

(43) 国際公開日
2006 年 11 月 2 日 (02.11.2006)

PCT

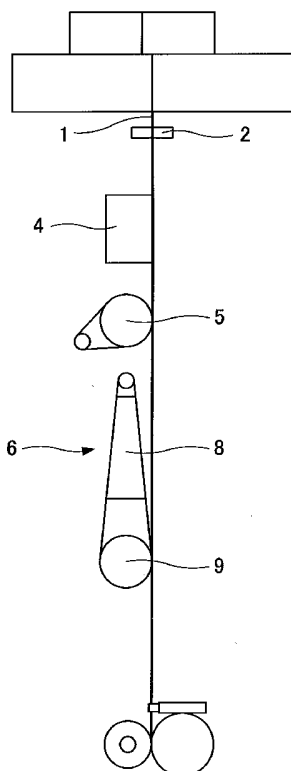
(10) 国際公開番号
WO 2006/115266 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 6/90 (2006.01) *A61L 31/00* (2006.01)
A61F 13/00 (2006.01) *D02G 3/04* (2006.01)
A61L 15/00 (2006.01) *D02G 3/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/308717
- (22) 国際出願日: 2006 年 4 月 26 日 (26.04.2006)
- (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2005-128510 2005 年 4 月 26 日 (26.04.2005) JP
 特願2006-018314 2006 年 1 月 27 日 (27.01.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニ
 チカファイバー株式会社 (UNITIKA FIBERS LTD.)
 [JP/JP]; 〒5410058 大阪府大阪市中央区南久宝寺町三
 丁目 6 番 6 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): 阿部 清二 (ABE,
 Seiji). 角本 幸治 (KAKUMOTO, Koji). 土門 武徳
- (74) 代理人: 森本 義弘 (MORIMOTO, Yoshihiro); 〒
 5500005 大阪府大阪市西区西本町 1 丁目 10 番
 10 号西本町全日空ビル 4 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
 LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
 MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
 RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
 TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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,

/続葉有/

(54) Title: X-RAY CONTRAST FILAMENT, X-RAY CONTRAST COVERED FILAMENT, AND FIBER STRUCTURE USING SAID X-RAY CONTRAST FILAMENT AND/OR X-RAY CONTRAST COVERED FILAMENT

(54) 発明の名称: X線造影系、X線造影被覆系、前記X線造影系および、またはX線造影被覆系を用いた繊維構造体



(57) Abstract: This invention provides an X-ray contrast filament comprising a thermoplastic resin fiber containing an X-ray impermeable agent, wherein the dry heat shrinkage at 130°C is 3.5 to 0%. There is also provided an X-ray contrast covered filament comprising the above X-ray contrast filament of which the periphery has been covered with a covering fiber. The X-ray contrast filament comprises an X-ray impermeable agent-containing thermoplastic resin fiber to which an oil solution having an ionic surfactant component content of 0 to 10% by mass has been applied. In the X-ray contrast covered filament, the covering fiber is formed of a thermoplastic resin having a melting point below the thermoplastic resin constituting the X-ray contrast filament. Further, there is provided a fiber structure comprising the X-ray contrast filament and/or X-ray contrast covered filament.

(57) 要約: X線造影系であって、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維にて構成され、130°Cにおける乾熱収縮率が3.5~0%である。X線造影被覆系であって、上記のX線造影系の周囲が被覆繊維で被覆されている。またX線造影系であって、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維にて構成され、イオン系界面活性剤成分の割合が0~10質量%である油剤が付与されている。X線造影被覆系であって、被覆繊維が、X線造影系を構成する熱可塑性樹脂よりも融点の低い熱可塑性樹脂にて構成されている。繊維構造体であって、上記X線造影系および、またはX線造影被覆系を含んでいる。



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

X線造影糸、X線造影被覆糸、前記X線造影糸および、またはX線造影被覆糸を用いた繊維構造体

技術分野

[0001] 本発明は、X線造影糸、X線造影被覆糸、前記X線造影糸および、またはX線造影被覆糸を用いた繊維構造体に関し、特に、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維であって、X線による造影が可能であり、織編物や不織布等の布帛として各種の医療用途に好適に使用することができるX線造影糸、X線造影被覆糸、前記X線造影糸および、またはX線造影被覆糸を用いた織編物や不織布等の繊維構造体に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、X線による造影が可能な医療用高分子材料の開発が求められている。例えばJP-A-2000-336521では、中空部に造影剤を内包する中空繊維ないしは中空モノフィラメントが提案されている。すなわち、公知の技術においては硫酸バリウムのような粉末状の造影成分を高分子素材とブレンドして熔融紡糸および延伸を行うことができなかったため、JP-A-2000-336521では、中空繊維や中空モノフィラメントの中空部に後から造影剤を注入して内包させた繊維やモノフィラメントを提案している。そしてJP-A-2000-336521には、この中空繊維や中空モノフィラメントを組紐形状に編んで使用したり、短繊維に切断したりして、骨固定材のピン等の種々の医療部材を得ることが記載されている。

[0003] JP-A-2002-266157には、JP-A-2000-336521においては熔融紡糸および延伸ができなかった、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなるX線感応繊維が記載されている。このJP-A-2002-266157には、このX線感応繊維を手術用ガーゼ等の一部に織り込んで使用することが記載されている。

[0004] このような手術用ガーゼにおいては、布帛を構成する繊維の一部にX線造影糸を混入させることによって、体内に放置されていた手術用ガーゼ等を識別することができるものである。このような体内に放置された手術用ガーゼは、体内の各種臓器や体

液等によりX線で造影されにくくなっている場合が多く、このため、X線造影糸にはより高い造影性が求められている。

[0005] しかしながら、JP-A-2000-336521に記載の繊維では、上記のように繊維の中空部にのみ造影剤が注入されているだけであるため、造影性能が不十分である。JP-A-2002-266157に記載の繊維においても、X線不透過剤の含有量があまり多くないため、十分なX線造影性能を得ることができない。また、両繊維ともに、後加工性を考慮していないことから、手術用ガーゼ等を得る際にガーゼ中に織り込む等の後加工を施すと、しわが生じたり、X線感応繊維のみが抜け落ちたりする等の問題が生じる。

[0006] JP-A-2-118131では、X線不透過性の充填剤を含有したポリプロピレン製の芯糸の周囲を、この芯糸よりも細い被覆用の鞘糸で被覆したX線不透過性被覆糸が提案されている。この繊維は、鞘糸で被覆することにより、芯糸を波型形状とするものである。このような特殊な形状とすることによって、X線で観察した際に真っ直ぐな糸と異なる映像となり、判別力を持つことになる。

[0007] しかし、JP-A-2-118131のX線不透過性被覆糸においてもX線造影性能が不十分である。しかも、JP-A-2-118131では、どのような製品に使用できるか等の記載もなく、後加工性も考慮されていない。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記のような問題点を解決して、X線造影性能に優れており、かつ後加工性にも優れており、また織物や不織布等に混入させて使用しても、得られる製品にしわが生じたり製品から繊維が抜け落ちたりすることがない、X線造影糸、X線造影被覆糸、これらのX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を含有する繊維構造体を提供することを技術的な課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明のX線造影糸は、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維であって、130℃における乾熱収縮率が3.5～0%であることを特徴とするものである。

- [0010] また本発明のX線造影糸は、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維であって、イオン系界面活性剤成分の割合が0～10質量%である油剤が付与されていることを特徴とする。
- [0011] 本発明によれば、上記X線造影糸において、熱可塑性樹脂がナイロン12であることが好適である。
- [0012] 本発明によれば、上記X線造影糸において、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂のみからなることが好適である。
- [0013] 本発明によれば、上記X線造影糸において、繊維度が1000～20000dtexのモノフィラメントであることが好適である。
- [0014] 本発明によれば、上記X線造影糸において、単糸繊維度が20～400dtex、総繊維度が1000～20000dtexのマルチフィラメントであることが好適である。
- [0015] 本発明のX線造影被覆糸は、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維であるX線造影糸の周囲が被覆繊維で被覆され、130℃における乾熱収縮率が3.5～0%であることを特徴とする。
- [0016] 本発明によれば、上記X線造影被覆糸において、上記のX線造影糸を用いることが好適である。
- [0017] 本発明によれば、上記X線造影被覆糸において、被覆繊維はX線造影糸よりも細繊維度の糸であることが好適である。
- [0018] 本発明の別のX線造影被覆糸は、上記X線造影糸を用い、被覆繊維は、少なくともその一部が、前記X線造影糸を形成する第1の熱可塑性樹脂よりも低融点の第2の熱可塑性樹脂にて構成されていることを特徴とする。
- [0019] 本発明によれば、上記のX線造影被覆糸において、第2の熱可塑性樹脂の融点は、100℃以上であり、かつ、第1の熱可塑性樹脂の融点より20℃以上低いことが好適である。
- [0020] 本発明によれば、上記のX線造影被覆糸において、被覆繊維が芯鞘型の複合繊維であって、第2の熱可塑性樹脂が前記複合繊維の鞘部を構成していることが好適である。
- [0021] 本発明の繊維構造体は、上記のX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を含ん

でなることを特徴とする。

発明の効果

- [0022] 本発明のX線造影糸およびX線造影被覆糸は、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂を含んだ繊維にて形成され、130℃における乾熱収縮率が3.5～0%であるため、織編物や不織布や特に医療用ガーゼなどの各種材料等に使用した際に収縮が大きくなって製品にしわが生じたり変形が生じたりすることを防止できるとともに、品位の高い製品を得ることが可能となる。
- [0023] さらに、本発明のX線造影糸に撚りをかけたり、X線造影糸を用いてX線造影被覆糸としたり、このX線造影被覆糸のX線造影糸に撚りをかけたりすることにより、製品からX線造影糸が抜け落ちにくいようにすることができ、かつ、糸の断面形状が丸断面形状となるため、造影性能にも優れたものとなる。このため、特に手術用ガーゼ等のメディカル材に好適に使用することが可能となる。
- [0024] また本発明のX線造影糸およびX線造影被覆糸は、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂を含んだ繊維より構成され、イオン系界面活性剤成分の割合が0～10質量%である油剤が付与されているため、水中で振り混ぜても油剤に起因する泡立ちが生じにくいものである。したがって、織編物や不織布等の製品を得る際に、紡糸油剤を除去するための洗浄等の処理を必要としない。また医療用ガーゼ等に要求される泡立ち試験に適合させることができるので、各種の医療用途に好適なものである。
- [0025] 本発明の上記の別のX線造影被覆糸は、X線不透過剤を含有する第1の熱可塑性樹脂からなる繊維より構成されている造影糸の周囲が被覆繊維で被覆され、前記被覆繊維は、少なくともその一部が、前記第1の熱可塑性樹脂よりも低融点の第2の熱可塑性樹脂にて構成されているため、このX線造影被覆糸を一部に用いて熱処理を行うことで繊維構造体を形成した場合は、X線造影糸の周囲を被覆する被覆繊維の少なくとも一部が溶融固化して、繊維構造体を構成する繊維と接着することが可能であるため、繊維構造体からX線造影糸が抜け落ちにくくすることができ、かつ、X線造影糸の断面形状が変形しないため、造影性に優れた繊維構造体とすることができる。
- [0026] 本発明の繊維構造体(織編物、不織布、ファイバーボール、繊維積層体等の製品)

は、本発明のX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を含有してなるものであるため、X線造影性に優れるとともに、製品にしわが生じたり変形が生じたりすることを防止できる。また、製品からX線造影糸が抜け落ちにくく、このため、品位の高い製品となり、各種の医療用途等に好適に用いることが可能である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明のX線造影糸を製造するための装置の概略構成を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0029] 本発明の、X線造影糸、およびX線造影被覆糸に用いられるX線造影糸は、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなるものである。熱可塑性樹脂としては、合成繊維を得ることができるものであれば用いることができ、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等が挙げられる。中でも、ポリアミドが好ましく、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン12、ポリメタキシレンアジパミド等が挙げられる。熱可塑性樹脂は、これらの成分からなる共重合体や混合物等であってもよい。ポリアミドの中でもナイロン6やナイロン12が特に好ましい。

[0030] 熱可塑性樹脂としてポリアミドが好ましい理由は、ポリアミド繊維は、ポリマー特性に起因するソフト感やしっとり感等に優れた風合を有しているので、手術用ガーゼ等の患部に触れるような医療用途に好適なためである。さらにポリアミドの中でもナイロン12は、上記特性に加え、後述するようにX線不透過剤を高濃度に含有させても、熔融紡糸、延伸が可能で繊維化することが可能であることから特に好ましいものである。

[0031] 熱可塑性樹脂としてポリエステルを用いる際には、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等を用いることができる。ポリオレフィンを用いる際には、ポリプロピレンやポリエチレン等を用いることができる。これらの成分についても、共重合体や混合物等であってもよい。

