

(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
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/114566 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069275
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 26 日(26.08.2011)
- (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 2011-038404 2011 年 2 月 24 日(24.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ニチ
アス株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058555 東京都港区芝大門 1-1-26 Tokyo
(JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村山 和貴
(MURAYAMA Kazutaka) [JP/JP]; 〒1058555 東京都
港区芝大門 1-1-26 ニチアス株式会社内
Tokyo (JP). 及川 純 (OIKAWA Jun) [JP/JP]; 〒
1058555 東京都港区芝大門 1-1-26 ニチ
アス株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 清 (SATO Kiy-
oshi) [JP/JP]; 〒1058555 東京都港区芝大門 1-1
-26 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.);
〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2
6 番 芝信神田ビル 3 階 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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, 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, 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
(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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING INORGANIC FIBERS

(54) 発明の名称: 無機繊維の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for easily manufacturing heat-resistant inorganic fibers that are suitable for use in a filter material, sealing material, or the like and are highly bio-soluble, with the effects thereof on the human body and living environments minimized even with a mean fiber diameter of 1 μ m or less. Said manufacturing method is characterized in that inorganic fibers containing, by mass, 35% to 88% Al_2O_3 , 3% to 45% CaO, and 5% to 40% SiO_2 , with Al_2O_3 , CaO, and SiO_2 totaling at least 98% of the mass of said fibers, are manufactured as follows: an aqueous fiber-spinning feedstock solution is prepared by dissolving water-soluble basic aluminum carboxylate, a water-soluble calcium compound, and a water-soluble or water-dispersible silicon compound in an aqueous medium; said aqueous fiber-spinning feedstock solution is then spun into crude inorganic fibers; and said crude inorganic fibers are then fired.

(57) 要約: 平均繊維径が 1 μ m 以下であるものであっても人体や生活環境に及ぼす影響が抑制された、高い生体溶解性を発揮するとともに、フィルター材やシール材等の構成材料として好適な耐熱性を発揮する無機繊維を簡便に製造する方法を提供する。水溶性の塩基性カルボン酸アルミニウムと水溶性のカルシウム化合物と水溶性または水分散性のケイ素化合物とを水性媒体中に溶解して紡糸原料水性溶液を作製した後、該紡糸原料水性溶液を紡糸して粗無機繊維を得、次いで、該粗無機繊維を焼成することにより、35質量%~88質量%の Al_2O_3 、3質量%~45質量%のCaOおよび5質量%~40質量%の SiO_2 を含み、 Al_2O_3 、CaOおよび SiO_2 を合計した含有割合が繊維全体の98質量%以上である無機繊維を製造することを特徴とする無機繊維の製造方法である。

WO 2012/114566 A1

明 細 書

発明の名称：無機繊維の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、無機繊維の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 無機繊維は、無機化合物より成る繊維を主構成成分とするものであり、断熱材や耐火材等の構成材料として期待されており、特に平均繊維径 $1\ \mu\text{m}$ 以下であるものは、フィルター材及びシール材の構成材料としての用途が期待される。

[0003] ところで、繊維径の小さな無機繊維としては、従来よりアスベスト（石綿）が知られており、このアスベストは、繊維径が小さく、体液に対する化学的抵抗性が高いものであるために、呼吸によって肺奥部に達し、肺胞内の細胞に長期間の刺激を与え、人体に影響するとされている。また、アスベスト以外の無機繊維においても、 SiO_2 を主成分とする耐熱性を向上させた無機繊維は、高温環境下で SiO_2 が結晶化してクリストバライトを生成し呼吸によって肺奥部に達した場合には、人体に影響するとされている。

[0004] このため、生体溶解性を有し、体液に対する化学的な抵抗性が低い無機繊維として、オキシ塩化アルミニウムとコロイダルシリカと増粘剤とを含む溶液からなる紡糸液を多数の紡糸孔から引き出して繊維前駆体とした後、これを急速加熱および急速冷却処理してなる、 $65\sim 99$ 重量%の Al_2O_3 および $1\sim 35$ 重量% SiO_2 からなる無機繊維が提案されている（特許文献1（特許第3979494号公報）参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3979494号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者等が鋭意検討を行ったところ、特許文献 1 記載の無機繊維は必ずしも生体溶解性を示すものでないことが判明した。また、無機繊維の用途によっては、特許文献 1 記載の無機繊維よりも、さらに生体溶解速度の速いものが求められるようになっている。

[0007] このような状況下、本発明は、生体溶解速度が大きく耐熱性が高い無機繊維を簡便に製造する方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記技術課題を解決すべく、本発明者等が鋭意検討を行ったところ、水溶性の塩基性酸アルミニウムと水溶性のカルシウム化合物と水溶性または水分散性のケイ素化合物とを水性媒体中に溶解して紡糸原料水性溶液を作製した後、該紡糸原料水性溶液を紡糸して粗無機繊維を得、次いで、該粗無機繊維を焼成することにより、35質量%～88質量%の Al_2O_3 、3質量%～45質量%の CaO および5質量%～40質量%の SiO_2 を含み、 Al_2O_3 、 CaO および SiO_2 を合計した含有割合が繊維全体の98質量%以上である無機繊維を製造することにより、解決し得ることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、

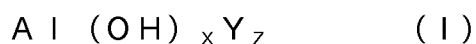
(1) 水溶性の塩基性酸アルミニウムと水溶性のカルシウム化合物と水溶性または水分散性のケイ素化合物とを水性媒体中に溶解して紡糸原料水性溶液を作製した後、

該紡糸原料水性溶液を紡糸して粗無機繊維を得、

次いで、該粗無機繊維を焼成することにより、

35質量%～88質量%の Al_2O_3 、3質量%～45質量%の CaO および5質量%～40質量%の SiO_2 を含み、 Al_2O_3 、 CaO および SiO_2 を合計した含有割合が繊維全体の98質量%以上である無機繊維を製造することを特徴とする無機繊維の製造方法、

(2) 前記上記水溶性の塩基性酸アルミニウムが、下記式(1)



(ただし、Xは0を超え3未満の正の数であり、Yは、C I 原子、NO₃基、SO₄基、RCOO基から選ばれるいずれか一種であり、Zは、YがC I 原子、NO₃基、RCOO基である場合3-X、YがSO₄基である場合(3-X)/2であり、前記Rは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基若しくは水酸基含有炭化水素基であって、RCOO基が複数存在する場合、各Rは同一であっても異なってもよい)

