

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年12月7日 (07.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/129731 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 6/92 (2006.01) *D04H 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310930
- (22) 国際出願日: 2006年5月31日 (31.05.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-161196 2005年6月1日 (01.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大淵 省二 (OBUCHI, Shoji) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 黒木 孝行 (KUROKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 本村 茂之 (MOTOMURA, Shigeyuki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 森本 尚史 (MORIMOTO, Hisashi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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。

(54) Title: BIODEGRADABLE POLYESTER FIBER

(54) 発明の名称: 生分解性ポリエステル繊維

(57) Abstract: A biodegradable polyester fiber, nonwoven fabric and sanitary goods from the nonwoven fabric that excel in flexibility and thermal shrinkage resistance. There is provided a biodegradable polyester fiber comprised of biodegradable polyester composition (C) containing 70 to 99 parts by weight of biodegradable polyester (A) and 30 to 1 parts by weight (the sum of components (A) and (B) being 100 parts by weight) of modification material (B) of a specified ester compound. Further, there is provided a biodegradable polyester nonwoven fabric comprised of the above biodegradable polyester fiber.

(57) 要約: 本発明の課題は、柔軟性および耐熱収縮性に優れた生分解性ポリエステル繊維、不織布および該不織布よりなる衛生用品を提供することにある。本発明の生分解性ポリエステル繊維は、生分解性ポリエステル(A)70~99重量部と、特定のエステル化合物からなる改質材(B)30~1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)とを含む生分解性ポリエステル組成物(C)からなる。また、本発明の生分解性ポリエステル不織布は、前記本発明の生分解性ポリエステル繊維からなる。

WO 2006/129731 A1

明 細 書

生分解性ポリエステル繊維

技術分野

[0001] 本発明は、自然環境下において分解性を有する生分解性ポリエステル組成物からなる生分解性ポリエステル繊維、該繊維よりなる不織布および該不織布よりなる衛生用品に関する。さらに詳しくは、生分解性ポリエステルおよび改質材を含む生分解性ポリエステル組成物からなり、柔軟性および耐熱収縮性に優れた生分解性ポリエステル繊維、該繊維よりなる不織布、該不織布よりなる衛生用品に関する。

背景技術

[0002] 従来から、分解性を有する繊維および該繊維からなる不織布としては、例えば、天然繊維または再生繊維由来の生分解性繊維である、コットン、麻、羊毛、レーヨン、キチン、アルギン酸等からなる繊維および不織布が知られている。

[0003] しかし、これらの生分解性材料からなる繊維および不織布は、一般的に親水性かつ吸水性を有することから、例えば、使い捨ておむつのトップシートのように疎水性および低吸水性を要し、かつ、湿潤時のドライ感が要求される用途には適さない。また、これらの繊維および不織布は、湿潤環境下での強力や寸法安定性の低下が著しく、一般産業用資材用途としての展開には限界があった。さらに、これらの繊維は非熱可塑性であることから、熱成形性を有さず、加工性に劣るものであった。

[0004] そこで、近年、熱可塑性かつ疎水性の生分解性重合体を用いた熔融紡糸法による生分解性繊維や生分解性不織布に関する研究開発が盛んとなっている。例えば、ポリ乳酸の繊維化および不織布化が種々検討されている。特に、ポリ乳酸は生分解性ポリエステルの中でも融点が比較的高く、耐熱性を要する用途において有用であるため、ポリ乳酸不織布の実用化が期待されている。

[0005] これまでにポリ乳酸を用いた不織布としては、特開平7-126970号公報(特許文献1)に、ポリ乳酸を主成分とする短繊維不織布が示されており、また、ポリ乳酸短繊維不織布の製造に有用なポリ乳酸の短繊維が特開平6-212511号公報(特許文献2)に開示されている。しかし、ポリ乳酸よりなる不織布は柔軟性が不足しており、ま

た、ポリプレピレン等の不織布と比べれば耐熱性が充分ではないため、その用途は限定される。

[0006] ポリ乳酸に可塑剤等の添加剤を添加して柔軟性を付与した材料の開発については、例えば、特開2003-292474号公報(特許文献3)に、特定のエステル化合物を可塑剤として用いた例が開示されているが、この材料の繊維および不織布への適用については開示されていない。

特許文献1:特開平7-126970号公報

特許文献2:特開平6-212511号公報

特許文献3:特開2003-292474号公報

発明の開示

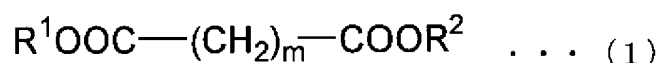
発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、柔軟性および耐熱収縮性に優れた生分解性ポリエステル繊維、不織布および該不織布よりなる衛生用品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る生分解性ポリエステル繊維は、生分解性ポリエステル(A)70~99重量部および改質材(B)30~1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)を含む生分解性ポリエステル組成物(C)からなり、該改質材(B)が下記一般式(1)で示されるエステル化合物であることを特徴とする。

[0009] [化1]



[0010] (式中、 R^1 および R^2 は互いに異なり、それぞれ下記一般式(2)で表される基を示し、 m は0~8の整数を示す。)

[0011] [化2]



[0012] (式中、 R^3 は炭素数1~6のアルキレン基を示し、 R^4 は炭素数1~10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~15のアリールアルキ

ル基または炭素数7～15のアルキルアール基を示し、nは0～6の整数を示す。)

