

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：本発明は、繊維径 (D) が 100~5000nm で、繊維径 (D) に対する繊維長 (L) の比 (L/D) が 3000~6000 であり、カルボキシル末端基量が 40eq/t on 以上である、極細繊維に関する。本発明の極細繊維は、水系媒体中で凝集を起こすことなく、優れた均一分散性を確保できる。

明 細 書

発明の名称： 極細繊維および繊維分散液

技術分野

[0001] 本発明は、水系媒体中への均一分散性に優れ、繊維径が100～5000 nmである極細繊維、およびこの極細繊維が媒体中に均一に分散した繊維分散液に関するものである。

背景技術

[0002] 現在では、衣料用途のみならず産業資材用途まで、繊維の用途の多様化が進んでおり、その要求特性も多様なものとなっており、その要求に応じるべく、多種多様な繊維要素技術に関する提案がなされている。

[0003] これ等の技術のなかで、繊維の極細化については、細くて長いといった繊維素材ならではの形態的特徴を活かし、繊維製品に加工した際の特性に対する効果が大きいと、盛んな研究及び技術開発が行なわれている。

[0004] 合成繊維の極細化方法は、ポリマーの特性や求める特性に応じて、種々選択されるものであるが、難溶解成分と易溶解成分を海島型の断面を有した複合繊維として、この複合繊維から易溶解成分を除去することで、島成分からなる極細繊維を発生させる複合紡糸法が、生産性や安定性といった観点から工業的には多く採用されている。

[0005] この複合紡糸法で得られる極細繊維は、ワイピングロスや中性能濾材に適用される繊維径が数 μ mのマイクロファイバーが主なものであったが、その技術の高度化が進むにつれて、近年では、極限的な細さを有したナノファイバーも製造が可能になってきている。

[0006] 繊維径が数百nmになるナノファイバーは、その重量当たりの表面積である比表面積や材料のしなやかさが増加するため、一般の汎用繊維やマイクロファイバーでは得ることのできない特異的な特性、いわゆるナノサイズ効果が発現すると言われている。このナノサイズ効果とは、例えば、その比表面積増加による気体吸着効果（比表面積効果）、また微細な空隙による吸水効

果が挙げられる。

[0007] ナノファイバーはその繊維1本では加工することができないために、様々な形態で処理、高次加工を施されるものであるが、昨今、シート物や成形加工品のフィラーとしてのナノファイバーの活用が注目が集まりつつある。このシート物やフィラーを達成する繊維素材の形態のひとつとして、所望の長さにカットしたナノファイバーを媒体に均一分散させる繊維分散液がある。

[0008] このような繊維分散液は、それ自体にも易流動性や吸着性、透明性、構造発色性、さらにはチキソトロピー性などの特異的な性能を有するため、新たな高性能素材として注目を集めている。なかでも、ナノファイバーは短軸（繊維径）に対する長軸（繊維長）の比であるアスペクト比が大きいいため、繊維分散液とした際には優れたチキソトロピー性を示す。このことから、これら繊維分散液は、静置状態（低剪断力下）では高粘性のため分散液状態が保持されやすく、一方で、繊維分散液の加工工程（高剪断力下）では低粘性を示すため取扱い性に優れる。このことから、上記した繊維分散液は、樹脂や塗料、化粧品などのフィラーとして利用することが期待できる。

[0009] さらに、この繊維分散液をスプレー等で射出することで、微細な空隙構造を有する3次元構造体としたり、繊維分散液を湿式抄紙法等でシート状物としたりすることで、高機能な濾材や吸音波長を制御できる次世代の吸音材、また、電池セパレーターなど産業資材分野を中心とした展開への検討も進められている。

[0010] しかしながら、ナノファイバーが媒体中で優れた分散状態を確保する場合に限り、上記したような特性を有する繊維分散液となるが、一般的には、ナノサイズ化による比表面積の増大に起因して、分子間力由来の凝集力が圧倒的に高まり、ナノファイバー同士が絡み合って繊維凝集体を形成する。そのため、ナノファイバーが均一に分散した繊維分散液を得ることが難しいとされている。このような現象は一般の機能性粒子にも見られるものであるが、ナノファイバーの場合には、アスペクト比が他の機能性粒子に比べて圧倒的に高く、繊維分散液に求められる均一分散をより困難にするものである。

- [0011] 従来では分散剤をナノファイバー表面に付与して分散性を高めることがなされているが、分散剤の少量添加では十分な分散性向上効果は得られない。また、逆に分散剤を多量添加することで分散性の向上を可能とするが、加工工程において泡立ち等の取扱い性の低下を引き起こす場合がある。
- [0012] このような課題に対して、ナノファイバー凝集物を物理的に叩解し、媒体中のナノファイバーの分散性を高める手法が特許文献1で提案されており、繊維分散液をミキサーやホモジナイザーおよび超音波型攪拌機等の攪拌機を用いた機械的叩解及び解繊処理を施すことで、繊維1本1本まで分散させた繊維分散液を得ることができるとされている。
- [0013] また、そもそも凝集を起こしにくい繊維形態として、島径(D)が10~1000nmである海島繊維を、島径(D)に対する繊維長(L)の比(L/D)が100~2500の範囲内となるようにカットすることが特許文献2で提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：日本国特開2007-77563号公報
特許文献2：日本国特開2007-107160号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 特許文献1では、繊維分散液を得るために機械的叩解及び解繊処理が必要であり、繊維に大きな応力が働くことになるため、繊維が脆化または破断等により、条件によっては不要に繊維が劣化する場合がある。このことに加えて、破断等によりおのずと繊維長が短くなるため、得られる繊維分散液はチキソトロピー性などの特徴的な効果を十分に発揮できない場合がある。
- [0016] 特許文献2では、確かに繊維同士の絡み合いを防ぐことができ、均質に分散した繊維分散液を達成できるものの、一般的な機能性粒子に比べてもアスペクト比としては十分に高いものではなく、極細繊維の繊維分散液としての

特性は不十分である。

[0017] 以上のように、繊維径が100～5000nmである極細繊維について、不要に繊維を劣化させることなく、更には、繊維形態に制約なく媒体への均一分散性に優れた極細繊維は存在しない。

[0018] 本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、仮に、アスペクト比を増大させた場合でも、水系媒体中で凝集を起こすことなく、優れた均一分散性を確保できる極細繊維ならびに、これより得られる繊維分散液を提供することを解決すべき課題としている。

課題を解決するための手段

[0019] 上記した課題は、以下によって達成されるものである。

(1) 繊維径(D)が100～5000nmで、繊維径(D)に対する繊維長(L)の比(L/D)が3000～6000であり、カルボキシル末端基量が40eq/ton以上である、極細繊維。

(2) 前記極細繊維の表層の少なくとも一部がポリエステルで構成される、(1)に記載の極細繊維。

(3) 前記極細繊維が、少なくとも2種類のポリマーで形成される複合繊維であって、芯鞘構造またはサイドバイサイド構造のいずれかを有する、(1)または(2)に記載の極細繊維。

(4) 前記極細繊維が、異形度が1.1～5.0および異形度バラツキが1.0～10.0%である、(1)～(3)のいずれか1つに記載の極細繊維。

(5) 前記極細繊維が、ポリエステルで構成される、(1)または(2)に記載の極細繊維。

(6) 前記極細繊維が、ポリエステルで構成され、異形度が1.1～5.0および異形度バラツキが1.0～10.0%である、(1)、(2)、(4)、(5)のいずれか1つに記載の極細繊維。

(7) (1)～(6)のいずれか1つに記載の極細繊維を使用する、繊維製品の製造方法。

(8) 繊維径が100～5000 nmの極細繊維が水系媒体中に分散し、かつ固形分濃度が0.01～10重量%である繊維分散液であって、下記方法で測定した分散指標が20以下である、繊維分散液。

(分散指標の測定方法：固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.01重量%となるように繊維分散液を調製する。得られた繊維分散液の倍率50倍の画像を、マイクロ스코ープにて透過照明のもと撮影する。画像処理ソフトを用いてこの画像をモノクロ画像に変換後、級数を256として輝度ヒストグラム化して得られた標準偏差を分散指標とする。)

(9) 下記式で定義される分散安定指標が0.70以上である、(8)に記載の繊維分散液。

$$\text{分散安定指標} = H_0 / H_1$$

(式中、 H_0 は10分間静置後の容器内の繊維分散液高さであり、 H_1 は7日間静置後の容器内の繊維分散液の分散体高さである。)

(10) 下記式で定義される揺変係数(TI)が7.0以上である、(8)または(9)に記載の繊維分散液。

$$\text{揺変係数 (TI)} = \eta_6 / \eta_{60}$$

(式中、 η_6 は固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.5重量%となるように調製した繊維分散液について回転数6 rpmで測定した粘度(25℃)であり、 η_{60} は上記繊維分散液について回転数60 rpmで測定した粘度(25℃)である。)

(11) 前記極細繊維がポリエステルからなる、(8)～(10)のいずれか1つに記載の繊維分散液。

(12) 分散剤が含まれている、(8)～(11)のいずれか1つに記載の繊維分散液。

発明の効果

[0020] 本発明は、繊維径が100～5000 nmである極細繊維に関するものであり、従来技術では、媒体中での分散性が著しく低下するとされていた繊維径(D)に対する繊維長(L)の比(L/D)を3000～6000とした

場合でも、優れた分散性を発揮するものである。

[0021] このため、本発明の極細繊維は、媒体中での分散性および分散安定性が極めて高いことに起因して、極細繊維の比表面積に由来した吸着性能等を如何なく発揮することができ、なおかつ優れたチキソトロピー性により高い加工性を有するものである。