で表される化合物から選ばれる一種以上である上記(1)に記載の無機繊維の製造方法、

(3) 前記紡糸が静電紡糸法により行われる上記(1)に記載の無機繊維の製造方法、

(4) 前記紡糸が静電紡糸法により行われる上記(2)に記載の無機繊維の製造方法、

(5) 前記焼成する温度が、500℃以上液相生成温度未満である上記(1)～(4)のいずれかに記載の無機繊維の製造方法、
を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、生体溶解速度が大きく耐熱性が高い無機繊維を簡便に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]静電紡糸に供する紡糸装置の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の無機繊維の製造方法は、水溶性の塩基性酸アルミニウムと水溶性のカルシウム化合物と水溶性または水分散性のケイ素化合物とを水性媒体中に溶解して紡糸原料水性溶液を作製した後、該紡糸原料水性溶液を紡糸して粗無機繊維を得、次いで、該粗無機繊維を焼成することにより、35質量%～88質量%のAl₂O₃、3質量%～45質量%のCaOおよび5質量%～40質量%のSiO₂を含み、Al₂O₃、CaOおよびSiO₂を合計した含有割合が繊維全体の98質量%以上である無機繊維を製造することを特徴と

するものである。

[0013] 本発明の無機繊維の製造方法において、アルミニウム原料としては、水溶性の塩基性酸アルミニウムが用いられる。アルミニウム原料として上記酸塩を用いることにより、後述する焼成時において環境負荷の大きい塩素や硝酸の発生を抑制することができる。

[0014] 本発明の無機繊維の製造方法において、原料として用いられる水溶性の塩基性酸アルミニウムとしては、下記式（I）



（ただし、Xは0を超え3未満の正の数であり、Yは、Cl原子（塩素原子）、NO₃基、SO₄基、RCOO基（カルボキシル基）から選ばれるいずれか一種であり、Zは、YがCl原子、NO₃基、RCOO基である場合3-X、YがSO₄基である場合（3-X）／2であり、前記Rは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基若しくは水酸基含有炭化水素基であって、RCOO基が複数存在する場合、各Rは同一であっても異なってもよい）で表わされる化合物を挙げることができる。なお、こうした塩基性カルボン酸アルミニウムは、ヒドロキシ基で架橋された8面体配位のアルミニウム多核錯体（無機イオン性ポリマー）で、2量体やオリゴマーの形をとり得る。

[0015] 組成式（I）で表される塩基性酸アルミニウムにおいて、Xは1以上3未満の正の数であることが好ましく、1以上2.5以下の正の数であることがより好ましく、1～2がさらに好ましい。

[0016] 組成式（I）において、Xは、塩基性酸アルミニウムの合成時に、添加した酸等の組成比から算出することができる。

[0017] また、RCOO基においてRは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基若しくは水酸基含有炭化水素基である。

[0018] Rが炭化水素基若しくは水酸基含有炭化水素基である場合、その炭素数は1～10であり、1～5であることが好ましい。炭素数が10を超えると、式（I）で表される塩基性カルボン酸アルミニウムが水溶性を示し難くなる。また、Rが炭化水素基若しくは水酸基含有炭化水素基である場合、炭化水

素基部分は、直鎖状でも分枝状でもよく、また、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。

[0019] Rが炭化水素基である場合、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基等が挙げられる。

[0020] 具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基（これらのアルキル基が分枝状になり得る場合には、アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基（これらのアルケニル基が分枝状になり得る場合には、アルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）；シクロプロピル基、シクロブチル基等のシクロアルキル基；メチルシクロプロピル基、メチルシクロブチル基等のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）等を例示することができる。

[0021] Rが水酸基含有炭化水素基である場合、水酸基含有炭化水素基としては、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルケニル基、ヒドロキシシクロアルキル基等が挙げられる。

[0022] 具体的には、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基等のヒドロキシアルキル基（これらのヒドロキシアルキル基が分枝状になり得る場合には、ヒドロキシアルキル基を構成するアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ヒドロキシブテニル基等のヒドロキシアルケニル基（ヒドロキシアルケニル基を構成するアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）；ヒドロキシシクロプロピル基、ヒドロキシシクロブチル基等のヒドロキシシクロアルキル基（ヒドロキシル基やアルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）等を例示することができる。

[0023] 水中での安定性等を考慮すると、RCOO基としては、ギ酸、酢酸、乳酸等から選ばれるカルボン酸の反応残基（HCOO基、CH₃COO基、CH₃CH(OH)COO基）が好ましい。

[0024] 本発明の無機繊維の製造方法において、カルシウム原料としては、水溶性

のカルシウム化合物が用いられ、該カルシウム化合物としては、水溶性を示すとともに、後述する紡糸原料水性溶液中に所望量溶解し得るものであれば特に制限されず、例えば、カルシウムの炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化物、フッ化物、ホウ酸塩、リン酸塩などが挙げられる。

[0025] これ等のカルシウム化合物のうち、紡糸原料水性溶液中に溶解させるアルミニウム化合物が塩基性カルボン酸アルミニウムであることから、カルシウム化合物もカルボン酸塩であることが好ましく、紡糸原料水性溶液への溶解性や材料の入手の容易さから酢酸カルシウム一水和物であることがより好ましい。

[0026] 本発明の無機繊維の製造方法において、ケイ素原料としては、水溶性または水分散性のケイ素化合物が用いられ、該ケイ素化合物としては、紡糸原料水溶液に溶解または分散するものであれば特に制限されず、例えば、水溶性のケイ素化合物としては、水溶性のケイ酸塩、水溶性のケイ素のアルコキシド（テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等）等を挙げることができ、水分散性のケイ素化合物としては、シリカゾル（コロイダルシリカ）等を挙げることができ、これ等のケイ素化合物のうち、紡糸原料水溶液の粘度安定性等の観点から、シリカゾル（コロイダルシリカ）が好ましい。

[0027] シリカゾルとしては、4～100nmの粒子径のシリカを、固形分5～30質量%媒体中に分散してなるものが好ましく、シリカゾルは、アルコキシシランから製造されるゾルーゲル法や、ケイ酸ナトリウムから製造されるケイ酸ソーダ法により製造することができる。

[0028] 本発明の無機繊維の製造方法においては、必要に応じて、さらに紡糸助剤を用いることもできる。紡糸助剤としては、所望の無機繊維を作製し得るものであれば特に制限されないが、取扱いの容易性や溶解性を考慮すると水溶性の有機高分子であることが好ましい。例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルエステル、ポリアクリル酸エステルならびにこれらの共重合体が挙げ