本発明の生分解性ポリエステル繊維は、130℃における熱収縮率が10%以下であることが好ましい。

[0013] 前記生分解性ポリエステル(A)は、好ましくは乳酸系樹脂、より好ましくはポリ乳酸である。前記生分解性ポリエステル組成物(C)は、前記生分解性ポリエステル(A)と前記改質材(B)との合計量100重量部に対して分解促進剤(D)1～20重量部をさらに含んでもよい。

[0014] 本発明に係る生分解性ポリエステル不織布は、上記本発明の生分解性ポリエステル繊維からなることを特徴とする。

[0015] 本発明の生分解性ポリエステル不織布は、縦方向(MD)の剛軟度[JIS L1096の8.19.1に記載のA法(45°カンチレバー法)に準拠]と、横方向(CD)の剛軟度[同法に準拠]との合計が100mm以下であることが好ましい。また、前記縦方向(MD)の剛軟度が60mm～0mmであり、前記横方向(CD)の剛軟度が40mm～0mmであることがより好ましい。

[0016] 本発明に係る衛生用品は、上記本発明の生分解性ポリエステル不織布からなり、たとえば、生理用ナプキン、パンティーライナー、使い捨て紙おむつおよび生理用タンポンアプリケーションなどが挙げられる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、生分解性を有するとともに、実用上十分な柔軟性および耐熱収縮安定性を有する生分解性ポリエステル繊維、不織布および該不織布よりなる衛生用品が得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、本発明に係る生分解性ポリエステル繊維、該繊維からなる生分解性ポリエステル不織布および該不織布からなる衛生用品について、詳細に説明する。

[0019] [生分解性ポリエステル繊維]

本発明に係る生分解性ポリエステル繊維は、生分解性ポリエステル(A)および改質剤(B)、必要に応じて分解促進剤(D)などを含有する生分解性ポリエステル組成物(C)から得られる繊維である。

[0020] <生分解性ポリエステル(A)>

本発明で用いられる生分解性ポリエステル(A)は、例えば、ヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸から選ばれる1種または2種以上からなる脂肪族ポリエステルもしくは芳香族ポリエステルであって、生分解性を有する熱可塑性樹脂である。

[0021] 上記生分解性ポリエステル(A)は、ホモポリマーまたはコポリマー(ランダム、ブロック、櫛型など)のいずれの形態をとることもできる。例えば、後述するポリ乳酸系樹脂、ポリエチレンサクシネート系樹脂、ポリエチレンサクシネートアジペート系樹脂、ポリブチレンサクシネート系樹脂、ポリブチレンサクシネートアジペート系樹脂、ポリブチレンサクシネートカーボネート系樹脂、ポリエチレンカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレートアジペート系樹脂、ポリブチレンサクシネートテレフタレート系樹脂、ポリブチレンアジペートテレフタレート系樹脂、ポリカプロラクトン系樹脂、ポリグリコール酸系樹脂等が挙げられる。

[0022] 特に、後述するポリ乳酸系樹脂、さらにはポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンテレフタレートアジペートおよびポリエチレンテレフタレートアジペートは、既に市販されており安価かつ容易に入手可能であることから好ましい。

[0023] これらを構成する単量体単位は化学修飾されていてもよく、異種の単量体の共重合物であってもよい。また、グリコール酸や3-ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸、コハク酸やアジピン酸等の多価カルボン酸、酢酸セルロースやエチルセルロース等の多糖類、エチレングリコールやジエチレングリコール等の多価アルコールのうち1種または2種以上と、上記樹脂を構成する単量体の混合物との共重合体であってもよい。さらに、本発明の目的を阻害しない範囲で、例えばデンプン系樹脂、キトサン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂や石油系樹脂を配合してもよい。

[0024] 上記生分解性ポリエステル(A)の分子量は、重量平均分子量(Mw)で、好ましくは6万~100万、より好ましくは8万~50万、特に好ましくは10万~30万の範囲である。一般的に、重量平均分子量(Mw)が6万より小さい場合、樹脂組成物を成形加工して得られた成形体の機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が100万を超える

場合、成形加工時の溶融粘度が極端に高くなって取扱い困難となったり、製造上不経済となったりする場合がある。

- [0025] 分子量分布 (M_w/M_n) も同様に、実質的に成形加工が可能で、実質的に十分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には1.5~8が好ましく、2~6がより好ましく、2~5が特に好ましい。
- [0026] 本発明におけるポリ乳酸系樹脂とは、乳酸単位を50重量%以上、好ましくは75重量%以上を含有する重合体を主成分とする重合体組成物を意味するものであり、原料に用いられる乳酸類としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、これらの混合物または乳酸の環状二量体であるラクタイドを使用することができる。
- [0027] ポリ乳酸系樹脂中の乳酸単位の構成としては、L-乳酸、D-乳酸およびこれらの混合物があるが、その用途によって適宜選択することができる。
- [0028] ポリ乳酸系樹脂として、L-乳酸が主成分のポリ乳酸を用いる場合は、D-乳酸:L-乳酸=0.1:99.9~30:70であることが好ましく、0.1:99.9~15:85であることがより好ましく、0.1:99.9~6:94であることがさらに好ましく、0.1:99.9~2:98であることが特に好ましい。
- [0029] 一方、D-乳酸が主成分のポリ乳酸を用いる場合は、L-乳酸:D-乳酸=1:99~30:70であることが好ましく、0.1:99.9~15:85であることがより好ましく、0.1:99.9~6:94であることがさらに好ましく、0.1:99.9~2:98であることが特に好ましい。
- [0030] また、D-乳酸とL-乳酸の構成割合が異なる2種類以上のポリ乳酸をブレンドすることも可能である。
- [0031] 上記生分解性ポリエステル(A)の製造方法としては、公知の方法が用いられる。本発明で好ましく用いられるポリ乳酸系樹脂の場合、例えば、
- (1) 乳酸または乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法(例えば、米国特許5,310,865号参照)、
 - (2) 乳酸の環状二量体(ラクタイド)を溶融重合する開環重合法(例えば、米国特許2,758,987号参照)、
 - (3) 乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状二量体(例えば、ラクタイドやグリコライ

