(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
2007 年11 月1 日 (01.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/123114 A1

(51) 国際特許分類:
D04H 1/72 (2006.01) *D04H 1/42* (2006.01)
D01F 9/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058331

(22) 国際出願日: 2007 年4 月17 日 (17.04.2007)

(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2006-114776 2006 年4 月18 日 (18.04.2006) JP
特願2006-197931 2006 年7 月20 日 (20.07.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 **(TEIJIN LIMITED)** [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目６番７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): 小村 伸弥 **(KOMURA, Shinya)** [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町２番１号 帝人株式会社岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 三好 孝則 **(MIYOSHI, Takanori)** [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町２番１号 帝人株式会社岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 三原 秀子 **(MIHARA, Hideko)**; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目１番１号 Tokyo (JP).

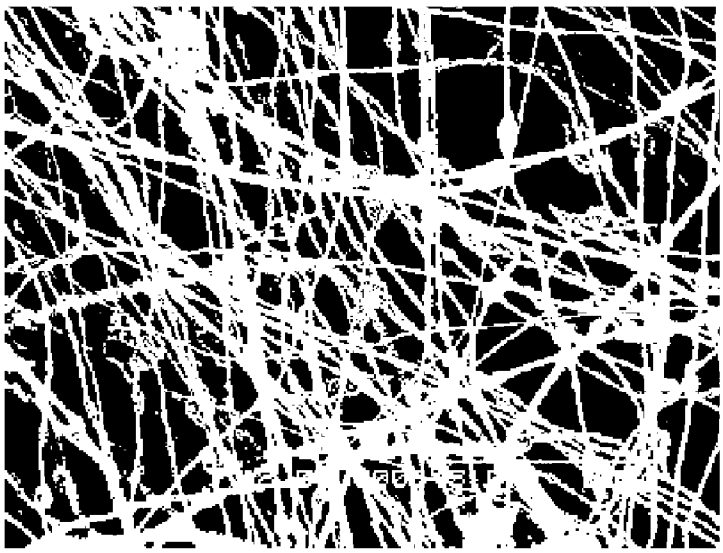
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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,

[続葉有]

(54) Title: TITANIA FIBER AND METHOD FOR PRODUCING TITANIA FIBER

(54) 発明の名称: チタニア繊維およびチタニア繊維の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a titania fiber which has an excellent balance between BET specific surface area and crystallite size. This titania fiber exhibits sufficient photocatalytic activity, while having adequate mechanical strength. Also disclosed is a method for producing such a titania fiber. Specifically, a composition containing titanium oxide particles is used as a composition for forming titania fibers, and a fiber assembly is produced from such a composition by electrospinning. By firing the fiber assembly, there can be obtained titania fibers having an average fiber diameter of not less than 50 nm but not more than 1000 nm, a crystallite size as determined by a reflection method using a goniometer of not less than 50 nm but not more than 200 nm, and a BET specific surface area of not less than 3 m^2/g but not more than 100 m^2/g.

[続葉有]

WO 2007/123114 A1

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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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。

(57) 要約: ＢＥＴ比表面積と結晶子サイズとのバランスに優れ、力学的強度を有しつつも十分な光触媒活性を発現することのできるチタニア繊維および当該チタニア繊維の製造方法を提供する。チタニア繊維を形成するための繊維形成用組成物として、酸化チタン粒子を含む組成物を用いて、当該組成物から静電紡糸法にて繊維集合体を製造し、これを焼成することにより、平均繊維径が５０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であり、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズが５０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、ＢＥＴ比表面積が３m^2／ｇ以上１００m^2／ｇ以下であるチタニア繊維を得る。

明 細 書

チタニア繊維およびチタニア繊維の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタニア繊維および当該チタニア繊維の製造方法に関する。さらに詳しくは、BET比表面積と結晶子サイズとのバランスに優れ、このため、力学的強度を有しつつも十分な光触媒活性を発現することができ、したがって、光触媒フィルターや半導体材料として有用なチタニア繊維および当該チタニア繊維の製造方法に関する。

背景技術

[0002] セラミック繊維は、電気絶縁性、低熱伝導性、高弾性等の性質を活かして、電気絶縁材、断熱材、フィラー、フィルター等様々な分野で用いることのできる有用な材料である。このようなセラミック繊維は、通常、溶融法、スピンドル法、ブローイング法等によって作製されており、その繊維径は、一般的に数μmである(特許文献1参照)。

[0003] ところで、近年、特にフィラーやフィルターの分野においては、マトリックス材料との接着面積の増大や、フィルター効率の向上のために、より細いセラミック繊維が求められるようになってきている。

[0004] ここで、従来の繊維よりも細い繊維を作製する方法としては、有機高分子からなる材料を中心として、エレクトロスピニング法(静電紡糸法)が知られている。エレクトロスピニング法(静電紡糸法)は、有機高分子等の繊維形成性の溶質を溶解させた溶液に、高電圧を印加して帯電させることにより、溶液を電極に向かって噴出させ、噴出によって溶媒が蒸発することから、極細の繊維構造体を簡便に得ることのできる方法である(特許文献2参照)。

[0005] そして、チタニア繊維についても、このようなエレクトロスピニング法によって繊維を作製する方法は、既に知られている(非特許文献1～2参照)。

[0006] 特許文献1:特開2003－105658号公報

特許文献2:特開2002－249966号公報

非特許文献1:Dan Li、YounanXia著、「Direct Fabrication of Composite and Ceramic

Hollow Nanofibers by Electrospinning」、Nano Letters、US、The American Chemical society、2004年5月、第4巻、第5号、P933～938

非特許文献2:Mi YeonSong、Do Kyun Kim、Kyo Jin Ihn、Seong MuJo、Dong Young Kim著、「Electrospun TiO2electrodes for dye-sensitized solar cells」、Nanotechnology、US、Institute Of Physics、2004年12月、第15巻、12号、P1861～1865

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記非特許文献に記載された方法においては、チタニア原料化合物に対して0．1～0．5倍量もの有機高分子を添加する必要がある。このため、上記非特許文献に記載された方法によって得られるチタニア繊維は、多孔構造となることが予想される。

[0008] 多孔構造のチタニア繊維は、比較的表面積が大きいと考えられることから、金属触媒等の担持材としての用途には適していると思われる。しかしながら、多孔構造のチタニア繊維は、力学的な強度が低いと考えられ、このため、強度を必要とする用途に用いることは困難と思われる。さらに、多孔構造のチタニア繊維は、結晶子サイズが小さいことから、格子欠陥を多く含んだ結晶性の低いものと考えられ、格子欠陥を多く含むことに起因して、電子と正孔の再結合が多く起こり、その結果、チタニア内部の電気抵抗が大きくなることから、十分な光触媒活性を発現できないと考えられる。

[0009] 一方で、チタニア原料化合物に対して有機高分子の添加量を少なくすると、得られるチタニア繊維の結晶子サイズを大きくすることができる。しかしながら、繊維のBET比表面積は小さくなってしまい、このため、光触媒活性を発現させることは困難であった。

[0010] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、BET比表面積と結晶子サイズとのバランスに優れ、このため、力学的強度を有しつつも十分な光触媒活性を発現することのできるチタニア繊維および当該チタニア繊維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