[0032] 熱可塑性樹脂は、一種類のみを用いてもよく、複数の種類のものを併用してもよい。

- [0033] 熱可塑性樹脂中に含有させるX線不透過剤としては、硫酸バリウム、次硝酸ビスマス、酸化タングステン、酸化トリウム、酸化セシウム等があり、中でも硫酸バリウムが好ましい。硫酸バリウムはX線不透過性に優れ、かつ耐熱性、結晶安定性が高い。さらに、一次粒子径が小さく二次凝集しにくい粒子を容易に生産可能なことから、硫酸バリウムを熱可塑性樹脂に練り込み熔融紡糸すると、濾過圧の上昇、糸切れ等がなく、操業性よく繊維を得ることができる。
- [0034] X線不透過剤の粒子径については、造影性を向上させるという点からは、ある程度大きいほうがよく、繊維中への均一な分散という点からは、大きすぎると不都合であり、逆に小さすぎても二次凝集の問題が生じる。以上のような点を考慮すれば、X線不透過剤の一次粒子径は、0.5～10 μm が好ましく、0.8～8 μm がより好ましく、1.0～5 μm が特に好ましい。
- [0035] 本発明のX線造影糸は、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維であるが、造影性能を向上させるには、同一繊維度では、X線不透過剤が添加されている樹脂部分が多くなるようにするために、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂のみからなる単一成分型の糸とすることが好ましい。つまり、例えば芯部にのみX線不透過剤を含有する芯鞘型の複合糸であると、芯部しか造影性がないため、単一成分型の糸と同一繊維度であったとしても造影性に劣るものとなる。
- [0036] 単一成分型の糸とする際には、X線不透過剤は、熱可塑性樹脂中にほぼ均一に分散されていることが好ましい。X線不透過剤が熱可塑性樹脂中にほぼ均一に分散されるようにするためには、熔融紡糸時にX線不透過剤と熱可塑性樹脂とをエクストルーダー等を用いて直接混練して用いることもできるが、X線不透過剤を高濃度に含有したマスターチップをいったん作製してから混練すると、より均一な混練ができるので好ましい。
- [0037] 本発明のX線造影糸は、他の繊維とともに用いて織編物や不織布、ファイバーボールや繊維積層体等の各種の繊維構造体を得ることができる。中でも、織編物や不織布等を構成する他の繊維とともに本発明のX線造影糸を用いて布帛とし、この布帛を手術用ガーゼとして使用することが好ましい。織編物とする場合は、製編織時に他の繊維とともに用いて織編物の組織の一部に本発明のX線造影糸を含む織編物とした

り、他の繊維のみからなる織編物を製編織した後に本発明のX線造影糸を組織の一部に含ませたりすることが好ましい。不織布とする場合は、他の繊維からなるウェブを作成した後、本発明のX線造影糸をウェブ上に配列させて、水流交絡処理等により不織布とすることが好ましい。

[0038] 上記のように本発明のX線造影糸を他の繊維とともに用いて織編物や不織布等を得る場合は、通常、織編物や不織布の強度や一体性を向上させるために、または水流交絡処理等後の乾燥のために、熱セットの工程が必要である。例えば、спанレース不織布に本発明の糸を用いる場合は、130℃の乾熱状態で熱セットを行うことが好適である。このため、本発明においてはかかる条件での乾熱収縮率が非常に重要な値となる。

[0039] したがって、本発明のX線造影糸は、130℃における乾熱収縮率が3.5～0%であることが好ましく、2.0～0%であることがより好ましく、1.2～0%であることがいっそう好ましく、0.6～0%であることがよりいっそう好ましい。

[0040] 乾熱収縮率が3.5%よりも高いと、本発明の糸を他の繊維とともに用いて織編物や不織布や各種材料等に使用した際に、熱セット加工により収縮が大きくなり、製品にしわが生じたり、変形が生じたりしやすくなる。

[0041] 一方、乾熱収縮率が0%未満であると、伸張する糸となるため、本発明の糸を他の繊維とともに用いて織編物や不織布等に用いると、製品内で本発明の糸が緩み、製品から抜け落ちることがある。

[0042] 本発明において、130℃における乾熱収縮率は、次のようにして測定するものである。すなわち、1m長の検尺機でX線造影糸を10回捲いてカセを取り、25℃、65%RHで24時間調湿する。次にカセの輪に1dtexあたり(1/150)gの荷重をかけた時の長さ(L0)を測定する。さらに無荷重下130℃×30分で乾熱収縮処理を施した後、25℃、65%RHで24時間調湿する。次に同様に1dtexあたり(1/150)gの荷重をかけた時の長さ(L1)を測定する。そして次式に各数値を当てはめることにより、乾熱収縮率を計算する。

[0043]
$$\text{乾熱収縮率}(130^{\circ}\text{C})(\%) = [1 - (L1/L0)] \times 100$$

乾熱収縮率を3.5%以下とするためには、熱可塑性樹脂の種類にもよるが、この熱

可塑性樹脂がナイロン6、ナイロン12またはポリプロピレンの場合には、特に下記に示すような熱延伸、弛緩熱処理を施すことが好ましい。このような方法により、3.5%以下の乾熱収縮率を達成することができる。

- [0044] 本発明のX線造影糸は、モノフィラメントであってもマルチフィラメントであってもよい。また長繊維として用いてもよいし、切断して短繊維として用いてもよい。なお、造影性のみを考慮すると、モノフィラメントとすることが好ましい。しかし、X線不透過剤を高濃度添加した場合には、モノフィラメントでは柔軟性に劣るようになるため、柔軟性が要求される用途においては、マルチフィラメントとすることが好ましい。
- [0045] 本発明のX線造影糸を後述するような手術用ガーゼ等の布帛に使用する際には、X線造影糸としてより高い造影性能が求められる。造影性能を向上させるには、糸中におけるX線不透過剤の含有量を多くすることが好ましい。
- [0046] X線造影糸中のX線不透過剤の含有量については、造影性能を向上させる点では多いほうが良いが、多すぎると、紡糸に支障をきたし、あるいは、繊維としての機械的物性が低下しすぎる場合がある。そのような点を考慮すれば、繊維におけるX線不透過剤の含有量は、30～85質量%が好ましく、40～80質量%がより好ましく、60～78質量%が特に好ましく、さらには65～75質量%が好ましい。
- [0047] そして、熱可塑性樹脂としてナイロン12を用いると、熱可塑性樹脂中に多量のX線不透過剤を含有しても、熔融紡糸、延伸が可能であり、操作性よく糸を得ることができる。
- [0048] X線造影糸の単糸繊度も、造影性に影響を与える要因である。このため、モノフィラメントの場合は繊度を1000～20000dtexとすることが好ましく、マルチフィラメントの場合は、単糸繊度を20～400dtex、総繊度を1000～20000dtexとすることが好ましい。
- [0049] 造影性を向上させるためには、モノフィラメント、マルチフィラメント(マルチフィラメントを構成する単糸)ともに断面形状を略円形の糸とすることが好ましい。略円形の中でも、楕円よりも真円に近い形状とすることが好ましい。楕円形状であると、X線が通過する距離が短くなる部分があるため、造影性能に劣る場合がある。これに対し真円であると、X線が通過する距離が短くなる部分がないため、造影性能に特に優れたもの

となる。

- [0050] マルチフィラメントの場合は、モノフィラメントに比べて単糸繊度が小さくなるが、マルチフィラメントの断面形状として略円形断面形状を呈していると、略円形断面形状を呈しているモノフィラメントと同様の造影性能を得ることができる。つまり、単糸が集合して密な充填構造をとっていると、マルチフィラメント全体として略円形断面形状となるので、モノフィラメントの断面形状と同様のものとなり、X線が通過する距離を大きくすることができるため、良好な造影性能が得られる。マルチフィラメントの糸長方向に沿ってこのような略円形断面形状を呈するためには、マルチフィラメント全体に撚りがかかっていることが好ましい。撚り数は $20T/m$ 以上とすることが好ましく、 $50T/m$ 以上とすることがより好ましく、 $60\sim 120T/m$ とすることがいっそう好ましい。
- [0051] X線造影糸がマルチフィラメントであり、そのマルチフィラメント全体に撚りがかかっている場合、フィラメントの一体性が保持できるので、製品中からX線造影糸の単糸が抜け落ちにくくなる。
- [0052] 本発明のX線造影糸として、油剤が付与されたものを挙げることができる。単に油剤が付与されているというだけでは、公知のX線造影糸と相違しないが、本発明においては、付与されている油剤の内容が公知のX線造影糸と大きく異なり、この点が本発明において重要なことである。すなわち、本発明のX線造影糸に付与されている油剤は、イオン系界面活性剤成分の割合が少ないものである。
- [0053] イオン系界面活性剤成分とは、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、および両性界面活性剤のことである。陽イオン界面活性剤としては、例えば、第四級アンモニウム塩が挙げられる。陰イオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、有機リン酸エステル塩が挙げられる。両性界面活性剤としては、例えば、有機ペダインや有機アミノキサイドが挙げられる。
- [0054] 油剤中のイオン系界面活性剤の割合は、 $0\sim 10$ 質量%であることが好ましく、中でも $0\sim 6$ 質量%であることが好ましく、 $0\sim 3$ 質量%であることが特に好ましい。イオン系界面活性剤の割合が 10 質量%を超えるような油剤が付与された場合には、X線造影糸およびそれを用いてなる製品は、水中で振り混ぜられた際に泡立ちやすいものとなる。

- [0055] つまり、本発明のX線造影系においては、付与された油剤におけるイオン系界面活性剤の割合が10質量%を超えないことにより、日本国における2000年3月30日厚生省告示第133号『医用不織布ガーゼ基準の解説について』別添4に記載の泡立ち試験に適合するものとなり、各種の医療用途に使用する際にも精練等の油剤除去工程が不要となる。一方、イオン系界面活性剤の割合が10質量%を超える油剤が付与されたX線造影系では、イオン系界面活性剤の界面活性作用により、上記の泡立ち試験に適合し得ないものとなり、このため各種の医療用途に使用する際には、精練等の油剤除去工程が必要となる。
- [0056] なお、公知の油剤が本発明にもとづく油剤に比較してイオン系界面活性剤を多く含んでいるのは、イオン系界面活性剤による帯電防止効果を強めるためであると思われる。この点に関し、本発明において、イオン系界面活性剤成分の割合が少ないために、油剤の帯電防止効果が不足して、製造時における糸の収束性の低下や工程通過性の悪化などが懸念される場合には、非イオン性界面活性剤を添加することにより、油剤の帯電防止効果を向上させることができる。そのような非イオン性界面活性剤としては、高級アルコール類やアルキルフェノール類等が挙げられ、さらに具体的には、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が挙げられる。
- [0057] 本発明において、X線造影系に付与されている油剤の量は、X線造影系の質量中の0.1～2.0質量%であることが好ましく、0.2～1.0質量%がより好ましく、0.3～0.7質量%が特に好ましい。0.1質量%未満では、糸を十分に収束することができない等、紡糸が困難になる傾向にある。一方、2.0質量%を超えると、紡糸時にローラが油剤で汚れる等して、操業に悪影響を及ぼす傾向にある。
- [0058] 本発明のX線造影被覆糸は、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維であるX線造影糸の周囲が被覆繊維で被覆され、130℃における乾熱収縮率が3.5～0%である。
- [0059] このX線造影被覆糸に用いられるX線造影糸は、130℃における乾熱収縮率が3.5～0%であることが好ましく、イオン系界面活性剤成分の割合が0～10質量%であ

る油剤が付与されていることが好ましく、熱可塑性樹脂がナイロン12であることが好ましく、X線造影剤を含有する熱可塑性樹脂のみからなることが好ましい。またX線造影被覆糸に用いられるX線造影糸は、繊維度が1000～20000dtexのモノフィラメントであることが好ましく、あるいは、単糸繊維度が20～400dtex、総繊維度が1000～20000dtexのマルチフィラメントであることが好ましい。

[0060] X線造影被覆糸に用いられる被覆繊維は、X線造影糸よりも細繊維度の糸とすることが好ましい。被覆繊維の素材は、特に限定されるものではなく、天然繊維、合成繊維等のいずれであってもよい。天然繊維としては、綿、麻、絹糸等が挙げられる。合成繊維としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等からなる繊維が挙げられる。

[0061] X線造影被覆糸とすることによって、X線造影糸の周囲を被覆する被覆繊維の存在により、繊維構造体としての製品を構成する他の繊維と絡みやすくなることから、製品中からX線造影糸が抜け落ちることを防ぐことが可能となる。つまり、製品を得るまでの工程でのX線造影糸の抜け落ちや、製品の使用中でのX線造影糸の抜け落ちを、ともに防ぐことができるので、種々の製品に使用することが可能となり、品質の高い製品を得ることが可能となる。

[0062] 上記のように製品中からX線造影糸が抜け落ちることを防ぐためには、前述のように、マルチフィラメントの場合は、マルチフィラメント全体に撚りがかったものとすることが好ましい。マルチフィラメントの表面に撚りがあることにより、製品を構成する他の繊維と絡みやすくなるからである。

[0063] しかしながら、本発明のX線造影被覆糸においては、X線造影糸は、モノフィラメント、マルチフィラメントのいずれであってもよい。ただし、いずれの場合においても、X線造影糸の断面形状が略円形となるように被覆繊維で被覆することが好ましい。これにより、マルチフィラメントの場合でも略円形断面形状となるため、略円形断面形状を呈しているモノフィラメントと同様の造影性能を得ることが可能となる。