ド)と ϵ -カプロラクトンとを、触媒の存在下、熔融重合する開環重合法(例えば、米国特許4,057,537号参照)、

(4) 乳酸、脂肪族二価アルコールおよび脂肪族二塩基酸の混合物を、直接脱水重縮合する方法(例えば、米国特許5,428,126号参照)、

(5) ポリ乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸とのポリマーを、有機溶媒存在下で縮合する方法(例えば、欧州特許公報0712880A2号参照)、

(6) 触媒の存在下で、乳酸の脱水重縮合反応を行うことによりポリエステル重合体を製造するに際し、少なくとも一部の工程で固相重合を行う方法

などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

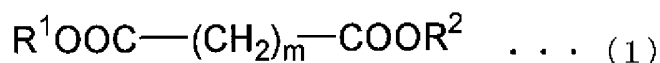
[0032] また、少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて共重合させてもよく、また、ジイソシアネート化合物等のような結合剤(高分子鎖延長剤)を用いて分子量を上げてよい。

[0033] 上記生分解性ポリエステル(A)は、ポリ乳酸系樹脂であることがより好ましく、ポリ乳酸であることが特に好ましい。

[0034] <改質剤(B)>

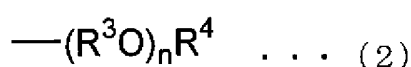
本発明で用いられる改質材(B)は、生分解性ポリエステル(A)に添加することにより柔軟性および耐熱収縮性を付与する添加剤であり、下記式(1)で示されるエステル化合物である。

[0035] [化3]



[0036] 式(1)中、 R^1 および R^2 は互いに異なり、それぞれ下記一般式(2)で表される基を示し、 m は0~8の整数を示す。

[0037] [化4]



[0038] 式(2)中、 R^3 は炭素数1~6のアルキレン基を示し、 R^4 は炭素数1~10の直鎖もしくは

は分岐状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~15のアリールアルキル基または炭素数7~15のアルキルアリール基を示し、nは0~6の整数を示す。

[0039] 上記エステル化合物の原料となる二塩基酸としては、例えば、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられる。これらの中ではコハク酸またはアジピン酸が好ましい。

[0040] また、上記エステル化合物の原料となるアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1,1-ジメチル-1-エタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、フェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどが挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールが好ましく、ベンジルアルコール、1-ブタノール、オクタノール、フェネチルアルコールがより好ましい。

[0041] また、上記エステル化合物の原料となるエーテルアルコールとしては、上記アルコールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物などが挙げられる。具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノベンジルエーテル等のエチレンオキサイド付加物；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、

ジプロピレングリコールモノベンジルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノベンジルエーテル等のプロピレンオキサイド付加物などが挙げられる。

[0042] これらの中では、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましく、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがより好ましい。

[0043] 上記二塩基酸とアルコールまたはエーテルアルコールとの反応によって得られる化合物としては、例えば、メチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、ベンジルメチルジグリコールアジペート、ベンジルブチルジグリコールアジペートなどが挙げられる。

[0044] 上記改質材(B)としては、市場から入手できるエステル化合物を用いることも可能である。市場から入手できるものの例として、商品名:ダイファッティ-101(大八化学工業(株)製)などを挙げる事ができる。また、これらの改質材を単独で用いても、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0045] 上記エステル化合物の数平均分子量(Mn)は、特に限定されないが、一般に分子量が小さいほど改質効果が大い反面、安定性が低く、成形品表面へのブリードアウトによるブロッキングおよび汚れ発生の可能性が大きくなる。そのため、エステル化合物の数平均分子量(Mn)は、200~1500程度が好ましく、300~1000程度がより好ましい。

[0046] <生分解性ポリエステル組成物(C)>

本発明で用いられる生分解性ポリエステル組成物(C)は、上記生分解性ポリエステル(A)と上記改質材(B)とを含む樹脂組成物である。前記組成物(C)における生分解性ポリエステル(A)の含有量は、70~99重量部、好ましくは75~95重量部、より好ましくは80~90重量部であり、改質剤(B)の含有量は、30~1重量部、好ましくは

25～5重量部、より好ましくは20～10重量部である(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)。

[0047] 上記生分解性ポリエステル組成物(C)には、本発明の目的を損なわない範囲で、上記改質材(B)以外の各種添加剤、例えば、可塑剤、相容化剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、無機フィラー等を付加成分として添加してもよい。

[0048] また、上記生分解性ポリエステル組成物(C)には、本発明の目的を損なわない範囲で上記生分解性ポリエステル(A)以外の樹脂、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等の化石資源を原料とする樹脂を付加成分として混合してもよい。

[0049] <分解促進剤(D)>

本発明の生分解性ポリエステル組成物で作られた不織布は、生分解性を有するため、生理用品として使用后廃棄された場合、コンポストや土中で分解される。その結果、ごみ処理場の負荷を低減させることになる。特に、生理用品がトイレに流されて下水処理場に到達した場合、砂沈槽または活性汚泥回収槽にて沈澱回収され、最終的に汚泥処理場(埋立)に運ばれるため、汚泥処理場で効果的に分解消滅することが好ましい。