[0022] すなわち、本発明の極細繊維から得られる繊維分散液であれば、従来技術では制約のあった繊維形態、特にアスペクト比を比較的高くしても、安定的に繊維分散液の塗布やスプレー射出等の加工が可能となり、かつその加工性に伴い高度な繊維構造体等の形成が可能となる。このことから、当該繊維分散液を複雑な空隙を有する三次元構造体やシート物にしたり、フィラーとして添加する場合には、韌性に高い補強効果が得られる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、本発明の極細繊維の異形度を説明するための極細繊維断面の概略図である。

[図2]図2は、本発明の極細繊維を含む繊維分散液における輝度ヒストグラムを示す特性図であって、(a)は繊維が均一に分散した繊維分散液の輝度ヒストグラム、(b)は繊維凝集体を形成したときの繊維分散液の輝度ヒストグラムである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明について望ましい実施形態と共に記述する。

なお、本明細書において、「繊維分散液」を単に「分散液」と称することがある。

[0025] 本発明の極細繊維は、繊維径(D)が100~5000nmであり、繊維径(D)に対する繊維長(L)の比(L/D)が3000~6000、かつカルボキシル末端基量が40eq/ton以上であることを要件としている。

[0026] ここで言う繊維径(D)は以下のように求めるものである。すなわち、極細繊維からなる繊維構造体の横断面を走査型電子顕微鏡(SEM)あるいは

透過型電子顕微鏡（TEM）で150～3000本の極細繊維が観察できる倍率として画像を撮影する。繊維断面が撮影された各画像から無作為に抽出した150本の極細繊維の繊維径を測定する。ここで言う繊維径とは、2次的に撮影された画像から繊維軸に対して垂直方向の断面を切断面とし、この切断面に外接する真円の径のことを意味する。繊維径の値に関しては、nm単位で小数点第1位まで測定し、小数点を四捨五入するものである。以上の操作を、同様に撮影した10画像について行い、10画像の評価結果の単純な数平均値を繊維径（D）とする。

[0027] 本発明は、極細繊維が生み出す、特に比表面積を活用した濾過や吸着などを訴求する高機能素材に適した分散液を得ることを目的にしており、本発明の極細繊維の繊維径（D）が100～5000nmであることが必要である。係る範囲においては、素材に混合した場合でも、極細繊維が生み出す比表面積効果を優位に発揮することができ、優れた性能の発揮が期待できる。

[0028] 比表面積の増大という観点で考えると、繊維径は細いほど、特性としては際立つものとなるが、分散液の調製過程や成形加工工程の取扱い性を考えると、繊維径の下限は100nmである。繊維径を100nm以上により、分散液を調製した後に比較的高いせん断をかけて、攪拌等した場合でも、極細繊維が破断等することなく、不必要に劣化することがないため、好適なのである。

[0029] また、本発明においては、繊維径が5000nmを超えても良好な分散性を確保することはできるが、一般的な繊維との比表面積の効果が優位に働く範囲として、繊維径の上限を5000nmということにしている。

[0030] 本発明の目的効果および成形加工時の取扱い性等々を踏まえて考えると、本発明の極細繊維の繊維径は100～1000nmであることが好ましく、係る範囲であれば極細繊維の比表面積効果が混合した場合に有効に作用する。

[0031] また、本発明の極細繊維は、その繊維径（D）に対する繊維長（L）の比（ L/D ）を3000～6000にする必要がある。

[0032] ここで言う繊維長（L）は、以下のようにして求めることができる。

固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.01重量%となるように水系媒体中に分散させた繊維分散液を調製し、これをガラス基板上に滴下したものを顕微鏡にて全長を測定できる極細繊維が10～100本観察できる倍率として画像を撮影する。極細繊維が撮影された各画像から無作為に抽出した10本の極細繊維の繊維長を測定する。ここで言う繊維長とは、2次元的に撮影された画像から繊維1本の繊維長手方向の長さとし、mm単位で小数点第2位まで測定し、小数点を四捨五入するものである。以上の操作を、同様に撮影した10画像について行い、10画像の評価結果の単純な数平均値を繊維長（L）とする。

[0033] 本発明の極細繊維は、媒体中での分散性が著しく低下するとされていた繊維径（D）に対する繊維長（L）の比（L/D）を3000～6000とした場合でも、媒体中で優れた分散性を発揮することができる。係る範囲においては、繊維同士の接触点が多くなり、橋架け構造の形成を促進することから、繊維分散液としてはチキソトロピー性等の特異的な性能を発現でき、シート状物やフィラーとして適用した場合には優れた補強効果を発揮することができる。

[0034] 橋架け構造形成という観点では、繊維長が大きいものほど、つまり該比が大きいほど形成しやすくなり、補強効果を高めることができる。ただし、該比を過剰に大きくしすぎた場合には、部分的な凝集が起こることも想定され、成形加工工程を複雑にさせてしまう場合もある。このため、極細繊維同士の絡み合いもなく、その比表面積効果に加え、繊維長による特長を十分に発揮できる範囲として、本発明における比（L/D）の上限を6000としている。

[0035] また、本発明においては、該比が小さいものほど分散性の確保は良好であり、均一分散という観点では有利となるが、発揮する特異的な効果は小さく、また、成形工程中で繊維の脱落などにも問題なく工程を通過する比（L/D）は3000を下限値とする。

[0036] また、シート物への適用という観点に鑑みると、比（ L/D ）が小さいほど極細繊維が適度に空間内に存在することになる。すなわち、比（ L/D ）が小さいほど通気性を確保したまま、極細繊維の比表面積効果を如何なく発揮できることになるため、本発明の極細繊維からなるシートをエアフィルターに適用するには、比（ L/D ）は3000～4500が好ましい範囲として挙げることができ、この場合には圧力損失が低いにも関わらず塵などの捕集効率が高い、理想的な濾材になり得る。

[0037] 本発明の極細繊維においては、水系媒体中における従来にはない優れた分散性を特徴としたものであるが、この均一分散性を達成するためには、極細繊維のカルボキシル末端基量が40eq/ton以上であることが必要であり、本発明における重要な要件となっている。

[0038] ここで言うカルボキシル末端基量は以下のように求めるものである。

極細繊維を純水にて洗浄した後、0.5g秤量しオルトクレゾールなどの有機溶媒にて溶解し、水酸化カリウムエタノール溶液などを用いて滴定することで単位をeq/tonとして算出する。同じ操作を5回繰返し、その単純平均した値の小数点第1位を四捨五入した値を本発明のカルボキシル末端基量とする。

[0039] 極細繊維の水系媒体中の分散性を阻害する要因は、極細繊維の形態的特徴とも言える比表面積によって極細繊維同士の間引力が発生することである。従来技術においては、概ね凝集（絡み合い）を抑制するために、極細繊維の形態に制約を設けたりする手法が採用されているものであったが、このような手法は極細繊維の凝集を抑制する根本的な解消にはならない場合がある。

[0040] このため、本発明者らは、分散液を経時的に放置した場合にも、沈殿等することなく初期の優れた分散性を維持する方法について、カルボキシル基が水中においてマイナスの電荷を生じ、電気的な反発力が働くことに着目し、合成樹脂からなる極細繊維のカルボキシル末端基量と水系媒体中での分散性について、その関係の詳細を検討した。

- [0041] その結果、繊維径が100～5000nmである極細繊維が水系媒体中で均一分散し、これが経時的に変化せず長期間状態を維持するためには、極細繊維のカルボキシル末端基量が40eq/ton以上あることが必要であることを見出したのである。
- [0042] すなわち、従来技術における極細繊維においては、その形態を制御したり、界面活性剤等のスペーサにしたりして初期の分散性を確保するものであったが、それ等のカルボキシル末端基量が高々20～30eq/tonであった。このため、極細繊維間の電気的な反発力が凝集力に比べて低く、分散性の確保が困難な状態にあるものであった。
- [0043] この場合、極細繊維のアスペクト比を低く設定することで凝集力を小さくし、低い電気的反発力でも分散性を確保することができるが、極細繊維が発揮する特異的な効果は小さく、成形加工時に繊維が脱落するなどの課題を有するため、繊維分散液の用途展開が限定されていた。
- [0044] 一方、本発明の極細繊維は、そのカルボキシル末端基量が40eq/ton以上であるため、カルボキシル基由来の電気的反発力が無数に存在する極細繊維間に働き、互いに反発し合っている。そのため、本発明の極細繊維は、凝集することなく、水系媒体中に浮遊し続けるのである。また、この効果は、従来技術では、繊維をより細くするほど制約となっていた極細繊維のアスペクト比を下げることなく、均一分散性を達成するものである。
- [0045] さらに、カルボキシル末端基量を大きくするほど、反発力も大きく働くことになり、分散性を大きく向上することができる。本発明の極細繊維を用いた繊維分散液は、長時間放置後でも分散性を損なうことのないものであり、高い分散安定性を示すものである。このような高アスペクト比の極細繊維分散液は、従来技術では達成できなかったものであり、極細繊維分散液の用途展開の可能性を広げるものである。当該分散液は、例えば、複雑な空隙を有するシート物や高性能フィラーとして適用することが期待できる。
- [0046] 本発明の極細繊維は、カルボキシル末端基量が40eq/ton以上であり、また分散性確保の観点から、弾性率の大きい、つまり剛性に優れるポリ

マーから構成されることが好ましい。ここでいう弾性率の大きい繊維とは、外力による変形が加えられた際の塑性変形を抑制することができる繊維である。繊維の弾性率が大きいと、本発明の極細繊維の分散工程や繊維分散液の高次加工工程において、繊維同士の絡み合いを抑制でき、繊維の分散性を維持することが可能となる。

[0047] また、本発明の極細繊維を製造する際に、後述する海島繊維を選択した場合、海島繊維は熔融成形可能な熱可塑性ポリマーであることが好ましく、紡糸条件等を調整することで島成分の配向を高め、弾性率を向上させることが可能である。