[0064] このようなX線造影被覆糸とするためには、X線造影糸を被覆する被覆繊維として、上記のようにX線造影糸よりも細繊維度の糸を用いることが好ましく、その被覆の形態としては、カバリング撚り数200～2000T/mでカバリングされている被覆糸とすることが好ましい。カバリング撚り数は、500T/m以上であることがより好ましく、1000T/m

m以上であることがいっそう好ましい。

- [0065] このカバリング撚り数や、被覆繊維の単糸繊度および総繊度は、被覆後のX線造影糸の断面形状が略円形となるように、適宜選択することができる。
- [0066] 本発明のX線造影被覆糸においては、X線造影糸自体に撚りがかかっていることが好ましい。この場合、X線造影糸の撚り数は、 $2T/m$ 以上とすることが好ましく、 $10T/m$ 以上とすることがより好ましく、 $20\sim 50T/m$ とすることがいっそう好ましい。
- [0067] そして、このようにX線造影糸自体に撚りがかかっていることによって、X線造影被覆糸からX線造影糸が抜けにくくなり、製品中からX線造影糸が抜け落ちにくくなる。さらには、X線造影糸がマルチフィラメントである場合は、マルチフィラメントの一体性が保持できるので、この場合も製品中からX線造影糸の単糸が抜け落ちにくくなる。
- [0068] 本発明のX線造影被覆糸において、被覆繊維の乾熱収縮率は、特に限定するものではない。これに対し、X線造影被覆糸は、 130°C における乾熱収縮率が $3.5\sim 0\%$ であることが必要で、 $2.0\sim 0\%$ であることが好ましく、 $1.2\sim 0\%$ であることがより好ましく、 $0.6\sim 0\%$ であることがいっそう好ましい。
- [0069] X線造影被覆糸の乾熱収縮率は、上記したX線造影糸における乾熱収縮率の測定方法において、X線造影糸をX線造影被覆糸に代えて同様に測定することにより計算される。
- [0070] 本発明のX線造影被覆糸においては、上述の油剤を付与したX線造影糸を用いることが好ましく、同油剤がX線造影糸と被覆繊維との両方に付与されていることがより好ましい。なお、被覆繊維にのみ油剤が付与されているものも好ましい。
- [0071] 次に、上述した本発明の別のX線造影被覆糸について詳細に説明する。
- [0072] このX線造影被覆糸は、本発明のX線造影糸を用いたものであるが、その被覆繊維は、少なくともその一部が、X線造影糸を形成する第1の熱可塑性樹脂よりも低融点の第2の熱可塑性樹脂にて構成されているものである。
- [0073] この場合に、被覆繊維の少なくとも一部を構成する第2の熱可塑性樹脂の融点は、 100°C 以上であり、かつ、X線造影糸を構成する第1の熱可塑性樹脂の融点よりも 20°C 以上低いことが好ましい。融点差が 20°C に満たないと、繊維構造体を得るために熱融着処理した際に、熱処理温度によってはX線造影糸自身が溶融する可能性が

ある。また、第2の熱可塑性樹脂の融点が100℃に満たないと、X線造影被覆糸やこれを含む繊維構造体としてのたとえばガーゼを加熱滅菌する際に溶融してしまう可能性がある。

[0074] このようなX線造影被覆糸であると、このX線造影被覆糸を用いて繊維構造体を構成し、熱処理を施すことで、X線造影被覆糸の被覆繊維を構成する第2の熱可塑性樹脂を溶融させて、繊維構造体を構成する他の繊維と接着させることができる。これにより、繊維構造体からのX線造影糸の抜け落ちを良好に防止することができる。被覆繊維の第2の熱可塑性樹脂がX線造影糸を構成する第1の熱可塑性樹脂よりも融点が低いため、熱処理の際に被覆繊維の第2の熱可塑性樹脂のみが溶融または軟化し、X線造影糸を構成する熱可塑性樹脂は溶融しないようにすることができる。このため、X線造影糸の断面形状は変形しないようにすることができ、このため造影性に優れた繊維構造体を得ることができる。

[0075] 被覆繊維は、少なくとも一部が第2の熱可塑性樹脂からなるものであるが、第2の熱可塑性樹脂と他の熱可塑性樹脂から構成される複合繊維等であっても、第2の熱可塑性樹脂のみからなる単一成分型の繊維であってもよい。しかし、少なくとも被覆繊維の表面が、第2の熱可塑性樹脂で構成されていることが好ましい。第2の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ナイロン系共重合体、ポリエステル系共重合体が挙げられる。繊維構造体を構成する他の繊維とX線造影糸とを強固に接着するためには、両方の繊維との接着性の良いものが好ましい。例えば、X線造影糸がナイロン12からなる場合には、低融点の熱可塑性樹脂として、ナイロン系共重合体が好適である。

[0076] 第2の熱可塑性樹脂として使用することのできるポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられるが、特にメタロセン触媒を用いて重合した低密度ポリエチレンが分子量分布が狭く、熱分解等に強いため、好適である。

[0077] 第2の熱可塑性樹脂として使用することのできるナイロン系共重合体としては、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610などのうち、任意の成分の組み合わせからなる2元共重合体及び3元共重合体などが挙げられる。

[0078] 第2の熱可塑性樹脂として使用することのできるポリエステル系共重合体としては、2塩基酸もしくはその誘導体の1種または2種以上とグリコール類の1種または2種以

上とを共重合して得られるポリエステル系重合体が挙げられる。この場合に用いることのできる2塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、p-オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族2塩基酸、蔞酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族2塩基酸、1, 2-シクロブタンカルボン酸等の脂環族2塩基酸等が挙げられる。グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンタンジオール、p-キシレングリコール等やポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類が挙げられる。また、芳香族ポリエステルと脂肪族ラクトンとを共重合した共重合ポリエステルを用いるのも好ましい。芳香族ポリエステルとしては、エチレンテレフタレート単位および、またはブチレンテレフタレート単位の重合体、あるいはこれにさらにイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、エチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール等を共重合したものが挙げられる。脂肪族ラクトンとしては、炭素数4~11のラクトンを単独で用いても、2種以上を混合して用いても良く、特に好適なラクトンとしては、ε-カプロラクトンやδ-バレロラクトンが挙げられる。

[0079] 被覆繊維を複合繊維とする場合は、上記した第2の熱可塑性樹脂を鞘部、他の熱可塑性樹脂を芯部に配した芯鞘型複合繊維とすることが好ましい。被覆繊維を芯鞘型複合繊維とすることで、鞘部を溶融させてX線造影糸および、または繊維構造体を構成する繊維に接着した際でも、芯部の樹脂は溶融せず、これによって被覆繊維の強度を保持することができるため、X線造影糸を結束して単糸脱落を防ぐ効果が高くなる。

[0080] 被覆繊維が複合繊維である場合に用いることができる上述の他の熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等が挙げられる。ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン12、ポリメタキシレンアジパミド等が挙げられる。ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等を用いることができ、ポリオレフィンを用いる際には、ポリプロピレンやポリエチレン等を用いることができる。ま

た、これらの成分からなる共重合体や混合物等であってもよい。

- [0081] 被覆繊維が複合繊維である場合は、被覆繊維全体に対する第2の熱可塑性樹脂の割合(質量%)は10%以上が好ましく、より好ましくは20%以上である。第2の熱可塑性樹脂の比率が少なすぎると、熱処理による接着部が少なくなるため、最終製品としての繊維構造体からX線造影糸が抜けやすくなる。
- [0082] 被覆繊維を構成する第2の熱可塑性樹脂を溶融させる熱処理は、X線造影被覆糸の段階で施しても、X線造影被覆糸を布帛などの繊維構造体とした後の段階で施してもよい。布帛などの繊維構造体とする際の加工性を考慮すると、繊維構造体とした後で熱処理を施すことが好ましい。
- [0083] X線造影被覆糸の段階で被覆繊維を構成する第2の熱可塑性樹脂を溶融させる熱処理手段としては、一般的な熱処理装置を用いることができるが、X線造影被覆糸の繊維断面形状を保つためには、スリット型ヒータなどの非接触乾熱処理装置を用いることが好ましい。これにより、被覆繊維の少なくとも一部がX線造影糸に溶融接着したX線造影被覆糸を得ることができる。このようにX線造影被覆糸の段階で一旦第2の熱可塑性樹脂を溶融させたX線造影被覆糸とし、このX線造影被覆糸を用いて、織物や不織布等の繊維構造体とした場合、繊維構造体の段階で熱処理を施すと、一旦溶融固化した第2の熱可塑性樹脂がさらに溶融して繊維構造物と溶融接着するため、繊維構造体からのX線造影糸の抜けを防ぐことができる。
- [0084] 本発明の繊維構造体について説明する。本発明の繊維構造体は、本発明のX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を含有してなるものであり、少なくとも一部に本発明のX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を用いて構成したものである。繊維構造体としては、具体的には、織編物、不織布等の布帛や繊維積層体やファイバーボール等が挙げられ、中でも布帛が好ましく、織物、不織布であることがより好ましい。これらの織物や不織布は、織物や不織布を構成する他の繊維と、本発明のX線造影糸および、またはX線造影被覆糸とを含んでいるものであるため、X線による造影性や外観品位に優れ、かつ織物や不織布からX線造影糸が抜け落ちにくい。
- [0085] 外科手術等を行う場合、患者からの出血や体液などの拭き取りや吸収を行うために多数枚のガーゼが使用されており、手術終了後にはすべてのガーゼを患者の体内

から取り出す必要がある。しかし、手術中に使用されたガーゼは血液によって赤く染まり、患者の切開部において患者の臓器との区別が困難となることがあり、ガーゼを患者の体内に残してしまうことがある。ガーゼが体内に残存しつづけると、患者は、身体に痛みを感じるだけでなく、発熱したり、ガーゼが臓器に癒着して他の病気を引き起こしたりする可能性がある。このような事故を防止するために、手術後、使用したガーゼの枚数を確認する方法が採られているが、血液の付着したガーゼの枚数を確認するのは容易ではなく、確認に時間がかかるうえ、数え間違いなども起こる可能性があり、この方法だけでは不十分である。

[0086] 本発明の繊維構造体のうち、上記したような織物や不織布などの布帛は、X線造影性を有する繊維を含有しているため、体内に放置された場合にX線写真撮影によって発見することができ、手術に使用した全ての布帛を除去することができる。のみならず、本発明によれば、乾熱収縮率が低いX線造影糸を用いているため、布帛製造時の熱処理工程で熱処理を施しても得られる製品にしわが生じることがなく、品位の高い製品を得ることができ、医療用ガーゼとして好適である。また、X線造影糸の周囲を別の繊維(被覆繊維)で被覆したX線造影被覆糸を用いることによって、布帛からX線造影糸が抜け落ちにくくすることができ、かつ、糸の断面形状が略丸断面形状となるため、造影性能にも優れたものとすることができる。

[0087] まず、本発明の繊維構造体のうち、織物(平織物)について説明する。

[0088] 本発明の織物を構成する経糸および緯糸には、合成繊維や天然繊維、再生繊維など繊維形態を有するものであれば用いることができ、短繊維からなる紡績糸や1本以上の長繊維からなる繊維束、あるいはこれらを組み合わせたものなど、どのような構成であっても良い。これらの中で、綿などの天然繊維や、溶剤紡糸セルロース繊維や、ビスコースレーヨン、銅アンモニアレーヨン(キュプラレーヨン)などの再生繊維は、比較的吸水性が良く、血液や体液を拭き取ったり、吸収させたりするのに適している。この織物を構成する繊維は、1種類の繊維で構成されていても良いが、本発明の目的が損なわれない範囲で2種類以上の繊維が混合されていても良い。

[0089] 織物を構成する経糸および緯糸は、平織り加工に用いることができるものであれば特に織度が限定されるものではなく、例えば、40番手の純良な綿糸などを用いること

ができる。織物を医療用ガーゼとして用いる場合において、その糸密度は、たとえば一般に医療用ガーゼとして用いられる範囲のものとすることができるが、血液等の吸収量や取り扱いの点から、経密度、緯密度共に5～20本/cm程度が好ましい。

[0090] X線造影糸および、またはX線造影被覆糸は、平組織を有する織物に含有されている必要があり、平織りする際に、緯糸あるいは経糸の少なくともいずれかのうち1本以上をX線造影糸および、またはX線造影被覆糸として織り込んだり、織物を作製した後にX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を挿入したりすればよい。

[0091] このようにして得られたX線造影糸および、またはX線造影被覆糸の入った織物を他の織布や不織布と積層し、その積層体を水流交絡処理等により一体化させて使用することができる。

[0092] 次に、本発明の繊維構造体のうち、不織布について説明する。

[0093] この不織布を構成する主体繊維は、非熱可塑性繊維であることが好ましい。これは、多くの熱可塑性繊維は吸水性に乏しく、血液や体液を拭き取ったり、吸収させたりするのに適していないためである。非熱可塑性繊維としては、比較的吸水性の良い綿などの天然繊維や、溶剤紡糸セルロース繊維や、ビスコースレーヨン、銅アンモニアレーヨン(キュブラレーヨン)などの再生繊維などが好ましい。中でも、溶剤紡糸セルロース繊維は、高結晶性で高配向性であり、湿潤時における初期ヤング率、強度が高く、好適である。この溶剤紡糸セルロース繊維とは、セルロースを化学的に変化させずに特殊な有機溶媒に溶解させた原液或いはこの原液を乾燥させたチップを紡糸して得られるものであり、例えば、レンチング社から「レンチング・リヨセル」との名称・商標で販売されている。不織布を構成する非熱可塑性繊維は、1種類の繊維で構成されていても良いし、本発明の目的が損なわれない範囲で2種類以上の繊維が混合されたものでも良い。

