工程間の時間を短縮するという意味においては、連続工程とすることも考えられるが、本発明では、非連続の独立した工程としても、以下に述べる各種方法によって、簡便に実施可能である。

即ち、放射線照射を行った後、基布を一旦、冷凍保存して第二工程に移す方法、または、照射直後に大気下にある反応性モノマーと一旦接触含浸させて、含液状態のままロール状に巻き取った後、そのロールをモノマー液槽に浸漬してグラフト反応を完了させる方法などのバッチ処理的な方法が挙げられる。

尚、本明細書中における「エマルジョン」とは、一般に、水に対して不溶性である反応性モノマー液の小滴が水溶媒中に分散した系をいう。反応性モノマー液の小滴の大きさに限定はなく、数nm～数十nm程度のマイクロエマルジョンや1nm程度のナノエマルジョンも含むものとする。したがって、水に対して不溶性である反応性モノマー液と水溶媒が存在する限り、界面活性剤の添加により、水/油間の界面張力を低下させて、見かけ上一様に混ざり合った状態の系も含むものとする。

この第二の工程を経て、第三の工程として、前記の基材に形成されたグラフト鎖に、スルホン基、アミノ基、イミノジ酢酸基などの機能性官能基を導入することを含むものである。

【0017】

本発明では、照射線量について、繊維深部へのラジカルを発生させる必要がなく、低線量でグラフト重合を行うことができ、その結果、基材への損傷を軽減することができる。また、低線量でグラフト重合を行うため、適用できる高分子素材が広がり、ポリエチレン（PE）以外にも、照射による分子量の崩壊を伴うポリアミド（PA）、ポリプロピレン（PP）など多岐に渉るメルトブロー不織布素材が利用できる。特に、ポリアミド（PA）やポリプロピレン（PP）では、30 kGy以下、好ましくは20 kGy以下の線量で、グラフト重合として十分である。ただし、10 kGy未滿の照射線量とすると、活性ラジカルの発生低下により、十分なグラフト率が得られないので好ましくない。

これらの樹脂は、耐熱性が高く、極細化のコントロールが容易であり、ダスト捕集率の高いフィルタを設計できるので、使用用途の範囲に広がり期待できる。

【0018】

特に、本発明の特徴であるPAメルトブロー不織布基材とエマルジョン重合を組み合わせると、高いグラフト効率を得ることができる。

この理由としては、極細繊維化されたPA素材自体が、低照射線量で効率よく活性種（ラジカル）が発生するか、あるいは、PAに親水性があるため、当該モノマーエマルジョンが繊維表面によく馴染み、かつ、繊維径が極細であるためにエマルジョンとの接触面積が増えるため、液相下でのグラフト反応性を向上させているものと推察される。

【0019】

ここで、ポリアミド（PA）としては、特に限定されなく、ナイロンの一般名をもつ、酸アミド（-CONH-）を繰り返し単位に持つ合成高分子であり、例えば、ポリアミド3（ナイロン3）、ポリアミド4（ナイロン4）、ポリアミド6（ナイロン6）、ポリアミド6-6（ナイロン6-6）、ポリアミド12（ナイロン12）などが挙げられる。

また、ポリオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1などのオレフィンの単独重合体、あるいはこれらオレフィンの2種類以上のランダムあるいはブロック共重合体が挙げられる。中でもポリプロピレン（PP）としては、ポリプロピレン単独重合体、又はエチレン・プロピレン系共重合体などであり、そのエチレン含量については特に特定されないが、メタロ

10

20

30

40

50

セン触媒により製造されたものは、放射線の損傷による物性低下が少なく好ましい。

また、ポリエチレン(PE)としては、特に限定されなく、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のいずれもメルトブローで不織布化が可能なものは使用できる。

【0020】

極細繊維構成のメルトブロー不織布を用いることは、液体ろ過フィルタ用途を考慮した場合、単に流体に含まれる各種イオンの捕捉性能を向上させるのみならず、流体中に含まれる微粒子ダストの除去(除塵)性能の向上にも、寄与する。

これは、繊維径が小さいほど、フィルタとしてのポアサイズが小さくなるため、例えば、平均繊維径4~5 μm 程度のメルトブロー不織布では、50 g/m^2 程度の目付け重量においては約20 μm 前後の最大ポアサイズの不織布フィルタを得ることができる。尚、比較として、1デシテックス(約12 μm 相当)の短繊維不織布の最大ポアサイズは、50 μm 以上である。