られ、これ等のうち、ポリアクリル酸エステルが好ましい。

[0029] 本発明の無機繊維の製造方法においては、さらに紡糸助剤を添加した紡糸原料水性溶液を用いることにより、繊維径のばらつきを抑制し、安定して紡糸することができる。また、静電紡糸後の未焼成繊維の強度が増し、ハンドリング性に優れる。

[0030] 本発明の無機繊維の製造方法においては、上記水溶性の塩基性酸アルミニウムと水溶性のカルシウム化合物と水溶性または水分散性のケイ素化合物と、必要に応じ紡糸助剤とを水性媒体中に溶解させて、紡糸原料水性溶液とする。

[0031] 水性媒体としては、水が好ましく、溶液の安定性を向上させたり、紡糸の安定性を向上させるために、水を主成分として水に可溶な他の媒体、例えばアルコール類、ケトン類、アミン類、アミド類、カルボン酸類などを添加したものであってもよい。また、これらの媒体に対して塩化アンモニウムなどの有機塩を添加したものであってもよい。

[0032] 紡糸原料水性溶液中における水溶性の塩基性酸アルミニウムの濃度は、4質量%～83質量%であることが好ましく、4質量%～68質量%であることがより好ましい。

[0033] また、紡糸原料水性溶液中において、アルミニウム元素とカルシウム元素とケイ素元素の総量に対するアルミニウム元素の存在割合は、アルミニウム元素を Al_2O_3 、カルシウム元素を CaO 、ケイ素元素を SiO_2 に換算したときの Al_2O_3 換算で35質量%～88質量%であることが好ましく、39質量%～87質量%であることがより好ましく、39質量%～83質量%であることがさらに好ましく、39質量%～66質量%であることが一層好ましく、49質量%～66質量%であることがより一層好ましい。

[0034] アルミニウム元素とカルシウム元素とケイ素元素の総量に対する、アルミニウム元素の存在割合が Al_2O_3 換算で88質量%超であると、カルシウム元素の存在割合が小さくなって所望の生体溶解性を得難くなり、アルミニウム元素とカルシウム元素とケイ素元素の総量に対する、アルミニウム元素の

存在割合が Al_2O_3 換算で35質量%未満であると、所望の耐熱性や生体溶解性を示し難くなる。

- [0035] 紡糸原料水性溶液中における水溶性のカルシウム化合物の濃度は、0.4質量%～46質量%であることが好ましく、2質量%～46質量%であることがより好ましい。
- [0036] また、紡糸原料水性溶液において、アルミニウム元素とカルシウム元素とケイ素元素の総量に対するカルシウム元素の存在割合は、アルミニウム元素を Al_2O_3 、カルシウム元素を CaO 、ケイ素元素を SiO_2 に換算したときの CaO 換算で3質量%～45質量%であることが好ましく、3質量%～42質量%であることがより好ましく、26質量%～42質量%であることがさらに好ましい。
- [0037] アルミニウム元素とカルシウム元素とケイ素元素の総量に対する、カルシウム元素の存在割合が CaO 換算で45質量%超であると、他の金属元素の存在割合が低下して所望の耐熱性を得難くなり、3質量%未満であると所望の生体溶解性を得難くなる。
- [0038] 紡糸原料水性溶液中における水溶性または水分散性のケイ素化合物の濃度は、0.4質量%～24質量%であることが好ましく、0.4質量%～16質量%であることがより好ましく、0.4質量%～8質量%であることがさらに好ましい。
- [0039] また、紡糸原料水性溶液中において、アルミニウム元素とカルシウム元素とケイ素元素の総量に対するケイ素元素の存在割合は、アルミニウム元素を Al_2O_3 、カルシウム元素を CaO 、ケイ素元素を SiO_2 に換算したときの SiO_2 換算で5質量%～40質量%であることが好ましく、8質量%～39質量%であることがより好ましく、8質量%～28質量%であることがさらに好ましく、8質量%～16質量%であることが一層好ましい。
- [0040] アルミニウム元素とカルシウム元素とケイ素元素の総量に対する、ケイ素元素の存在割合が SiO_2 換算で40質量%超であると、カルシウム元素の存在割合が小さくなって所望の生体溶解性を得難くなり、アルミニウム元素と

カルシウム元素とケイ素元素の総量に対する、ケイ素元素の存在割合が SiO_2 換算で 5 質量%未満であると、所望の耐熱性を示し難くなる。

[0041] 紡糸原料水性溶液が紡糸助剤を含む場合、紡糸助剤の濃度は、0.1 質量%～10 質量%が好ましく、0.1 質量%～5 質量%がより好ましい。紡糸助剤は、焼成後に繊維が緻密化し、強度が保持されるために可能な限り少ない方が好ましいが、少量では繊維作製時の形態が安定しない場合があるため、必要に応じて添加量を調整することが好ましい。

[0042] 本発明の無機繊維の製造方法においては、後述する焼成処理後に得られる無機繊維中の Al_2O_3 、 CaO および SiO_2 を合計した含有割合が繊維全体の 98 質量%以上になるように、紡糸原料水性溶液が、水溶性の塩基性カルボン酸アルミニウムと水溶性のカルシウム化合物と水溶性または水分散性のケイ素化合物等の原料成分を含有する。

[0043] 紡糸原料水性溶液の作製方法は、特に制限されず、例えば、水性媒体と、水溶性の塩基性酸アルミニウム、水溶性のカルシウム化合物、水溶性または水分散性のケイ素化合物、紡糸助剤およびその他の任意成分を、各成分がそれぞれ所望濃度になるように混合することにより作製してもよいし、水溶性の塩基性酸アルミニウムの水性溶液と、水溶性のカルシウム化合物の水性溶液と、水溶性または水分散性のケイ素化合物の水性溶液と、紡糸助剤の水性溶液と、その他の任意成分とを、各成分が所望濃度になるように混合することにより作製してもよい。

[0044] 紡糸原料水性溶液の粘度は、0.01～5.0 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 程度が好ましく、0.05～3.0 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 程度がより好ましい。紡糸原料水性溶液の粘度が 0.01 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると、紡糸時に紡糸原料水性溶液が糸状化せずに球状の粒を生ずる場合があり、紡糸原料水性溶液の粘度が 5.0 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 超であると、繊維化処理が困難となる。紡糸原料水性溶液の粘度は、紡糸助剤の添加量を調整したり、適宜、加熱処理や減圧処理による濃縮操作を行うことによって調整することもできる。