[0048] さらに、本発明の極細繊維を含む繊維分散液の展開として、高機能濾材や吸音素材といった素材を考慮すると、極細繊維の耐熱性や耐候性、耐薬品性といった性能が求められる場合がある。

[0049] 以上のことから、本発明の極細繊維はポリエステルで構成されることが最適であり、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブ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などのポリエステルまたはその共重合体から構成される、または表層の一部がこれらポリエステルで構成されていることが好ましい。また、これらポリエステルは、例えば最終重合温度を変更することで、カルボキシル末端基量を調節することが可能であることから好ましい。

[0050] 本発明の極細繊維は、1種類のポリエステルで構成されてもよく、少なくとも2種類の異なるポリエステルから構成されていてもよい。また、本発明の極細繊維は、表層の一部がポリエステルであることが好ましいが、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリ乳酸、熱可塑性ポリウレタン、ポリフェニレンサルファイドなどのポリエステル以外のポリマーを含んでいてもよい。

[0051] 本発明の極細繊維は、必要に応じて酸化チタン、シリカ、酸化バリウムなどの無機質、カーボンブラック、染料や顔料などの着色剤、難燃剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、あるいは紫外線吸収剤などの各種添加剤を本発明の目的

を損なわない範囲でポリマー中に含んでいてもよい。

[0052] 本発明の極細繊維の断面形状は丸断面であっても、扁平、Y形状、三角や多角形などの異形断面であってもよい。一般的に、繊維の断面を異形断面とすることで剛性や光沢感が生じる。本発明の極細繊維についても例外ではなく、繊維の断面を異形断面とすることで、剛性による分散性の確保や特異的な吸着特性や光学特性といった機能を発現することができる。

[0053] また、本発明の極細繊維は、少なくとも2種類のポリマーから形成される複合繊維であって、芯鞘構造またはサイドバイサイド構造のいずれかの断面形状を有することが好ましい。このような断面形状とすることで、ポリマーの組合せに応じて、捲縮特性、吸着特性、光学特性、吸水特性などの機能を特異的に付与することが可能となる。

[0054] 以上のように、本発明の極細繊維の断面を異形断面とする場合、その異形度が1.1～5.0が好ましく、特性の品質安定性といった観点から、異形度バラツキが1.0～10.0%であることが好ましい。係る範囲内であれば、異形度に応じた特異的な性質を安定的に発現することができ、存在する極細繊維はほぼ同じ断面形状を有していることを表す。

[0055] さらに、丸断面繊維に対してより顕著な効果をより安定的に発現するには、異形度を1.5～5.0、異形度バラツキを1.0～5.0%とすることがより好ましい。なお、本発明を実施する上で、極細繊維の加工時の取扱い性等々を踏まえ、異形度の上限値を5.0とする。

[0056] ここでいう異形度とは、以下のように求めるものである。すなわち、繊維径と同様の方法で、極細繊維からなる繊維構造体の横断面（図1中外周形状1の内部）を2次元的に撮影する。その画像から、繊維断面に外接する真円（図1中外接円2）の径を外接円径（極細繊維の繊維径）とし、さらに、内接する真円（図1中内接円3）の径を内接円径とする。異形度＝外接円径÷内接円径の式から、小数点2桁目までを求め、小数点2桁目以下を四捨五入したものを異形度とする。

[0057] ここで言う内接円とは、図1中の一点鎖線（図1中内接円3）を示してい

る。この異形度を同一画像内で無作為に抽出した150本の極細繊維について測定する。

[0058] 本発明で言う異形度バラツキとは、異形度の平均値および標準偏差から、異形度バラツキ（異形度CV%）＝（異形度の標準偏差／異形度の平均値）×100（%）として算出される値であり、小数点2桁目以下は四捨五入するものである。以上の操作を撮影した10画像について、それぞれの画像で測定した値の単純な数平均値を求め、異形度および異形度バラツキとする。

[0059] ちなみに、異形度は、極細繊維の切断面が真円あるいはそれに類似した楕円の場合には、1.1未満になるものである。

[0060] 続いて、本発明の極細繊維として好適なポリエステル（PET）の製造方法の一例として、ポリエチレンテレフタレート（PET）の製造方法について詳述する。

[0061] 本発明の極細繊維は、カルボキシル末端基量が40eq/ton以上を満たすことが要件であり、これはPETの重合条件によって制御することができる。

[0062] PETは、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応によって得た反応性生物を重縮合反応する方法、またはテレフタル酸ジメチルに代表される低級アルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応によって得た反応性生物を重縮合反応する方法、のいずれの手法によっても得ることができる。

[0063] 例えば、一般的なエステル交換反応として、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとを140～240℃の温度でエステル交換反応して得られた反応性生物を、230～300℃及び減圧下で重縮合反応を行うことでPET組成物を得ることができる。

[0064] エステル交換反応においては、リチウム、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛等の化合物を触媒に用いて進行させ、エステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する目的で、リン化合物を添加したほうがよい。

- [0065] また、効率的に反応を進行させることを目的として、重縮合反応触媒であるアンチモン系化合物、チタン系化合物、ゲルマニウム系化合物などの化合物等を添加することが好ましい。
- [0066] P E Tのカルボキシル末端基量を40eq/ton以上にするためには、上述した金属化合物およびリン化合物の添加量、添加量比、添加順序、添加間隔等を調整することで達成でき、さらに重合条件、つまり重合時の減圧度を下げ重合時間を長くすることや重合温度を高くすることでも達成することができる。例えば、リン化合物の添加量をP E Tに対して1000ppm以下、重合温度を280～320℃とすればよい。また、オキサゾリン系などの末端封鎖剤を添加してもよい。
- [0067] 以上のような極細繊維を水系媒体中に分散させることで、本発明の目的効果および成形加工時の取扱い性等々を満足できる繊維分散液となる。
- [0068] ここで言う水系媒体とは、実質的な主成分が水から構成される媒体のことを言い、液体媒体の総重量に対して、水が50重量%以上のものであれば良く、例えば、イオン交換水や蒸留水、ならびにこれらに水酸化ナトリウムなどの塩基性化合物が溶解したものや、塩が溶解した水溶液なども含まれる。
- [0069] 本発明の繊維分散液は、繊維径が100～5000nmの極細繊維が水系媒体中に分散し、かつ固形分濃度が0.01～10重量%であることが必要である。
- [0070] ここで言う固形分濃度は以下のように求めるものである。すなわち、繊維分散液を濾過等の手法により極細繊維からなる繊維構造体とし、十分に乾燥した後、その重量を測定することで、繊維分散液全量に対する固形分濃度を算出する。
- [0071] 本発明の繊維分散液は、極細繊維が凝集することなく均一分散していることが好適であるが、極細繊維の水系媒体中の分散性を阻害する要因は、極細繊維の形態的特徴とも言える比表面積によって極細繊維同士の間引力が発生することにあり、媒体中での繊維の存在状態（繊維間距離）に応じて、繊維同士の凝集（絡み合い）が形成されやすくなる場合がある。

- [0072] つまり、繊維分散液中の繊維濃度が高いほど、媒体中では高密度に繊維が配されることとなり、繊維同士の凝集を助長することから、本発明では、固形分濃度の上限値を10重量%とすることで、繊維同士の凝集を抑制することができるのである。
- [0073] また、本発明においては、固形分濃度の下限値を0.01重量%としているが、係る範囲内であれば、極細繊維の比表面積に由来した特性を発現する繊維分散液となるため、好適なのである。
- [0074] 繊維分散液としての特性を効率的に発揮することを考えると、固形分濃度は0.05～5重量%であることが好ましい。また、本発明においては、繊維分散液内に存在する繊維の分散性が極めて高いことを特徴としており、本発明の効果をより顕著化するという観点から、固形分濃度は0.1～3重量%であることがより好ましい。係る範囲においては、繊維をより高濃度に含んだ繊維分散液となるため、シート等に加工する際の効率が高く、更には、シートに含まれる極細繊維の比率を適宜調整できることを意味しており、高次加工を考えると好適なのである。
- [0075] さらに、本発明の目的を達成するためには、媒体中での繊維の分散状態が均一である必要があり、以下のように定義される繊維分散液の分散指標が20以下であることが極めて重要である。
- [0076] 本発明で言う分散指標とは、固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.01重量%となるように調製した繊維分散液について、マイクロ스코プにて透過照明のもと倍率50倍で画像を撮影し、画像処理ソフトを用いてこの画像をモノクロ画像に変換後、級数を256として輝度ヒストグラム化して得られた標準偏差を分散指標として評価するものである。以下、図2を使用して分散指標の測定について詳述する。
- [0077] 図2(a)には、分散性良好な繊維分散液の輝度ヒストグラム(縦軸:輝度(画素の個数)、横軸:輝度)の一例を、図2(b)には分散性が悪く、繊維凝集体を形成した際の輝度ヒストグラムの一例を示す。
- [0078] ここでいう輝度ヒストグラムとは、以下の方法によって分散性を評価する

ものである。すなわち、固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.01重量%となるように水系媒体中に分散させた繊維分散液について、マイクロSCOPEにて透過照明のもと倍率50倍で画像を撮影する。画像処理ソフトを用いてこの画像をモノクロ画像に変換し、級数を256として輝度ヒストグラム化することで、得られた輝度ヒストグラムのピーク幅から分散性を評価する。

[0079] すなわち、繊維の分散が均一であれば、画像内の明暗に大きな差は無いためにピーク幅は狭くなり標準偏差は小さくなる（図2（a））。一方、繊維の分散が不均一であれば局所的に明暗が分かれることとなり、ピーク幅は広くなることで標準偏差が大きくなる（図2（b））。このことから、標準偏差を分散指標として分散性を評価することができる。

[0080] ここでいう分散指標が20以下であれば、繊維が均一に分散していると評価することができ、従来技術では得られ難い特異的な性能を有し、成形加工時の取扱い性にも優れた繊維となる。

[0081] また、理想的な均一分散という観点で考えると、分散指標の値が小さいほど均一分散を達成するものとなるため、本発明の分散指標の下限値は1.0である。係る範囲であれば、繊維分散液を湿式抄紙等の手法により繊維構造体とした場合にも、極細繊維が均一に配された微細な空隙を有する構造体となり、極細繊維の比表面積に由来した吸着性能等を如何なく発揮することができるのである。以上から、本発明の目的に鑑みると、繊維分散液の分散指標が該範囲にあることが好適なのである。

[0082] さらに、シート物への適用という観点に鑑みると、分散指標の値が小さい分散液ほど極細繊維が均一に空間内に存在することになるため、極細繊維に由来する吸着性能等の特異的な性能が、シート全体としてムラなく安定的に発現できることから、分散指標は15以下がより好ましい。この観点を推し進めると、この分散指標は小さい方が好適であり、本発明におけるさらに好ましい範囲は、該分散指標が10以下であることである。

[0083] さらに、本発明の繊維分散液は、下記式で定義される分散安定指標が0.

