(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5476311号
(P5476311)

(45)発行日　平成26年4月23日(2014.4.23)　(24)登録日　平成26年2月14日(2014.2.14)

(51)Int.Cl.　F I
D04H 1/728 (2012.01)　D04H 1/728
D04H 1/4334 (2012.01)　D04H 1/4334
D01F 6/90 (2006.01)　D01F 6/90 301

請求項の数 1　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2010-533269 (P2010-533269)
(86)(22)出願日　平成20年11月7日 (2008.11.7)
(65)公表番号　特表2011-503378 (P2011-503378A)
(43)公表日　平成23年1月27日 (2011.1.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2008/082764
(87)国際公開番号　WO2009/062013
(87)国際公開日　平成21年5月14日 (2009.5.14)
審査請求日　平成23年11月7日 (2011.11.7)
(31)優先権主張番号　61/002,643
(32)優先日　平成19年11月9日 (2007.11.9)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　1007
(74)代理人　100092093
弁理士　辻居　幸一
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化防止剤を利用して溶剤をストリッピングする方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
溶液紡糸不織ウェブから化学的に結合した紡糸溶剤をストリッピングする方法であって、
ポリマーの重量を基準にして０．０１重量パーセント～５重量パーセントの酸化防止剤を含む溶剤含有ポリマーナノファーバーの不織ウェブを提供する工程と、
前記不織ウェブの溶剤濃度を１，０００ｐｐｍｗ未満に低減するのに十分な温度および滞留時間で溶剤ストリッピングゾーンを通して前記不織ウェブを加熱し、そして移送する工程と
を含む方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
酸化防止剤を含有する溶液紡糸繊維ウェブ中の溶剤含有繊維から溶剤をストリッピングする方法が開示される。
【背景技術】
【０００２】
溶液紡糸法は、所望のポリマーを好適な溶剤へ溶解させる工程と、このポリマー／溶剤溶液から繊維を紡糸する工程とを含む。多くの場合、溶剤は、そのように形成された布の使用において、健康上の悪影響、望ましくない臭い等々の、望ましくない特性を有する有

機溶剤である。使用する前に、製造プロセス中に望ましくない溶剤を繊維または布からストリッピングすることが望ましいであろう。

【０００３】

溶液紡糸法は、繊維および不織布を製造するために頻繁に用いられ、場合によっては、繊維または布を大量に商業的に実現可能な量で製造できるほど、処理量が高いという利点を有する。残念ながら、紡糸ダイを通して高処理量で大量の布を溶液紡糸するとき、かなりの量の残存溶剤が集められた布または繊維中に同伴され得る。残存溶剤が放置時に単に蒸発して、布には溶剤が残らないことが理想だが、多くの場合、溶液紡糸法のために使用される理想的な溶剤は、繊維ポリマーに対して高い化学的または物理的親和性を有する。場合によっては、繊維ポリマーは、溶剤によって膨潤する；すなわち、溶剤分子が吸収され、ポリマー繊維内に分散する。他の場合には溶剤は、水素結合、ファンデルワールス力、または塩形成によりさらにイオン的によってなど、繊維を構成するポリマー分子と化学的に結合する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

必要なのは、繊維または不織ウェブの化学的および／または機械的特性に影響を及ぼすことなく、できるだけ多くの残存紡糸溶剤を除去するための方法である。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

第１実施形態では、本発明は、熱安定化有効量の酸化防止剤を含む溶剤含有ポリマーナノファーバーの不織ウェブを提供する工程と、不織ウェブの溶剤濃度を約１，０００ｐｐｍｗ未満に低減するのに十分な温度および滞留時間で溶剤ストリッピングゾーンを通して不織ウェブを加熱し、そして移送する(transporting)工程とを含む溶液紡糸不織ウェブから化学的に結合した紡糸溶剤をストリッピングする方法に関する。