[0050] 生分解性ポリエステル組成物からなる不織布の生分解期間が短いほど、埋立地の減容化となり好ましい。ポリ乳酸を主体として作られた本発明の不織布は、土中でおよそ数年かかって消滅するが、ポリ乳酸の分解期間をさらに短縮させるために、分解促進剤を含有させることが好ましい。分解促進剤を含有させることにより、前記分解期間は1～6ヶ月となる。添加量を増せば、分解期間は短くなるが、不織布の物性が損なわれる場合があるため、用途に応じて適宜添加量を選択すればよい。

[0051] 分解促進剤の添加量は、生分解性ポリエステル組成物100重量部に対し、好ましくは1～20重量部、より好ましくは2～10重量部、特に好ましくは3～7重量部である。

[0052] 本発明で必要に応じて用いられる分解促進剤(D)は、上記生分解性ポリエステル組成物(C)の分解を促進する作用を有するものであって、具体的には、親水性セグメント(d-1)としてポリアミノ酸を有し、疎水性セグメント(d-2)として上記生分解性

ポリエステルを有するブロックもしくはグラフト共重合体である。

- [0053] 本発明において、疎水性セグメントとは、特に水に難溶もしくは不溶である分解性ポリエステルまたはそれから誘導されたセグメントであり、もう一方の親水性セグメントよりも疎水的なものである。また、親水性セグメントとは、水に可溶性ポリマーまたはそれから誘導されたセグメント、あるいは、水に難溶であっても前記疎水性セグメントよりも親水的であるポリマーまたはそれから誘導されたセグメントである。
- [0054] 上記分解促進剤(D)における親水性セグメント(d-1)としては、そのセグメント中にポリアミノ酸を含有するものであればよく、特に限定されるものではないが、好ましくはアスパラギン酸由来の構成単位を含有するものであり、より好ましくは、アスパラギン酸由来の構成単位を、親水性セグメントの全体量のうち1モル%以上、好ましくは10モル%以上として含有するものであり、特に好ましくは、親水性セグメントがアスパラギン酸由来の構成単位からなるものである。
- [0055] また、疎水性セグメント(d-2)としては、そのセグメント中に分解性ポリエステルを含有するものであればよく、特に限定されるものではないが、好ましくは脂肪族ポリエステルに由来する構成単位を含有するものであり、より好ましくは、乳酸由来の構成単位を、疎水性セグメントの全体量のうち1モル%以上、好ましくは10モル%以上含有するものであり、特に好ましくは、疎水性セグメントが乳酸由来の構成単位からなるものである。
- [0056] 上記分解促進剤(D)の好ましい形態は、構造中に、親水性セグメント(d-1)としてアスパラギン酸に由来する構成単位と、疎水性セグメント(d-2)として生分解性ポリエステルに由来する構成単位(以下、疎水性セグメント(d-2)に由来する構成単位とする。)とが共存する。この共重合体中には、親水性セグメント(d-1)のアスパラギン酸に由来する構成単位1モル%以上と、疎水性セグメント(d-2)に由来する構成単位1モル%以上とが含まれていることが好ましい。
- [0057] 上記分解促進剤(D)において、親水性セグメント(d-1)のアスパラギン酸由来単位と疎水性セグメント(d-2)由来単位との組成比は、特に限定されるものではないが、好ましくは1/1~1/50である。
- [0058] 上記分解促進剤(D)を構成する共重合体中には、親水性セグメント(d-1)のアス

パラギン酸および疎水性セグメント(d-2)以外の構成要素が共重合により存在していてもよい。ただし、その量は分解促進剤(D)の性質を大きく損なわない程度であることが必要であり、かかる点を考慮すると、その量はおよそ20モル%以下である。

[0059] なお、アスパラギン酸は、脱水縮合してコハク酸イミド単位を有する重合体を生成するが、アスパラギン酸に由来する構成単位とは、コハク酸イミド単位をも含む意味である。また、分解促進剤(D)の構造に含まれるアスパラギン酸単位は、 α -アミド型単量体単位および β -アミド型単量体単位が混在し得るものであり、両者の比は特に限定されない。

[0060] 上記分解促進剤(D)は、アスパラギン酸と、ヒドロキシカルボン酸類、ラクチド類またはラクトン類との共重合反応により得られ、その製造方法は特に限定されない。一般には、アスパラギン酸とヒドロキシカルボン酸類等とを所望の比で混合し、加熱下に重合することにより得ることができる。

[0061] 上記分解促進剤(D)の分子量については、上記生分解性ポリエステル組成物(C)と良好に混合でき、分解促進効果を大きくする点から、重量平均分子量(Mw)が、好ましくは1000~10万、より好ましくは2000~5万である。

[0062] 上記分解促進剤(D)を構成する親水性セグメント(d-1)および疎水性セグメント(d-2)は、ブロックまたはグラフト共重合体のいずれの構成をとっても問題なく使用できる。

[0063] <組成物(C)の調製方法>

本発明において、生分解性ポリエステル(A)および改質材(B)、必要に応じて分解促進剤(D)や他の添加剤を混合する方法は特に限定されないが、加熱溶融または溶媒に溶解させて、攪拌混合する方法が好ましい。例えば、生分解性ポリエステル(A)および改質材(B)、必要に応じて分解促進剤(D)や他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、タンブラー型ミキサー等を用いて混合した後、一軸または二軸スクルー型押出機を用いて連続混練する。ここで、生分解性ポリエステル(A)および改質材(B)、必要に応じて用いられる分解促進剤(D)や他の添加剤の分散性をより向上させるためには、二軸押出機の方が好ましい。