70以上を満たすことが好適である。

[0084] 分散安定指標 = H_0 / H_1

(式中、 H_0 は10分間静置後の容器内の繊維分散液高さであり、 H_1 は7日間静置後の容器内の繊維分散液の分散体高さである。)

[0085] 分散安定指標とは以下のようにして求めるものである。すなわち、固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.5重量%となるように調製した繊維分散液45gを50mLスクリー管瓶(例えば、アズワン(株)製)に入れ、10分間静置後および7日間静置後のスクリー管瓶を同じアングルから撮影して画像化する。画像処理ソフトを用いてこの画像をモノクロ画像に変換後、スクリー管瓶内の繊維分散液について自動2値化処理する。そして、例えば、繊維分散体部分を緑、水媒体部分を黒のように2値化し、繊維分散体(緑)の高さを測定することで、上記式により分散安定指標を算出して評価するものである。

[0086] ここでいう分散安定指標が0.70以上であれば、その繊維分散液は長時間放置後でも分散性を損なうことなく、高い分散安定性を示すと評価することができ、取扱性や品質安定性に優れる繊維分散液となるのである。

[0087] 特に、繊維分散液の品位を保つという観点では、分散安定指標は大きいほど好ましく、0.90以上であることがより好ましい。また、本発明においては、静置中での繊維分散液の全量は不変であることから、分散安定指標の上限値は1.00である。

[0088] 以上のような分散性および分散安定性に優れる繊維分散液について、成形加工時の取扱性といった観点から考えると、繊維分散液をスプレー等で射出したり、塗布するような高剪断時には低粘性を示し、液垂れ等を防止するために低剪断時(静置時)には高粘性を示す特性、いわゆるチキソトロピー性を有することが好ましい形態として挙げられる。

[0089] すなわち、本発明の繊維分散液は、固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.5重量%含まれるように調製した繊維分散液において、下記式で定義される揺変係数(TI)が7.0以上であることが好適である。

[0090] 揺変係数 (T I) = η_6 / η_{60}

(式中、 η_6 は固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.5重量%含まれるように調製した繊維分散液について回転数6rpmで測定した粘度(25℃)であり、 η_{60} は上記繊維分散液について回転数60rpmで測定した粘度(25℃)である。)

[0091] 具体的には、揺変係数(T I)は、固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.5重量%となるように調製した繊維分散液250gを250mLポリプロピレン容器に入れ、25℃で30分静置後、B型粘度計を用いて所定の回転数(6rpmおよび60rpm)で1分間ローター攪拌を行い、その際の粘度を測定することで算出し、小数点第2位を四捨五入するものである。

[0092] 一般的に、チキソトロピー性を評価するパラメーターの一つとして揺変係数(T I)が用いられており、この値が大きいほど優れたチキソトロピー性を示すものである。繊維分散液におけるチキソトロピー性は、媒体中に分散する極細繊維のアスペクト比に大きく依存するものである。

[0093] すなわち、アスペクト比の大きい極細繊維が均一に分散している繊維分散液は、低剪断時(静置状態)において、媒体中で繊維同士の接触点が多いことに起因して、いわゆる橋架け構造を形成することから高粘性を示す。一方で高剪断時には、この橋架け構造が破壊されることで低粘性を発現するものである。

[0094] 本発明における揺変係数(T I)が7.0以上とは、従来技術で得られる繊維分散液では達成し得ない範囲であり、優れたチキソトロピー性を有する繊維分散液として成形加工時の取扱性が良好なものとなるのである。また、本発明においては、低剪断時の粘度が大きすぎると取扱性が悪化するという点を考慮すると、揺変係数(T I)の上限値は20.0であることが好ましい。以上の観点から、チキソトロピー性の発現や成形加工性を加味すると、繊維分散液の揺変係数(T I)は7.0~15.0がより好ましい範囲として挙げられる。

[0095] 以上の要件を満たす本発明の繊維分散液は、媒体中における繊維の分散性

および分散安定性は十分に高いものでありながら、優れたチキソトロピー性を示すものであり、高性能素材として期待できるものである。

[0096] また、本発明の繊維分散液において、極細繊維の経時での凝集を抑制したり、媒体の粘度を増大させるために、必要に応じて繊維分散液に分散剤を含んでいてもよい。

[0097] 分散剤の種類としては、天然ポリマー、合成ポリマー、有機化合物および無機化合物等が挙げられる。例えば、繊維同士の凝集を抑制する分散剤は、カチオン系化合物、ノニオン系化合物、アニオン系化合物などが挙げられ、なかでも分散性を向上させる目的とした場合には、水媒体中での電気的反発力の観点から、アニオン系化合物を用いることが好ましい。

[0098] また、これら分散剤の添加量は、極細繊維に対して0.001~10等量であることが好ましく、係る範囲であれば繊維分散液としての特性を損なうことなく、十分に機能を付与することができる。

[0099] 本発明は、上記の通り従来技術にはない優れた極細繊維の分散性と分散安定性を達成するものであるが、以下にその製造方法の一例を詳述する。

[0100] 本発明の極細繊維は、例えば、溶剤に対する溶解速度が異なる2種類以上のポリマー（例えば、ポリマーA及びポリマーB）からなる海島繊維を利用することで製造可能である。ここで言う海島繊維は、難溶解性ポリマーからなる島成分が、易溶解性ポリマーからなる海成分の中に点在する構造を有している繊維を言う。

[0101] この海島繊維を製糸する方法としては、溶融紡糸による海島複合紡糸を用いる方法が生産性を高めるという観点から好適であり、繊維径および断面形状の制御に優れるという観点で、海島複合口金を用いる方法とすることが好ましい。

[0102] 該溶融紡糸による手法を用いる理由は、生産性が高く連続して製造が可能であることにあるが、この連続的に製造する際には、いわゆる海島複合断面が安定的に形成できることが好適である。この断面の経時的な安定性という観点では、これを形成するポリマーの組み合わせを考慮することがポイント

となる。本発明においては、ポリマーAの溶融密度 η_A とポリマーBの溶融粘度 η_B との溶融粘度比 (η_B/η_A) が0.1~5.0の範囲になる組み合わせでポリマーを選択することが好ましい。

[0103] ここでいう溶融粘度とは、チップ状のポリマーを真空乾燥機によって、水分率200ppm以下とし、キャピラリーレオメーターによって、測定できる溶融粘度を指し、紡糸温度での同剪断速度の際の溶融粘度を意味する。

[0104] 溶融紡糸を選択する場合、ポリマー成分として、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブ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、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリ乳酸、熱可塑性ポリウレタン、ポリフェニレンサルファイドなどの溶融成形可能なポリマーおよびそれらの共重合体が挙げられる。特にポリマーの融点は165℃以上であると耐熱性が良好であり好ましい。

[0105] また、酸化チタン、シリカ、酸化バリウムなどの無機質、カーボンブラック、染料や顔料などの着色剤、難燃剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、あるいは紫外線吸収剤などの各種添加剤をポリマー中に含んでもよい。

[0106] 本発明の極細繊維を製造するのに適した海島繊維を紡糸するための海成分、島成分の好適な組み合わせは、目的とする用途に応じて島成分を選択し、島成分の融点を基準に同紡糸温度で紡糸可能な海成分を選択すればよい。ここで前述した溶融粘度比を考慮して、各成分の分子量等を調整すると、島成分の断面形状および繊維径といった均質性を向上させるという観点から好ましい。

[0107] 例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブ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、ポリアミド、ポリ乳酸、熱可塑性ポリウレタン、ポリフェニレンサルファイドをポリマーAとポリマーBで分子量を変更して使用したり、一方をホモポリマーとして、他方を共重合ポリマーとして使用することが好ましい。

[0108] さらに、海成分は他の成分よりも易溶解性を示すポリマー（易溶解性ポリ

マー)から選択することが好適であり、海成分の溶解除去に使用する溶剤に対する難溶解性ポリマーを基準とした際に、溶解速度比(易溶解性ポリマーの溶解速度/難溶解性ポリマーの溶解速度)が100以上を目安としたポリマーからの組み合わせを選択するとよい。

[0109] ここで言う易溶解性ポリマーとは、海成分の溶解除去に使用する溶剤に対する難溶解性ポリマーを基準とした際に、溶解速度比が100以上であることを意味する。

[0110] 高次加工における溶解処理の簡略化や時間短縮を考慮すると、この溶解速度比は大きいことが好適であり、本発明の極細繊維を製造するにおいては、溶解速度比が1000以上であることが好ましく、更に好ましくは10000以上とすることである。係る範囲においては、溶解処理を短時間で終了することができるため、難溶解成分を不要に劣化させることなく、本発明の極細繊維を得ることができる。