【図面の簡単な説明】

【０００６】

【図１】本発明に係る従来技術を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【０００７】

本発明は、少なくとも１つのナノファイバー層を含む、濾過媒体、バッテリーおよびキャパシタ用セパレータ、保護服等々の、様々な顧客最終使用用途向けの溶剤紡糸ウェブおよび布と、溶液紡糸ナノファイバーウェブまたは布からの過剰の紡糸溶剤の除去方法とに関する。

【０００８】

様々な最終用途ニーズに適合するための多種多様なポリマーから製造された繊維製品が必要とされている。多くのポリマー繊維およびウェブは、スパンボンディングおよびメルトブローイングなどの、溶融紡糸法で形成することができる。しかしながら、溶融紡糸を用いる能力は、溶融加工可能であるポリマー、すなわち、高温で軟化しまたは溶融し、流れることができるものからの繊維の紡糸に限定される。それでも、多くの最終用途において、繊維材料、布およびウェブを形成するために溶融加工できないポリマーを利用することが望ましい。これらの溶融加工できないポリマーを繊維材料へ成形するために、溶液紡糸の技術が用いられる。

【０００９】

上述したように、湿式紡糸、乾式紡糸、フラッシュ紡糸、電気紡糸およびエレクトロブローイングなどの、溶液紡糸法は、所望のポリマーを好適な溶剤へ溶解させる工程と、ポリマー／溶剤溶液から繊維を紡糸する工程とを含む。約１グラム／平方メートル（ｇｓｍ）より大きい坪量を有する不織ウェブを形成するために、紡糸ダイを通して高処理量で大量のポリマー溶液を紡糸するとき、そのように紡糸されたポリマーに対する溶剤の高い物理的または化学的親和性のいずれかまたは両方、ならびに紡糸溶剤の完全な蒸発のための

繊維形成と繊維収集との間の十分な時間または空間の欠如が原因で、かなりの量の残存溶剤が集められた布または繊維中に同伴され得る。多くの場合に、溶液紡糸法に使用される溶剤は、様々なレベルの毒性を実証するか、または環境上の悪影響を示すかもしくは特定の最終用途で不都合な化学反応を引き起こす。したがって、できるだけ多くの残存溶剤を溶液紡糸繊維材料から除去することが好ましい。

【００１０】

溶剤除去は多くの場合、紡糸操作中に溶剤へのポリマーの完全な溶解を達成するために、任意の特定のポリマー／溶剤紡糸系がポリマーに対する溶剤の強い親和性に基づいて選択されることによって複雑にされる。場合によっては、繊維ポリマーは、溶剤によって膨潤する、すなわち、溶剤分子が吸収され、ポリマー繊維内に分散される。他の場合には溶剤は、水素結合、ファンデルワールス力、または塩形成によりさらにイオン的によってなど、繊維を構成するポリマー分子と化学的に結合する。

【００１１】

乾式紡糸などの、幾つかの従来技術の溶剤紡糸法では、高親和性溶剤の除去は、繊維を長さが３０フィートほどに多い熱ガス「煙突」中へ紡糸する工程と、望ましくない溶剤を追い払うために煙突に（５００℃ほどに高い）高温ガスを通過させる工程とによって成し遂げられる。想像できるように、この方法は、高価な装置を含み、エネルギー集約的方法である。

【００１２】

溶液紡糸繊維からの望ましくない溶剤の除去を高める一方法は、拡散蒸発除去メカニズムが１／直径^{2}の関係式に従うので、繊維それら自体の直径を減らすことであることが発見された。すなわち、同伴溶剤は、より大きい直径を有する繊維からよりもより小さい直径を有する繊維から容易に拡散するであろう。本発明によれば、溶液紡糸繊維は、溶剤除去の拡散蒸発除去メカニズムを最適化するために約１マイクロメートル未満の直径を有する（ナノファイバー）ことが好ましい。

【００１３】

用語「ナノファイバー」は、数十ナノメートルから数百ナノメートル以下、しかし一般に約１マイクロメートル未満、さらには約０．８マイクロメートル未満、さらには約０．５マイクロメートル未満にまで変わる直径を有する繊維を意味する。