【0021】

不織布基材にグラフト重合させる反応性モノマーとしては、ビニル基を有するモノマーが挙げられ、特に限定はなく、例えば、アクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)、アクロレイン、グリシジルメタクリレート(GMA)、クロロメチルスチレン、ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

また、反応性モノマーにおけるビニル基を有するモノマーとして、リン酸基を有するビニルモノマーも挙げられ、例えば、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、ジ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $[\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 、又はこれらの混合モノマーなどである。

【0022】

このビニル基を有するモノマー、例えば、GMAを基材にグラフトし、次に第三の工程として、このグラフト側鎖にイオン交換機能のある官能基を導入し、例えば、亜硫酸ナトリウムなどのスルホン化剤を反応させてスルホン化し、カチオン交換基に転化させたり、ジエタノールアミンなどを用いてアミノ化し、アニオン交換基を導入したりすることができる。また、イミノジ酢酸などのキレート化剤を作用させてイミノジ酢酸基(イミノ二酢酸基)(IDA基： $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)をグラフト鎖に導入し、鉛など重金属の吸着機能を付与することができる。

【0023】

機能性官能基としては、上記のスルホン基、アミノ基、イミノジ酢酸基(イミノ二酢酸基)が好ましいものとして挙げられるが、それら以外に、所望する機能、例えば重金属(鉛、カドミニウム、砒素など)の吸着機能により、アミドキシム基、リン酸基、カルボン酸基、エチレンジアミン三酢酸基、イミノジエタノール基などが挙げられる。

【0024】

このような機能性不織布フィルタの実施形態により、流体に溶解した金属イオンを吸着・回収できる。例えば、半導体製造に用いられる純水に含まれる各種の金属イオン、銅、ナトリウムなどはスルホン基により吸着でき、また、飲料水、廃液に含まれる鉛、カドミニウムなどはイミノジ酢酸基によって、捕捉することができる。

【0025】

また、流体が気体の場合、イオン交換基をスルホン基またはアミノ基化することにより、気体に含有する酸性またはアルカリガスを効率よく吸着させることができる。

気体に含まれる有害成分の除去の例として、アンモニアやトリメチルアミンなどのアルカリガス、 NO_3 、 SO_3 などの酸性ガス、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドなどを吸着することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

グラフト重合用の反応性モノマーをエマルジョン化する界面活性剤としては、陰イオン系、陽イオン系、両性イオン系、非イオン系界面活性剤のいずれも、使用することができる。また、これらの数種を併用してもよい。

具体的には、陰イオン系界面活性剤としては、特に限定はないが、アルキルベンゼン系、アルコール系、オレフィン系、リン酸系、アミド系の界面活性剤などであり、例えば、ドデシル硫酸ナトリウムが挙げられる。

また、陽イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、オクタデシルアミン酢酸塩、トリメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。非イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、エトキシ化脂肪アルコール、脂肪酸エステルなどであり、例えば、T w e e n 8 0 が挙げられる。両性イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、例えば、アンヒトール（商標）（花王株式会社）が挙げられる。

10

【 0 0 2 7 】

使用する界面活性剤の濃度は、特に限定はなく、反応性モノマーの種類、濃度に依存して、適宜決定することができる。界面活性剤の濃度は、溶媒の全重量を基準として、0 . 1 ~ 1 0 % が好ましい。

【 0 0 2 8 】

界面活性剤を使用することにより、水に対して不溶性の反応性モノマーの分散を促進することができる。エマルジョンの外観は、分散相の液滴の大きさに依存して種々変化するが、一般的には、乳濁状態であり、マイクロエマルジョンからナノエマルジョンへと液滴の大きさが小さくなるにつれ、透明を呈するようになる。

20

【 0 0 2 9 】

エマルジョン化のための水は、特に限定はないが、イオン交換水、純水、超純水が使われる。溶媒として有機溶媒ではなく、水を使用することにより、廃液処理および作業環境の問題を排除することができ、環境保護面に資することとなる。

【 0 0 3 0 】

ここで、上述のエマルジョン化モノマーのグラフト重合条件については、モノマーの反応性にもよるが、1 0 ~ 6 0 、好ましくは2 0 ~ 6 0 である。反応時間は、1分 ~ 2時間、好ましくは5分 ~ 6 0分の範囲であり、エマルジョン中のモノマー濃度は、1 % ~ 3 0 % 、好ましくは2 % ~ 2 0 % のなかで、適宜選択される。