[0111] 本発明の極細繊維を製造するのに適した易溶解性ポリマーとは、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブ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、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリ乳酸、熱可塑性ポリウレタン、ポリフェニレンサルファイドなどの溶融成形可能なポリマーおよびそれらの共重合体から選択される。

[0112] 特に、海成分の溶出工程を簡便化するという観点では、海成分は、水系溶剤あるいは熱水などに易溶出性を示す共重合ポリエステル、ポリ乳酸、ポリビニルアルコールなどが好ましく、特に、ポリエチレングリコール、ナトリウムスルホイソフタル酸が単独あるいは組み合わされて共重合したポリエステルやポリ乳酸を用いることが取扱い性および低濃度の水系溶剤に簡単に溶解するという観点から好ましい。

[0113] また、本発明者らの検討では、水系溶剤に対する溶解性および溶解の際に発生する廃液処理の簡易化という観点では、ポリ乳酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸が3mol%から20mol%の範囲で共重合されたポリエ

ステルおよび前述した5-ナトリウムスルホイソフタル酸に加えて重量平均分子量500から3000のポリエチレングリコールが5重量%から15重量%の範囲で共重合されたポリエステルが特に好ましい。

[0114] 以上の観点から、本発明の極細繊維を製造するのに適した海島繊維を採取するのに好適なポリマーの組み合わせとしては、海成分を5-ナトリウムスルホイソフタル酸が3mol%から20mol%の範囲で共重合され、かつ重量平均分子量500から3000のポリエチレングリコールが5重量%から15重量%の範囲で共重合されたポリエステルおよびポリ乳酸、島成分を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、ポリエチレンナフタレートおよびその共重合体から選択することが好適な例として挙げられる。

[0115] 本発明の極細繊維を製造するのに適した海島繊維を紡糸する際に用いる海成分と島成分の比率（重量比）は、吐出量を基準に海成分／島成分比率で5／95～95／5の範囲で選択することができる。この海成分／島成分比率のうち、島成分比率を高めると極細繊維の生産性という観点から、好ましいと言える。但し、海島複合断面の長期安定性という観点から、本発明の極細繊維を効率的に、かつ安定性を維持しつつ製造する範囲として、この海成分／島成分比率は、10／90～50／50が好ましい。

[0116] 本発明の極細繊維を製造するのに適した海島繊維における島数は、実質的に実施可能な範囲として、2～10000島が好ましい範囲である。本発明の海島繊維を無理なく満足する範囲としては、100～10000島が更に好ましい範囲であり、島充填密度は、0.1～20島/mm²の範囲であればよい。この島充填密度という観点では、1～20島/mm²が好ましい範囲である。

[0117] ここで言う島充填密度とは、単位面積当たりの島数を表すものであり、この値が大きい程多島の海島繊維の製造が可能であることを示す。ここで言う島充填密度は、吐出孔から吐出される島数を吐出導入孔の面積で除することによって求めた値である。

- [0118] 本発明の極細繊維を製造するのに適した海島繊維における紡糸温度は、前述した観点から決定した使用ポリマーのうち、主に高融点や高粘度のポリマーが流動性を示す温度とすることが好適である。この流動性を示す温度とは、ポリマー特性やその分子量によっても異なるが、そのポリマーの融点が目安となり、融点+60℃以下で設定すればよい。この温度であれば、紡糸ヘッドあるいは紡糸パック内でポリマーが熱分解等することなく、分子量低下が抑制され、良好に海島繊維を製造することができる。
- [0119] 本発明の極細繊維を製造するのに適した海島繊維を紡糸する際の海島複合ポリマーの吐出量は、安定性を維持しつつ溶融吐出できる範囲として、吐出孔当たり0.1g/min/holeから20.0g/min/holeを挙げることができる。この際、吐出の安定性を確保できる吐出孔における圧力損失を考慮することが好ましい。ここで言う圧力損失は、0.1MPa～40MPaを目安として、ポリマーの溶融粘度、吐出孔径、吐出孔長との関係から吐出量を係る範囲より決定することが好ましい。
- [0120] 吐出孔から溶融吐出された糸条は、冷却固化され、油剤等を付与することにより収束し、周速が規定されたローラーによって引き取られる。ここで、この引取速度は、吐出量および目的とする繊維径から決定するものであるが、海島繊維を安定に製造するという観点から、100m/minから7000m/minが好ましい範囲として挙げられる。
- [0121] この紡糸された海島繊維は、熱安定性や力学特性を向上させるという観点から、延伸を行うことが好ましく、紡糸したマルチフィラメントを一旦巻き取った後に延伸を施すこともよいし、巻き取ることなく紡糸に引き続いて延伸を行ってもよい。
- [0122] この延伸条件としては、例えば、一対以上のローラーからなる延伸機において、一般に溶融紡糸可能な熱可塑性を示すポリマーからなる繊維であれば、ガラス転移温度以上融点以下の温度に設定された第1ローラーと結晶化温度相当とした第2ローラーの周速比によって、繊維軸方向に無理なく引き伸ばされ、且つ熱セットされて巻き取られる。ここで、延伸倍率を高め、力学

特性を向上させるという観点から、この延伸工程を多段で施すことも好適な手段である。

[0123] 上述のようにして得られた海島繊維を、数十本～数百万本単位に束ねたトウにして、ギロチンカッターやスライスマシンおよびクライオスタットなどの切断機等を使用して所望の繊維長にカット加工を施すことが好ましい。この際の繊維長（L）は、島成分径（繊維径（D）に相当）に対する比（L/D）が3000～6000の範囲内となるようにカットする。ここでいう島成分径は、実質極細繊維の繊維径と一致するものであり、次のように求めるものである。

[0124] 海島繊維をエポキシ樹脂などの包埋剤にて包埋し、この横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で150本以上の島成分が観察できる倍率として画像を撮影する。1フィラメントで150本以上の島成分が配置されない場合は、数本のフィラメントの繊維断面を撮影し、合計150本以上の島成分が観察されればよい。この際、金属染色を施せば、島成分のコントラストをはっきりさせることができる。繊維断面が撮影された各画像から無作為に抽出した150本の島成分の島成分径を測定する。ここで言う島成分径とは、2次元的に撮影された画像から繊維軸に対して垂直方向の断面を切断面とし、この切断面に外接する真円の径のことを意味する。

[0125] 以上のように得られた海島繊維について、海成分を溶解除去することで、本発明の極細繊維ならびに繊維分散液を製造することができる。すなわち、易溶解成分（海成分）を溶解可能な溶剤などに、上述したカット加工後の海島繊維を浸漬して、易溶解成分を除去すればよい。易溶解成分が、5-ナトリウムスルホイソフタル酸やポリエチレングリコールなどが共重合された共重合ポリエチレンテレフタレートおよびポリ乳酸の場合には、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液を用いることができる。

[0126] この際、海島繊維とアルカリ水溶液の浴比（海島繊維重量（g）／アルカリ水溶液重量（g））は1／10000～1／5であることが好ましく、1／5000～1／10であることがより好ましい。該範囲内とすることで、

海成分の溶解時での極細繊維同士の絡み合いによる凝集を防ぐことが可能である。

[0127] この際、アルカリ水溶液のアルカリ濃度は、0.1～5重量%であることが好ましく、0.5～3重量%であることがより好ましい。係る範囲内とすることで、海成分の溶解を短時間で完了させることができ、島成分を不要に劣化させることなく、極細繊維が均質に分散した繊維分散液を得ることができる。また、アルカリ水溶液の温度は特に限定されるものではないが、50℃以上とすることで、海成分の溶解の進行を早めることができる。

[0128] 本発明においては、海島繊維から易溶解成分（海成分）を溶解して極細繊維が分散したものをそのまま使用することも可能であるし、一旦極細繊維を濾過などすることで分離し、水洗後、凍結乾燥などした後、再度水系媒体中に分散させることも可能である。また、本発明の繊維分散液は、使用する高次加工やその際の取扱い性を考慮し、酸やアルカリを追加することで、媒体のpHを調整することや、水で希釈して使用することも可能である。

[0129] 以上のように、本発明の極細繊維を媒体中で均一に分散した繊維分散液とすることで、湿式抄紙等によりシート状物として高機能濾材や次世代の吸音素材、電池セパレーターなどへ展開できるだけでなく、樹脂や塗料、化粧品などのフィラー、増粘剤、光学素材など、従来の機能性粒子分散液では達成できなかった用途へ展開可能な素材として期待できる。

[0130] また、本発明の極細繊維を使用することにより、従来公知の方法を用いて、繊維巻き取りパッケージ、トウ、カットファイバー、わた、ファイバーボール、コード、パイル、織編、不織布、紙、液体分散体などの中間体を経て、様々な繊維製品を製造することができる。

[0131] 繊維製品としては、例えば、一般衣料製品（ジャケット、スカート、パンツ、下着など）、スポーツ衣料、衣料資材、インテリア製品（カーペット、ソファ、カーテンなど）、車輻内装製品（カーシートなど）、生活用製品（化粧品、化粧品マスク、ワイピングクロス、健康用品など）、産業資材（研磨布、フィルター、有害物質除去製品、電池用セパレーターなど）、医療

製品（縫合糸、スキャフォールド、人工血管、血液フィルターなど）が挙げられる。

実施例

[0132] 以下実施例を挙げて、本発明の極細繊維及び繊維分散液について具体的に説明する。実施例および比較例については、下記評価を行った。

[0133] A. ポリマーの溶融粘度

チップ状のポリマーを真空乾燥機によって、水分率200ppm以下とし、東洋精機製キャピログラフ1Bによって、歪速度 1216 s^{-1} の溶融粘度を測定した。なお、実施例および比較例では、測定温度は紡糸温度と同等とし、窒素雰囲気下で加熱炉にサンプルを投入してから測定開始まで5分として溶融粘度を測定している。