[0064] <生分解性ポリエステル繊維の製造方法>

本発明に係る生分解性ポリエステル繊維を得る方法としては、公知の紡糸方法が適用され、単独紡糸でも複合紡糸でもよく、特に複合紡糸の形態としては、芯鞘型および並列型複合紡糸が挙げられる。具体的な紡糸方法としては、上記組成物(C)を、押出機を用いて熔融紡糸する熔融紡糸法；上記組成物(C)を溶媒に溶解して溶液とした後、該溶液をノズルから貧溶媒中に吐出させる湿式紡糸法；該溶液をノズルから乾燥気体中に吐出させる乾式紡糸法などが挙げられる。なお、前記熔融紡糸法には、一軸押出機や二軸押出機等の公知の押出機を用いることができる。押出機の口金(ノズル)の口径は、必要とする繊維の直径(糸径)と、押出機の吐出速度や引き取り速度との関係によって適宜決定されるが、好ましくは0.1~3.0mm程度である。

[0065] 上記紡糸法のいずれにおいても、紡糸後の繊維の延伸は必ずしも行う必要はないが、延伸を行う場合には、1.1~20倍、好ましくは2~15倍に延伸する。繊維の好ましい糸径は0.5~40デニールである。

[0066] 本発明の繊維は、平均繊維径が7 μ m以上40 μ m以下であり、好ましくは10 μ m以上37 μ m以下、より好ましくは12 μ m以上35 μ m以下である。平均繊維径が前記範囲であると、紡糸性および強度に優れる。

[0067] 本発明の繊維は、130 $^{\circ}$ Cにおける熱収縮率が、好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは5%以下である。熱収縮率が10%以下であると、熱成型加工等での収縮がほとんどなく、製品化が容易であり、また、100 $^{\circ}$ C近い高温環境下にさらされるような使用形態でも、形態保持性に優れる。

[0068] [生分解性ポリエステル不織布]

本発明の生分解性ポリエステル不織布は、前記本発明の生分解性ポリエステル繊維からなる。本発明の不織布を構成する単繊維または複合繊維は、長繊維または短繊維のいずれでもよく、使用目的により適宜選択できる。

[0069] 本発明の不織布の製造方法としては、特に制限がなく、公知の方法、例えば、乾式法、スパンボンド法、メルトブロー法、湿式法などが挙げられる。すなわち、生分解性ポリエステル組成物(C)を上記のような方法で紡糸した後、ウェブと呼ばれる繊維の塊状態を形成し、該ウェブを従来公知の方法により結合することにより得られる。

[0070] 上記ウェブの製造方法としては特に限定されず、公知の方法を採用することができ

る。例えば、フラットカード機、ローラカード機、ガーネット機等を用いるカード式や、メルトブロー式などが挙げられる。また、樹脂を紡糸する際、紡糸機のノズルから繊維が出るときに高速空気を吹き付け、気流に直角な穴あきコンベア上に集めてウェブを形成させるスパンボンド式でもよい。

- [0071] 上記のようにして得られたウェブから本発明の生分解性不織布を得る方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、針により交絡させるニードルパンチ法、糸により交絡させるステッチボンド法、水流により交絡させるスパンレース法、ジェットボンド法、熱により接着させるサーマルボンド法、接着剤を利用するケミカルボンド法、レジソボンド法などが挙げられる。
- [0072] 本発明の不織布の目付は、 $1\text{g}/\text{m}^2 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $7\text{g}/\text{m}^2 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $10\text{g}/\text{m}^2 \sim 40\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $12\text{g}/\text{m}^2 \sim 30\text{g}/\text{m}^2$ である。目付が前記範囲にあると、繊維間の間隙が適度で、包装性、遮蔽性および保持性に優れる。
- [0073] 本発明の不織布は、縦方向(MD)の剛軟度[JIS L1096の8. 19. 1に記載のA法(45°カンチレバー法)に準拠]と、横方向(CD)の剛軟度[同法に準拠]との合計値が、好ましくは100mm~0mm、より好ましくは90mm~0mm、特に好ましくは80mm~0mmである。剛軟度が前記範囲であると柔軟性に優れる。剛軟度は低いほど柔軟性に優れる。
- [0074] また、前記縦方向(MD)の剛軟度は、好ましくは60mm~0mm、より好ましくは50mm~0mm、特に好ましくは40mm~0mmであり、横方向(CD)の剛軟度は、好ましくは40mm~0mm、より好ましくは30mm~0mm、特に好ましくは20mm~0mmである。
- [0075] 本発明の不織布の好ましい形態は、構成繊維同士が水流交絡処理等により交絡して一体化してなるもの、熱風処理等により繊維交点が熱融着して一体化してなるもの、また、部分熱圧着処理により部分的な熱圧着部を有することにより一体化してなるものなどが挙げられる。中でも、部分的に熱圧着されて不織布としての形態が保持されているものが、強力な点から好ましい。部分的に熱圧着された不織布は、点状融着区域においてのみ接着されているため、柔軟性と形態保持性とを兼ね備えたものと

なり、柔らかくて毛羽立ちにくい不織布となる。

[0076] ここで、部分的な熱圧着とは、エンボス加工または超音波融着処理によって点状融着区域を形成することをいい、具体的には、加熱されたエンボスロールと表面が平滑なロールとの間にウェブを通して繊維間に点状融着区域を形成する方法、あるいは、パターンロール上で超音波による高周波を印加してパターン部の繊維間に点状融着区域を形成する方法がある。