[0045] なお、本出願書類において、紡糸原料水性溶液の粘度は、粘弾性測定装置(

A n t o n P a a r 社 製 P h y s i c a M C R 3 0 1) を 用 い 、 紡 糸 液 の 液 温 を 2 5 ℃ に 維 持 し 、 せん断速度 10 s^{-1} の 時 の せん断粘度を意味する。以 降 、 上 記 の 条 件 で 測 定 し た 粘 度 を 本 出 願 書 類 の 粘 度 と す る 。

[0046] 本発明の無機繊維の製造方法においては、上記紡糸原料水性溶液を、静電紡糸法により紡糸して粗無機繊維を得ることが好ましい。

[0047] 静電紡糸法とは、繊維形成性化合物を含む紡糸原料水性溶液に対して電圧を印加し、静電反発力を利用して紡糸原料水性溶液を吐出し繊維化する方法である。

[0048] 紡糸原料水性溶液を電圧を印加した静電場中に吐出する方法としては、任意の方法を用いることができ、例えば、紡糸原料水性溶液を、静電場中の適切な位置に供給し、紡糸原料水溶液に対して電圧を印加することによって電界を利用して曳糸して繊維化する方法を挙げることができる。具体的には、例えば、紡糸原料水性溶液をノズルに供給した状態で、静電場中の適切な位置に置き、そのノズルから紡糸原料水性溶液を電界によって曳糸して繊維化する方法を挙げることができる。

[0049] 以下、本発明の無機繊維の製造方法において、静電紡糸法による紡糸の具体的態様を図1を参照しつつ説明する。

[0050] 図1は、静電紡糸に供する紡糸装置の一例を示す図である。図1において、紡糸装置1は、シリンジ2と、ノズル3と、高電圧発生装置4と、試料捕集台5から構成されている。

[0051] 図1に示す紡糸装置1において、紡糸原料水性溶液は、シリンジ2内に充填された後、ノズル3の先端部まで送液される。高電圧発生装置4は、それぞれノズル3周囲に設けられた導電性の固定部と導電性の試料捕集台5に電気的に接続されており、ノズル3周囲に設けられた固定部を通じてノズル3に電圧を印加することにより、ノズル3の先端から紡糸原料水性溶液を噴出し、繊維化して、粗無機繊維とする。得られた粗無機繊維は、対向電極である試料捕集台5上に捕集される。

[0052] 紡糸原料水性溶液をノズル3から静電場中に供給する場合、複数のノズル

3を用い、ノズル3を並列に配置して繊維状物質の生産速度を上げてよい。

[0053] 本発明の無機繊維の製造方法において、静電紡糸時に印加する電圧は、ノズル先端と対向電極との距離（電極間の距離）や、紡糸原料水性溶液の粘度や、紡糸原料水性溶液の濃度等の条件を考慮しつつ、1～100kVとすることが好ましく、3～30kVとすることがより好ましい。

[0054] 電極間の距離は、帯電量、ノズル寸法、紡糸原料水性溶液のノズルからの噴出量、紡糸原料水性溶液濃度等に依存するが、20～500mmが好ましく、50～300mmがより好ましく、100～200mmがさらに好ましい。

[0055] 静電紡糸により得られる粗無機繊維は、平均繊維径が10nm～2000nmであることが好ましく、50nm～1000nmであることがより好ましい。

[0056] なお、本出願書類において、粗無機繊維の平均繊維径は、走査型電子顕微鏡(日本電子製 JSM-5800LV)により撮影した写真(倍率2000～5000倍)から無作為に10～111箇所選定して繊維の幅を計測し、これ等の幅から算出した平均値を意味する。

[0057] 本発明の無機繊維の製造方法においては、紡糸原料水溶液を紡糸して得られた粗無機繊維を焼成する。

[0058] 焼成温度は、500℃以上液相生成温度未満が好ましく、具体的には、500℃以上1350℃以下であって液相生成しない温度であることが好適である。

[0059] 焼成温度が500℃未満であると、紡糸助剤として用いた有機高分子などの有機成分が得られる無機繊維中に残留し易くなり、また、焼成温度が1350℃超であると、結晶粒の成長が生じて得られる無機繊維が非常に脆くなったり、液相を生じて炉床と反応し易くなる。

[0060] また、上記焼成温度は、得ようとする無機繊維の組成に応じて所定範囲にすることが望ましい。

[0061] 本発明の無機繊維の製造方法においては、焼成温度を所望範囲内に制御することによって、得られる無機繊維により優れた生体溶解性を付与することができる。

[0062] 焼成は、公知の電気炉等を用いて行うことができ、焼成時の雰囲気は、紡糸助剤等として用いた有機物を分解するために、大気または酸化性雰囲気とすることが好ましい。残留有機物の分解能を考慮しなくてよい場合には、窒素等の不活性雰囲気であってもよい。

[0063] このようにして、目的とする無機繊維を、簡便かつ低コストに製造することができる。

[0064] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、35質量%～88質量%の Al_2O_3 、3質量%～45質量%の CaO および5質量%～40質量%の SiO_2 を含み、 Al_2O_3 、 CaO および SiO_2 を合計した含有割合が繊維全体の98質量%以上であるものである。

[0065] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、 Al_2O_3 を35質量%～88質量%含むものであり、39質量%～87質量%含むものであることが好ましく、39質量%～83質量%含むものであることがより好ましく、39質量%～66質量%含むものであることがさらに好ましく、49質量%～66質量%含むものであることが一層好ましい。

Al_2O_3 の含有割合が上記範囲内にあることにより、所望の耐熱性を得やすくなる。

[0066] また、本発明の製造方法で得られる無機繊維は、 CaO を3質量%～45質量%含むものであり、3質量%～42質量%含むものであることがより好ましく、26質量%～42質量%含むものであることがさらに好ましい。

CaO の含有割合が上記範囲内にあることにより、所望の生体溶解性を得やすくなる。

[0067] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、 SiO_2 を5質量%～40質量%含むものであり、8質量%～39質量%含むものであることが好ましく、8質量%～28質量%含むものであることがより好ましく、8質量%～16質