【００１４】

溶液紡糸布およびウェブは、ポリマーナノファイバーの少なくとも１つの層を含む。ナノファイバーは、約１μｍ未満、好ましくは約０．１μｍ～約１μｍの平均繊維径と、空気／液体濾過媒体、バッテリーおよびキャパシタ用セパレータ、保護服等々の、様々な商業用の最終用途を満足させるのに十分に高い坪量とを有する。

【００１５】

商業的な量および坪量のナノファイバー層の製造方法は、参照により本明細書に援用される、国際公開第２００３／０８０９０５号パンフレット（米国特許出願第１０／８２２，３２５号明細書）に開示されている。この先行技術のエレクトロブローイング法は、ナノファイバーを形成するためにポリマー溶液がノズルを出る時に圧縮ガスがブローイングガス流れでポリマー溶液の方へ導かれながら、溶剤中のポリマーの溶液を、混合チャンバーから紡糸ビームを通って高電圧がかけられている紡糸ノズルへ供給する工程と、減圧下に接地されたコレクター上でナノファイバーを集めてウェブにする工程とを含む。

【００１６】

米国特許出願公開第２００２／００９２４２３号明細書に記述されているように、溶剤が紡糸ノズルとコレクターとの間の空間内で室温で蒸発すると当業者は期待するであろうから、繊維ポリマーから紡糸溶剤を分離するために必要な比較的高い温度は意外である。それどころか、紡糸溶剤レベルを連続プロセスでおよび商業的に存立可能な時間内で約１，０００ｐｐｍｗ未満に低減するためには紡糸溶剤の沸点より十分に上の温度を加えることが必要であることが分かった。２００６年１１月１９日出願の同時係属米国特許出願第１１／５９５，１７６号明細書は、比較的低いストリッピング温度および限定された滞留

時間で溶剤含有ナノファイバーから溶剤を除去するための溶剤ストリッピング法を開示している。３００ｐｐｍの濃度への溶剤除去が例示されている。

【００１７】

残存溶剤を除去するために、溶剤ストリッピング法は多くの場合に高温の使用を必要とする。不織ウェブのこの加熱は、ポリマーの望ましくない化学的および機械的分解につながり得る。本発明によれば、酸化防止剤の存在は繊維ポリマーの熱－酸化分解を抑制するのを助け、酸化防止剤の不存在下での最高安全温度および最大滞留時間と比べて、約７０℃超から繊維ポリマーの融点直下までなどの、より高い温度での、またはより長い滞留時間の溶剤ストリッピングを可能にすることが分かった。従って、酸化防止剤の存在は残存溶剤を、以前に可能ではなかった、非常に低いレベルに低減するのを助ける。

【００１８】

酸化防止剤は、ポリマーの分解を抑制するのに十分な量で紡糸液に混ぜ込まれる。酸化防止剤の量は、特定のポリマーについて熱分解を抑制する酸化防止剤の効率によって変わるが、ポリマーの重量を基準にして約０．０１重量パーセント～約５重量パーセントまたはさらにはポリマーの重量を基準にして約０．０５重量パーセント～約２重量パーセントの範囲で一般に有効である。あるいはまた、酸化防止剤は、溶解前にポリマーと混合(compound)するか、またはさらにはある種の状況下ではポリマーと共重合させることができる。