30

【 0 0 3 1 】

本発明の製造法においては、第一工程の放射線照射と第二工程のグラフト重合を連続的に行うことも可能であるが、両工程を分離して、それぞれバッチ処理の方が好ましい。生産速度の面から考えると、一見、連続式の方が効率的と考えられるが、当該エマルジョン重合では、放射線照射の走行速度とグラフト重合の所要反応時間とが整合せず、仮に連続工程とした場合、走行速度が制限されるか、または長大なグラフト反応槽が必要になり、現実性に欠けることがその理由である。

特に、本発明では、低線量の照射を実現させるという発明の目的があり、これを実現するために、極細繊維をエマルジョンと常に接触させながらグラフト反応させることに特徴がある。それによって、極細化した繊維の損傷が抑えられる特徴があるが、その一方では、十分なグラフト率得るためにはモノマーとの接触反応時間を調整する必要がある。このため、照射工程とグラフト重合工程を連続させると、照射の走行速度とモノマー液槽内でのグラフト重合の走行速度が乖離しがちである。本発明では、工業的規模での実現性や経済性を考え、第一工程と第二工程とをそれぞれ独立させ、非連続とする方式が好ましい。ほとんどの先行技術にみる第一工程と第二工程とを連続させた処理方法は、本エマルジョングラフト重合法においては、非現実であることは自明である。

40

なお、本発明によれば、低照射量のため、活性減衰が比較的小さく、照射後に大気中に放置されても、グラフトに必要な活性が維持される。従って、適度の冷温保存の処置を施して、照射工程（第一工程）とグラフト重合工程（第二工程）は、分離することも可能である。照射の処理速度に関係なく、反応モノマーのバッチ液槽にて、必要十分なグラフト

50

反応時間をもたせることができる。

第一工程と第二工程とが分離独立していることは、操業立地形態において、さらに自由度を与える。たとえば、照射装置が他所にあっても、適当な冷凍運搬と保存により、第二のグラフト重合工程を実施することができる。

【0032】

また、本発明によれば、極細繊維化された高分子不織布基材を用い、併せて放射線量を引き下げ、過剰の分子の損傷を伴うことなく、効率のよいグラフト重合を行うことができるとともに、メタノール等のアルコールやジメチルスルフォキシドなどの有機溶媒を使用しないため、環境負荷も低減することができる。

【0033】

本発明の機能性不織布フィルタは、気体及び液体用のフィルタ素材として用いる場合には、圧力損失を小さくするために、フィルタ素材をブリーツ状に成形して、フィルタを形成することがよく行われるために、本発明においても、ブリーツまたは円筒状に成形して用いることができる。

また、本発明の機能性不織布フィルタと、高密度ポリエチレン又はPTFEの微多孔膜とを組み合わせ、ブリーツまたは円筒状に積層してカートリッジ化してなる流体ろ過用カートリッジフィルタとして、用いることもできる。

このように、グラフト化不織布基材には多くの機械的及び熱的加工がなされるが、本発明にある放射線の低線量化によって基材の物性低下を抑えるので、当用途に好適である。

【実施例】

【0034】

以下に本発明を実施例で具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[参考例]

平均径が4 μm のポリアミド6 (PA6) 基材 (目付け重量50 g/m^2) のメルトブロー (MB) 不織布を用い、20 kGyの電子線を大気下で照射した。次に、照射後のメルトブロー不織布を、予め調液し窒素置換 (窒素バブリング) したエマルジョン状態のモノマー溶液に浸漬し、40 分に保持しながら、エマルジョングラフト重合反応を、2時間行った。

使用したモノマー溶液は、溶液全体重量基準で、グリシジルメタクリレート (GMA) 10%と界面活性剤であるTween 20 (関東化学株式会社製) を0.5%含む純水エマルジョン溶液である。

グラフト率を評価したところ、GMAグラフト率は、145%であった。その結果を表1に示す。

【0035】

[実施例1]

参考例の窒素置換したエマルジョン状態のモノマー溶液に替えて、窒素バブリングせずに、大気下でのエマルジョン状態のモノマー溶液に浸漬した以外は、参考例と同様にエマルジョングラフト重合反応を実施した。

GMAグラフト率は、120%であった。その結果を表1に示す。

【0036】

[実施例2]

平均径が3 μm の高密度ポリエチレン (目付け重量80 g/m^2) 基材のメルトブロー不織布を用いた以外は、実施例1と同様に、エマルジョングラフト重合反応を実施した。

GMAグラフト率は、101%であった。その結果を表1に示す。

【0037】

[実施例3]