量%含むものであることが一層好ましい。

SiO_2 の含有割合が上記範囲内にあることにより、所望の耐熱性を得やすくなる。

[0068] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、 Al_2O_3 、 CaO および SiO_2 を合計した含有割合が繊維全体の98質量%以上であり、繊維全体の99質量%以上であることより好ましい。

[0069] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、不可避的成分を2質量%未満含み得るものであり、ここで、不可避的成分とは、無機繊維の調製時に混入する不純物成分を意味する。

[0070] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、35質量%～88質量%の Al_2O_3 、3質量%～45質量%の CaO および5質量%～40質量%の SiO_2 を含み、 Al_2O_3 、 CaO および SiO_2 を合計した含有割合が繊維全体の98質量%以上であることにより、所望の生体溶解性と耐熱性を発揮することができる。

[0071] また、本発明の製造方法で得られる無機繊維が、39質量%～66の Al_2O_3 、26質量%～42質量%の CaO および8質量%～28質量%の SiO_2 を含み、 Al_2O_3 、 CaO および SiO_2 を合計した含有割合が繊維全体の98質量%以上である場合には、所望の生体溶解性と耐熱性をより一層発揮することができる。

[0072] 本発明の製造方法で得られる無機繊維に含まれる Al_2O_3 、 CaO および SiO_2 の含有割合は、原料として用いる水溶性の塩基性カルボン酸アルミニウム、水溶性のカルシウム化合物および水溶性または水分散性のケイ素化合物の使用量を制御すること等により調整することができる。

[0073] 本発明の製造方法において、得られる無機繊維を構成する各成分の含有割合(質量%)は、繊維作製時に使用した紡糸原料水性溶液から一部取り出して乾燥させ、次いで1000℃にて2時間焼成を行った粉末を測定試料として、蛍光X線分析装置(Rigaku社製 RIX2000)を用いて測定した際の値を意味する。なお、得られる無機繊維にはバランス成分が含まれる

場合があるが、この場合はバランス成分を除いた金属酸化物の合計値が100質量%となるように、補正計算を行うものとする。

[0074] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、平均繊維径4 μm 未満でも生体溶解性を発揮することができるものであり、無機繊維の平均繊維径は、3 μm 以下であるものが好適であり、1 μm 以下であるものがより好適であり、0.5 μm 以下であるものがさらに好適である。

無機繊維の平均繊維径が1 μm 以下であることにより、フィルター材及びシール材の構成材料として好適に使用することができる。平均繊維径が1 μm 以下である無機繊維は、上記静電紡糸法による静電紡糸時の雰囲気や印加電圧を調整したり、紡糸原料水性溶液の濃度や粘度を調整すること等によって製造することができる。

[0075] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、後述する生体溶解性の評価方法により評価したときに、試験開始後0時間～24時間における溶解速度が20 $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以上であるものが好適であり、40 $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以上であるものがより好適である。また、試験開始後24時間～48時間における溶解速度が20 $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以上であるものが好適であり、40 $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以上であるものがより好適である。なお、試験開始後0～24時間における溶解速度が500 $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以上であれば、試験開始後24～48時間の溶解速度が20 $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下であっても、溶解性は期待できる。溶解速度の上限については、特に制限はないが、通常、5400 $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 程度である。

[0076] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、生体溶解速度が大きく、生体溶解性に優れたものであるので、平均繊維径が小さいものであっても生活環境に与える影響が小さく、本発明の製造方法により容易に細繊維化し得るものである。このため、例えば、平均繊維径が1 μm 以下の細繊維化物を、フィルター材及びシール材の構成材料等として、種々の産業分野で利用することができる。

[0077] なお、本出願書類において、無機繊維の平均繊維径は、走査型電子顕微鏡(

日本電子製 J S M - 5 8 0 0 L V)により撮影した写真(倍率2000～5000倍)から無作為に選定した10～111箇所の繊維の幅を計測し、これ等の幅から算出した平均値を意味する。

[0078] 本発明の製造方法で得られる無機繊維は、融点が1300℃以上であるものが好適であり、1350℃以上であるものがより好適であり、1367℃以上であるものがさらに好適である。本発明の無機繊維が、融点が1300℃以上の耐熱性の高いものであることにより、フィルター材及びシール材等として好適に使用することができる。

なお、本出願書類において、無機繊維の融点は、上述した無機繊維組成を基に、熱力学平衡計算から求めた値を意味する。

[0079] このように、本発明によれば、生体溶解速度が大きく生体溶解性に優れるとともに、耐熱性の高い無機繊維を簡便に製造することができる。

実施例

[0080] 以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例により何ら限定されるものではない。

[0081] なお、以下の実施例および比較例において、生体溶解性は、以下に示す方法により評価した。

[0082] (生体溶解性の評価方法)

得られた無機繊維のうち、評価試料として25mgの範囲に収まる量を精秤した。

[0083] 次に、この評価試料を孔径0.1μmのPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)製メンブレンフィルタ上に置き、さらに評価試料上部に孔径1μmのPTFE製メンブレンフィルタを乗せてフィルタユニットとして固定した。このフィルタユニットに対し、表1に記載した組成を有するpH5.0の生理食塩水を0.15ml/minの割合で流通させた。

[0084] 評価試料を流通した生理食塩水は、フィルタユニット下部に設けたタンク内に溜まるが、生理食塩水が評価試料を通ることによって無機繊維成分も溶出する。評価試験中の生理食塩水は生体液の温度である37℃に維持しつつ

、タンクに貯めた無機繊維成分溶出液を試験開始から24時間後と48時間後に取り出し、ICP発光分析装置により、繊維成分の溶出量を定量し、その値から溶解度を算出した。

[0085] ここで、単純な溶解度では、繊維径の違いによる繊維表面積の差が出てくるため、繊維径を別途計測して繊維表面積を求め、これと溶解度の測定値、繊維の真密度、試料の使用量より単位時間、単位繊維表面積あたりの溶解度($\text{ng/cm}^2 \cdot \text{h}$)を算出し溶解速度とした。溶解速度は、試験開始後0時間～24時間における速度を求めるとともに、実施例1、実施例10～実施例13、実施例16～20、実施例22～実施例23および実施例25においては試験開始後24～48時間における速度も求めた。

[0086] なお、得られた無機繊維の外形が概略円柱状であることから、無機繊維の表面積は、無機繊維形状が円柱状であるとしてその全側面積を求めることにより算出した。