[0134] B. 繊維径

極細繊維からなる繊維構造体をHITACHI製 走査型電子顕微鏡（SEM）にて150～3000本の単繊維が観察できる倍率で画像を撮影した。撮影した画像から無作為に抽出した150本の繊維を抽出し、画像処理ソフト（WINROOF）を用いて繊維径を測定し、平均値を算出した。この操作を10ヶ所の各写真について測定を行い、得られた結果の平均値をnm単位で求め、小数点以下を四捨五入した値を繊維径とした。

[0135] C. 繊維長

固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.01重量%となるように水系媒体中に極細繊維を分散させて繊維分散液を調製した。これをガラス基板上に滴下したものを、（株）キーエンス社製マイクロスコープVHX-2000マイクロスコープにて全長を測定できる極細繊維が10～100本観察できる倍率として画像を撮影した。この画像から無作為に選定した10本の極細繊維を抽出し、画像処理ソフト（WINROOF）を用いて繊維長（L）を測定した。測定はmm単位で小数点第2位までを測定し、同じ操作を10画像について行い、これらの単純な数平均値の小数点第2位以下を四捨五入した値を繊維長とした。

[0136] D. カルボキシル末端基量 (eq / ton)

極細繊維からなる繊維構造体を純水にて洗浄した後、0.5gを精秤し、オルトクレゾール40mLを加えて90℃で溶解し、0.04N水酸化カリウムエタノール溶液を用いて滴定することで単位をeq / tonとして算出した。同じ操作を5回繰返し、その単純平均した値の小数点第1位を四捨五入した値をカルボキシル末端基量とした。

[0137] E. 異形度および異形度バラツキ (CV%)

極細繊維からなる繊維構造体の横断面を繊維径と同様の方法で撮影した。各断面の切断面に外接する真円(図1の外接円2)の径を外接円径、内接する真円(図1の内接円3)の径を内接円径とした。異形度=外接円径/内接円径の式から、小数第2位を四捨五入して小数第1位まで求めたものを異形度として算出した。

[0138] この操作を10本の断面について行い、その平均値および標準偏差から、下記式に基づき異形度バラツキ(CV%)を算出した。

$$\text{異形度バラツキ (CV\%)} = (\text{異形度の標準偏差} / \text{異形度の平均値}) \times 100 (\%)$$

[0139] この異形度バラツキについては、10ヶ所の各写真について測定を行い、10ヶ所の平均値とし、小数第2位を四捨五入するものである。

[0140] F. 分散指標

固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.01重量%となるように調製した繊維分散液について、(株)キーエンス社製マイクロスコープVHX-2000にて透過照明のもと倍率50倍で画像を撮影した。この画像を画像処理ソフト(WINROOF)を用いてモノクロ画像に変換し、級数を256とした輝度ヒストグラム(縦軸:頻度(画素の個数)、横軸:輝度)を得ることで、標準偏差を得た。同じ操作を10画像について行い、これらの単純な数平均値の小数点第2位以下を四捨五入した値を分散指標とした。

[0141] G. 分散安定指標

固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.5重量%となるように調製した

繊維分散液 45 g を 50 mL スクリュー管瓶（アズワン（株）製）に入れ、7 日間静置後のスクリュー管瓶を同じアングルから撮影して画像化した。画像処理ソフトを用いてこの画像をモノクロ画像に変換後、スクリュー管瓶内の繊維分散液について自動 2 値化処理した。そして、例えば、繊維分散体部分を緑、水媒体部分を黒のように 2 値化し、繊維分散体（緑）の高さを測定することで、下記式により小数点第 3 位を四捨五入したものを分散安定指標とした。

$$\text{分散安定指標} = H_0 / H_1$$

[0142] H_0 は容器内の 10 日間静置後の繊維分散液高さであり、 H_1 は 7 日間静置後の容器内の繊維分散液の分散体高さである。

[0143] H. 揺変係数 (T I)

固形分濃度が繊維分散液全量に対して 0.5 重量% となるように調製した繊維分散液 250 g を 250 mL ポリプロピレン容器に入れ、25℃ で 30 分静置後、(株) トキメック社製 B 型粘度計を用いて所定の回転数 (6 rpm および 60 rpm) で 1 分間ローター攪拌を行い、その際の粘度を測定することで、下記式により小数点第 2 位を四捨五入したものを揺変係数とした。

$$\text{揺変係数 (T I)} = \eta_6 / \eta_{60}$$

[0144] 式中、 η_6 は回転数 6 rpm で測定した粘度 (25℃) であり、 η_{60} は回転数 60 rpm で測定した粘度 (25℃) である。

[0145] 実施例 1

島成分として、ポリエチレンテレフタレート (PET 1、溶融粘度 160 Pa·s)、海成分として、5-ナトリウムスルホイソフタル酸 8.0 mol% および重量平均分子量 1000 のポリエチレングリコール 10 重量% が共重合したポリエチレンテレフタレート (共重合 PET、溶融粘度 121 Pa·s) (溶融粘度比: 1.3、溶解速度比: 30000 以上) を使用し、島成分の形状が丸である海島複合口金 (島数 2000) を用いて、海成分 / 島成分の複合比率 (重量比) を 50 / 50 として溶融吐出した糸条を冷却固

化した。その後、油剤を付与し、紡糸速度 1000 m/min で巻き取ることで未延伸糸を得た（総吐出量 12 g/min ）。さらに、未延伸糸を 85°C に加熱したローラーと 130°C に加熱したローラーの間で3.4倍延伸を行い（延伸速度 800 m/min ）、海島繊維を得た。

[0146] この海島繊維の力学特性は、強度 2.4 cN/dtex 、伸度 36% とカット加工を行うのに十分な力学特性を有しており、繊維長が 0.6 mm となるようにカット加工を施した。

[0147] この海島繊維を 90°C に加熱した1重量%の水酸化ナトリウム水溶液（浴比 $1/100$ ）にて、海成分を 99% 以上溶解除去したところ、繊維径が 200 nm 、 L/D が 3000 、カルボキシル末端基量が 52 eq/ton である極細繊維を得た。また、極細繊維断面形状は丸断面であり、異形度は 1.0 、異形度バラツキは 4.9% と均質性に優れるものであった。

[0148] 次に、固形分濃度が繊維分散液全量に対して 0.01 重量%となるように調製した繊維分散液をマイクロスコープにて画像を撮影し、画像解析することで輝度ヒストグラムを得た。この際、繊維の分散が均一であれば明暗に大きな差は無いために標準偏差は小さくなる。一方、繊維の分散が不均一であれば局所的に明暗が分かれることとなり、標準偏差が大きくなる。実施例1の繊維分散液の分散性を評価したところ、極細繊維同士の絡み合いによる凝集は観察されず、分散指標は 10.1 と分散性に優れたものであった。

[0149] また、固形分濃度が繊維分散液全量に対して 0.5 重量%である繊維分散液について、7日間静置前後の繊維分散体の高さを比較した。実施例1の繊維分散液は、7日間静置後でも極細繊維の沈殿が見られず、分散安定指標は 1.00 と分散安定性に優れたものであった。

[0150] さらに、固形分濃度が繊維分散液全量に対して 0.5 重量%である繊維分散液について、回転数 6 rpm および 60 rpm 時の粘度を測定し、チキソトロピー性を評価した。実施例1の繊維分散液は、高剪断時（ 60 rpm ）に粘度が大きく低下し、揺変係数（ $T1$ ）は 8.5 とチキソトロピー性を良好に発現するものであった。

[0151] 以上のことから、実施例1の繊維分散液は、極細繊維が均一に分散し、分散安定性も高く、なおかつ優れたチキソトロピー性を示すものであった。結果を表1に示す。

[0152] 実施例2、3

総吐出量を 24 g/min とし、繊維長(L)を 1.2 mm (実施例2)、 1.8 mm (実施例3)となるようにカット加工したこと以外は、全て実施例1に従い実施した。

[0153] 実施例2、3のいずれにおいても、極細繊維の繊維径(D)は 300 nm であり、カルボキシル末端基量は 52 eq/ton であった。これら極細繊維を含む繊維分散液は、アスペクト比が実施例1と比べて増大し、繊維凝集体を形成しやすくなるものの、分散指標は20以下と分散性に優れるものであり、分散安定指標も 1.00 と分散安定性に優れるものであった。

[0154] また、チキソトロピー性はアスペクト比に依存するものであるため、得られた揺変係数(TI)は実施例1と比べて大きい値を示すものであった。結果を表1に示す。

[0155] 比較例1

繊維長を 5.0 mm となるようにカット加工したこと以外は、全て実施例1に従い実施した。

[0156] 比較例1にて得られた極細繊維は、媒体中において、繊維径(D)に対する繊維長(L)が過剰に大きすぎる($L/D=10000$)ことに起因する繊維同士の絡み合いによる凝集が局所的に発生し、分散指標は 35.2 と分散性が著しく低いものであった。このため、分散安定指標および揺変係数(TI)も著しく低いものであった。結果を表1に示す。

[0157] 実施例4

島成分として、実施例1とは異なるポリエチレンテレフタレート(PET2、熔融粘度： $140\text{ Pa}\cdot\text{s}$)を用いたこと以外は、実施例1に従い実施した。

[0158] 実施例4にて得られた極細繊維のカルボキシル末端基量は 40 eq/ton

nであり、実施例1と比較してカルボキシル末端基量が低いものであったが、カルボキシル基由来の電気的な反発力は十分に働いているため、分散指標は12.0、分散安定指標は0.72と分散性および分散安定性は良好であった。結果を表1に示す。