[0011] 本発明者らは、上記の課題に鑑み鋭意検討を重ねた。その結果、チタニア繊維を

形成するための繊維形成用組成物として、酸化チタン粒子を含む組成物を用いて、当該組成物から静電紡糸法にて繊維集合体を製造し、これを焼成することにより、BET比表面積と結晶子サイズとのバランスに優れたチタニア繊維を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち本発明は、平均繊維径が50nm以上1000nm以下であり、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズが50nm以上200nm以下であり、BET比表面積が3m^2／g以上100m^2／g以下のチタニア繊維である。

[0013] また、本発明は、平均繊維径が50nm以上1000nm以下であり、イメージングプレートによる透過法を採用した場合の結晶子サイズが15nm以上50nm以下であり、BET比表面積が3m^2／g以上100m^2／g以下であるチタニア繊維である。

[0014] また別の本発明は、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物、水、酸化チタン粒子、および、繊維形成性溶質を含む繊維形成用組成物を調製する繊維形成用組成物調製工程と、静電紡糸法にて前記繊維形成用組成物を噴出することにより繊維を得る紡糸工程と、前記繊維を累積させて繊維集合体を得る累積工程と、前記繊維集合体を焼成して繊維構造体を得る焼成工程と、を含むチタニア繊維の製造方法である。

発明の効果

[0015] 本発明のチタニア繊維は、結晶子サイズと比表面積とをバランスよく備えていることから、力学的強度を有しつつも十分な光触媒活性を発現することができる。したがって、本発明のチタニア繊維は、光触媒フィルター、触媒担持基材、半導体材料として有用である。

[0016] さらに、本発明のチタニア繊維は、編み込む等の加工を施すことで様々な構造体を形成することができる。また、取り扱い性やその他の要求事項に合わせて、本発明のチタニア繊維以外のセラミック繊維と組み合わせて用いることもできる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明のチタニア繊維を製造するための製造装置を模式的に示した図である。
[図2]実施例1で得られたチタニア繊維の表面を走査型電子顕微鏡で撮影(2000倍)して得られた写真図である。

[図3]実施例1で得られたチタニア繊維のイメージングプレートによる透過法を採用した場合のX線回折図形である。

[図4]実施例2で得られたチタニア繊維の表面を走査型電子顕微鏡で撮影(2000倍)して得られた写真図である。

[図5]比較例1で得られたチタニア繊維の表面を走査型電子顕微鏡で撮影(2000倍)して得られた写真図である。

[図6]比較例1で得られたチタニア繊維のイメージングプレートによる透過法を採用した場合のX線回折図形である。

符号の説明

[0018] 1 繊維形成用組成物噴出ノズル

2 繊維形成用組成物

3 繊維形成用組成物保持槽

4 電極

5 高電圧発生器

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0020] <チタニア繊維>

本発明のチタニア繊維は、特定範囲の平均繊維径、結晶子サイズ、および、BET比表面積を有するチタニア繊維である。すなわち、本発明のチタニア繊維は、平均繊維径が50nm以上1000nm以下であり、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズが50nm以上200nm以下であり、BET比表面積が3m^2／g以上100m^2／g以下のチタニア繊維である。また、本発明のチタニア繊維は、平均繊維径が50nm以上1000nm以下であり、イメージングプレートによる透過法を採用した場合の結晶子サイズが15nm以上50nm以下であり、BET比表面積が3m^2／g以上100m^2／g以下のチタニア繊維である。

[0021] ここで、「チタニア繊維」とは、酸化チタンを主成分とする酸化物系セラミックスからなる繊維構造体のことを指し、副成分として、Al_2O_3、SiO_2、Li_2O、Na_2O、MgO、CaO、SrO、BaO、B_2O_3、P_2O_5、SnO_2、ZrO_2、K_2O、Cs_2O、ZnO、Sb_2O_3、As_2O_3、Ce

O_2、V_2O_5、Cr_2O_3、MnO、Fe_2O_3、CoO、NiO、Y_2O_3、Lu_2O_3、Nb_2O_3、Er_2O_3、Yb_2O_3、HfO_2等の酸化物系セラミックスを含んでいてもよい。

[0022] 本発明のチタニア繊維における、酸化チタン以外の酸化物系セラミックス(副成分)の存在比としては、チタニア繊維の結晶性の観点から、チタニア繊維の質量に対して5質量%以下であることが好ましい。より好ましくは1質量%以下であり、特に好ましくは0.1質量%以下である。

[0023] [チタニア繊維の平均繊維径]

次に、チタニア繊維の平均繊維径について説明する。本発明のチタニア繊維の平均繊維径は、50nm以上1000nm以下である。より好ましくは、100nm以上500nm以下の範囲である。チタニア繊維の平均繊維径が1000nmを越える場合には、チタニア繊維の柔軟性が乏しくなるため好ましくない。

[0024] [チタニア繊維の繊維長]

次に、チタニア繊維の平均繊維長について説明する。本発明のチタニア繊維の繊維長は、100μm以上であることが好ましい。より好ましくは150μm以上であり、特に好ましくは1mm以上である。チタニア繊維の繊維長が100μm未満となる場合には、繊維の集合によって得られるチタニア繊維構造体の力学強度が不十分なものとなる。

[0025] [チタニア繊維の結晶子サイズ]

次に、チタニア繊維の結晶子サイズについて説明する。本発明のチタニア繊維は、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズが、50nm以上200nm以下である。より好ましくは、60nm以上150nm以下の範囲である。

[0026] チタニア繊維の結晶子サイズは、格子欠陥の含有量の指標となり、結晶子サイズが50nmより小さい場合には、格子欠陥の多い結晶性の低い繊維であることが示される。格子欠陥が多く含まれると、電子と正孔の再結合が多く起こることから、光触媒活性の観点から好ましくない。一方で、結晶子サイズが大きい場合には、格子欠陥が少ないことから電子と正孔の再結合が起こり難くなり、チタニア内部の電気抵抗が小さくなる。チタニア内部の電気抵抗が小さくなると、チタニア表面への電子および正孔の移動が効率よく発現するため、光触媒活性の観点からは好ましい。しかしながら、結晶

子サイズが200nmを超える場合には、結晶の成長によって繊維構造が壊れてしまう。

[0027] また、本発明のチタニア繊維は、イメージングプレートによる透過法を採用した場合の結晶子サイズが、15nm以上50nm以下である。より好ましい結晶子サイズは、20nm以上50nm以下の範囲である。

[0028] なお、本発明においては、後記する酸化チタン粒子の結晶子サイズおよび／またはチタニア繊維中に含まれる酸化チタン粒子の含有量を制御することにより、得られるチタニア繊維の結晶子サイズを制御することができる。また、後記するチタニア繊維の焼成工程の温度を制御することによっても、チタニア繊維の結晶子サイズを制御することができる。

[0029] [チタニア繊維のBET比表面積]

次に、チタニア繊維のBET比表面積について説明する。本発明のチタニア繊維のBET比表面積は、$3m^2$／g以上$100m^2$／g以下である。好ましくは$5m^2$／g以上$100m^2$／g以下であり、さらに好ましくは$10m^2$／g以上$100m^2$／g以下である。チタニア繊維のBET比表面積が$3m^2$／gより小さい場合には、チタニア繊維を光触媒として用いた場合に光触媒活性が低下したり、あるいは、チタニア繊維を触媒担持基材として用いた場合に担持される触媒量が低下する等により、好ましくない。一方で、BET比表面積が$100m^2$／gより大きい場合には、チタニア繊維の強度が低下するため好ましくない。