[0094] 不織布を構成する主体繊維は、単糸繊度が0.8～3.5dtexであることが好ましく、より好ましくは1.0～3.0dtexである。0.8dtex未満であると、不織布を製造する際のカード工程での通過性が悪くなる。逆に3.5dtexを超えると、繊維同士の交絡が弱くなり、交絡点での交絡度合いが低下する。また、繊維長20～85mmの短繊維であることが好ましい。繊維長がこの範囲を外れると、不織布を製造する際のカード工

程での通過性が悪くなる。

- [0095] 本発明の繊維構造体である不織布の目付けは、 $25\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。 $25\text{g}/\text{m}^2$ 未満であると血液等の吸収量が十分でなくなり、逆に $150\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、吸収量は増えるが、手術時等において取り扱いにくくなる。
- [0096] 不織布におけるX線造影糸および、またはX線造影被覆糸は、不織布中に適当量含有されている必要がある。例えば、不織布を構成する主体繊維からなるウェブを作成した後、2層のウェブの間にX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を配列させて水流交絡処理等により不織布とすることができる。あるいは、単層のウェブに水流交絡処理を行って不織布とした後、得られた不織布の表面にX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を配列させてからさらに水流交絡処理等を行っても良い。
- [0097] 上記のようにして不織布を得る場合には、通常、不織布の強度や一体性を向上させるために、または水流交絡処理等後の乾燥のために、熱セットの工程が必要である。例えば、спанレース不織布に本発明の糸を用いる場合は、 130°C の乾熱状態で熱セットを行う。このため、上述のように、本発明においては、かかる条件での乾熱収縮率が非常に重要な値となる。
- [0098] 本発明の繊維構造体であって、被覆繊維が、X線造影糸を構成する第1の熱可塑性樹脂よりも融点の低い第2の熱可塑性樹脂にて構成されているX線造影被覆糸を含むものにおいては、被覆繊維の少なくとも一部を構成する第2の熱可塑性樹脂が熔融して、繊維構造体を構成する繊維と接着していることが好ましい。
- [0099] 繊維構造体の段階で、X線造影被覆糸の被覆繊維を構成する第2の熱可塑性樹脂を熔融させる手段としては、X線造影被覆糸が含有された状態で、熱処理装置を用いて第2の熱可塑性樹脂を熔融し、繊維構造体を構成する繊維と接着する方法が挙げられる。熱処理方法としては、スリット型ヒータなどの非接触乾熱処理装置を通過させる方法や、エンボスローラ等の熱ローラによる熱圧接処理などの方法等が挙げられるが、造影性や柔軟性の観点から、非接触乾熱処理装置を使用することが好ましい。特に、被覆繊維を構成する第2の熱可塑性樹脂の融点が 130°C 以下の場合は、不織布を製造する際の 130°C の乾燥状態での熱セットを行った際に熔融するので、この熱セット時に不織布を構成する主体繊維と接着させることができる。

- [0100] 本発明のX線造影糸(マルチフィラメント)の製造方法について説明する。
- [0101] 本発明において、X線不透過剤を熱可塑性樹脂に含有させるための方法としては、熔融紡糸の際に、熱可塑性樹脂に所定量のX線不透過剤を直接添加してエクストルーダー等により混練することもできるが、熱可塑性樹脂にX線不透過剤を高濃度に含有させたマスターチップを予め作製しておいてから、これを通常の熱可塑性樹脂のチップと共に用いて混練する方法が、X線不透過剤をより均一に分散させることができる点で好ましい。
- [0102] すなわち、公知の方法で、X線不透過剤を含むマスターチップと熱可塑性樹脂とをエクストルーダーで混練・熔融し、紡糸口金より押し出して熔融紡糸を行う。紡糸温度は、X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂の融点 T_m に対して、 $(T_m + 10)^\circ\text{C} \sim (T_m + 80)^\circ\text{C}$ の範囲とすることが好ましい。紡糸温度が高すぎると、熱可塑性樹脂が熱分解を起こし、円滑な紡糸が困難になるとともに得られるフィラメントの物性が劣ったものとなりやすい。また紡糸温度が低すぎると、未溶解物等が残りやすい。
- [0103] 紡出されたフィラメントを、 $15 \sim 40^\circ\text{C}$ の冷却風により冷却固化し、実質的に延伸することなく、 $200 \sim 1500\text{m}/\text{分}$ でいったん巻き取る。
- [0104] 次に、上記の巻き取りによって得られた未延伸マルチフィラメント糸に、熱延伸を施す。その際には、熱処理温度 $(T_m - 150)^\circ\text{C} \sim (T_m - 50)^\circ\text{C}$ 、熱処理時間 0.02 秒以上となるように熱処理しながら、延伸張力が $1.0\text{g}/\text{dtex}$ 以下となるようにして、熱延伸を行うことが好ましい。
- [0105] このように延伸時の熱処理時間を 0.02 秒以上とすることにより、十分な熱量を与えることができ、また延伸張力を $1.0\text{g}/\text{dtex}$ 以下とすることにより、均一に延伸することができる。
- [0106] 延伸時の熱処理時間は、上記のように 0.02 秒以上とすることが好ましいが、より好ましくは 0.05 秒以上、さらに好ましくは 0.07 秒以上である。延伸張力は、上記のように $1.0\text{g}/\text{dtex}$ 以下とすることが好ましいが、より好ましくは $0.8\text{g}/\text{dtex}$ 以下であり、いっそう好ましくは $0.6\text{g}/\text{dtex}$ 以下である。
- [0107] 延伸速度は、特に限定するものではないが、上述のように熱処理時間を 0.02 秒以上とするために、 $500\text{m}/\text{分}$ 以下とすることが好ましく、さらに好ましくは $200\text{m}/\text{分}$ 以

下、いっそう好ましくは100m/分以下である。ただし、生産性を考慮して50m/分以上とすることが好ましい。

- [0108] 延伸温度について説明する。通常、延伸はローラ間で行われ、加熱ローラ間で延伸を行う場合はローラ温度を $(T_m - 150)^\circ\text{C} \sim (T_m - 50)^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、ローラ間にヒータを設けて延伸する場合はヒータの温度を $(T_m - 150)^\circ\text{C} \sim (T_m - 50)^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。
- [0109] 上記の熱処理時間とは、延伸時にマルチフィラメント糸が上記の温度範囲の加熱ゾーンを通過する時間の合計をいう。つまり、予備加熱を行う場合は予備加熱ゾーンも含めた通過時間をいう。
- [0110] 延伸倍率は、最大延伸倍率(未延伸マルチフィラメント糸が延伸により切断する倍率のこと)の20～60%とすることが好ましい。延伸倍率がこの範囲を外れた場合は、伸度が低すぎたりまたは高すぎたりすることとなる。
- [0111] 熱延伸の後に時間をおいて、または延伸後に連続して、弛緩熱処理を行うことが好ましい。弛緩熱処理は、0.5g/dtex以下の張力で0.5秒以上、温度 $(T_m - 100)^\circ\text{C} \sim (T_m - 30)^\circ\text{C}$ の範囲で行うことが好ましい。
- [0112] 前記したような熱延伸を行い、続いて弛緩熱処理を行うことにより、マルチフィラメントを十分に延伸し、かつ収縮させることができるため、本発明のX線造影糸の130℃における乾熱収縮率を3.5%以下とすることができる。
- [0113] 以上のようにして、また、必要に応じて公知の方法で撚りを加えることにより、本発明のX線造影糸(マルチフィラメント糸)が得られる。
- [0114] 本発明のX線造影被覆糸の製造方法について説明する。
- [0115] 上記のようにして得られたX線造影糸の周囲を被覆繊維で被覆することにより、X線造影被覆糸を得ることができる。このようにX線造影糸の周囲を被覆繊維で被覆する際には、カバリング撚り数が200～2000T/mとなるようにカバリングすることが好ましい。カバリング撚り数としては、500～2000T/mがより好ましく、1000～2000T/mが特に好ましい。カバリングの際には、カバリング後におけるX線造影糸の横断面の形状が略円形となるように、カバリング撚り数その他の条件を適宜選択すればよい。

- [0116] 本発明の別のX線造影被覆糸である、X線造影糸の周囲が、X線造影糸を構成する第1の熱可塑性樹脂よりも低融点の第2の熱可塑性樹脂を少なくとも一部の構成成分とする被覆繊維で被覆されているX線造影被覆糸も、上記のようにして被覆繊維をカバリングすることにより、得ることができる。この被覆繊維は、第2の熱可塑性樹脂と、この被覆繊維を構成する他の熱可塑性樹脂とを通常の複合紡糸装置を用いて芯鞘形状等になるように熔融紡糸し、常法にて延伸、熱処理することにより得ることができる。
- [0117] 本発明のX線造影糸であって、油剤が付与されたものについての好ましい製造方法について説明する。この場合は、上述と同様の方法でX線造影糸を製造することができ、熔融紡出されたフィラメントを冷却風により冷却固化した後、公知の方法によって油剤を付与すればよい。
- [0118] 本発明のX線造影被覆糸であって、油剤が付与されたものについての、好ましい製造方法においては、例えば上記のように油剤が付与されたX線造影糸を用いればよい。被覆繊維にも油剤が付与されているX線造影被覆糸とする場合は、予め別工程で公知の方法により油剤を付与した被覆繊維を用意しておけばよい。
- [0119] 本発明の繊維構造物のうち、織物(平織物)の好ましい製造方法について説明する。
- [0120] 本発明の織物の製造にあたっては、例えば40番手の純良な綿糸を経糸と緯糸に使用し、通常のガーゼ用織機などを用いて製織する。このとき、一本以上の経糸あるいは緯糸の代わりにX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を使用して、X線造影糸および、またはX線造影被覆糸を織物中に織り込んで固定すればよい。このとき、X線造影糸の周囲が、X線造影糸を構成する第1の熱可塑性樹脂よりも低融点の第2の熱可塑性樹脂を少なくとも一部の構成成分とする被覆繊維で被覆されているX線造影被覆糸を使用している場合は、織物を得た後に熱処理を行うことにより、X線造影被覆糸と綿糸とを熔融接着させることができる。さらに、熱エンボスローラや超音波融着装置などによる熱処理を行ってX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を綿糸に熔融接着させれば、より強固に固定することができる。あるいは、綿糸のみから作製された織物上にX線造影糸を配置し、熱エンボスローラや超音波融着装置など

によって熱処理を行ってX線造影糸を綿糸に溶融接着させて固定しても良い。得られた織物は、たとえば適宜脱脂、漂白、滅菌等することで、日本薬局方などに規定するガーゼに適合したものとするができる。

[0121] 織物上に配列させるX線造影糸および、またはX線造影被覆糸は、織物の製造における流れ方向(縦方向)に適宜の間隔で配列していることが好ましい。具体的には、例えば、10～300mm程度の間隔がよい。また、配列の形態は、直線状でなくとも、波状に蛇行して配列させてもよい。

[0122] 本発明の繊維構造物のうち、不織布の好ましい製造方法について説明する。

[0123] まず、例えば主として溶剤紡糸セルロース繊維などが堆積してなる繊維ウェブを準備する。この繊維ウェブとしては、例えば、溶剤紡糸セルロース繊維をカード機に供給することにより得られるカードウェブを用いる。繊維ウェブに開孔を付与する場合は、所定の目開きを持った粗目織物からなるメッシュ状支持体を用いるとよい。次いで、繊維ウェブ上にX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を適宜の間隔で配列させ、さらにその上に、同様に主として溶剤紡糸セルロース繊維が堆積してなる繊維ウェブを堆積させて積層物とする。

[0124] X線造影糸および、またはX線造影被覆糸の上下に位置させる繊維ウェブは、同一のものであっても、目付等が異なるようなものであってもよい。上下に位置させる繊維ウェブの目付は、最終的に得られる不織布の目付を考慮して適宜選択すればよいが、各々10～100g/m²程度であることが好ましい。

[0125] 繊維ウェブ上に配列させるX線造影糸および、またはX線造影被覆糸は、製品の製造における流れ方向(縦方向)に適宜の間隔で配列させることが好ましい。具体的には、例えば、10～300mm程度がよい。また、配列の際には、直線状でなくとも、波状に蛇行して配列させてもよい。

[0126] 次いで、繊維ウェブ／X線造影糸および、またはX線造影被覆糸／繊維ウェブの順に積層した積層物に、高圧水流などの高圧液体流を作用させて、溶剤紡糸セルロース繊維同士の交絡処理を行う。高圧液体流を施すことにより、繊維相互を交絡させて全体として一体化させて繊維シートを形成させることができ、かつ、X線造影糸および、またはX線造影被覆糸に溶剤紡糸セルロース繊維が絡み付くことにより繊維シー