[0087] すなわち、無機繊維の質量を M (g)、無機繊維の全長を L (m)、無機繊維の平均繊維径を d (m)、無機繊維の真密度を ρ (kg/m^3)とすると、下記(1)式が成り立つ。

$$M = \pi \times d^2 \times L \times \rho / 4 \quad (1)$$

また、無機繊維の表面積 A (m^2)は式(2)で表わされる。

$$A = \pi \times d \times L \quad (2)$$

式(2)より $L = A / (\pi \times d)$ であることから、この L を式(1)に代入して A についてまとめると、以下の式(3)のとおりとなる。

$$A = 4M / d\rho \quad (3)$$

[0088] 無機繊維の質量 M (g)を実測するとともに、上述したように走査型電子顕微鏡(日本電子製 JSM-5800LV)を用いて無機繊維の平均繊維径 d (m)を測定し、ピクノメーター法により無機繊維の粉碎物から無機繊維の真密度 ρ (kg/m^3)を測定して、上記式(3)にそれぞれ代入することにより、無機繊維の表面積 A (m^2)を算出することができる。

[0089] なお、上記評価によって得られた生理食塩水への溶解速度は、体液への化

学的抵抗性の指標であり、この値が高いほど体液への化学的抵抗性は低く、生体への有害性は低いとされる。

[0090] [表1]

表1 生理食塩水配合表

	g/L
塩化ナトリウム	6.778
塩化カルシウム	0.022
リン酸2水素ナトリウム 2水和物	0.180
炭酸水素ナトリウム	2.270
クエン酸3ナトリウム 2水和物	0.060
グリシン	0.454
塩化アンモニウム	0.540
96%硫酸	0.144
クエン酸2水素カリウム	11.510
水酸化ナトリウム	1.128

[0091] (実施例1) 塩基性カルボン酸アルミニウムとして、 $Al(OH)_x(RCOO)_{3-x}$ (Xが1.7の値、Rの炭素数が0~2の値である)を用いて、以下のとおり紡糸原料水溶液を調製した。

[0092] すなわち、 Al_2O_3 換算したアルミニウム濃度が10.5質量%である塩基性カルボン酸アルミニウム水溶液100質量部に対して、CaO換算したカルシウム濃度が7.3質量%である酢酸カルシウム水溶液47.2質量部と、 SiO_2 換算したケイ素濃度が20.5質量%であるコロイダルシリカ29.2質量部と、濃度6.0質量%に調製したポリアクリル酸エステル水溶液28.6質量部とを添加、混合した後、適宜濃縮することにより、粘度が1.0 Pa・sの紡糸原料水性溶液を調製した。

[0093] この紡糸原料水性溶液は、アルミニウム元素を Al_2O_3 、カルシウム元素をCaO、ケイ素元素を SiO_2 に換算したときに、アルミニウム元素とカルシウム元素とケイ素元素の総量に対し、アルミニウム元素を52.6質量%、カルシウム元素を17.4質量%、ケイ素元素を30.0質量%含むものである。

[0094] 次いで、図1に示す紡糸装置1を用いて、上記紡糸原料水性溶液を紡糸した。紡糸処理に際しては、上記紡糸原料水性溶液をシリンジ2内に充填した後、ノズル3の先端部まで送液し、ノズル3周囲に設けられた固定部と試料

捕集台 5 に電氣的に接続した高電圧発生装置 4 から 10.0 kV の電圧を印加することにより、ノズル 3 の先端から紡糸原料水性溶液を噴出させ、繊維化して、ノズル 3 先端からの距離を 150 mm に調整した試料捕集台 5 上に捕集して、粗無機繊維を得た。

[0095] 得られた粗無機繊維を、大気雰囲気下、電気炉中で 500℃/時で 1000℃まで昇温し、2 時間保持することによって焼成して、無機繊維を得た。

[0096] 得られた無機繊維の平均繊維径は 1.53 μm であり、 Al_2O_3 を 53.4 質量% (39.6 モル%) 含むとともに、 CaO を 18.7 質量% (25.2 モル%)、 SiO_2 を 27.9 質量% (35.2 モル%) 含むものであった。

[0097] この無機繊維の生体溶解性を評価するために、上述した方法により、得られた無機繊維の溶解速度を測定したところ、試験開始後 0 時間～48 時間における溶解速度は 458 $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ であり、24 時間～48 時間における溶解速度は 560 $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ であり、融点は 1392℃であった。

上記焼成時の温度および得られた無機繊維の組成（質量%およびモル%表示）を表 2 に示すとともに、得られた無機繊維の平均繊維径、溶解速度および融点を表 3 に示す。

[0098] （実施例 2～実施例 27、比較例 1）

得られる無機繊維中の Al_2O_3 量、 CaO 量および SiO_2 量が表 2 に示す割合になるように、紡糸原料水性溶液中の塩基性カルボン酸アルミニウム水溶液量、酢酸カルシウム水溶液量およびコロイダルシリカ量を調整するとともに、焼成温度（電気炉中で 2 時間保持した温度）を表 3 に示す温度にして、実施例 1 と同様にして無機繊維を作製した。

[0099] 得られた無機繊維について、実施例 1 と同様にして平均繊維径を求めるとともに、生体溶解性の評価および融点の測定を行った。結果を表 3 に示す。なお、実施例 13 等においては、試験開始後 0～24 時間までの溶解速度に比較して、試験開始後 24～48 時間までの溶解速度が低下しているが、これは試料の大半が溶解・消失したためである。

[0100] 上記焼成時の温度および得られた無機繊維の組成（質量%およびモル%表示）を表2に示すとともに、得られた無機繊維の平均繊維径、溶解速度および融点を表3に示す。

なお、比較例1においては、紡糸原料水溶液を作製し、粘度調整した段階で沈殿が生成したため、紡糸できなかった。

[0101] [表2]