[0159] 比較例2

島成分として、実施例1、4とは異なるポリエチレンテレフタレート（PET3、熔融粘度120Pa・s）を用いたこと以外は、全て実施例1に従い実施した。

[0160] 比較例2にて得られた極細繊維のカルボキシル末端基量は28eq/tonであり、実施例1、4と比較してカルボキシル基由来の電気的な反発力が十分でないため、繊維同士の絡み合いによる凝集が部分的に観察され、分散指標および分散安定指標は実施例1に劣る結果であった。また、分散性が不十分なことに起因し、揺変係数（T1）も劣る結果であった。結果を表1に示す。

[0161] 実施例5

島数1000の海島複合口金を用いて、総吐出量を42g/min、繊維長（L）を1.8mmとなるようにカット加工した後、第一工業製薬（株）社製アニオン系分散剤（シャロールAN-103P：分子量10000）を極細繊維に対して1.0等量添加し、固形分濃度を1.0重量%としたこと以外は、全て実施例1に従い実施した。

[0162] 実施例5にて得られた極細繊維は、繊維径が600nm、L/Dが3000、カルボキシル末端基量が52eq/tonであった。結果を表2に示す。

[0163] 実施例6

島数500の海島複合口金を用いて、総吐出量を42g/min、繊維長（L）を2.7mmとなるようにカット加工したこと以外は、全て実施例5に従い実施した。

[0164] 実施例6にて得られた極細繊維は、繊維径が900nm、L/Dが300

0、カルボキシル末端基量が $52 \text{ eq} / \text{ton}$ であった。結果を表2に示す。

[0165] 実施例7

島数1000の海島複合口金を用いて、総吐出量を $64 \text{ g} / \text{min}$ とし、海成分／島成分の複合比率を $20 / 80$ とし、繊維長が 3.0 mm となるようにカット加工を施したこと以外は、実施例5に従い実施した。

[0166] 実施例7にて得られた極細繊維は、繊維径が 1000 nm 、 L / D が 3000 、カルボキシル末端基量が $52 \text{ eq} / \text{ton}$ であった。結果を表2に示す。

[0167] 実施例8

島数15の海島複合口金を用いて、総吐出量を $24 \text{ g} / \text{min}$ とし、繊維長が 15 mm となるようにカット加工を施したこと以外は、実施例5に従い実施した。

[0168] 実施例8にて得られた極細繊維は、繊維径が 5000 nm 、 L / D が 3000 、カルボキシル末端基量が $52 \text{ eq} / \text{ton}$ であった。結果を表2に示す。

[0169] 実施例5～8のいずれにおいても、繊維分散液における極細繊維の繊維径および固形分濃度が増大したにもかかわらず、優れた分散性を示すものであり、分散安定性および揺変係数（ $T1$ ）も良好なものであった。

[0170] 実施例9

島成分1として、ポリエチレンテレフタレート（PET2）、島成分2として、ポリブチレンテレフタレート（PBT、熔融粘度： $160 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）、海成分として共重合PETを使用し、3成分紡糸可能な海島複合口金を用いて、1本の海島繊維に250島のサイドバイサイド型の複合形態を有した島成分が形成されるものを使用した。

[0171] 島成分1／島成分2／海成分の複合比は、重量比で $15 / 15 / 70$ となるように吐出量で調整した（総吐出量 $25 \text{ g} / \text{min}$ ）。熔融吐出した糸条を冷却固化した後油剤付与し、紡糸速度 $3000 \text{ m} / \text{min}$ で巻き取ること

で未延伸繊維を得た。更に、未延伸繊維を80℃に加熱したローラーと130℃に加熱したローラーの間で1.4倍延伸を行い（延伸速度800m/min）、海島繊維を得た。

[0172] この海島繊維を繊維長が1.2mmとなるようにカット加工を施した後、水酸化ナトリウム水溶液にて海成分を除去したところ、繊維径が300nm、L/Dが4000、カルボキシル末端基量が40eq/tonである極細繊維を得た。また、極細繊維断面形状はサイドバイサイド型であり、異形度は3.3、異形度バラツキは4.7%であった。

[0173] この極細繊維はサイドバイサイド構造に起因した3次元的なスパイラル構造が発現するものであり、媒体との接触面積が大きくなることによる電荷反発力の増大のため、媒体中での分散性および分散安定性は良好な繊維分散液（固形分濃度：0.5重量%）を得ることができた。結果を表2に示す。

[0174] 実施例10

島成分断面形状を三角断面とし、繊維長を1.2mmとしたこと以外は、全て実施例1に従い実施した。

[0175] 実施例10にて得られた極細繊維は、繊維径が310nm、L/Dが3488、カルボキシル末端基量が52eq/tonであり、異形度が2.0、異形度バラツキが6.4%である三角断面形状であった。この極細繊維は、丸断面对比で剛性や光沢感を発現するものであり、媒体中での分散性および分散安定性も良好なものであった。結果を表2に示す。

[0176]

[表1]

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	比較例2
極細 繊維	ポリマー	—	PET1	PET1	PET1	PET1	PET2	PET3
	成分	—	単成分	単成分	単成分	単成分	単成分	単成分
	繊維径(D)	nm	200	300	300	200	200	200
	繊維長(L)	mm	0.6	1.2	1.8	5.0	0.6	0.6
	L/D	—	3000	4000	6000	10000	3000	3000
	カルボキシル 末端基量	eq/ton	52	52	52	52	40	28
	断面形状	—	丸	丸	丸	丸	丸	丸
	異形度	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	異形度バラツキ	%	4.9	2.7	2.7	4.9	4.9	5.2
繊維 分散液	分散剤	等量	0	0	0	0	0	0
	固形分濃度	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	分散指標	—	10.1	13.8	17.3	35.2	12.0	22.5
	分散安定指標	—	1.00	1.00	1.00	0.36	0.72	0.60
	揺変係数(TI)	—	8.5	11.7	14.3	1.1	7.2	5.1

[0177] [表2]

表2

			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
極細 繊維	ポリマー	—	PET1	PET1	PET1	PET1	PET2/PBT	PET1
	成分	—	単成分	単成分	単成分	単成分	2成分	単成分
	繊維径(D)	nm	600	900	1000	5000	300	310
	繊維長(L)	mm	1.8	2.7	3.0	15	1.2	1.2
	L/D	—	3000	3000	3000	3000	4000	3488
	カルボキシル 末端基量	eq/ton	52	52	52	52	40	52
	断面形状	—	丸	丸	丸	丸	サイドバイサイド	三角
	異形度	—	1.0	1.0	1.0	1.0	3.3	2.0
	異形度バラツキ	%	2.1	1.9	1.9	4.5	4.7	6.4
繊維 分散液	分散剤	等量	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0
	固形分濃度	重量%	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5
	分散指標	—	14.3	15.3	17.6	18.5	13.8	10.1
	分散安定指標	—	1.00	1.00	1.00	0.87	1.00	1.00
	揺変係数(TI)	—	8.5	8.5	8.5	8.5	11.7	9.9

[0178] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2018年11月16日出願の日本特

許出願（特願 2018-215287）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0179] 1 : 極細繊維の外周形状
2 : 外接円
3 : 内接円

請求の範囲

- [請求項1] 繊維径 (D) が100～5000 nmで、繊維径 (D) に対する繊維長 (L) の比 (L/D) が3000～6000であり、カルボキシル末端基量が40 eq/ton以上である、極細繊維。
- [請求項2] 前記極細繊維の表層の少なくとも一部がポリエステルで構成される、請求項1に記載の極細繊維。
- [請求項3] 前記極細繊維が、少なくとも2種類のポリマーで形成される複合繊維であって、芯鞘構造またはサイドバイサイド構造のいずれかを有する、請求項1または2に記載の極細繊維。
- [請求項4] 前記極細繊維が、異形度が1.1～5.0および異形度バラツキが1.0～10.0%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の極細繊維。
- [請求項5] 前記極細繊維が、ポリエステルで構成される、請求項1または2に記載の極細繊維。
- [請求項6] 前記極細繊維が、ポリエステルで構成され、異形度が1.1～5.0および異形度バラツキが1.0～10.0%である、請求項1、2、4、5のいずれか1項に記載の極細繊維。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の極細繊維を使用する、繊維製品の製造方法。
- [請求項8] 繊維径が100～5000 nmの極細繊維が水系媒体中に分散し、かつ固形分濃度が0.01～10重量%である繊維分散液であって、下記方法で測定した分散指標が20以下である、繊維分散液。
(分散指標の測定方法：固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.01重量%となるように繊維分散液を調製する。得られた繊維分散液の倍率50倍の画像を、マイクロ스코プにて透過照明のもと撮影する。画像処理ソフトを用いてこの画像をモノクロ画像に変換後、級数を256として輝度ヒストグラム化して得られた標準偏差を分散指標とする。)

[請求項9] 下記式で定義される分散安定指標が0.70以上である、請求項8に記載の繊維分散液。

$$\text{分散安定指標} = H_0 / H_1$$

(式中、 H_0 は10分間静置後の容器内の繊維分散液高さであり、 H_1 は7日間静置後の容器内の繊維分散液の分散体高さである。)