ト中にX線造影糸および、またはX線造影被覆糸を固定させることができる。

[0127] 上記の高圧水流は、例えば、孔径0.05～2.0mmの噴射孔が、噴射孔間隔0.05～10mmで、製品の製造における流れ方向と直交する方向(横方向)に一系列または複数列配置されている噴射装置を用い、噴射孔から水を1.5～40MPaの圧力で噴射して得られる。上述の粗目織物からなるメッシュ状支持体を用いた場合は、構成繊維が、交絡しながらメッシュ状支持体の開孔部分へ移動し、支持体のナックル部に対応した箇所には繊維が存在せず開孔が形成される。これにより、開孔を有する繊維シートからなる不織布を得ることができる。

[0128] メッシュ状支持体の目開きは、得ようとする不織布の表面形態や、開孔の有無などに基づいて決定することができる。例えば、メッシュ状支持体が16～25メッシュ程度の織物であると、得られる不織布の表面が平滑でありながら、開孔が付与されてなる不織布を得ることができる。また、メッシュ状支持体が25メッシュを超える織物であると、開孔が付与されにくく、特に40メッシュを超える織物であると、表面が極めて平滑でドレープ性に優れる不織布を得ることができる。どの程度のメッシュとするかについては、得られる不織布の要求性能等に応じて、適宜選択すればよい。なお、メッシュとは、1インチ当たりの線の数を指し、例えば25メッシュの粗目織物は、1インチ当たり25本の線が存在するものを指す。

[0129] 水流交絡処理により得られたX線造影糸および、またはX線造影被覆糸が存在してなる不織布を適宜の大きさに裁断することにより、本発明の不織布をたとえば医療用ガーゼとして使用することができる。

[0130] X線造影糸の周囲が、X線造影糸を構成する第1の熱可塑性樹脂よりも低融点の第2の熱可塑性樹脂を少なくとも一部の構成成分とする被覆繊維で被覆されているX線造影被覆糸を使用した場合は、水流交絡処理等を行った後の乾燥のために行う熱セット工程において、被覆繊維を不織布を構成する主体繊維に溶融接着させることができる。

実施例

[0131] 次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、以下の実施例・比較例における特性値の測定、評価は、次のとおりに行った。

[0132] (a) 乾熱収縮率(130℃における乾熱収縮率)

得られたX線造影糸の乾熱収縮率を前述の方法で測定した。なお、以下の実施例・比較例において、得られたX線造影糸の繊度が3800dtex(28フィラメント)であった場合は、荷重(カセの輪にかける荷重)は507gとした。

[0133] (b) 繊維構造体(織物・不織布)の評価

得られた織物と不織布についての、造影性、しわの発生、糸の抜けの評価を、それぞれ以下のようにして行った。

[0134] (造影性)

X線照射距離を1mとし、管電圧80kV、管電流400mAのX線発生装置(陽極:タングステン)、照射時間0.063秒の撮影条件にて得られた織物、不織布のX線写真を撮影し、目視によるX線造影糸またはX線造影被覆糸の見え具合を以下の4段階で評価した。

[0135] ◎:非常に明瞭に見える

○:明瞭に見える

△:やや明瞭に見える

×:ほとんど見えない。

[0136] (しわの発生)

得られた織物および不織布のしわの発生状態は、目視にて以下の5段階で評価した。

[0137] 1:しわの発生が全くなく品位が非常に良好

2:しわの発生が一部でわずかに認められるが品位は良好

3:しわの発生が全体的にわずかに認められるが品位は良好

4:全体的に少量のしわが発生しているが品位は実用上問題のないレベル

5:しわが多く発生しており品位が悪い

(糸の抜け)

得られた織物、不織布をカットし、カットした端面からX線造影糸および、またはX線造影被覆糸(マルチフィラメントと単糸ともに)を手により引き抜いた際の抜け具合を、以下の4段階で評価した。

[0138] 1:強く引き抜いてもマルチフィラメントおよびその単糸のいずれも抜けがない。

[0139] 2:マルチフィラメントおよびその単糸のいずれも抜けがない。

[0140] 3:マルチフィラメントは抜けませんがその単糸はやや抜ける。

[0141] 4:マルチフィラメントおよびその単糸ともにやや抜ける。

[0142] (c) 相対粘度

ナイロン6: 96%硫酸を溶媒とし、濃度1g/デシリットル、温度25℃の条件で常法により測定した。

[0143] ナイロン12:メタクレゾールを溶媒とし、濃度0.5g/デシリットル、温度25℃の条件で常法により測定した。

[0144] ポリエチレンテレフタレート:フェノールと四塩化エタンの等質量混合物を溶媒とし、ウベローデ粘度計を使用して、試料濃度0.5g/100cc、温度20℃の条件で測定した。

[0145] (d) 泡立ち試験

X線造影糸またはX線造影被覆糸10gを、25℃の水1.5リットル中で攪拌しながら、各5分間、計3回洗浄した(1.5リットル×3)後、室温で乾燥した。これを内容量約300ミリリットルの硬質ガラス製容器に入れ、水200ミリリットルを正確に加え、栓で密封した後、高圧蒸気滅菌器を用いて121℃で1時間加熱した。その後、高圧蒸気滅菌器から硬質ガラス製容器を取り出して室温になるまで放置し、それによって得られた液を試験液とした。この試験液約5ミリリットルを、内径15mm、長さ約200mmの共栓試験管中に入れ、3分間激しく振り混ぜたうえで静置し、液の表面を目視により観察した。このとき、泡が10分以内に消えたものは○(合格)、消えなかったものは×(不合格)とした。

[0146] (e) 油剤の付与量(OPU)

(i) 105℃で乾燥した三角フラスコの質量(A0)を秤量した。

[0147] (ii) 試料(得られたX線造影糸またはX線造影被覆糸)を10g採取して三角フラスコに入れ、65℃の熱風循環式乾燥機で1.5時間乾燥させた後、デシケーター内で室温まで放冷した。放冷後の三角フラスコの質量(A1)を秤量し、試料質量をA1-A0にて算出した。

[0148] (iii) 試料の入った(ii)の三角フラスコに試料が十分に浸漬するまでn-ヘキサン(60~70ミリリットル)を加え、密栓して40℃で6分間振とうして油剤を抽出した。

[0149] (iv) 三角フラスコから試料を取り出し、15~20ミリリットルのn-ヘキサンで洗浄した後、さらに試料を絞ってn-ヘキサンを除去した。n-ヘキサンは洗浄分も含めて回収し、先の三角フラスコに合わせた。

[0150] (v) n-ヘキサンの入った三角フラスコを96~100℃のウォーターバスに浸漬させて、三角フラスコ内のn-ヘキサンを全量蒸発留出させた。その後、三角フラスコを105℃の熱風循環式乾燥機で2時間乾燥させ、デシケーター内で室温まで放冷した。そして、放冷後の三角フラスコの質量(A2)を秤量し、以下の式を用いてOPUを算出した。

[0151]
$$\text{OPU}(\%) = (A2 - A0) / (A1 - A0) \times 100$$

(f) 不織布の目付: JIS L 1906の記載に準じて測定した。

[0152] [X線造影糸、X線造影被覆糸の実施例・比較例]

(実施例1)

相対粘度1.90のナイロン12のチップ(ダイセルデグサ社製、VESTAMIDL1900)に糸中の硫酸バリウム含有量が60質量%となるように調整したチップをエクストルーダー型熔融押出機に供給し、紡糸温度250℃で熔融し、孔計0.50mmの紡糸孔を28個有する紡糸口金より吐出させて、未延伸糸を捲取速度400m/分で巻き取った。

[0153] 次いで、得られた未延伸糸を、図1に示した工程図に従い、表1に示す熱延伸、弛緩熱処理条件となるように、延伸、弛緩熱処理を行った。すなわち、図1に示すように、まず、未延伸糸1を、案内ローラ2を通して、引張ローラ5にて下向きに引き取った。そして、案内ローラ2の下方に設けられた箱型ヒータ4によって熱処理を行った。このとき、箱型ヒータ4の温度(熱処理温度)を150℃とし、熱処理時間を0.09秒とした。延伸は、案内ローラ2と引張ローラ5との間で施し(延伸倍率1.2倍)、延伸時に未延伸糸に負荷される張力(延伸張力)を0.42g/dtexとした。続いて、サドル型ヒータ8と加熱ローラ9とを有する熱処理装置6を用いて弛緩熱処理を行った。この弛緩熱処理に際しては、0.04g/dtexの張力で、熱処理温度150℃、熱処理時間3.8秒とし

た。そして、熱処理装置6を通過した糸を巻き取り、3800dtex／28fのX線造影糸を得た。

[0154] (実施例2～5、25～28、比較例1～2)

糸中の硫酸バリウムの含有量を表1に示すように変更し、熱延伸・弛緩熱処理条件を表1に示す値となるように変更した。そして、それ以外は実施例1と同様にして紡糸・延伸・弛緩熱処理を行い、3800dtex／28fのX線造影糸を得た。

[0155] (実施例6～11、比較例3～4)

実施例1～5、比較例1～2で得られたX線造影糸と、被覆繊維としての84dtex／36fのポリエチレンテレフタレートからなるポリエステルマルチフィラメントとを用いた。そして、カバリング撚糸機を用いて、X線造影糸の周囲に被覆繊維を表1に示す撚数でS撚りで旋回させてX線造影被覆糸を得た。その他の製造条件は、表1に示すとおりとした。

[0156] (実施例12～13、比較例5)

糸中の硫酸バリウムの含有量を表1のとおりに変更し、熱延伸・弛緩熱処理の条件を表1に示す値となるように変更した。そして、それ以外は実施例1と同様にして、紡糸・延伸・弛緩熱処理を行い、糸を巻き取った。次に、リング撚糸機により表1に示す実撚を加えて、3800dtex／28fのX線造影糸を得た。

[0157] (実施例14～15、比較例6～7)

糸中の硫酸バリウムの含有量を表1のとおりに変更し、熱延伸・弛緩熱処理の条件を表1に示す値となるように変更した。そして、それ以外は実施例1と同様にして、紡糸・延伸・弛緩熱処理を行い、糸を巻き取った。次に、リング撚糸機により、表1に示す実撚を加えて3800dtex／28fのX線造影糸を得た。

[0158] 続いて、実施例6と同様にしてカバリング撚糸機を用いてX線造影被覆糸を得た。

[0159] (実施例16～17)

X線不透過剤を次硝酸ビスマス(実施例16)、酸化タングステン(実施例17)に変更し、糸中のX線不透過剤の含有量を表1のとおりとなるように変更した。そして、それ以外は実施例3と同様にして、紡糸・延伸・弛緩熱処理を行って3800dtex／28fのX線造影糸を得た。

[0160] 続いて、実施例6と同様にしてカバリング撚糸機を用いてX線造影被覆糸を得た。

[0161] (実施例18)

相対粘度2.40のナイロン6チップに糸中の硫酸バリウムの含有量が55質量%となるように調整したマスターチップをエクストルーダー型溶融押出機に供給し、紡糸温度255℃で溶融し、孔径0.50mmの紡糸孔を28個有する紡糸口金より吐出させて、撹取速度400m/分で未延伸糸を巻き取った。

[0162] 次に、得られた未延伸糸を実施例1と同様の熱延伸・弛緩熱処理機に供給し、表1の熱延伸・弛緩熱処理条件となるように、延伸、熱処理を行い、3800dtex/28fのX線造影糸を得た。

[0163] (実施例19、比較例8)

糸中の硫酸バリウムの含有量を表1のとおりとなるように変更し、熱延伸・弛緩熱処理条件を表1に示す値となるように変更した。そして、それ以外は実施例18と同様にして紡糸・延伸・弛緩熱処理を行い、3800dtex/28fのX線造影糸を得た。

[0164] (実施例20～21、比較例9)

糸中の硫酸バリウムの含有量を表1のとおりに変更し、熱延伸・弛緩熱処理条件を表1に示す値となるように変更した。そして、それ以外は実施例18と同様にして紡糸・延伸・弛緩熱処理を行い、3800dtex/28fのX線造影糸を得た。

[0165] 続いて、実施例6と同様にしてカバリング撚糸機を用いてX線造影被覆糸を得た。

[0166] (実施例22)

糸中の硫酸バリウムの含有量を表1のとおりに変更し、熱延伸・弛緩熱処理条件を表1に示す値となるように変更した。そして、それ以外は実施例18と同様にして紡糸・延伸・弛緩熱処理を行い、巻き取りを行った。次に、リング撚糸機により、表1に示すとおりの実撹を加えて、3800dtex/28fのX線造影糸を得た。

[0167] (実施例23)

糸中の硫酸バリウムの含有量を表1のとおりに変更し、熱延伸・弛緩熱処理条件を表1に示す値となるように変更した。そして、それ以外は実施例18と同様にして、紡糸・延伸・弛緩熱処理を行い巻き取った。次に、リング撚糸機により、表1に示すとおりの実撹を加えて、3800dtex/28fのX線造影糸を得た。

[0168] 続いて、実施例6と同様にしてカバリング撚糸機を用いてX線造影被覆糸を得た。

[0169] (実施例24)

JIS K7210に規定されるメルトフローレート値が7g/10分であるポリプロピレンチップ(三井化学社製、J107G)に糸中の硫酸バリウム含有量が60質量%となるように調整したマスターチップをエクストルーダー型溶融押出機に供給し、紡糸温度230℃で溶融し、孔径0.50mmの紡糸孔を28個有する紡糸口金より吐出させて、捲取速度400m/分で巻き取った。