[0030] なお、本発明においては、後記する酸化チタン粒子の比表面積および／または平均粒径を制御することにより、得られるチタニア繊維のBET比表面積を制御することができる。

[0031] [チタニア繊維の結晶形]

次に、チタニア繊維の結晶形について説明する。酸化チタンの結晶形には、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型が存在する。本発明のチタニア繊維は、これらの中でも主としてアナターゼ型から構成されることが好ましい。アナターゼ型以外の結晶形が存在すると、チタニア繊維の強度が低下したり、チタニア繊維の光触媒活性が低下してしまう。

[0032] 本発明のチタニア繊維においては、アナターゼ型結晶とルチル型結晶との存在比が、チタニア繊維のX線回折図形において、アナターゼ結晶を示す25～26° のピーク強度100に対して、ルチル型結晶を示す27～28° のピーク強度が0～30であることがより好ましく、0～10であることが特に好ましい。

[0033] ＜チタニア繊維の製造方法＞

次に、本発明のチタニア繊維を製造するための態様について説明する。

[0034] 本発明のチタニア繊維を製造するには、前述の要件を同時に満足するようなチタニア繊維が得られる手法であればいずれも採用することができるが、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物、水、酸化チタン粒子、および、繊維形成性溶質を含む繊維形成用組成物を調製する繊維形成用組成物調製工程と、静電紡糸法にて前記繊維形成用組成物を噴出することにより繊維を得る紡糸工程と、前記繊維を累積させて繊維集合体を得る累積工程と、前記繊維集合体を焼成して繊維構造体を得る焼成工程と、を含むチタニア繊維の製造方法を、好ましい一態様として挙げることができる。

[0035] 以下に、本発明のチアニア繊維を得るための好ましい製造方法の一態様に用いられる繊維形成用組成物の構成成分、および、各製造工程につき説明する。

[0036] ［繊維形成用組成物の構成］

本発明のチタニア繊維を得るための好ましい製造方法の一態様に用いられる繊維形成用組成物について説明する。好ましい態様として用いられる繊維形成用組成物は、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物、水、酸化チタン粒子、および、繊維形成性溶質を含む組成物である。繊維形成用組成物の構成について以下に説明する。

[0037] 〔チタン酸アルキル〕

好ましい製造方法の態様において用いられるチタン酸アルキルとしては、例えば、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラノルマルプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンテトラターシャリーブトキシド等が挙げられる。これらの中では、入手の容易さの観点から、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシドが好ましい。

[0038] 〔チタン酸アルキルとの錯体形成性化合物〕

次に、チタン酸アルキルとの錯体形成性化合物について説明する。チタン酸アルキルとの錯体形成性化合物としては、カルボン酸類、アミド類、エステル類、ケトン類、ホスフィン類、エーテル類、アルコール類、チオール類等の配位性の化合物が挙げられる。

[0039] 後記する繊維形成用組成物調製工程においては、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物と、水と、を混合する。このため、チタン酸アルキルとの錯体形成性化合物としては、常温で水との反応性を示さない程度までに強固な錯体を形成する化合物を用いることは好ましくない。この観点からは、チタン酸アルキルとの錯体形成性化合物としてカルボン酸類を用いることが好ましく、より好ましくは脂肪族カルボン酸であり、さらに好ましくは水酸基有さない脂肪族カルボン酸であり、特に好ましくは酢酸である。

[0040] また、チタン酸アルキルとの錯体形成性化合物の添加量としては、本発明のチタニア繊維を作製するための繊維形成用組成物を作製することのできる量であれば特に限定されないが、チタン酸アルキルに対して5当量以上であることが好ましく、7当量以上10当量以下であることがより好ましい。

[0041] 〔水〕

好ましい製造方法の態様において用いられる水は、特に限定されるものではないが、金属イオンが不純物として含まれると、作製されたチタニア繊維中に前記金属が残存するため好ましくない。そのため、本製造方法に用いられる水としては、蒸留水やイオン交換水が好ましい。

[0042] また、添加する水の量は、繊維形成用組成物からチタニア繊維を作製することのできる量であれば特に限定されるものではないが、チタン酸アルキルの質量に対して0．5倍量以上10倍量以下であることが好ましい。さらに好ましくはチタン酸アルキルの質量に対して0．5倍量以上3倍量以下であり、特に好ましくは0．5倍量以上1．5倍量以下である。

[0043] 〔酸化チタン粒子〕

次に、酸化チタン粒子について説明する。好ましい製造方法の態様において用い

られる酸化チタン粒子は、本発明のチタニア繊維が作製できるものであれば特に限定されないが、得られるチタニア繊維の比表面積にも影響することから、比表面積の大きい酸化チタン粒子を用いることが好ましい。好ましくはBET比表面積が10m^2／g以上100m^2／g以下であり、より好ましくは20m^2／g以上100m^2／g以下である。

[0044] また、酸化チタン粒子の平均粒径は0．01μm以上10μm以下であることが好ましい。平均粒径が0．01μmより小さい場合には、得られるチタニア繊維の表面に露出する酸化チタン粒子の割合が小さくなり、チタニア繊維の比表面積が小さくなるため好ましくない。一方で、平均粒径が10μmより大きい場合には、繊維形成用組成物における分散性が低下するため好ましくない。

[0045] 酸化チタン粒子の結晶子サイズは、得られるチタニア繊維の結晶子サイズに影響する。このため、本発明に用いる酸化チタン粒子の結晶子サイズは、好ましくは5nm以上50nm以下であり、より好ましくは10nm以上30nm以下である。

[0046] また、酸化チタン粒子の含有量は、得られるチタニア繊維の結晶子サイズに影響する。酸化チタン粒子の含有量は、得られるチタニア繊維全体に対して、好ましくは10質量%以上50質量%以下の範囲であり、より好ましくは20質量%以上40質量%以下の範囲である。酸化チタン粒子の含有量が10質量%未満の場合には、表面積が小さくなり好ましくなく、一方で、50質量%を超える場合には、チタニア繊維の強度が低下することから好ましくない。

[0047] なお、酸化チタン粒子の結晶構造は、必要に併せて、アナターゼ型のものやルチル型のものを適宜選択して用いることができる。

[0048] 〔繊維形成性溶質〕

次に、繊維形成性溶質について説明する。本発明のチタニア繊維を得るための好ましい製造方法の態様においては、繊維形成用組成物に曳糸を持たせることを目的として、繊維形成用組成物に繊維形成性溶質を溶解させる必要がある。用いられる繊維形成性溶質としては、本発明のチタニア繊維を作製することのできるものであれば特に限定されないが、取り扱いの容易さの観点や、焼成工程において除去される必要があることから、有機高分子を用いることが好ましい。