[0077] [用途]

本発明に係る生分解性ポリエステル繊維の好適な成形品の例として、編物、織物、不織布、網、ロープ、その他の各種成形品が挙げられ、本発明に係る生分解性ポリエステル不織布の好適な用途としては、衛生用品、生活資材、農業資材、土木資材が挙げられる。

[0078] 本発明に係る生分解性ポリエステル繊維または不織布を、公知のホットメルト接着あるいは熱接着などの方法で相互に接着して固定することにより、衛生用品を製造することができる。衛生用品としては、例えば、生理用タンポンアプリケータ、生理用ナプキン、パンティーライナー、使い捨て紙おむつ、失禁用パッド等が挙げられる。

[0079] 本発明の生分解性ポリエステル繊維または不織布を用いることにより、生分解性を有するとともに、実用上十分な柔軟性および耐熱収縮安定性を有する衛生用品が得られる。

[0080] [実施例]

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例等における物性等の各種測定・評価方法は以下のとおりである。

[0081] <機械強度>

下記に示した手順以外は全てJIS L1906に準拠して測定した。

1) 不織布から試験片(幅25mm、長さ200mm)を、縦方向(MD)および横方向(CD)用にそれぞれ5枚採取した。

2) 採取した各試験片につき、引張試験機(インストロン社製5564型)を用い、チャック間100mm、引張速度100mm/minの条件で引張試験を行った。試験片が破断

に至るまでに示した最大荷重値(N/25mm)を測定し、それらの平均値を算出した。また、最大荷重時の伸びを引張最大点伸度(%)とし、それらの平均値を算出した。

[0082] <目付量>

不織布から100mm×100mmの試験片を10枚切り出し、JIS L1906に準拠して測定し、g/m²に換算した。

[0083] <剛軟度>

不織布の剛軟度を、JIS L1096の8.19.1に記載されているA法(45°カンチレバー法)に準拠して測定した。具体的には、不織布から、2cm×15cmの試験片を縦方向(MD)および横方向(CD)用にそれぞれ3枚採取した。一端が45度の斜面をもつ、表面の滑らかな水平台の上に、試験片の短辺をスケール基線に合わせて置いた。次に、適当な方法によって試験片を斜面の方向に緩やかに滑らせて、試験片の一端の中央点が斜面と接したとき他端の位置をスケールによって読んだ。剛軟度は、試験片が移動した長さ(mm)で示され、それぞれ3枚を測り、縦方向および横方向それぞれの平均値を算出し、整数位に丸めた。

[0084] <熱収縮率>

1)表面が滑らかで光沢のある紙片に空間距離100mmの区分線を作った。エンボスロールにより加熱加圧処理される前の不織布からとりだした繊維の束を、紙片に置き両端をテープで貼り付け固着させた。繊維の一端を切断し、100mm長の繊維の束を得た。

2)この試料を、乾燥機(130°C)で1分間加熱した。

3)加熱後の繊維の長さを測定し、{(加熱前長さ(100mm)－加熱後長さ)／加熱前長さ(100mm)}×100(%)で計算し、3回の平均値を熱収縮率とした。

[0085] <繊維径>

光学顕微鏡にて測定し、10ヶ所の平均値を繊維径とした。

[0086] <ブリードテスト>

不織布から10cm×10cmの試験片を採取し、恒温乾燥機中で80°C×24時間のエージングを行った。以下の基準でブリード性を評価した。

AA:改質材のブリードなし

BB:改質材のブリード少しあり

CC:改質材のブリードあり。

[0087] <成形性(紡糸性)>

熔融紡糸中10分間における糸切れの回数を目視で行った。以下の基準で成形性(紡糸性)を評価した。

○:糸切れなし

△:糸切れあり(1回/10分以下)

×:糸切れあり(2回/10分以上)。

[0088] [実施例1]

生分解性ポリエステルとしてポリ乳酸[三井化学(株)製、商品名:LACEA H-400]を用い、二軸押出機にて200~220℃で、改質材としてダイファッティ-101[大八化学工業(株)製]を装入しながら、重量比85/15でブレンドし、ペレットを得た。得られたペレットを60~70℃で乾燥した。乾燥を行ったペレットを用いてスパンボンド法により熔融紡糸を行い、ウェブをエンボスロールで加熱加圧処理して目付量が20g/m²の不織布を得た。得られた不織布について機械強度、剛軟度等を測定して評価した。結果を表1に示す。

[0089] [実施例2]

生分解性ポリエステルとしてポリ乳酸[三井化学(株)製、商品名:LACEA H-400]を用い、二軸押出機にて200~220℃で、改質材としてダイファッティ-101[大八化学工業(株)製]を装入しながら、重量比75/25でブレンドし、ペレットを得た。得られたペレットを60~70℃で乾燥した。乾燥を行ったペレットを用いてスパンボンド法により熔融紡糸を行い、ウェブをエンボスロールで加熱加圧処理して目付量が20g/m²の不織布を得た。得られた不織布について機械強度、剛軟度等を測定して評価した。結果を表1に示す。

[0090] [比較例1]

実施例1において、改質材を添加せずポリ乳酸[三井化学(株)製、商品名:LACEA H-400]のみとしたこと以外は、実施例1と同様の方法で目付量が20g/m²の不織布を得た。得られた不織布について機械強度等を測定して評価した。結果を表1

に示す。

[0091] [比較例2]