[請求項10] 下記式で定義される揺変係数(TI)が7.0以上である、請求項8または9に記載の繊維分散液。

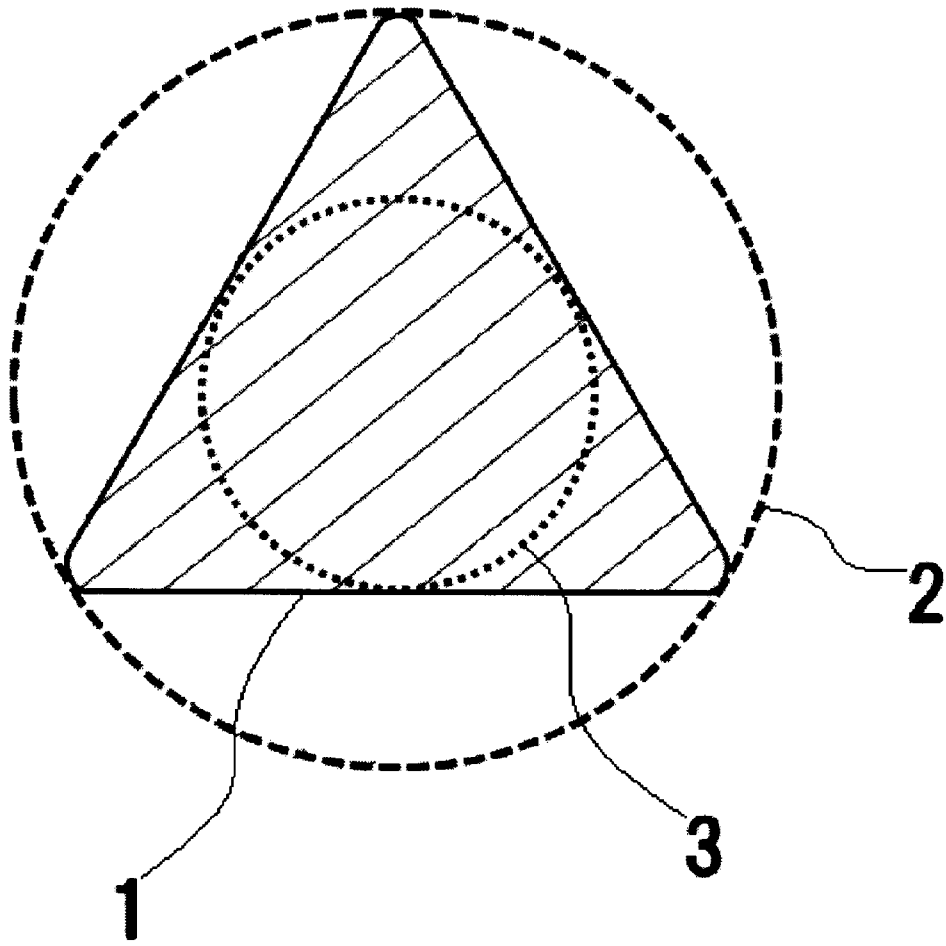
$$\text{揺変係数 (TI)} = \eta_6 / \eta_{60}$$

(式中、 η_6 は固形分濃度が繊維分散液全量に対して0.5重量%となるように調製した繊維分散液について回転数6rpmで測定した粘度(25℃)であり、 η_{60} は上記繊維分散液について回転数60rpmで測定した粘度(25℃)である。)

[請求項11] 前記極細繊維がポリエステルからなる、請求項8～10のいずれか1項に記載の繊維分散液。

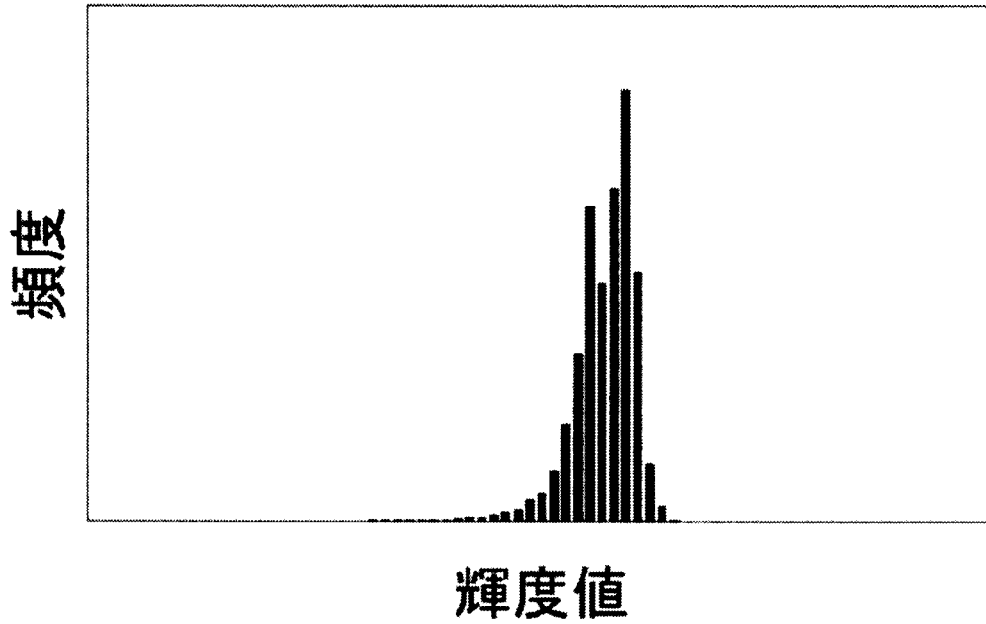
[請求項12] 分散剤が含まれている、請求項8～11のいずれか1項に記載の繊維分散液。

[図1]

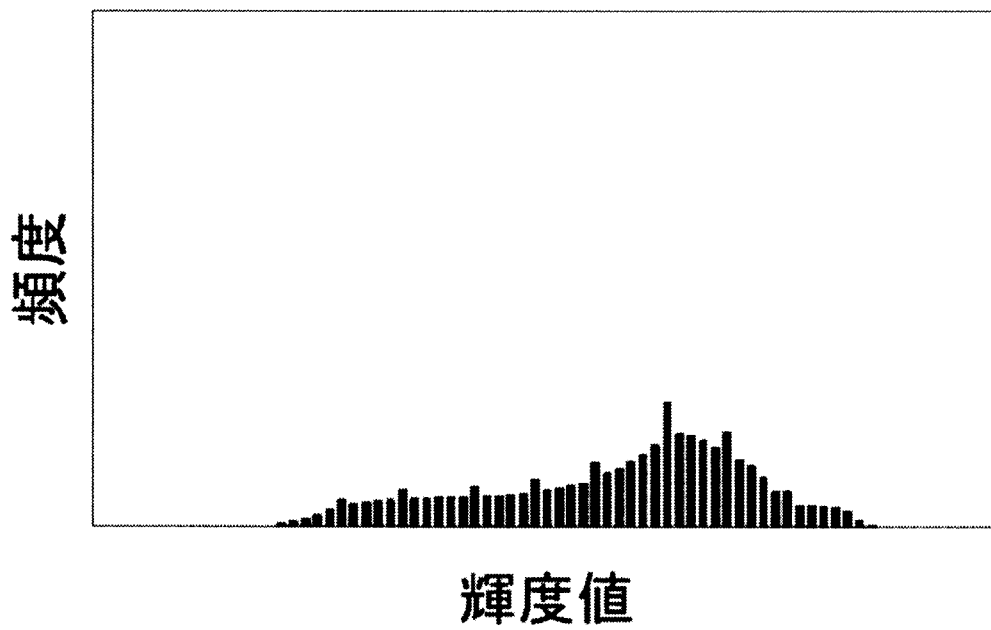


[図2]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. D01F6/00 (2006.01) i, D01F6/62 (2006.01) i, D01F8/14 (2006.01) i
 FI: D01F6/00 Z, D01F8/14 B, D01F6/62 303J

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)

Int. Cl. D01F6/00, D01F6/62, D01F8/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-63714 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 15 March 2007, entire text	1-12
A	JP 2007-92235 A (TEIJIN FIBERS LTD.) 12 April 2007, entire text	1-12
A	JP 2010-59583 A (TEIJIN FIBERS LTD.) 18 March 2010, entire text	1-12
A	WO 2015/107995 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 23 July 2015, entire text	1-12
A	JP 2018-162436 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 18 October 2018, entire text	1-12

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 22.01.2020	Date of mailing of the international search report 04.02.2020
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/044779

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-63714 A	15.03.2007	(Family: none)	
JP 2007-92235 A	12.04.2007	(Family: none)	
JP 2010-59583 A	18.03.2010	(Family: none)	
WO 2015/107995 A1	23.07.2015	US 2016/0333116 A1 entire text EP 3095815 A1 CN 105916929 A	
JP 2018-162436 A	18.10.2018	WO 2018/116661 A1 entire text EP 3560964 A1 entire text	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D01F 6/00(2006.01)i; D01F 6/62(2006.01)i; D01F 8/14(2006.01)i FI: D01F6/00 Z; D01F8/14 B; D01F6/62 303J</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） D01F6/00; D01F6/62; D01F8/14</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 請求項の番号								
A	JP 2007-63714 A (東レ株式会社) 15.03.2007 (2007 - 03 - 15) 全文	1-12								
A	JP 2007-92235 A (帝人ファイバー株式会社) 12.04.2007 (2007 - 04 - 12) 全文	1-12								
A	JP 2010-59583 A (帝人ファイバー株式会社) 18.03.2010 (2010 - 03 - 18) 全文	1-12								
A	WO 2015/107995 A1 (日本製紙株式会社) 23.07.2015 (2015 - 07 - 23) 全文	1-12								
A	JP 2018-162436 A (日本製紙株式会社) 18.10.2018 (2018 - 10 - 18) 全文	1-12								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 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</p>	<p>“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抵触するものではなく、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</p>									
<p>国際調査を完了した日 22.01.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日 04.02.2020</p>									
<p>名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官） 川口 裕美子 4S 9829 電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p>									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/044779

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-63714 A	15.03.2007	(ファミリーなし)	
JP 2007-92235 A	12.04.2007	(ファミリーなし)	
JP 2010-59583 A	18.03.2010	(ファミリーなし)	
WO 2015/107995 A1	23.07.2015	US 2016/0333116 A1 全文	
		EP 3095815 A1	
		CN 105916929 A	
JP 2018-162436 A	18.10.2018	WO 2018/116661 A1 全文	
		EP 3560964 A1 全文	