[0049] 用いられる有機高分子としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコ

ール、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテル、ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、エーテルセルロース、ペクチン、澱粉、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ乳酸－ポリグリコール酸共重合体、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルイソシアネート、ポリブチルイソシアネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリノルマルプロピルメタクリレート、ポリノルマルブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、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、ポリエチレンナフタレート、ポリパラフェニレンテレフタラミド、ポリパラフェニレンテレフタラミド－3，4’－オキシジフェニレンテレフタラミド共重合体、ポリメタフェニレンイソフタラミド、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、メチルセルロース、プロピルセルロース、ベンジルセルロース、フィブロイン、天然ゴム、ポリビニルアセテート、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルノルマルプロピルエーテル、ポリビニルイソプロピルエーテル、ポリビニルノルマルブチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリビニルターシャリーブチルエーテル、ポリビニリデンクロリド、ポリ（Ｎ－ビニルピロリドン）、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾル）、ポリ（４－ビニルピリジン）、ポリビニルメチルケトン、ポリメチルイソプロペニルケトン、ポリプロピレンオキシド、ポリシクロペンテンオキシド、ポリスチレンサルホン、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、並びにこれらの共重合体等が挙げられる。中でも、水に対する溶解性の観点から、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテル、ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、エーテルセルロース、ペクチン、澱粉が好ましく、ポリエチレングリコールが特に好ましい。

[0050] 用いられる有機高分子の数平均分子量は、本発明のチタニア繊維を作製することができれば特に限定されるものではないが、数平均分子量が低い場合には、有機高分子の添加量を大きくせねばならないことから、焼成工程において発生する気体が多くなり、また、得られるチタニア繊維の構造に欠陥が発生する可能性が高くなるため好ましくない。一方で、数平均分子量が高い場合には、溶液粘度が高く紡糸が困

難となるため好ましくない。用いられる有機高分子の好ましい数平均分子量は、ポリエチレングリコールの場合には、100，000以上8，000，000以下の範囲であり、より好ましくは100，000以上6，000，000以下の範囲である。

[0051] 繊維形成性溶質の添加量としては、チタニア繊維の欠陥部を減少させる観点から、繊維を形成することのできる濃度範囲において可能な限り少量であることが好ましく、繊維形成用組成物全体に対して0．01質量%以上2質量%以下の範囲が好ましく、0．01質量%以上1質量%以下の範囲がより好ましい。

[0052] 〔その他成分〕

本発明のチタニア繊維を得るための好ましい製造方法の態様においては、繊維形成用組成物から繊維を形成でき、本発明の要旨を超えない範囲であれば、上記の必須成分以外の成分を繊維形成用組成物の成分として含有させてもよい。

[0053] 好ましい態様の繊維形成用組成物においては、水を必須成分として用いるが、この水は溶媒としての役割をも果たすものである。繊維形成用組成物においては、組成物の安定性や紡糸の安定性を向上させる観点から、水以外の溶媒、例えばアルコール等を添加することも可能であるし、塩化アンモニウム等の塩を添加することも可能である。

[0054] ［繊維形成用組成物調製工程］

繊維形成用組成物調製工程においては、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物、水、酸化チタン粒子、および、繊維形成性溶質を含む繊維形成用組成物を調製する。

[0055] 繊維形成用組成物調製工程においては、まず、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物を得る。ここで、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物との混合により得られる混合物は、均一な溶液となる。

[0056] 混合の方法は、特に限定されるものではなく、攪拌等の周知の方法を採用することができる。また、添加順序も特に限定されるものではなく、一方をベースとして他方を添加する形態でも、あるいは、同量ずつを同時に添加する形態であってもよい。

[0057] 続いて、上記で得られたチタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合

物とを含む混合物と、水と、を混合する。これらを混合すると、ゲルが生成する。繊維形成用組成物調製工程においては、生成したゲルを解離させることにより、透明なチタン含有溶液を調製する。

[0058] チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物に水を添加する際には、水の濃度が局所的に高くなると、解離困難なゲルが生成する可能性がある。このため、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物を攪拌しつつ、水を徐々に添加することが好ましい。

[0059] また、生成したゲルの解離にあたっては、さらに攪拌を続けることによってゲルを解離させることができる。ゲルが解離すると、透明なチタン含有溶液を得ることができる。

[0060] 引き続き、上記で得られたチタン含有溶液に、酸化チタン粒子と繊維形成性溶質とを添加することにより、最終的に繊維形成用組成物を得る。

[0061] 酸化チタン粒子と繊維形成性溶質のチタン含有溶液への添加の方法は、チタン含有溶液と酸化チタンおよび繊維形成性溶質がほぼ均一に混合できれば、特に限定されるものではない。また、酸化チタンと繊維形成性溶質の添加順序も特に限定されるものではなく、逐次添加であっても、同時添加であっても差し支えない。

[0062] なお、繊維形成性溶質の添加時期は、チタン含有溶液の調整時であっても差し支えない。この場合には、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物を得る時点であっても、また、当該混合物と水とを混合する時点であってもよい。繊維形成性溶質を水と同時に添加する場合には、例えば、水と繊維形成性溶質とを予め混合しておき、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物に徐々に添加することも可能である。

[0063] 本発明において、繊維形成用組成物の溶液の安定性や紡糸の安定性の観点から、水以外の溶媒を繊維形成用組成物に添加する場合や、その他の任意成分を添加する場合には、チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物を得る時点、当該混合物と水とを混合する時点、あるいは、さらに酸化チタン粒子を添加する時点、のいずれの時点においても添加することが可能である。

[0064] [紡糸工程]

紡糸工程においては、静電紡糸法にて上記で得られた繊維形成用組成物を噴出

することにより、繊維を作製する。以下に、紡糸工程における紡糸方法および紡糸装置について説明する。

[0065] 〔紡糸方法〕

好ましい態様の紡糸工程においては、静電紡糸法によって繊維を作製する。ここで、「静電紡糸法」とは、繊維形成性の基質等を含む溶液または分散液を、電極間で形成された静電場中に吐出し、溶液または分散液を電極に向けて曳糸することにより、繊維状物質を形成する方法である。なお、紡糸により得られる繊維状物質は、後記する累積工程において、捕集基板である電極上に積層される。

[0066] また、形成される繊維状物質は、繊維形成用組成物に含まれていた繊維形成性溶質や溶媒等が完全に留去した状態のみならず、これらが繊維状物質に含まれたまま残留する状態も含む。

[0067] なお、通常の静電紡糸は室温で行われるが、本発明においては、溶媒等の揮発が不十分な場合等、必要に応じて紡糸雰囲気の温度を制御したり、あるいは、後記する累積工程で用いられる捕集基板の温度を制御することも可能である。

[0068] 〔紡糸装置〕

次いで、静電紡糸法で用いる装置について説明する。

[0069] 静電場を形成するための電極は、導電性を示しさえすれば、金属、無機物、または有機物等のいかなるものであってもよい。また、絶縁物上に導電性を示す金属、無機物、または有機物等の薄膜を設けたものであってもよい。

[0070] 静電紡糸法で用いられる静電場は、一対または複数の電極間で形成されるものであり、静電場を形成するいずれの電極に高電圧を印加しても良い。これは、例えば、電圧値が異なる高電圧の電極2つ(例えば15kVと10kV)と、アースにつながった電極1つの合計3つの電極を用いる場合をも含み、または3つを越える数の電極を用いる場合も含む。

[0071] また、繊維形成用組成物を静電場中に吐出する方法としては、任意の方法を採用することができ、例えば、繊維形成用組成物を静電場中の適切な位置に置き、ノズルに供給し、当該ノズルから繊維形成用組成物を電界によって曳糸して繊維化する方法が挙げられる。