ポリ乳酸樹脂(三井化学(株)製、商品名:LACEA H-400)と脂肪族ポリエステル(昭和高分子(株)製、商品名:ピオノーレ # 1020)とを重量比85/15でブレンドし、スパンボンド法により溶融紡糸を行い、ウェブをエンボスロールで加熱加圧処理して目付量が $20\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を得た。得られた不織布について機械強度等を測定して評価した。結果を表1に示す。

[0092] [比較例3]

実施例1において、改質材をATBC(アセチルトリブチルクエン酸)としたこと以外は、実施例1と同様の方法で目付量が $20\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を得た。得られた不織布について機械強度等を測定して評価した。結果を表1に示す。

[0093] [比較例4]

生分解性ポリエステルとしてポリ乳酸[三井化学(株)製、商品名:LACEA H-400]を用い、二軸押出機にて $200\sim 220^\circ\text{C}$ で、改質材としてダイファッティ-101[大八化学工業(株)製]を装入しながら、重量比65/35でブレンドし、ペレットを得た。得られたペレットを $60\sim 70^\circ\text{C}$ で乾燥した。乾燥を行ったペレットを用いてスパンボンド法により溶融紡糸を行い、ウェブをエンボスロールで加熱加圧処理して目付量が $20\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を得た。得られた不織布について機械強度、剛軟度等を測定して評価した。結果を表1に示す。

[0094] [実施例3]

生分解性ポリエステルとしてポリ乳酸[三井化学(株)製、商品名:LACEA H-400]を用い、二軸押出機にて $200\sim 220^\circ\text{C}$ で、改質材としてダイファッティ-101[大八化学工業(株)製]を装入しながら、重量比90/10でブレンドし、ペレットを得た。得られたペレットを $60\sim 70^\circ\text{C}$ で乾燥した。乾燥を行ったペレットを用いてスパンボンド法により溶融紡糸を行い、ウェブをエンボスロールで加熱加圧処理して目付量が $20\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を得た。得られた不織布について機械強度、剛軟度等を測定して評価した。結果を表1に示す。

[0095] [調製例1] 分解促進剤(アスパラギン酸-乳酸共重合体、PALS)

グラスライニングした4m³の反応機にL-アスパラギン酸130kgおよび90%L-乳酸水溶液500kgを装入し、窒素気流下、反応水を留去しながら180℃で25時間反応させた。反応釜下部の取り出し口より生成物を取り出して冷却固化させ、得られた固体を粉砕し、粉末状ポリマー(アスパラギン酸-乳酸共重合体、PALS)を得た。重量平均分子量(Mw)は9000であった。

[0096] [実施例4]

生分解性ポリエステルとしてポリ乳酸[三井化学(株)製、商品名:LACEA H-400]を用い、二軸押出機にて200~220℃で、改質材としてダイファッティ-101[大八化学工業(株)製]と、分解促進剤として調整例1で得られたアスパラギン酸-乳酸共重合体(PALS)とを装入しながら、重量比80/15/5でブレンドし、ペレットを得た。得られたペレットを60~70℃で乾燥した。乾燥を行ったペレットを用いてスパンボンド法により熔融紡糸を行い、ウェブをエンボスロールで加熱加圧処理して目付量が20g/m²の不織布を得た。得られた不織布について機械強度、剛軟度等を測定して評価した。結果を表1に示す。

[0097] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成	ポリ乳酸(A)	85	75	90	85	100	85	85	65
	種類	b1	b1	b1	b1	-	b2	b3	b1
	重量部	15	25	10	15	0	15	15	35
	種類	-	-	-	d1	-	-	-	-
	分解促進剤(D)	0	0	0	5	0	0	0	0
機械強度	MD引張最大点強度 N/25mm	19.1	18.5	19.2	19.5	20.2	17.4	15.4	17.1
	CD引張最大点強度 N/25mm	4.8	4.1	4.9	3.6	5.3	3.9	3.4	3.6
	MD引張最大点伸度 %	31	33	30	31	28	30	28	38
	CD引張最大点伸度 %	40	45	38	39	32	37	38	47
剛軟度	MD	45	43	52	54	91	55	60	41
	CD	25	24	30	27	40	34	37	22
	計	70	67	82	81	131	89	97	63
熱収縮率	%	0	0	0	0	0	15	19	0
繊維径	μm	20	21	20	21	20	25	24	20
ブリード性	-	AA	AA	AA	AA	AA	AA	CC	AA
成形性(紡糸性)	-	○	○	○	○	○	○	○	x

改質材b1:ダイアアッティ-101[大八化学工業(株)製]

改質材b2:ピオノーレ#1020[昭和高分子(株)製]

改質材b3:ATBC(アセチルトリアブチルアルコール)

分解促進剤d1:アスパラギン酸-乳酸共重合体(PALS)

[0098] 上記表1に示すように、実施例1～4と比較例1～4との対比から、特定の改質材を特定の割合でブレンドした実施例1～4が、機械強度と剛軟度のバランス、および耐熱収縮性に優れることが判った。

[0099] [参考例]

上記実施例1、4および比較例1で得られた不織布を、35℃の蒸留水中に入れ、1週間、2週間のラップサンプルを採取し、その重量平均分子量(Mw)を測定した。分子量保持率を以下の方法にて算出した。

[0100] 分子量保持率 = (ラップサンプルのMw) / (試験前のMw) × 100 (%)

なお、Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、カラム温度40℃、クロロホルム溶媒にてポリスチレン標準サンプルとの比較で求めた。結果を表2に示す。

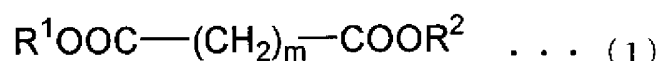
[0101] [表2]