【００１９】

本発明のために有用である酸化防止剤には、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－第三ブチル－４－ヒドロキシヒドロシンナムアミド）（Ｉｒｇａｎｏｘ　１０９８）などのフェノール系アミド；様々な変性ベンゼンアミン（例えば、Ｉｒｇａｎｏｘ　５０５７）などのアミン；エチレンビス（オキシエチレン）ビス－（３－（５－第三ブチル－４－ヒドロキシ－ｍ－トリル）－プロピオネート（Ｉｒｇａｎｏｘ　２４５）などのフェノール系エステル（全てがＣｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．（Ｔａｒｒｙｔｏｗｎ，ＮＹ）から入手可能である）；Ｐｏｌｙａｄ　２０１（Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．（Ｔａｒｒｙｔｏｗｎ，ＮＹ）から）として入手可能な、ヨウ化第一銅、ヨウ化カリウム、およびオクタデカン酸の亜鉛塩の混合物、ならびにＰｏｌｙａｄ　１９３２－４１（Ｐｏｌｙａｄ　Ｓｅｒｖｉｃｅｓ　Ｉｎｃ．（Ｅａｒｔｈ　Ｃｉｔｙ，ＭＯ）から）として入手可能な、酢酸第二銅、臭化カリウム、およびオクタデカン酸のカルシウム塩の混合物などの有機または無機塩；１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリアミン、Ｎ，Ｎ’’’－［１，２－エタン－ジイル－ビス［［［４，６－ビス－［ブチル（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）アミノ］－１，３，５－トリアジン－２－イル］イミノ］－３，１－プロパンジイル］］ビス［Ｎ’，Ｎ’’－ジブチル－Ｎ’，Ｎ’’－ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）（Ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ　１１９　ＦＬ）、１，６－ヘキサンジアミン、２，４，６－トリクロロ－１，３，５－トリアジンとのＮ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）－ポリマー、Ｎ－ブチル－１－ブタンアミンとＮ－ブチル－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジンアミンとの反応生成物（Ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ　２０２０）、ならびにポリ［［６－［（１，１，３，３－テトラメチルブチル）アミノ］－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル］［２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）イミノ］－１，６－ヘキサンジイル［（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）イミノ］］）（Ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ　９４４）などのヒンダードアミン（全てがＣｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．（Ｔａｒｒｙｔｏｗｎ，ＮＹ）から入手可能である）；２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキシキノリン（Ｃｈｅｍｔｕｒａ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ（Ｍｉｄｄｌｅｂｕｒｙ，ＣＴ，０６７４９）の子会社であるＣｒｏｍｐｔｏｎ　ＣｏｒｐｏｒａｔｉｏｎのＵｌｔｒａｎｏｘ　２５４）などの高分子(polymeric)ヒンダードフェノール；ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（Ｃｈｅｍｔｕｒａ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ（Ｍｉｄｄｌｅｂｕｒｙ，

ＣＴ，０６７４９）の子会社であるＣｒｏｍｐｔｏｎ　ＣｏｒｐｏｒａｔｉｏｎのＵｌｔｒａｎｏｘ　６２６）；およびトリス（２，４－ジ－第三ブチルフェニル）ホスファイト（Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．（Ｔａｒｒｙｔｏｗｎ，ＮＹ）のＩｒｇａｆｏｓ　１６８）などのヒンダードホスファイト；３－（３，５－ジ－第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸（Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．（Ｔａｒｒｙｔｏｗｎ，ＮＹ）から入手可能な、Ｆｉｂｅｒｓｔａｂ　ＰＡ６）、ならびにそれらの組み合わせおよびブレンドが含まれる。

【００２０】

繊維中の酸化防止剤の存在は、繊維中の溶剤濃度を約１，０００ｐｐｍｗ未満またはさらには約１００ｐｐｍｗ未満に迅速に低減することができる、より高いストリッピング温度および／または溶剤ストリッピングゾーンでのより長い滞留時間の使用を可能にする。

【００２１】

利用することができる溶剤ストリッピングゾーンのタイプの例には、加熱ガスまたは放射エネルギー、例えば、赤外エネルギーおよびマイクロ波エネルギーを利用するゾーンが挙げられる。

【実施例】

【００２２】

下記の不織ウェブ例は、酸化防止剤ありまたはなしの、ギ酸溶剤中のナイロン６，６ポリマーのポリマー溶液から国際公開第２００３／０８０９０５号パンフレットに記載されているエレクトロブローイング法に従って製造して幾らかの残存溶剤を含有する不織ウェブを形成した。