		組成(質量%)			組成(mol%)		
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
実施例	1	53.4	18.7	27.9	39.6	25.2	35.2
	2	56.6	34.5	8.9	42.1	46.7	11.3
	3	65.9	25.0	9.1	52.0	35.8	12.2
	4	75.5	15.1	9.5	63.5	23.0	13.5
	5	82.4	8.6	9.0	72.8	13.7	13.5
	6	49.7	42.0	8.3	35.5	54.5	10.0
	7	70.4	12.8	16.9	57.6	19.0	23.4
	8	44.7	27.7	27.5	31.5	35.6	32.9
	9	56.6	34.5	8.9	42.1	46.7	11.3
	10	60.7	11.9	27.4	47.1	16.8	36.1
	11	75.5	15.1	9.5	63.5	23.0	13.5
	12	51.4	10.1	38.6	38.0	13.6	48.4
	13	46.5	16.3	37.2	33.4	21.2	45.4
	14	49.7	42.0	8.3	35.5	54.5	10.0
	15	39.1	33.8	27.1	26.7	42.0	31.3
	16	64.3	6.8	28.9	51.2	9.8	39.1
	17	82.4	8.6	9.0	72.8	13.7	13.5
	18	86.7	4.5	8.8	78.9	7.5	13.6
	19	78.0	3.9	18.1	67.4	6.1	26.5
	20	74.4	7.8	17.8	62.6	12.0	25.4
	21	51.3	31.5	17.3	37.2	41.5	21.3
	22	70.4	12.8	16.9	57.6	19.0	23.4
	23	69.9	22.1	8.0	56.6	32.5	10.9
	24	54.7	29.9	15.4	40.4	40.2	19.4
	25	69.9	22.1	8.0	56.6	32.5	10.9
	26	54.7	29.9	15.4	40.4	40.2	19.4
	27	39.4	24.5	36.0	27.2	30.7	42.1
比較例	1	42.5	7.5	50.0	30.1	9.7	60.2

[0102]

[表3]

		組成(質量%)			焼成温度 (°C)	平均 繊維径 (μm)	溶解速度a* ¹ (ng/cm ² ・h)	溶解速度b* ² (ng/cm ² ・h)	融点(°C)
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂					
実施例	1	53.4	18.7	27.9	1000	1.53	458	560	1392
	2	56.6	34.5	8.9	1000	0.85	2840	—	1529
	3	65.9	25.0	9.1	1000	0.87	1446	—	1443
	4	75.5	15.1	9.5	1000	0.91	1023	—	1392
	5	82.4	8.6	9.0	1000	0.97	621	—	1446
	6	49.7	42.0	8.3	1000	0.93	3053	—	1474
	7	70.4	12.8	16.9	1000	0.72	632	—	1447
	8	44.7	27.7	27.5	800	1.00	5373	—	1392
	9	56.6	34.5	8.9	800	0.89	2758	—	1529
	10	60.7	11.9	27.4	800	1.06	484	765	1546
	11	75.5	15.1	9.5	800	0.94	1647	639	1392
	12	51.4	10.1	38.6	800	0.88	319	364	1367
	13	46.5	16.3	37.2	800	1.03	1974	566	1546
	14	49.7	42.0	8.3	800	1.00	3005	—	1474
	15	39.1	33.8	27.1	800	0.85	3903	—	1392
	16	64.3	6.8	28.9	800	1.37	120	147	1546
	17	82.4	8.6	9.0	800	1.01	201	169	1446
	18	86.7	4.5	8.8	800	1.10	67	76	1447
	19	78.0	3.9	18.1	800	1.26	79	47	1546
	20	74.4	7.8	17.8	800	1.21	65	97	1546
	21	51.3	31.5	17.3	800	0.97	3742	—	1392
	22	70.4	12.8	16.9	800	0.96	523	761	1447
	23	69.9	22.1	8.0	1000	0.85	288	223	1442
	24	54.7	29.9	15.4	1000	1.01	4944	—	1392
	25	69.9	22.1	8.0	800	0.85	1835	744	1442
	26	54.7	29.9	15.4	800	1.30	5294	—	1392
	27	39.4	24.5	36.0	800	0.73	1664	—	1392
比較例	1	42.5	7.5	50.0	沈殿生成のため繊維化できず				

* 1: 試験開始後0時間～24時間における溶解速度

* 2: 試験開始後24時間～48時間における溶解速度

[0103] 表3に示す結果より、実施例1～実施例27で得られた無機繊維は、試験開始後0時間～24時間における溶解速度が65 ng/cm²・h以上であり、試験開始後24時間～48時間における溶解速度が47 ng/cm²・h以上であることから、優れた生体溶解性を示すものであることが分かり、融点が1367°C以上であることから、高い耐熱性を示すものであることが分かる。

[0104] これに対し、比較例1の紡糸原料水溶液は、繊維化できないものであることが分かる。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明によれば、生体溶解速度が大きく生体溶解性に優れるとともに、耐熱性の高い無機繊維を簡便に製造することができる。

符号の説明

- [0106]
- | | |
|---|---------|
| 1 | 紡糸装置 |
| 2 | シリンジ |
| 3 | ノズル |
| 4 | 高電圧発生装置 |
| 5 | 試料捕集台 |

請求の範囲

[請求項1] 水溶性の塩基性酸アルミニウムと水溶性のカルシウム化合物と水溶性または水分散性のケイ素化合物とを水性媒体中に溶解して紡糸原料水性溶液を作製した後、

該紡糸原料水性溶液を紡糸して粗無機繊維を得、

次いで、該粗無機繊維を焼成することにより、

35質量%～88質量%の Al_2O_3 、3質量%～45質量%の CaO および5質量%～40質量%の SiO_2 を含み、 Al_2O_3 、 CaO および SiO_2 を合計した含有割合が繊維全体の98質量%以上である無機繊維を製造する

ことを特徴とする無機繊維の製造方法。

[請求項2] 前記上記水溶性の塩基性酸アルミニウムが、下記式(1)



(ただし、Xは0を超え3未満の正の数であり、Yは、Cl原子、 NO_3 基、 SO_4 基、 $RCOO$ 基から選ばれるいずれか一種であり、Zは、YがCl原子、 NO_3 基、 $RCOO$ 基である場合 $3-X$ 、Yが SO_4 基である場合 $(3-X)/2$ であり、前記Rは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基若しくは水酸基含有炭化水素基であって、 $RCOO$ 基が複数存在する場合、各Rは同一であっても異なってもよい)