[0072] 以下、図1を用いて静電紡糸法についてさらに具体的に説明する。

[0073] 図1は、静電紡糸法に用いられる装置の一態様を示す図である。図1に示される静電紡糸装置においては、繊維形成用組成物保持槽3の先端部に、高電圧発生器5にて電圧をかけた注射針状の繊維形成用組成物噴出ノズル1を設置し、繊維形成用組成物2を繊維形成用組成物噴出ノズル1の先端部まで導く。なお、図1に示される装置おいては、高電圧発生器5を用いているが、適宜の手段を用いることが可能である。

[0074] 繊維形成用組成物噴出ノズル1の先端は、電極4から適切な距離をとって配置する。そして、繊維形成用組成物2を繊維形成用組成物噴出ノズル1の先端部から噴出し、繊維形成用組成物噴出ノズル1の先端部分と電極4との間に繊維を形成させる。ここで、繊維形成用組成物を噴出するためのノズルの形状は、先端が鋭角を形成していることが好ましい。噴出ノズルの先端が鋭角を形成している場合には、ノズルの先端における液滴形成を制御しやすくなる。

[0075] なお、繊維形成用組成物2を繊維形成用組成物噴出ノズル1から静電場中に供給する際には、数個のノズルを並列的に用いて、繊維の生産速度や生産安定性を向上することもできる。

[0076] 繊維形成用組成物噴出ノズル1と電極4との距離は、帯電量、ノズル寸法、繊維形成用組成物の噴出量、繊維形成用組成物の濃度等に依存するが、10kV程度のときには5～20cmの距離が適当である。また、印加される静電気電位は、一般に3～100kV、好ましくは5～50kV、さらに好ましくは5～30kVの範囲である。所望の電位は、従来公知の任意の適切な方法により作成することができる。

[0077] [累積工程]

累積工程においては、上記の紡糸工程で得られた繊維を累積させて、繊維集合体を得る。具体的には、上記の紡糸工程で形成される繊維状物質を、捕集基板である電極上に累積(積層)することによって繊維集合体を得る。

[0078] したがって、捕集基板となる電極として平面を用いれば平面状の繊維集合体を得ることができるが、捕集基板の形状を変えることによって、所望の形状の繊維集合体を作製することもできる。また、繊維集合体が捕集基板上の一箇所に集中して累積(積

層)される等、均一性が低い場合には、基板を揺れ動かしたり、回転させたりすることも可能である。

[0079] なお、焼成前の繊維集合体は強度が低いことから、捕集基板上に累積(積層)された繊維集合体を剥離する際に、その構造の一部が壊れてしまうことがある。このため、捕集基板とノズルとの間に静電気除去装置等を設置し、ノズルと静電気除去装置との間に綿状に繊維集合体を積層させることも可能である。

[0080] また、繊維集合体は上記同様に、繊維形成用組成物に含まれていた溶媒等が完全に留去して集合体となっている状態のみならず、溶媒等が繊維状物質に含まれたまま残留する状態も含まれる。

[0081] [焼成工程]

焼成工程においては、上記の累積工程において得られた繊維集合体を焼成することにより、本発明のチタニア繊維の繊維構造体を得る。

[0082] 焼成にあたっては、一般的な電気炉を用いることができるが、必要に応じて炉内の気体を置換可能な電気炉を用いてもよい。また、焼成温度は、十分なアナターゼ型の結晶成長とルチル型の結晶転位を抑制するために、300℃以上900℃以下の範囲とすることが好ましく、500℃以上800℃以下の範囲がより好ましい。

[0083] 本発明においては、焼成工程の昇温速度を制御することにより、得られるチタニア繊維の結晶子サイズを制御することができる。具体的には、昇温速度を遅くすることにより、結晶子サイズを大きく成長させることができる。好ましい昇温速度は、0.5℃／分から5℃／分の範囲である。

実施例

[0084] 以下、本発明を実施例および比較例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらにより何等限定を受けるものではない。

[0085] ＜測定・評価方法＞

実施例および比較例においては、以下の項目について、以下の方法によって測定・評価を実施した。

[0086] [平均繊維径]

走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製、商品名:S－2400)により、得られた

チタニア繊維の表面を撮影(倍率:2000倍)し、写真図を得た。得られた写真図から無作為に20箇所を選択し、フィラメントの径を測定した。繊維径のすべての測定結果(n=20)の平均値を求めて、チタニア繊維の平均繊維径とした。

[0087] [BET比表面積]

窒素ガスを用いたBET法により、得られたチタニア繊維の比表面積測定を実施することにより、BET比表面積を得た。

[0088] [X線回折(結晶子サイズ用測定)]

X線回折装置としてX線回折装置(リガク社製、商品名:ROTA FLEX RU200B)を用い、半径185nmのゴニオメータによる反射法を採用して、X線回折プロファイルを得た。なお、X線はモノクロメーターにより単色化してCu K_{α}線とし、測定サンプルとしては、得られたセラミック繊維に内部標準としてX線回折標準用の高純度シリコン粉末を添加したものを用いた。

[0089] [ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズ]

上記で得られたX線回折プロファイルを強度補正し、回折角2θについては内部標準のシリコンの111回折ピークで補正した。ここで、シリコンの111回折ピークの半価幅は0.15°以下であった。補正したX線回折プロファイルについて25.3°付近に現れる回折ピークを用いて、以下のScherrerの式によって結晶子サイズを算出した。なお、2θ=24～30°の範囲における酸化チタン、ならびにシリコンの回折ピークは、Cu $K\alpha_1$、$K\alpha_2$線由来で分離しておらず、全てCu $K\alpha$、として取り扱った。

[0090] (式1)

$$D=K\times\lambda/\beta\cos\theta$$

D:結晶子サイズ

λ:測定X線波長

β:結晶子サイズによる回折線の拡がり

θ:回折ピークのブラッグ角

K:形状因子(Scherrer定数)

ここでβは、光学系の拡がりを補正するため、25.3°付近に現れる酸化チタンの回折ピークの半値幅Bから内部標準のシリコン111回折ピークの半値幅bを差し引い

たもの(β＝B－b)を採用し、また、K＝1、λ＝0．15418nmとした。

[0091] ［X線回折(結晶型および結晶子サイズ用測定)］

X線回折装置(リガク社製、商品名:ROTA FLEX RU200B)を使用し、X線源にCuのK_α線を用いて、多層膜コンフォーカルミラーにより単色化し、イメージングプレートを用いた透過法により、得られたチタニア繊維のX線回折図形を得た。

[0092] ［イメージングプレートによる透過法を採用した場合の結晶子サイズ］

上記で得られたX線回折図形のうち、25．4°の回折ピークを用いて、以下のScherrerの式によって結晶子サイズを算出した。

[0093] (式1)

$$D=K\times\lambda/\beta\cos\theta$$

D:結晶子サイズ

λ:測定X線波長

β:結晶子サイズによる回折線の拡がり

θ:回折線のブラッグ角

K:Scherrer定数

[0094] ［光触媒活性］

メチレンブルーの退色反応を用いて、得られたチタニア繊維の光触媒活性の評価を実施した。具体的には、直径37mmのシャーレに10ppmのメチレンブルー水溶液を5mL注ぎ入れ、この溶液にチタニア繊維10mgを浸した。続いて、チタニア繊維を浸した溶液に、強度13mW／cm^2の紫外線を照射し、紫外線照射時間18分時点での665nmの吸光度を測定することにより、光触媒活性を評価した。なお、紫外線照射前の吸光度は2．536Aであった。