【００２３】

ナイロンの不織シート中の残存ギ酸含有率は、標準湿式化学技法およびイオンクロマトグラフィー分析を用いて測定した。典型的な測定では、既知質量のサンプルを苛性溶液中に入れた。生じた溶液のアリコートを、イオンクロマトグラフィーによって分析し、中和されたギ酸（ギ酸アニオン）に相当するピークの下の面積がサンプル中のギ酸の量に比例した。

【００２４】

比較例Ａ、ＢおよびＣ

比較例は、上述のように、しかし酸化防止剤の不存在下に製造された対照不織ウェブに由来した。生じた対照不織ウェブは、繊維が３５０ナノメートルの平均繊維径を有して１１．５ｇ／m^2の坪量を有した。不織ウェブは２４１９ｐｐｍの残存溶剤含有率を有した。マスター不織ウェブを、２４、４８および２４０秒の滞留時間、熱風が不織ウェブの表面に衝突する状態で１８０℃の温度の溶剤ストリッピングゾーンを通して移送してそれぞれ、比較例Ａ、ＢおよびＣを生成した。各比較例について残存するギ酸の量を表に挙げる。

【００２５】

実施例１、２および３

実施例は、ポリマーの重量を基準にして、０．５重量パーセントの酸化防止剤、Ｉｒｇａｎｏｘ　１０９８（Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．（Ｔａｒｒｙｔｏｗｎ，ＮＹ）から入手可能な）を紡糸液に添加したことを除いては、比較例の対照不織ウェブと同じ方法で製造した。生じた改良不織ウェブは、繊維が３５０ナノメートルの平均繊維径を有して１１．３ｇ／m^2の坪量を有した。不織ウェブは２７８３ｐｐｍの残存溶剤含有率を有した。改良不織ウェブを、２４、４８および２４０秒の滞留時間、熱風が不織ウェブの表面に衝突する状態で１８０℃の温度の溶剤ストリッピングゾーンを通して移送してそれぞれ、実施例１、２および３を生成した。各実施例について残存するギ酸の量を表に挙げる。

【００２６】

【表１】

表

ギ酸のデータ

例	酸化防止剤 (重量%)	滞留時間 (秒)	ギ酸 (ppm)
A	0	24	383
B	0	48	208
C	0	240	549
1	0.5	24	307
2	0.5	48	112
3	0.5	240	79

【００２７】
比較例Ａ、ＢおよびＣは、ストリッピングゾーンの通過によるギ酸の量の低減を示す。一般的には、ストリッピングゾーンでの滞留時間を増加させると共にギ酸の量の低減が予期されるであろう。しかしながら、それぞれ比較例ＢおよびＣについて滞留時間を４８秒から２４０秒に増加させると、ギ酸の量が増加することが観察される。理論に制約されることなく、ギ酸の量のこの増加は、ナイロンの分解が追加のギ酸を生成するためであると考えられる。

【００２８】
実施例１、２および３もまた、ストリッピングゾーンの通過によるギ酸の量の低減を示す。しかしながら、同じ温度および滞留時間で、本発明の酸化防止剤含有不織ウェブは、酸化防止剤なしの不織ウェブよりもギ酸の量のより大きい低減を示す。加えて、２４０秒の滞留時間の実施例３は、相当する比較例についてのギ酸の量の増加と比べて、４８秒からのギ酸の量の継続低減を示す。再び、理論に制約されることなく、ギ酸の量のこの継続低減は、酸化防止剤によるナイロンの保護がギ酸の生成を最小限にするまたは防ぐためであると考えられる。

【００２９】
これらの実施例は、高温での溶剤ストリッピング中の酸化防止剤の存在が、高レベルの紡糸溶剤が除去されるのを可能にすることを実証する。

次に、本発明の態様を示す。

１．溶液紡糸不織ウェブから化学的に結合した紡糸溶剤をストリッピングする方法であって、

熱安定化有効量の酸化防止剤を含む溶剤含有ポリマーナノファーバーの不織ウェブを提供する工程と、

前記不織ウェブの溶剤濃度を約１，０００ｐｐｍｗ未満に低減するのに十分な温度および滞留時間で溶剤ストリッピングゾーンを通して前記不織ウェブを加熱し、そして移送する工程と