[0170] 次に、得られた未延伸糸を実施例1と同様の熱延伸・弛緩熱処理機に供給し、表1に示す熱延伸・弛緩熱処理条件となるように延伸、熱処理を行い、3800dtex/28fのX線造影糸を得た。

[0171] 続いて、実施例6と同様にしてカバリング撚糸機を用いてX線造影被覆糸を得た。

[0172] (比較例10)

実施例24と同様にして紡糸し、巻き取った未延伸糸を延伸することなく、またカバリング撚数を表1に示す値に変更した。そして、それ以外は実施例6と同様にしてカバリング撚糸機を用いてX線造影被覆糸を得た。

[0173] 以上のようにして得られた実施例1～28、比較例1～10のX線造影糸、X線造影被覆糸の特性値を表1に示す。

[0174] [表1]

		熱可塑性樹脂	放射線不透過剤		熱延伸			弛緩熱処理			X線造影系の 乾熱収縮率 (130℃)	カバリング 擦数	実燃数	X線造影 被覆系の 乾熱収縮率 (130℃)				
			種類	含有量	熱処理 温度	熱処理 時間	延伸 張力	熱処理 温度	熱処理 時間	張力								
				質量%	℃	秒	g/dtex	℃	秒	g/dtex	%	T/m	ヶ/m	%				
実施例	1	PA12	BaSO ₄	60	150	0.09	0.42	150	3.8	0.04	1.1	0	0	—				
	2	PA12	BaSO ₄	65	150	0.10	0.38	150	3.6	0.04	0.9	0	0	—				
	3	PA12	BaSO ₄	70	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	0.6	0	0	—				
	4	PA12	BaSO ₄	75	150	0.13	0.35	150	3.3	0.02	0.4	0	0	—				
	5	PA12	BaSO ₄	80	150	0.13	0.31	150	3.3	0.02	0.4	0	0	—				
	6	PA12	BaSO ₄	60	150	0.09	0.42	150	3.8	0.04	1.1	500	0	1.1				
	7	PA12	BaSO ₄	65	150	0.10	0.38	150	3.6	0.04	0.9	500	0	1.0				
	8	PA12	BaSO ₄	70	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	0.6	500	0	0.6				
	9	PA12	BaSO ₄	75	150	0.13	0.35	150	3.3	0.02	0.4	600	0	0.5				
	10	PA12	BaSO ₄	80	150	0.13	0.31	150	3.3	0.02	0.4	600	0	0.5				
	11	PA12	BaSO ₄	70	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	0.4	1200	0	0.5				
	12	PA12	BaSO ₄	70	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	0.4	0	60	—				
	13	PA12	BaSO ₄	70	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	0.4	0	120	—				
	14	PA12	BaSO ₄	70	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	0.6	500	20	0.6				
	15	PA12	BaSO ₄	75	150	0.13	0.35	150	3.3	0.02	0.4	500	25	0.4				
	16	PA12	次硝酸ビスマス	40	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	0.8	500	0	0.9				
	17	PA12	酸化タンゲステン	40	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	1.2	500	0	1.2				
	18	PA6	BaSO ₄	55	130	0.09	0.51	150	3.8	0.06	1.2	0	0	—				
	19	PA6	BaSO ₄	65	130	0.09	0.49	150	3.8	0.06	1.0	0	0	—				
	20	PA6	BaSO ₄	55	130	0.09	0.51	150	3.8	0.06	0.9	500	0	0.9				
	21	PA6	BaSO ₄	65	130	0.09	0.49	150	3.8	0.06	0.5	500	0	0.6				
	22	PA6	BaSO ₄	70	130	0.13	0.42	150	4.3	0.04	0.4	0	120	—				
	23	PA6	BaSO ₄	70	130	0.11	0.46	150	4.1	0.04	0.4	500	60	0.5				
	24	PP	BaSO ₄	60	120	0.1	0.35	140	4.5	0.06	1.8	500	0	1.8				
	25	PA12	BaSO ₄	60	150	0.09	0.42	150	3.8	0.10	1.5	0	0	—				
	26	PA12	BaSO ₄	60	150	0.09	0.42	150	3.5	0.15	1.7	0	0	—				
	27	PA12	BaSO ₄	60	150	0.09	0.42	150	3.5	0.23	2.5	0	0	—				
	28	PA12	BaSO ₄	60	150	0.09	0.42	150	3.3	0.35	3.2	0	0	—				
比較例	1	PA12	BaSO ₄	60	150	0.013	1.12	150	0.3	0.52	3.9	0	0	—				
	2	PA12	BaSO ₄	65	150	0.013	1.15	150	0.3	0.52	3.6	0	0	—				
	3	PA12	BaSO ₄	60	150	0.013	1.12	150	0.3	0.52	3.9	100	0	4.0				
	4	PA12	BaSO ₄	65	150	0.013	1.12	150	0.3	0.52	4.1	500	0	4.1				
	5	PA12	BaSO ₄	60	150	0.019	1.12	150	0.3	0.52	3.9	0	60	—				
	6	PA12	BaSO ₄	60	150	0.013	1.12	150	0.3	0.52	3.9	500	20	4.0				
	7	PA12	BaSO ₄	65	150	0.013	1.15	150	0.3	0.52	3.6	500	25	3.6				
	8	PA6	BaSO ₄	60	130	0.012	1.24	150	0.3	0.63	4.1	0	0	—				
	9	PA6	BaSO ₄	60	130	0.012	1.24	150	0.3	0.65	4.3	500	0	4.3				
	10	PP	BaSO ₄	60	—	—	—	—	—	—	4.3	360	0	4.4				

PA12: ナイロン12、PA6: ナイロン6、PP: ポリプロピレン

[0175] [油剤を付与したX線造影系、X線造影被覆系の実施例・比較例]

(実施例29)

相対粘度1.90のナイロン12のチップ(ダイセルデグサ社製、ESTAMIDL1900)と、同じナイロン12に硫酸バリウムを高濃度で含有させたチップとを用い、全体の硫酸バリウム含有率が60質量%となるように調整してエクストルーダー型溶融押出機に供給し、温度250℃で溶融し、孔径0.50mmの紡糸孔を28個有する紡糸口金より吐出させ、表2に記載した組成(質量%)の油剤を付与し、撚取速度400m/分で巻き取ることにより、未延伸糸を得た。

[0176] 次に、得られた未延伸糸を、実施例1の場合と同様に図1に示す工程に従って、

表2に記載の熱延伸条件、弛緩熱処理条件となるようにして、熱延伸および弛緩熱処理を行った。そして、熱延伸および弛緩熱処理を施した糸を、熱処理装置6の出口から巻き取って、3800dtex/28fのマルチフィラメント糸であるX線造影糸(撚りはかけず)を得た。

[0177] 次に、溶剤紡糸セルロース繊維(単糸繊度1.7デシテックス 繊維長38mm、レンチング社製 商標・商品名「レンチング・リヨセル」)をランダムカードにて開繊し、約15g/m²の繊維ウェブを得た。得られたX線造影糸をこの繊維ウェブの上に流れ方向(縦方向)に100mm間隔で直線状に配置させ、その上に上記で得たのと同様の約15g/m²の繊維ウェブを堆積して、積層物を得た。

[0178] 得られた積層物を100メッシュのメッシュ状支持体上に載置し、ノズル孔径0.1mmの噴射孔が孔間隔0.6mmで横方向に一行に配置された噴射装置を用い、噴射圧力6.9MPaで2回処理し、次に反転させて反対面より噴射圧力9.8MPaで2回処理し、さらに反転して25メッシュのメッシュ状支持体上に載置して、噴射圧力9.8MPaで2回処理し、目付33g/m²の不織布を得た。

[0179] (実施例30～31、比較例11～14)

油剤の組成、硫酸バリウムの含有量、熱延伸および弛緩熱処理の条件を、表2に示すように変更した。そして、それ以外は実施例29と同様にして、X線造影糸を得た。ただし、比較例13および14については、カバリング撚糸機を用いて、得られたX線造影糸の周囲に被覆繊維を表2に示す撚数(S撚り)で旋回させることで、X線造影被覆糸を得た。

[0180] 次に、得られたX線造影糸を用いて、実施例29と同様にして不織布を得た。

[0181] (実施例32)

ポリエチレンテレフタレートからなり、表2の「実施例32」の欄に示す組成の油剤が付与された84dtex/36fのポリエステルマルチフィラメントを被覆繊維とし、実施例31で得られたX線造影糸を用い、カバリング撚糸機を用いて、X線造影糸の周囲に被覆繊維をS撚りで500T/mの撚数で旋回させることで、X線造影被覆糸を得た。

[0182] 次に、得られたX線造影被覆糸を用いて、実施例29と同様にして不織布を得た。

[0183] 上記の実施例29～32および比較例11～14で得られたX線造影糸、X線造影被

覆糸及び不織布の評価結果を表2に示す。

[0184] [表2]

実施例	熱可塑性樹脂	油剤		O.P.U.	泡立ち試験	X線不透過剤		熱延伸		地盤熱処理			カバリング	実燃数	X線造影糸の乾燥収縮率(130℃)		X線造影被覆糸の乾燥収縮率(130℃)		不織布		
						含有量	種類	熱処理温度	熱処理時間	延伸張力	熱処理温度	熱処理時間			張力	%	%	しわの発生	造形性		
																				質量%	種類
29	PA12	イオン性界面活性剤	その他	名称	%	0.6	○	BaSO ₄	60	150	0.09	0.42	150	3.8	0.04	0	1.1	—	2	4	△
		1	ニジテロールプロパノリナカネート	55																	
		2	POE/ビタジエチレン	20																	
		3	POE/ビタジエチレン	10																	
30	PA12	イオン性界面活性剤	その他	名称	%	0.6	○	BaSO ₄	65	150	0.10	0.38	150	3.6	0.04	0	0.9	—	2	4	△
		1	ニジテロールプロパノリナカネート	55																	
		2	POE/ビタジエチレン	20																	
		3	POE/ビタジエチレン	10																	
31	PA12	イオン性界面活性剤	その他	名称	%	0.6	○	BaSO ₄	70	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	0	0.6	—	1	4	○
		1	ニジテロールプロパノリナカネート	55																	
		2	POE/ビタジエチレン	20																	
		3	POE/ビタジエチレン	10																	
32	PA12	イオン性界面活性剤	その他	名称	%	0.6	○	BaSO ₄	70	150	0.11	0.37	150	3.3	0.03	0	0.6	0.7	1	2	◎
		1	ニジテロールプロパノリナカネート	53																	
		2	POE/ビタジエチレン	19																	
		3	POE/ビタジエチレン	10																	
11	PA12	イオン性界面活性剤	その他	名称	%	0.6	×	BaSO ₄	60	150	0.013	1.12	150	0.3	0.52	0	3.9	—	5	4	△
		1	ニジテロールプロパノリナカネート	51																	
		2	POE/ビタジエチレン	18																	
		3	POE/ビタジエチレン	9																	
12	PA12	イオン性界面活性剤	その他	名称	%	0.6	×	BaSO ₄	65	150	0.013	1.15	150	0.3	0.52	0	3.6	—	5	4	△
		1	ニジテロールプロパノリナカネート	50																	
		2	POE/ビタジエチレン	18																	
		3	POE/ビタジエチレン	9																	
13	PA12	イオン性界面活性剤	その他	名称	%	0.6	×	BaSO ₄	60	150	0.013	1.12	150	0.3	0.52	0	3.9	4.0	5	3	△
		1	ニジテロールプロパノリナカネート	40																	
		2	POE/ビタジエチレン	28																	
		3	POE/ビタジエチレン	10																	
14	PA12	イオン性界面活性剤	その他	名称	%	0.6	×	BaSO ₄	65	150	0.013	1.12	150	0.3	0.52	0	4.1	4.1	5	2	△
		1	ニジテロールプロパノリナカネート	38																	
		2	POE/ビタジエチレン	28																	
		3	POE/ビタジエチレン	10																	

PA12: ナイロン12
POE: ポリオキシエチレン

[0185] 表2から明らかなように、実施例29～32では、付与された油剤におけるイオン性界面活性剤の割合が10%以下であったため、X線造影糸やX線造影被覆糸は、泡立ち試験において10分以内に泡が消失し、本発明の目的に適うものであった。そして、得られた不織布は、しわの発生、糸の抜け落ちがなく、造影性も良好であった。

一方、比較例11～14のX線造影糸は、付与された油剤におけるイオン性界面活性剤の割合がいずれも10%を超えていたため、泡立ち試験において10分以内に泡が消失しなかった。そして、得られた不織布は、しわの発生が多く、製品として品位の劣るものであった。

[0186] [織物の実施例・比較例]

(実施例33)

40番手の綿糸を経糸および緯糸に用いて、幅30cmで 1cm^2 につき経糸および緯糸がそれぞれ12本の条数となるようにして平織りし、織物を得た。この織物上に、経糸と平行になるように実施例5で得られたX線造影糸1本を配置し、エンボス装置にて熱処理を行い、X線造影糸を織物に融着させて固定した。