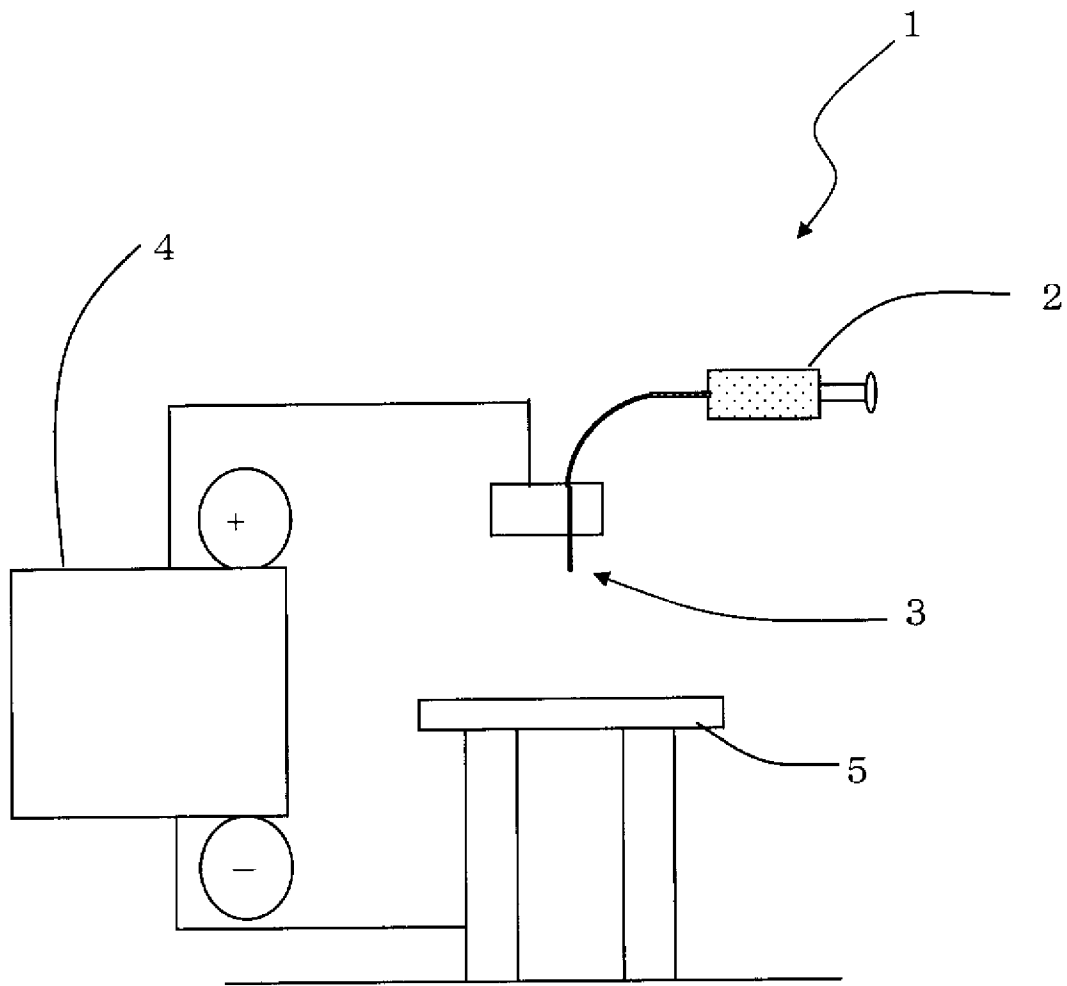
で表される化合物から選ばれる一種以上である請求項1に記載の無機繊維の製造方法。

[請求項3] 前記紡糸が静電紡糸法により行われる請求項1に記載の無機繊維の製造方法。

[請求項4] 前記紡糸が静電紡糸法により行われる請求項2に記載の無機繊維の製造方法。

[請求項5] 前記焼成する温度が、500℃以上液相生成温度未満である請求項1～請求項4のいずれかに記載の無機繊維の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F9/08(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)

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
Y	JP 2009-515800 A (The Morgan Crucible Company PLC.), 16 April 2009 (16.04.2009), paragraphs [0040] to [0053], [0059]; tables 1 to 3 & WO 2007/054697 A1 page 10, line 17 to page 13, line 13; page 18, lines 2 to 13; tables 1 to 3 & US 2009/0130937 A1 & GB 522980 D & EP 1945584 A1 & DE 602006015991 D & KR 10-2008-0066942 A & CA 2629102 A & CN 101356129 A & ZA 200803364 A & AT 476396 T & ES 2349477 T & AU 2006313594 B	1-5

☒ 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
06 October, 2011 (06.10.11)Date of mailing of the international search report
18 October, 2011 (18.10.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069275

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2756258 B2 (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 25 May 1998 (25.05.1998), column 8, lines 5 to 29 & EP 294208 A2 page 4, lines 34 to 50 & US 4954462 A & US 5185299 A & DE 3883083 T & DE 3883083 A & ES 2058281 T & CA 1317978 A & KR 10-1995-0008593 B	1-5
Y	WO 2006/129844 A1 (Teijin Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims & EP 1887112 A1 claims & JP 4575444 B2 & US 2009/0208744 A1 & DE 602006014268 D & KR 10-2008-0015875 A & CN 101213330 A & AT 467704 T	3, 4
P, A	JP 2011-106050 A (Nichias Corp.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims (Family: none)	1-5
E, X	JP 2011-196008 A (Nichias Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D01F9/08(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（I P C））

Int.Cl. 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号
Y	JP 2009-515800 A（ザ・モーガン・クルーシブル・カンパニー・ピーエルシー）2009.04.16, 【0040】－【0053】、【0059】、表1－3 & WO 2007/054697 A1, 第10頁第17行-第13頁第13行, 第18頁第2-13行, Table 1-3 & US 2009/0130937 A1 & GB 522980 D & EP 1945584 A1 & DE 602006015991 D & KR 10-2008-0066942 A & CA 2629102 A & CN 101356129 A & ZA 200803364 A & AT 476396 T & ES 2349477 T & AU 2006313594 B	1－5

☒ 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

0 6 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

斎藤 克也

4 S

9 3 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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 請求項の番号
Y	JP 2756258 B2 (ミネソタ マイニング アンド マニユファクチュ アリング カンパニー) 1998. 05. 25, 第8欄第5－29行 & EP 294208 A2, 第4頁第34－50行 & US 4954462 A & US 5185299 A & DE 3883083 T & DE 3883083 A & ES 2058281 T & CA 1317978 A & KR 10-1995-0008593 B	1－5
Y	WO 2006/129844 A1 (帝人株式会社) 2006. 12. 07, 請求の範囲 & EP 1887112 A1, Claims & JP 4575444 B2 & US 2009/0208744 A1 & DE 602006014268 D & KR 10-2008-0015875 A & CN 101213330 A & AT 467704 T	3, 4
P, A	JP 2011-106050 A (ニチアス株式会社) 2011. 06. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1－5
E, X	JP 2011-196008 A (ニチアス株式会社) 2011. 10. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1－5