を含む方法。

２．前記酸化防止剤の量が約０．０１重量パーセント～約５重量パーセントである上記１に記載の方法。

３．前記不織ウェブが約７０℃と繊維ポリマーの融点の間に加熱される上記１に記載の方法。
４．前記酸化防止剤が、フェノール系アミド、フェノール系エステル、銅の有機または無機塩、ヒンダードアミン、高分子ヒンダードフェノール、ヒンダードホスファイト、ならびにそれらの組み合わせおよびブレンドからなる群から選択される、上記１に記載の方法。
５．前記酸化防止剤がポリマーと混合される、ポリマーと共重合される、または溶液紡糸前に紡糸溶剤に添加される、上記１に記載の方法。
６．前記ポリマーがポリアミドであり、前記溶剤がギ酸である、上記１に記載の方法。
７．前記酸化防止剤が、フェノール系アミド、フェノール系エステル、銅の有機または無機塩、ヒンダードアミン、高分子ヒンダードフェノール、ヒンダードホスファイト、ならびにそれらの組み合わせおよびブレンドからなる群から選択される、上記６に記載の方法。
８．前記温度および滞留時間が不織ウェブの溶剤濃度を１００ｐｐｍｗ未満に低減するのに十分である、上記１に記載の方法。
９．前記ウェブ温度が約１８０℃であり、前記滞留時間が約４８秒である、上記８に記載の方法。
１０．前記溶剤ストリッピングゾーンが放射エネルギー、赤外放射線またはそれらの組み合わせを利用して不織ウェブの溶剤濃度を低減する、上記１に記載の方法。

【図１】

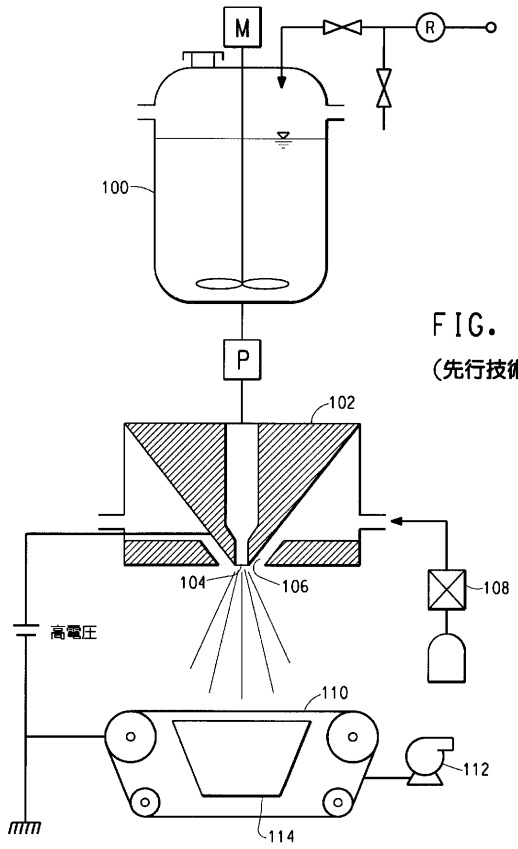

FIG. 1
（先行技術）

フロントページの続き

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100137626
弁理士 田代 玄
(72)発明者 アローラ パンカイ
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 ２３８３２ チェスターフィールド エインズデイル レーン ８１０７
(72)発明者 シディクイ ジュナイド アーメッド
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 ２３２３７ リッチモンド ターキー オーク ロード ５７２０
(72)発明者 フリスク サイモン
アメリカ合衆国 デラウェア州 １９７１１ ニューアーク コルゲイト レーン ケイ７１０
(72)発明者 キム ヤン エイチ
アメリカ合衆国 デラウェア州 １９７０７ ホクシン バートラム レーン ウェスト ４０６

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 特開２００７－０９２２１５（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５２４４６２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｄ０１Ｆ１／００－６／９６
９／００－９／０４
Ｄ０４Ｈ１／００－１８／０４