実施例1のエマルジョングラフト重合反応を行った不織布に、第3工程として、10%亜硫酸ナトリウム水溶液で80 分、2時間反応させ、スルホン基を導入した。

数式(1)に示すスルホン転化率(%)として、スルホン基に転化される前のエポ

10

20

30

40

50

キシ基のmol数に対するエポキシ基から転化したスルホン基のmol数の割合を算出した。その結果を表1に示す。

数式(1)：転化率(%) = 100 × エポキシ基から転化したスルホン基のmol数 / スルホン基に転化される前のエポキシ基のmol数

【0038】

[実施例4]

実施例2のエマルジョングラフト重合反応を行った不織布に、第3工程として、4級アミンの導入を、下記の要領で行った。

トリメチルアミン塩酸塩の10%水溶液を調製し、この水溶液に1NのNaOHを投入してpH9.4とした後、実施例2の高密度ポリエチレン製メルトブロー不織布基材(グラフト率101%)を投入し、80℃で1時間反応させた。

上記数式(1)に基き、スルホン基をアミノ基に替えて、アミノ基の転化率を算出した結果、アミノ基の転化率は95%であった。その結果を表1に示す。

【0039】

[実施例5]

平均径が5μmのポリプロピレン(目付け重量40g/m²)基材のメルトブロー不織布を用いた以外は、実施例1と同様に、エマルジョングラフト重合反応を実施した。GMAグラフト率は105%であった。その結果を表1に示す。

【0040】

[実施例6]

実施例1のサンプルを用いてカラム法金属吸着試験を行った。方法は、内径7mmのカラムにスルホン酸型不織布を充填(高さ2cm)し、初期濃度が10ppbのナトリウム溶液を調製し、SV100でフロー試験を行った。その結果を表2に示す。

【0041】

[比較例1]

平均径が20μmの低密度ポリエチレン(LDPE)基材のспанボンド法の不織布(目付け重量50g/m²)を用いた以外は、実施例1と同様に、エマルジョングラフト重合反応を実施した。

GMAグラフト率は、0%であった。その結果を表1に示す。

【0042】

[比較例2]

200kGyの電子線を大気下で照射した以外は、比較例1と同様に、エマルジョングラフト重合反応を実施した。

GMAグラフト率は、132%であった。その結果を表1に示す。

【0043】

[比較例3]

平均径が18μmの高密度ポリエチレン(目付け重量65g/m²)基材の乾式(カード)法の不織布を用い、50kGyの電子線を大気下で照射した以外は、実施例1と同様に、エマルジョングラフト重合反応を実施した。GMAグラフト率は、90%であった。その結果を表1に示す。本比較例2及び比較例3でも判るように、繊維径が大きいと、放射線量を増やす必要があることが示される。

【0044】

[比較例4]

50kGyの電子線を大気下で照射し、モノマー溶液として、グリシジルメタクリレート(GMA)10%とメタノール溶媒90%の溶液を用いた以外は、比較例3と同様に、グラフト重合反応を実施した。

GMAグラフト率は、60%であった。その結果を表1に示す。

【0045】

[比較例5]

比較例4の条件において、放射線量のみを200kGyとした試料を作成して、これを

10

20

30

40

50

比較例 5 とし、実施例 6 と同様の金属吸着試験を実施し、実施例 6 と比較した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

【 表 1 】

	参考例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
不織布基材	PA6	PA6	HDPE	スルフォン化	アミン化	PP	LDPE	LDPE	HDPE	
不織布製造方法	MB	MB	MB	MB	MB	MB	SB	SB	乾式カード	乾式カード
平均繊維径 μm	4	4	3	4	3	5	20	20	18	18
放射線照射	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下	窒素シール
放射線量 kGy	20	20	20	20	20	20	20	200	50	50
グラフト重合:モノマー形態	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	メタノール溶液
第2工程:窒素バブリング	有り	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り
GMAグラフト率 %	145	120	101	120	101	105	0	132	90	60
官能基転化率 %	—	—	—	95%	95%	—	—	—	—	—

10

20

30

40

【 0 0 4 7 】

50

【表 2】

	実施例6	比較例5
不織布基材	PA6	HDPE
不織布製造方法	MB	乾式カード
平均繊維径 μm	4	18
放射線照射	大気下	窒素シール
放射線量 kGy	20	200
グラフト重合:モノマー形態	エマルジョン	メタノール溶媒
第2工程:窒素バブリング	無し	有り
GMAグラフト率 %	120	186
官能基量 (meq/g-基材)	3.4	3.3
官能基充填量 (meq/カラム)	0.28	0.38
10ppb破加点 (Bed Volume)	7400	7200