[0187] なお、このエンボス装置は凹凸ロールを備えたものであり、この凹凸ロールは、散点状に配置された凸部の総面積がロール全体の面積に対して15%を占めており、かつ凸部が温度235℃に加熱されたものであった。

[0188] (実施例34)

織物上にX線造影糸1本を配置して熱処理により織物に融着させて固定することに代えて、経糸のうち1本を実施例4で得られたX線造影糸に置き換えて実施例33と同様にして平織りし、織物を得た。

[0189] (実施例35)

織物上にX線造影糸1本を配置して熱処理により織物に融着させて固定することに代えて、経糸のうち1本を実施例3で得られたX線造影糸に置き換えて実施例33と同様にして平織りし、織物を得た。この織物に実施例33と同様にエンボス装置にて熱処理を行い、X線造影糸を織物に融着させて固定した。

[0190] (実施例36～60、比較例15～24)

経糸のうち1本を表3に示すX線造影糸又はX線造影被覆糸(各実施例で得られた

もの)に置き換えた。そして、それ以外は実施例34と同様にして平織りし、織物を得た。

[0191] 以上のようにして得られた実施例33～60、比較例15～24の織物の特性値および評価を表3に示す。

[0192] [表3]

		X線造影糸 又は X線造影被覆糸	造影糸の固定方法	布帛(織物)		
				しわの発生	糸の抜け	造影性
実施例	33	実施例5	エンボス	1	3	○
	34	実施例4	織込	1	4	○
	35	実施例3	織込+エンボス	1	2	○
	36	実施例2	織込	2	4	△
	37	実施例1	織込	2	4	△
	38	実施例25	織込	3	4	△
	39	実施例26	織込	3	4	△
	40	実施例27	織込	4	4	△
	41	実施例28	織込	4	4	△
	42	実施例6	織込	2	2	○
	43	実施例7	織込	2	2	○
	44	実施例8	織込	1	2	◎
	45	実施例9	織込	1	2	◎
	46	実施例10	織込	1	2	◎
	47	実施例11	織込	1	2	◎
	48	実施例12	織込	1	3	◎
	49	実施例13	織込	1	3	◎
	50	実施例14	織込	1	2	◎
	51	実施例15	織込	1	2	◎
	52	実施例16	織込	2	2	△
	53	実施例17	織込	2	2	△
	54	実施例18	織込	2	4	△
	55	実施例19	織込	2	4	△
	56	実施例20	織込	2	2	○
	57	実施例21	織込	1	2	○
	58	実施例22	織込	1	3	◎
	59	実施例23	織込	1	2	◎
	60	実施例24	織込	3	2	○
比較例	15	比較例1	織込	5	4	△
	16	比較例2	織込	5	4	△
	17	比較例3	織込	5	3	△
	18	比較例4	織込	5	2	△
	19	比較例5	織込	5	3	△
	20	比較例6	織込	5	2	△
	21	比較例7	織込	5	2	△
	22	比較例8	織込	5	4	△
	23	比較例9	織込	5	2	△
	24	比較例10	織込	5	2	△

[0193] 表3から明らかなように、実施例33～60におけるX線造影糸又はX線造影被覆糸は、X線造影糸の乾熱収縮率が3.5%以下であり、このため、これらを用いて得られた織物は、しわの発生、糸の抜け落ちがなく、造影性も良好であった。特に、実施例42～47、50～53、56～57、59～60におけるX線造影被覆糸は、カバリングされていることにより、X線造影糸の抜け落ちが少なく、かつ、マルチフィラメントの断面形状が略円形となるように一体化されていたため、これらを用いて得られた織物は、より優れたX線造影性を有していた。

[0194] 一方、比較例15～24におけるX線造影糸又はX線造影被覆糸は、いずれもX線造影糸の130℃における乾熱収縮率が3.5%を超えていたため、これらを用いて得られた織物は、しわの発生が多く、製品として品位の劣るものであった。

[0195] [不織布の実施例・比較例]

(実施例61)

溶剤紡糸セルロース繊維A(単糸繊度1.7デシテックス 繊維長38mm、レンチング社製 商標・商品名「レンチング・リヨセル」)をランダムカードにて開繊し、約15g/m²の繊維ウェブを得た。実施例5で得られたX線造影糸をこの繊維ウェブの上に流れ方向(縦方向)に100mm間隔で直線状に配置させ、その上に上記で得たのと同様の約15g/m²の繊維ウェブを堆積して、積層物を得た。

[0196] 得られた積層物を100メッシュのメッシュ状支持体上に載置し、ノズル孔径0.1mmの噴射孔が孔間隔0.6mmで横方向に一行に配置された高圧水の噴射装置を用い、噴射圧力6.9MPaで2回処理し、次に反転させて反対面より噴射圧力9.8MPaで2回処理し、さらに反転して25メッシュのメッシュ状支持体上に載置して、噴射圧力9.8MPaで2回処理し、目付33g/m²の不織布を得た。

[0197] (実施例62～69、74～92、比較例25～34)

X線造影糸を表4に示すX線造影糸又はX線造影被覆糸(各実施例、比較例のもの)に変更した。そして、それ以外は実施例61と同様にして、目付33g/m²の不織布を得た。

[0198] (実施例70～71)

不織布の目付を表4に示す値となるように変更した。そして、それ以外は実施例62

と同様にして、不織布を得た。

[0199] (実施例72～73)

溶剤紡糸セルロース繊維に代えて、ビスコースレーヨン繊維B(単糸繊度2. 2dtex、繊維長38mm:実施例72)あるいは綿C(単糸繊度1. 7dtex、繊維長24mm:実施例73)を用いた。そして、それ以外は実施例62と同様にして、不織布を得た。

[0200] 以上のようにして得られた実施例61～92、比較例25～34の不織布の特性値および評価を表4に示す。

[0201] [表4]

		X線造影糸 又は X線造影被覆糸	不織布を構成する主体繊維			布帛(不織布)			
			種類	単糸繊度	繊維長	目付	しわの 発生	糸の抜け	造影性
				dtex	mm	g/m ²			
実施例	61	実施例5	A	1.7	38	33	1	4	○
	62	実施例4	A	1.7	38	33	1	4	○
	63	実施例3	A	1.7	38	33	1	4	○
	64	実施例2	A	1.7	38	33	2	4	△
	65	実施例1	A	1.7	38	33	2	4	△
	66	実施例25	A	1.7	38	33	3	4	△
	67	実施例26	A	1.7	38	33	3	4	△
	68	実施例27	A	1.7	38	33	4	4	△
	69	実施例28	A	1.7	38	33	4	4	△
	70	実施例4	A	1.7	38	50	1	4	○
	71	実施例4	A	1.7	38	100	1	4	△
	72	実施例4	B	2.2	38	33	1	4	○
	73	実施例4	C	1.7	24	33	1	4	○
	74	実施例6	A	1.7	38	33	2	2	○
	75	実施例7	A	1.7	38	33	2	2	○
	76	実施例8	A	1.7	38	33	1	2	◎
	77	実施例9	A	1.7	38	33	1	2	◎
	78	実施例10	A	1.7	38	33	1	2	◎
	79	実施例11	A	1.7	38	33	1	2	◎
	80	実施例12	A	1.7	38	33	1	3	◎
	81	実施例13	A	1.7	38	33	1	3	◎
	82	実施例14	A	1.7	38	33	1	2	◎
	83	実施例15	A	1.7	38	33	1	2	◎
	84	実施例16	A	1.7	38	33	2	2	△
	85	実施例17	A	1.7	38	33	2	2	△
	86	実施例18	A	1.7	38	33	2	4	△
	87	実施例19	A	1.7	38	33	2	4	△
	88	実施例20	A	1.7	38	33	2	2	○
	89	実施例21	A	1.7	38	33	1	2	○
	90	実施例22	A	1.7	38	33	1	3	◎
	91	実施例23	A	1.7	38	33	1	2	◎
	92	実施例24	A	1.7	38	33	3	2	○
比較例	25	比較例1	A	1.7	38	33	5	4	△
	26	比較例2	A	1.7	38	33	5	4	△
	27	比較例3	A	1.7	38	33	5	3	△
	28	比較例4	A	1.7	38	33	5	2	△
	29	比較例5	A	1.7	38	33	5	3	△
	30	比較例6	A	1.7	38	33	5	2	△
	31	比較例7	A	1.7	38	33	5	2	△
	32	比較例8	A	1.7	38	33	5	4	△
	33	比較例9	A	1.7	38	33	5	2	△
	34	比較例10	A	1.7	38	33	5	2	△

<不織布を構成する主体繊維>A:溶剤紡糸セルローズ繊維、B:ビスコースレーヨン、C:綿

[0202] 表4から明らかなように、実施例61～92におけるX線造影糸又はX線造影被覆糸は、X線造影糸の乾熱収縮率が3.5%以下であったため、得られた不織布は、しわの発生、糸の抜け落ちがなく、造影性も良好であった。特に、実施例74～79、82～85、88～89、91～92におけるX線造影被覆糸は、カバリングされていることにより、X線造影糸の抜け落ちが少なく、かつ、マルチフィラメントの断面形状が略円形となるように一体化されていたため、これらを用いて得られた不織布は、より優れたX線造影性を有していた。

[0203] 一方、比較例25～34におけるX線造影糸又はX線造影被覆糸は、いずれもX線造影糸の130℃における乾熱収縮率が3.5%を超えていたため、これらを用いて得られた不織布は、しわの発生が多く、製品として品位の劣るものであった。

[0204] [被覆繊維の少なくとも一部が、X線造影糸の第1の熱可塑性樹脂よりも低融点の第2の熱可塑性樹脂にて構成されているX線造影被覆糸の実施例]

(被覆繊維a)

ナイロン6:ナイロン66:ナイロン12の組成質量比が42:18:40から成る共重合ナイロン(アルケマ社製、融点118℃)チップをエクストルーダー型熔融紡糸機に供給し、口径0.35mmの紡糸孔を12個有する紡糸口金を通して紡糸温度185℃で紡出し、第1、第2ローラ速度を560m/分、最終捲取速度を1400m/分として延伸倍率2.5倍で延伸した。表5に示すように、得られた被覆繊維aは繊維度110dtex/12fであった。

[0205] (被覆繊維b)

相対粘度1.90のナイロン12(ダイセルデグサ社製VESTAMIDL1900、融点178℃)を芯成分、ナイロン6:ナイロン66:ナイロン12の組成質量比が42:18:40から成る共重合ナイロン(アルケマ社製、融点118℃)を鞘成分として用い、複合比率が(芯/鞘)=90/10(質量比)、紡糸温度250℃で、口径0.35mmの紡糸孔を12個有する芯鞘型複合紡糸口金より吐出させた。そして第1ローラ速度を3000m/分、第2ローラ速度を3200m/分、最終捲取速度を3500m/分として、巻取った。表5に示すように、得られた被覆繊維は、繊維度90dtex/24fであった。

[0206] (被覆繊維c、d)

芯鞘複合比率を表2に示した値とした。そして、それ以外は被覆繊維bと同様にして、熔融紡糸を行い、被覆繊維を得た。その結果を表2に示す。

[0207] (被覆繊維e)

相対粘度0.70のポリエチレンテレフタレート(融点135℃)を芯成分、イソフタル酸を33.0モル%共重合した相対粘度0.68のポリエチレンテレフタレート(融点135℃)を鞘成分として用い、複合比率が(芯/鞘)50/50(質量比)、紡糸温度280℃で、口径0.2mmの紡糸孔を24個有する芯鞘型複合紡糸口金より吐出させた。そして、第1ゴデットローラ速度を3000m/分(ローラ温度90℃)、第2ゴデットローラ速度を4500m/分(ローラ温度110℃)として、捲取速度4500m/分で巻取った。表5に示すように、得られた被覆繊維は繊度84dtex/24fであった。

[0208] (被覆繊維f)

相対粘度0.70のポリエチレンテレフタレート(融点260℃)を芯成分、メタロセン系重合触媒を用いて重合されたメルトフローレート20g/10分のポリエチレン(融点102℃)を鞘成分として用い、複合比率が(芯/鞘)50/50(質量比)、紡糸温度280℃で、口径0.2mmの紡糸孔を24個有する芯鞘型複合紡糸口金より吐出させて、捲取速度4000m/分で巻取った。表5に示すように、得られた被覆繊維は、繊度84dtex/24fであった。

[0209] (被覆繊維g)

被覆繊維bで用いた相対粘度1.90のナイロン12(融点178℃)を用い、紡糸温度250℃で、口径0.35mmの紡糸孔を24個有する芯鞘型複合紡糸口金より吐出させた。そして、第1、第2ローラ速度を560m/分、最終捲取速度を1400m/分として、延伸倍率2.5倍で延伸した。表5に示すように、得られた被覆繊維は、繊度90dtex/24fであった。

[0210] (被覆繊維h)

相対粘度0.70のポリエチレンテレフタレート(融点260℃)を用い、紡糸温度280℃で、口径0.2mmの紡糸孔を36個有する芯鞘型複合紡糸口金より吐出させた。そして、第1ゴデットローラ速度を3000m/分(ローラ温度95℃)、第2ゴデットローラ速度を4500m/分(ローラ温度130℃)として、捲取速度4500m/分で巻取った。表

5に示すように、得られた被覆繊維は繊維度84dtex／36fであった。

[0211] [表5]