		参考例1	参考例2	参考例3
不織布の種類		実施例4の 不織布	実施例1の 不織布	比較例1の 不織布
分子量保持率(%)	0日目	100	100	100
	7日目	82	98	99
	14日目	74	95	97

請求の範囲

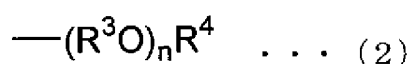
- [1] 生分解性ポリエステル(A) 70～99重量部および改質材(B) 30～1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)を含む生分解性ポリエステル組成物(C)からなり、該改質材(B)が下記一般式(1)で示されるエステル化合物であることを特徴とする生分解性ポリエステル繊維。

[化1]



(式中、 R^1 および R^2 は互いに異なり、それぞれ下記一般式(2)で表される基を示し、 m は0～8の整数を示す。)

[化2]



(式中、 R^3 は炭素数1～6のアルキレン基を示し、 R^4 は炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～15のアリールアルキル基または炭素数7～15のアルキルアリール基を示し、 n は0～6の整数を示す。)

- [2] 130℃における熱収縮率が10%以下であることを特徴とする請求項1に記載の生分解性ポリエステル繊維。
- [3] 前記生分解性ポリエステル(A)が乳酸系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の生分解性ポリエステル繊維。
- [4] 前記生分解性ポリエステル(A)がポリ乳酸であることを特徴とする請求項1に記載の生分解性ポリエステル繊維。
- [5] 前記生分解性ポリエステル組成物(C)が、前記生分解性ポリエステル(A)と前記改質材(B)との合計量100重量部に対して、分解促進剤(D) 1～20重量部をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の生分解性ポリエステル繊維。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載の生分解性ポリエステル繊維からなることを特徴とする生分解性ポリエステル不織布。
- [7] 縦方向(MD)の剛軟度[JIS L1096の8. 19. 1に記載のA法(45°カンチレバー

法)に準拠]と、横方向(CD)の剛軟度[同法に準拠]との合計値が100mm以下であることを特徴とする請求項6に記載の生分解性ポリエステル不織布。

- [8] 前記縦方向(MD)の剛軟度が60mm～0mmであることを特徴とする請求項7に記載の生分解性ポリエステル不織布。
- [9] 前記横方向(CD)の剛軟度が40mm～0mmであることを特徴とする請求項7に記載の生分解性ポリエステル不織布。
- [10] 請求項6～9のいずれかに記載の生分解性ポリエステル不織布からなることを特徴とする衛生用品。
- [11] 前記衛生用品が、生理用ナプキン、パンティーライナー、使い捨て紙おむつおよび生理用タンポンアプリケーターから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項10に記載の衛生用品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D01F6/92(2006.01) i, D04H3/00(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)
D01F6/00-6/96, D04H1/00-18/00, C08L67/00-67/08

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-189770 A (Yunipurasu Shiga Kabushiki Kaisha), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims; Par. Nos. [0030], [0049] (Family: none)	1-11
Y	JP 7-48769 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 21 February, 1995 (21.02.95), Claims; Par. No. [0043] & US 5437918 A & EP 597427 A1	1-11
Y	JP 11-181262 A (Shimadzu Corp.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Effect of the invention (Family: none)	1-4, 6-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 31 July, 2006 (31.07.06)	Date of mailing of the international search report 08 August, 2006 (08.08.06)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310930

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 2002-146170 A (Unitika Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Par. Nos. [0030] to [0031] (Family: none)	1-4,6-11
Y	JP 11-116788 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 April, 1999 (27.04.99), Par. Nos. [0025] to [0028] (Family: none)	1-4,6-11
Y	JP 2003-292474 A (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Effect of the invention & WO 2003/87031 A1 & EP 1491523 A1 & US 2005/228092 A1	1-4,6-11
Y	WO 1996/25538 A1 (Chisso Corp.), 22 August, 1996 (22.08.96), Claims & US 6045908 A & EP 814184 A1	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. D01F6/92(2006.01)i, D04H3/00(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. D01F6/00-6/96, D04H1/00-18/00, C08L67/00-67/08										
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 <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>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006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	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2006年									
日本国実用新案登録公報	1996-2006年									
日本国登録実用新案公報	1994-2006年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) W P I L										
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								
Y	J P 2004-189770 A (ユニプラス滋賀株式会社)、 2004.07.08、特許請求の範囲、0030、0049 (ファミリーなし)	1-11								
Y	J P 7-48769 A (三井東圧化学株式会社)、 1995.02.21、特許請求の範囲、0043 & U S 5437918 A & E P 597427 A1	1-11								
Y	J P 11-181262 A (株式会社島津製作所)、 1999.07.06、特許請求の範囲、発明の効果 (ファミリーなし)	1-4、 6-11								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 31.07.2006	国際調査報告の発送日 08.08.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 平井 裕彰 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 9633								

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
Y	JP 2002-146170 A (ユニチカ株式会社)、 2002.05.22、0030-0031 (ファミリーなし)	1-4、 6-11
Y	JP 11-116788 A (三井化学株式会社)、 1999.04.27、0025-0028 (ファミリーなし)	1-4、 6-11
Y	JP 2003-292474 A (大八化学工業株式会社)、 2003.10.15、特許請求の範囲、発明の効果 & WO 2003/87031 A1 & EP 1491523 A1 & US 2005/228092 A1	1-4、 6-11
Y	WO 1996/25538 A1 (チッソ株式会社)、 1996.08.22、請求の範囲 & US 6045908 A & EP 814184 A1	5