[0095] ＜実施例1＞

［繊維形成用組成物調製工程］

〔第一調製工程〕

チタンテトラノルマルブトキシド(和光純薬工業株式会社製、一級)1質量部に、酢酸(和光純薬工業株式会社製、特級)1．3質量部を添加し、攪拌することにより、均一な溶液を得た。得られた溶液に、イオン交換水1質量部を攪拌しながら添加したと

ころ、溶液中にゲルが生成した。さらに攪拌を続けることにより、生成したゲルは解離し、透明なチタン含有溶液を調製することができた。

〔第二調製工程〕

上記で得られたチタン含有溶液に、酸化チタン粒子(和光純薬工業株式会社製、結晶型:アナターゼ型、BET比表面積:41m^2／g、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズ:36nm、粒度:5μm以下、平均粒径:0.5μm、含量(純分分析による):99.9%)0.1質量部を混合し、白色溶液を得た。引き続き、得られた白色溶液に、ポリエチレングリコール(和光純薬工業株式会社製、一級、平均分子量:300,000～500,000)0.016質量部を混合することにより、繊維形成用組成物(紡糸溶液)を調製した。

[0096] [紡糸工程・累積工程]

上記で得られた繊維形成用組成物(紡糸溶液)を用いて、図1に示す静電紡糸装置により繊維形成用組成物を噴出し、連続的に紡糸を行うことにより繊維を蓄積させて、繊維集合体を作製した。このときの噴出ノズル1の内径は0.2mm、電圧は15kV、噴出ノズル1から電極4までの距離は15cmであった。

[0097] [焼成工程]

上記で得られた繊維集合体を、空気雰囲気下で、電気炉を用いて600℃まで10時間かけて昇温し、その後、600℃で2時間保持することによりチタニア繊維の繊維構造体を得た。

[0098] [測定・評価]

得られたチタニア繊維につき、上記の各種測定・評価を実施した。その結果、平均繊維径は460nm、BET比表面積は11.1m^2／gであった。また、得られたチタニア繊維のX線回折結果において、2θ＝25.4°に鋭いピークが認められたことから、アナターゼ型結晶が形成されていることが確認された。なお、イメージングプレートによる透過法を採用した場合の結晶子サイズは、31nmであった。さらに、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズは、105nmであった。チタニア繊維の表面の走査型電子顕微鏡写真を図2に、イメージングプレートによる透過法を採用した場合のX線回折図形を図3に示す。

[0099] また、光触媒活性としての665nmの吸光度は、0．172Aであった。

[0100] ＜実施例2＞

［繊維形成用組成物調製工程］

〔第一調製工程〕

実施例1と同様な操作にて、透明なチタン含有溶液を調製した。

〔第二調製工程〕

上記で得られたチタン含有溶液に、酸化チタン粒子（和光純薬工業株式会社製、結晶型：アナターゼ型、BET比表面積：41m^2／g、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズ：36nm、粒度：5μm以下、平均粒径：0．5μm、含量（純分分析による）：99．9％）0．2質量部を混合し、白色溶液を得た。引き続き、得られた白色溶液に、ポリエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製、一級、平均分子量：300，000～500，000）0．016質量部を混合することにより、繊維形成用組成物（紡糸溶液）を調製した。

[0101] ［紡糸工程・累積工程］

上記で得られた繊維形成用組成物（紡糸溶液）を用いて、実施例1と同様に繊維を紡糸し、引き続き、繊維集合体を作製した。なお、紡糸のための装置および条件は、実施例1と同一とした。

[0102] ［焼成工程］

上記で得られた繊維集合体につき、実施例1と同様な操作にて焼成を実施し、チタニア繊維の繊維構造体を得た。

[0103] ［測定・評価］

得られたチタニア繊維につき、上記の各種測定・評価を実施した。その結果、平均繊維径は340nm、BET比表面積は16．4m^2／gであった。また、得られたチタニア繊維のX線回折結果において、2θ＝25．4° に鋭いピークが認められたことから、アナターゼ型結晶が形成されていることが確認された。なお、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズは、65nmであった。チタニア繊維の表面の走査型電子顕微鏡写真を図4に示す。

[0104] また、光触媒活性としての665nmの吸光度は、0．130Aであった。

[0105] ＜比較例1＞

[繊維形成用組成物調製工程]

〔第一調製工程〕

実施例1と同様な操作にて、透明なチタン含有溶液を調製した。

〔第二調製工程〕

上記で得られたチタン含有溶液に、酸化チタン粒子を添加することなく、ポリエチレングリコール(和光純薬工業株式会社製、一級、平均分子量:300，000～500，000)0．016質量部を混合することにより、繊維形成用組成物(紡糸溶液)を調製した。

[0106] [紡糸工程・累積工程]

上記で得られた繊維形成用組成物(紡糸溶液)を用いて、実施例1と同様に繊維を紡糸し、引き続き、繊維集合体を作製した。なお、紡糸のための装置および条件は、実施例1と同一とした。

[0107] [焼成工程]

上記で得られた繊維集合体につき、実施例1と同様な操作にて焼成を実施し、チタニア繊維の繊維構造体を得た。

[0108] [測定・評価]

得られたチタニア繊維につき、実施例1と同様に、各種測定・評価を実施した。その結果、平均繊維径は260nm、BET比表面積は0．4m^2／gであった。また、得られたチタニア繊維のX線回折結果において、2θ＝25．4° に鋭いピークが認められたことから、アナターゼ型結晶が形成されていることが確認された。なお、イメージングプレートによる透過法を採用した場合の結晶子サイズは、49nmであった。さらに、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズは、169nmであった。チタニア繊維の表面の走査型電子顕微鏡写真を図5に、イメージングプレートによる透過法を採用した場合のX線回折図形を図6に示す。

[0109] また、光触媒活性としての665nmの吸光度は、0．325Aであった。したがって、実施例1および実施例2のチタニア繊維は、比較例1のチタニア繊維よりも吸光度が小さいことから、メチレンブルーの退色反応がより進行していることが示され、光触媒活性が高いことが判る。

請求の範囲

[1] 平均繊維径が50nm以上1000nm以下であり、ゴニオメータによる反射法を採用した場合の結晶子サイズが50nm以上200nm以下であり、BET比表面積が3m^2／g以上100m^2／g以下であるチタニア繊維。

[2] 平均繊維径が50nm以上1000nm以下であり、イメージングプレートによる透過法を採用した場合の結晶子サイズが15nm以上50nm以下であり、BET比表面積が3m^2／g以上100m^2／g以下であるチタニア繊維。

[3] 前記チタニア繊維は、アナターゼ型結晶からなる請求項1または2記載のチタニア繊維。

[4] チタン酸アルキルとチタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物、水、酸化チタン粒子、および、繊維形成性溶質を含む繊維形成用組成物を調製する繊維形成用組成物調製工程と、