	構成樹脂	融点	鞘部比率	繊維度	フィラメント数
		℃	質量%	dtex	
被覆繊維 a	ナイロン6/66/12共重合体	118	—	110	12
被覆繊維 b	芯:ナイロン12	178	10	90	24
	ナイロン6/66/12共重合体	118			
被覆繊維 c	芯:ナイロン12	178	50	90	24
	ナイロン6/66/12共重合体	118			
被覆繊維 d	芯:ナイロン12	178	80	90	24
	ナイロン6/66/12共重合体	118			
被覆繊維 e	芯:ポリエチレンテレフタレート	260	50	84	24
	鞘:IP共重合ポリエステル	135			
被覆繊維 f	芯:ポリエチレンテレフタレート	260	50	84	24
	鞘:ポリエチレン	102			
被覆繊維 g	ナイロン12	178	—	90	24
被覆繊維 h	ポリエチレンテレフタレート	260	—	84	36

IP:イソフタル酸

[0212] (実施例93)

カバリング撚糸機を用いて、実施例5のX線造影糸の周囲に、被覆繊維cを、撚数500T／mでS撚りで旋回させて、X線造影被覆糸を得た。

[0213] (実施例94～103)

表6に示したX線造影糸(各実施例のもの)と被覆繊維との組合せ、条件でX線造影糸の周囲を被覆繊維で被覆して、X線造影被覆糸を得た。ただし、実施例96及び実施例97では、それぞれ実施例16及び実施例24でX線造影被覆糸とする前段階のX線造影糸を用いた。実施例95では、X線造影糸に被覆繊維を被覆した後、130℃に加熱したスリット型ヒータを用いて30秒間熱処理を行い、被覆繊維の一部を溶解、固化させて、X線造影糸と被覆繊維とを熱融着させた。

[0214] [表6]

		X線造影糸	被覆繊維	カバリング 撚数	X線造影 被覆糸の 乾熱収縮率 (130℃)	X線造影被覆糸の 熱融着処理	
				T/m	%	温度(℃)	処理時間(sec)
実施例	93	実施例5	c	500	0.5	—	—
	94	実施例1	c	500	1.2	—	—
	95	実施例2	c	500	1.0	130	30
	96	実施例16	c	500	0.9	—	—
	97	実施例24	f	500	1.9	—	—
	98	実施例5	a	600	0.4	—	—
	99	実施例5	b	500	0.4	—	—
	100	実施例5	d	1200	0.5	—	—
	101	実施例5	e	500	0.5	—	—
	102	実施例5	g	500	0.4	—	—
	103	実施例5	h	500	0.5	—	—

[0215] [X線造影被覆糸を含有した不織布の実施例]

(実施例104)

不織布を構成する主体繊維として、実施例61で用いた溶剤紡糸セルロース繊維Aを用い、実施例61と同様にして繊維ウェブを得た。そして、この繊維ウェブの上に実施例93のX線造影被覆糸を100mm間隔で直線状に配列するように流れ方向(縦方向)に配置させ、さらにその上に上記で得たのと同様の繊維ウェブを堆積して、積層物を得た。

[0216] 得られた積層物に実施例61と同じ高圧水噴射処理を施し、この噴射処理によって得られた繊維シートを、非接触乾熱処理装置に通過させて、130℃で30秒間熱セット処理すると同時に、被覆繊維の一部を熔融させて不織布を構成する主体繊維と接着させて、目付33g/m²の不織布を得た。この不織布の物性を表7に示す。

[0217] (実施例105～109、112～114)

X線造影被覆糸の種類、目付、熱セット処理温度を表7に示すものに変更した。そして、それ以外は実施例104と同様にして不織布を得た。得られた不織布の物性を

表7に示す。

[0218] (実施例110、111)

不織布を構成する主体繊維として、実施例73の綿C(実施例100)あるいは実施例72のビスコースレーヨン繊維B(実施例101)を用いた。またX線造影被覆糸の種類を表7に示すものに変更した。そして、それ以外は実施例104と同様にして不織布を得た。得られた不織布の物性を表7に示す。

[0219] [表7]

		X線造影被覆糸	不織布を構成する主体繊維			熱セット処理		不織布			
			種類	単糸繊維度	繊維長	温度 ℃	処理時間 秒	目付 g/m ²	しわの発生	糸の抜け	造影性
				dtex	mm						
実施例	104	実施例93	A	1.7	38	130	30	33	1	1	◎
	105	実施例94	A	1.7	38	130	30	33	2	1	◎
	116	実施例95	A	1.7	38	130	30	50	2	1	◎
	107	実施例96	A	1.7	38	130	30	100	2	1	◎
	108	実施例97	A	1.7	38	120	30	33	3	1	◎
	109	実施例98	A	1.7	38	130	30	33	1	1	◎
	110	実施例99	C	2.2	38	130	30	33	1	1	◎
	111	実施例100	B	1.7	24	130	30	33	1	1	◎
	112	実施例101	A	1.7	38	150	30	33	1	1	◎
	113	実施例102	A	1.7	38	130	30	33	1	4	◎
	114	実施例103	A	1.7	38	130	30	33	1	4	◎

[0220] 実施例104～114で得られた不織布は、いずれもしわの発生は見られず、品位は良好であり、X線造影性に優れていた。また、不織布からのX線造影糸の抜けについては、実施例104～112はいずれも被覆繊維の一部がX線造影糸及び不織布を構成する主体繊維ガーゼと熔融接着されているため、X線造影糸が不織布から引き抜かれず、糸の抜け評価が特に良好であった。

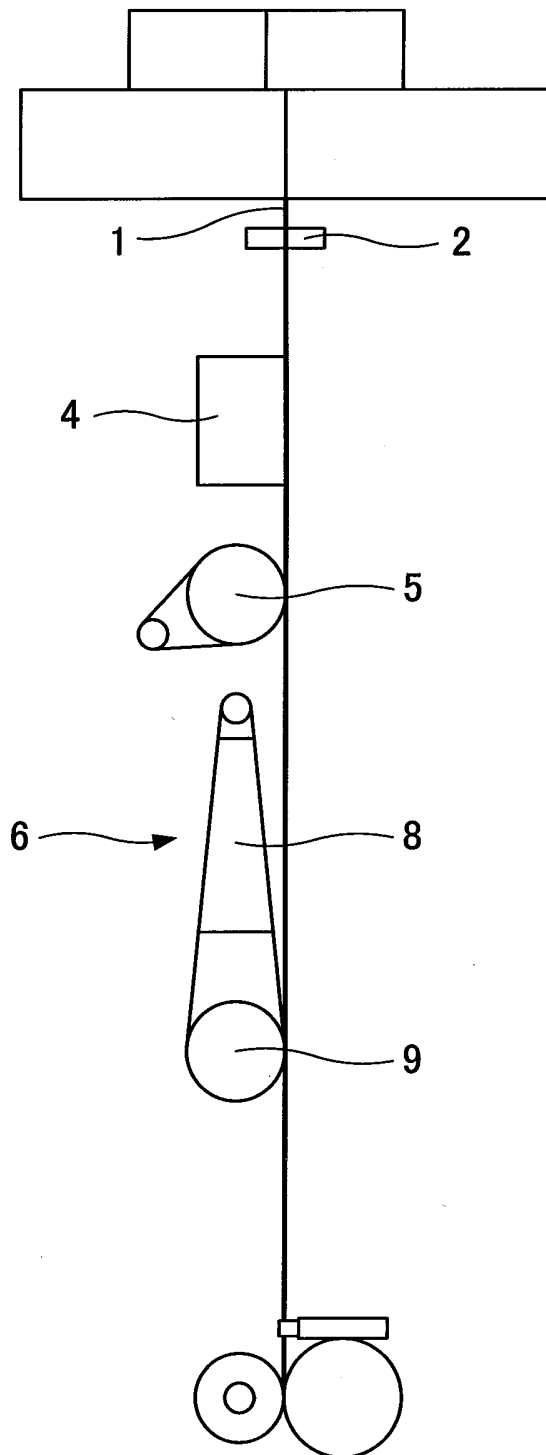
請求の範囲

- [1] X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維であつて、130℃における乾熱収縮率が3.5～0%であることを特徴とするX線造影糸。
- [2] 熱可塑性樹脂がナイロン12であることを特徴とする請求項1記載のX線造影糸。
- [3] X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂のみからなることを特徴とする請求項1記載のX線造影糸。
- [4] 繊維度が1000～20000dtexのモノフィラメントであることを特徴とする請求項1記載のX線造影糸。
- [5] 単糸繊維度が20～400dtex、総繊維度が1000～20000dtexのマルチフィラメントであることを特徴とする請求項1記載のX線造影糸。
- [6] X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維であつて、イオン系界面活性剤成分の割合が0～10質量%である油剤が付与されていることを特徴とするX線造影糸。
- [7] 熱可塑性樹脂がナイロン12であることを特徴とする請求項6記載のX線造影糸。
- [8] X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂のみからなることを特徴とする請求項6項記載のX線造影糸。
- [9] 繊維度が1000～20000dtexのモノフィラメントであることを特徴とする請求項6記載のX線造影糸。
- [10] 単糸繊維度が20～400dtex、総繊維度が1000～20000dtexのマルチフィラメントであることを特徴とする請求項6記載のX線造影糸。
- [11] X線不透過剤を含有する熱可塑性樹脂からなる繊維であるX線造影糸の周囲が被覆繊維で被覆され、130℃における乾熱収縮率が3.5～0%であることを特徴とするX線造影被覆糸。
- [12] X線造影糸が請求項1から10までのいずれか1項記載のものであることを特徴とする請求項11記載のX線造影被覆糸。
- [13] 被覆繊維はX線造影糸よりも細繊維度の糸であることを特徴とする請求項11記載のX線造影被覆糸。
- [14] X線造影糸が請求項1から10までのいずれか1項記載のものであり、被覆繊維は、

少なくともその一部が、前記X線造影糸を形成する第1の熱可塑性樹脂よりも低融点の第2の熱可塑性樹脂にて構成されていることを特徴とするX線造影被覆糸。

- [15] 第2の熱可塑性樹脂の融点は、100℃以上であり、かつ、第1の熱可塑性樹脂の融点より20℃以上低いことを特徴とする請求項14記載のX線造影被覆糸。
- [16] 被覆繊維が芯鞘型の複合繊維であって、第2の熱可塑性樹脂が前記複合繊維の鞘部を構成していることを特徴とする請求項14記載のX線造影被覆糸。
- [17] 請求項1から10までのいずれか1項記載のX線造影糸および、または請求項11から16までのいずれか1項記載のX線造影被覆糸を含んでなることを特徴とする繊維構造体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>D01F6/90(2006.01)i, A61F13/00(2006.01)i, A61L15/00(2006.01)i, A61L31/00(2006.01)i, D02G3/04(2006.01)i, D02G3/36(2006.01)i</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) <i>D01F1/00-6/96, A61F13/00-13/14, A61F15/00-17/00, A61L15/00-33/00, D02G1/00-3/48, D03D1/00-27/18, D04H1/00-18/00, D06M13/00-15/715</i> 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 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.
X	JP 2002-325775 A (Kawamoto Snagyo Kabushiki Kaisha), 12 November, 2002 (12.11.02), Claim 1; Par. Nos. [0016], [0018], [0021] (Family: none)	1-17
X A	JP 2-118131 A (Courtaulds PLC), 02 May, 1990 (02.05.90), Claims 1, 3, 4 & GB 8822640 A & EP 364128 A1	1-13, 17 14-16
X A	JP 2004-162239 A (Kabushiki Kaisha Berutekku), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims 1, 2 (Family: none)	1-10, 17 11-16
☒ 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 28 July, 2006 (28.07.06)		Date of mailing of the international search report 08 August, 2006 (08.08.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308717

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 2006-51209 A (Kawamoto Sangyo Kabushiki Kaisha), 23 February, 2006 (23.02.06), Claims 1, 3; Par. Nos. [0011], [0020] (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. D01F6/90(2006.01)i, A61F13/00(2006.01)i, A61L15/00(2006.01)i, A61L31/00(2006.01)i, D02G3/04(2006.01)i, D02G3/36(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. D01F1/00-6/96, A61F13/00-13/14, A61F15/00-17/00, A61L15/00-33/00, D02G1/00-3/48, D03D1/00-27/18, D04H1/00-18/00, D06M13/00-15/715			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1922-1996年 1971-2006年 1996-2006年 1994-2006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	
X	JP 2002-325775 A（川本産業株式会社）2002.11.12, 請求項1、【0016】、【0018】、【0021】（ファミリーなし）	1-17	
X A	JP 2-118131 A（コートールズ パブリック リミテイド カンパニー）1990.05.02, 請求項1, 3, 4 & GB 8822640 A & EP 364128 A1	1-13, 17 14-16	
X A	JP 2004-162239 A（株式会社ベルテック）2004.06.10, 請求項1, 2（ファミリーなし）	1-10, 17 11-16	
☒ 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 28.07.2006		国際調査報告の発送日 08.08.2006	
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） 阪▲さき▼ 裕美	4S 3233
		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 2006-51209 A (川本産業株式会社) 2006.02.23, 請求項 1, 3、 【0011】、【0020】 (ファミリーなし)	1-17