10

【0048】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 5 では、放射線の照射線量が 20 kGy と低いにもかかわらず、GMA グラフト率 100% 以上を達成している。また、実施例 1 では、モノマーの窒素置換を行わなくとも、参考例と同様に、100% 以上のグラフト率を達成している。

一方、平均径が 20 μm の低密度ポリエチレン (LDPE) 基材のспанボンド法の不織布を用いた比較例 1 では、同条件で照射し、グラフト重合を実施したにもかかわらず、GMA グラフト率が極端に低い (0 となっている。)。しかしながら、照射線量を 200 kGy に上げれば、高いグラフト率がエマルジョン重合法では達成される (比較例 2 参照。) が、ここに繊維径の影響が明示されている。

20

また、平均径が 18 μm の高密度ポリエチレン (HDPE) 基材の乾式法の短繊維不織布を用いた比較例 3 および比較例 4 の対比では、放射線の照射線量が 50 kGy において、明らかにエマルジョン重合法のほうが有機溶媒 (メタノール) 法より高いグラフト率が得られている。

さらに、比較例 2 では、放射線の照射線量が大きいため、GMA グラフト率が高いものの、残留ラジカルの影響でポリマー自身の長期耐久性に懸念が残る。

30

また、比較例 4 では、従来法にみられるメタノール溶媒のもとでグラフト重合を実施したが、エマルジョングラフト重合でないため、窒素シールしたにもかかわらず、GMA グラフト率が実施例 1 ~ 5 に比べてそれ程高くない。

一方、表 2 に示すように、金属吸着試験において、実施例 6 は、比較例 5 よりもグラフト率が低いにもかかわらず、比較例 5 と同等以上の金属吸着性能を示した。

その結果、本発明の機能性不織布フィルタは、平均径が 1 ~ 8 μm 、好ましくは 2 ~ 5 μm の範囲の極細の連続繊維からなるメルトブロー法不織布を用いることにより、放射線を大気下で、30 kGy 以下、好ましくは 20 kGy 以下の照射量に低減でき、その後、大気下にあるエマルジョン化した反応モノマー液槽に浸漬して、液相にてグラフト重合を完了させることによって十分なグラフト率を得、さらにこのグラフト鎖に、イオン交換性のある機能性官能基を導入することによって、高性能の機能性不織布が得られる。これをプリーツフィルタやカートリッジフィルタに加工して、液体に溶解している金属を吸着・回収し、あるいは大気中に含まれる有害ガスを吸着除去するエアフィルタに、好適に用いることができる。

40

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の機能性不織布フィルタは、機能性官能基を導入することにより、液体に溶解している金属を吸着・回収したり、あるいは大気中に含まれる有害ガスを吸着除去するエアフィルタに用いることは勿論、例えば、高速に半導体や液晶製造工程に用いられている超純水への利用や、ヒ素や重金属を吸着除去処理できるため、河川や地下水の浄化に利用で

50

きる可能性がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 2 F</i>	<i>1/42</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i> <i>1/42</i> <i>Z</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>39/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i> <i>39/20</i> <i>H</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>41/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i> <i>41/14</i> <i>D</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>45/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i> <i>45/00</i> <i>M</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>47/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i> <i>45/00</i> <i>S</i>
<i>D 0 6 M</i>	<i>14/34</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i> <i>47/12</i> <i>E</i>
<i>D 0 6 M</i>	<i>14/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 M</i> <i>14/34</i>
<i>D 0 6 M</i>	<i>13/328</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 M</i> <i>14/28</i>
<i>D 0 6 M</i>	<i>11/54</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 M</i> <i>13/328</i>
			<i>D 0 6 M</i> <i>11/54</i>

(72)発明者 瀬古 典明
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所
内

(72)発明者 植木 悠二
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所
内

(72)発明者 竹田 俊英
大阪府大阪市中央区久太郎町二丁目4番31号 倉敷繊維加工株式会社社内

審査官 北村 龍平

(56)参考文献 特開平03-064577(JP,A)
特開平07-124454(JP,A)
特開2005-344047(JP,A)
特開平06-327969(JP,A)
特開平07-024314(JP,A)
特開2006-026588(JP,A)
鳥飼貞男, 向山鋭次, ポリプロピレンへの酢酸ビニルの乳化グラフト重合, 高分子化学, 196
2年, 第19巻第206号, 第337-343頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4
B 0 1 D 3 9 / 0 0 - 4 1 / 0 4
C 0 2 F 1 / 4 2