静電紡糸法にて前記繊維形成用組成物を噴出することにより繊維を得る紡糸工程と、

前記繊維を累積させて繊維集合体を得る累積工程と、

前記繊維集合体を焼成して繊維構造体を得る焼成工程と、を含むチタニア繊維の製造方法。

[5] 前記繊維形成用組成物調製工程は、前記チタン酸アルキルと前記チタン酸アルキルとの錯体形成性化合物とを含む混合物と、水と、を混合することにより生成するゲルを、解離させることによりチタン含有溶液を調製する工程を含むものである請求項4記載のチタニア繊維の製造方法。

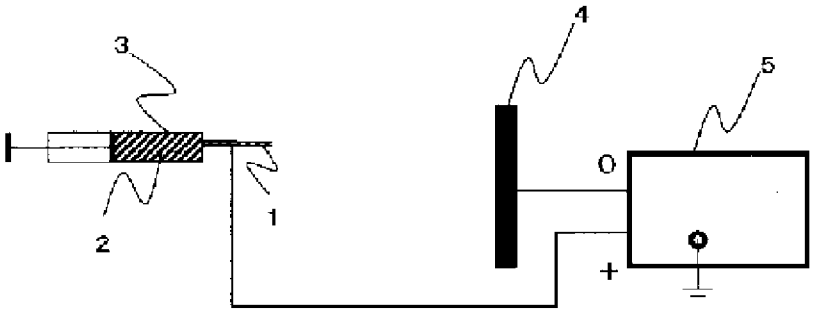
[6] 前記繊維形成性溶質は、有機高分子である請求項4または5記載のチタニア繊維の製造方法。

[7] 前記有機高分子は、ポリエチレングリコールである請求項6記載のチタニア繊維の製造方法。

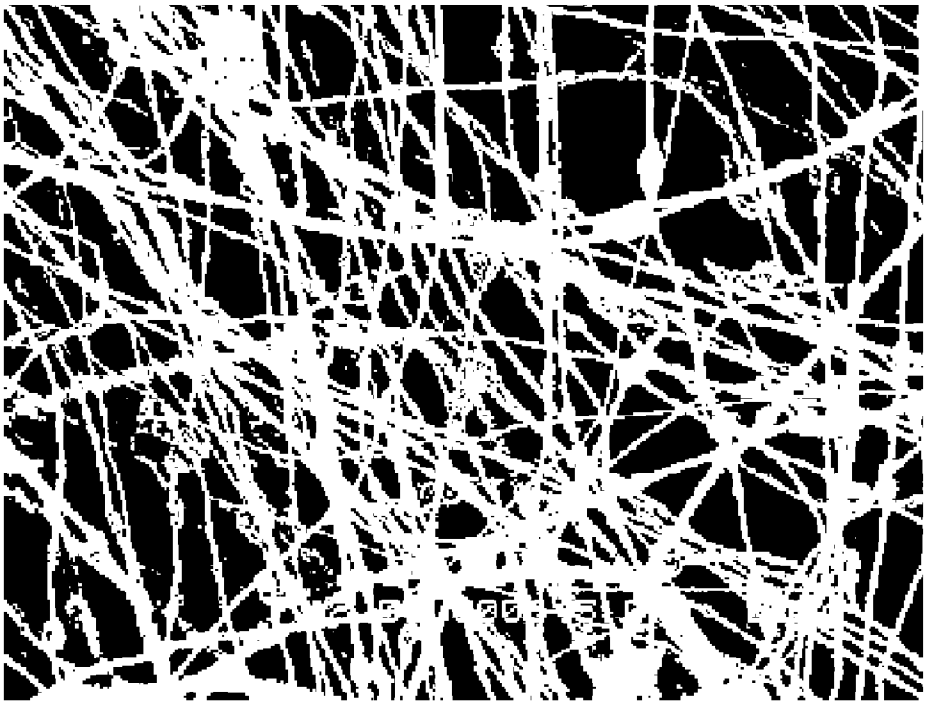
[8] 前記チタン酸アルキルとの錯体形成性化合物は、カルボン酸類である請求項4から7いずれか記載のチタニア繊維の製造方法。

[9] 前記カルボン酸類は、酢酸である請求項8記載のチタニア繊維の製造方法。

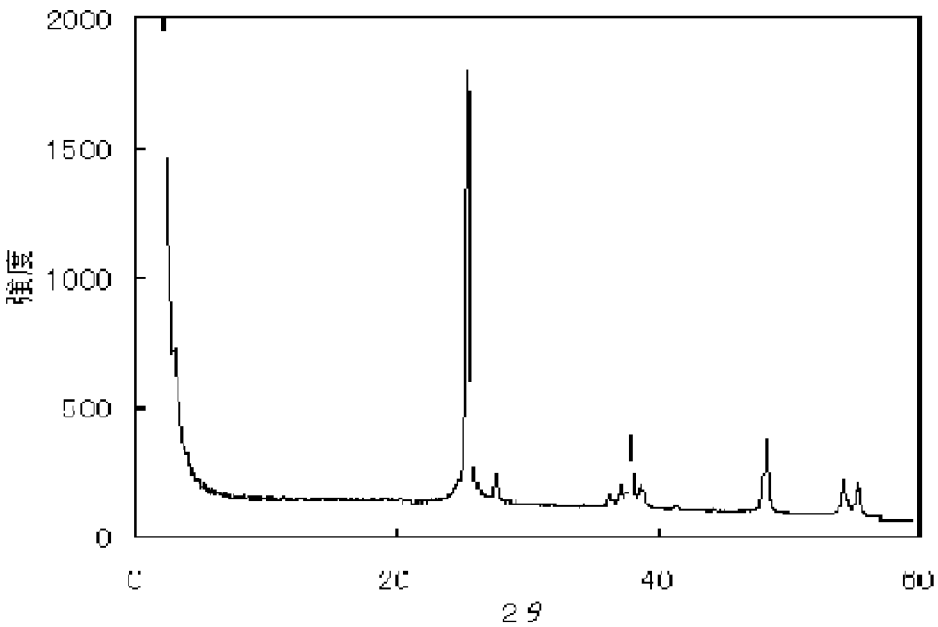
[図1]



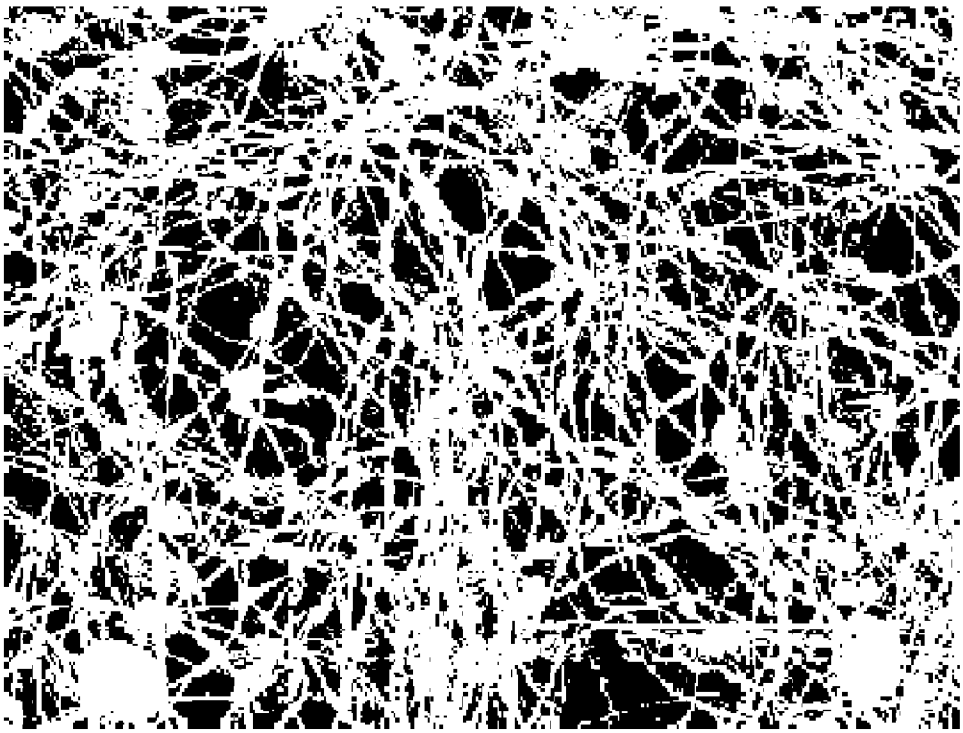
[図2]



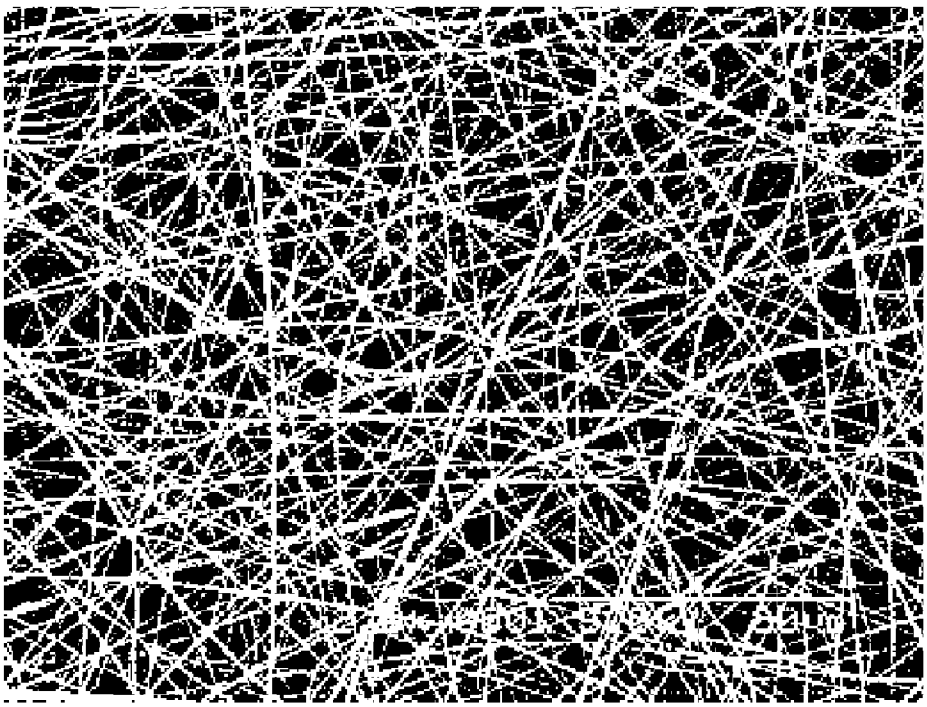
[図3]



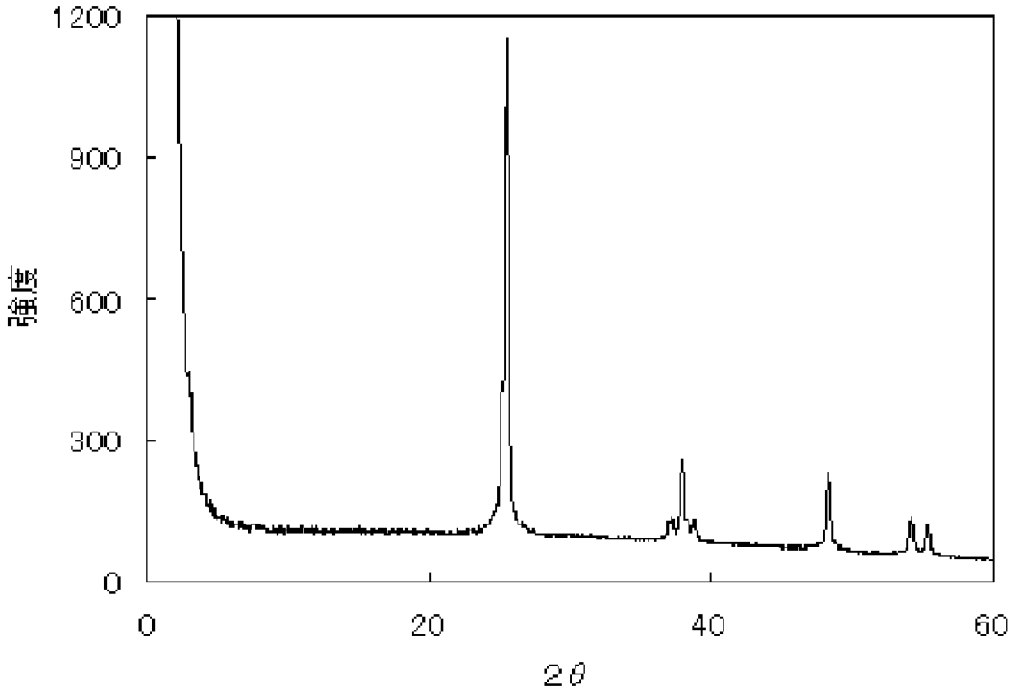
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/058331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D04H1/72(2006.01)i, *D01F9/08*(2006.01)i, *D04H1/42*(2006.01)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)
D04H1/00-18/00, D01D1/00-13/02, D01F9/08-9/32

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 A	JP 2004-298728 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 October, 2004 (28.10.04), Claims; Par. Nos. [0035] to [0038] (Family: none)	1-3 4-9
P,A	JP 2007-63684 A (Hyogo-ken), 15 March, 2007 (15.03.07), Full text (Family: none)	1-9
P,A	JP 2007-9398 A (Korea Institute of Science and Technology), 18 January, 2007 (18.01.07), 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
04 June, 2007 (04.06.07)	19 June, 2007 (19.06.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５８３３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D04H1/72(2006.01)i, D01F9/08(2006.01)i, D04H1/42(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.　D04H1/00-18/00, D01D1/00-13/02, D01F9/08-9/32

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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 Ａ	ＪＰ　２００４－２９８７２８　Ａ　（住友化学工業株式会社） ２００４．１０．２８，特許請求の範囲、【００３５】－【００３８】（ファミリーなし）	１－３ ４－９
ＰＡ	ＪＰ　２００７－６３６８４　Ａ　（兵庫県） ２００７．０３．１５，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 ０４．０６．２００７	国際調査報告の発送日 １９．０６．２００７
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　３６４７ 加賀　直人 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
ＰＡ	ＪＰ　２００７－９３９８　Ａ　（コリア　インスティテュート　オブ　サイエンス　アンド　テクノロジー） ２００７．０１．１８，全文（ファミリーなし）	１－９