

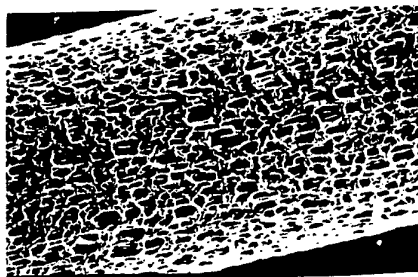


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 D01F 6/46, D06M 13/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/09277 (43) 国際公開日 1993年5月13日(13.05.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01690 (22) 国際出願日 1991年12月4日(04. 12. 91) (30) 優先権データ 特願平3/286715 1991年10月31日(31. 10. 91) JP 特願平3/286716 1991年10月31日(31. 10. 91) JP 特願平3/286717 1991年10月31日(31. 10. 91) JP 特願平3/311309 1991年10月31日(31. 10. 91) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 宇部日東化成株式会社 (UBE-NITTO KASEI CO., LTD.)(JP/JP) 〒103 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号 東日本橋スカイビル7階 Tokyo, (JP) (72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 高橋 勇(TAKAHASHI, Isamu)(JP/JP) 林 茂樹(HAYASHI, Shigeki)(JP/JP) 飯田祥夫(IIDA, Yoshio)(JP/JP) 〒500 岐阜県岐阜市藪田579-1 宇部日東化成株式会社 繊維研究所内 Gifu, (JP) (74) 代理人 弁理士 松本雅利(MATSUMOTO, Masatoshi) 〒108 東京都港区三田4丁目15番25号 三田東急アパートAX1003 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 DE(欧州特許), DK(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), NL(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : POROUS FIBER AND METHOD OF MAKING THEREOF

(54) 発明の名称 多孔質繊維及びその製造方法



3000倍

3000 / 1

(57) Abstract

A porous fiber resistant to chemicals, large in specific surface area and porosity, so as to be capable of accepting various kinds of adsorptive substances, and adaptable to processing using usual textile machines, which is composed of a fiber proper constituted of high-density polyethylene having a melt-flow rate ranging from 0.3 to 20 g/10 min, and of a multitude of fine pores. Pores are formed through the process that high-density polyethylene is mixed with paraffin wax while melted and the mixture thus obtained is melt-spun with an extruder at a draft rate of 200 or under, subjected to stretching, heat-treatment, mechanical crimping, and removal of said wax. The porous fiber proper amounts to 20 m²/g or more in specific surface area, 20 % or more in the ratio of porous part to the total volume, and 50 or under in denier.

(57) 要約

各種の吸着物質に対応できる耐薬品性と大きな比表面積、空隙率とを備え、通常の繊維機械で加工できる多孔質繊維であり、本発明の多孔質繊維は、メルトフローレートが0.3~20g/10分の高密度ポリエチレンからなる繊維本体と、多数の細孔から構成されている。細孔は、高密度ポリエチレンと熔融下でパラフィンワックスを混合し、ドラフト率200以下で押出機で熔融紡糸して、延伸、熱処理、機械捲縮後に前記パラフィンワックスを除去することにより形成される。多孔質繊維は、繊維本体の比表面積が20m²/g以上で、前記繊維本体に対する前記細孔の比率が20%以上で、前記繊維本体のデニールが50以下である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB パルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン

FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア

MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明 細 書

多孔質繊維及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は多孔質繊維、特に、吸着材、リザーブ基材として有用な多孔質繊維およびその製造方法に関するものである。

背景技術

- 10 従来より、多孔質繊維としては、湿式紡糸の際にボイドを形成させたアクリル系多孔質繊維、溶出可能な成分を添加して熔融紡糸後その成分をアルカリ溶出させたポリエステル系多孔質繊維、更には、特公昭56-52123号公報に記載されているように、ポリオレフィンを高ドラフト下で中空糸状に熔融紡糸し、熱処理によって結晶化を進めた後、複数段に分けて延伸することにより製造されるスリット状の細孔を持つポリオレフィン系中空多孔質繊維等が知られている。

- 20 しかしながら、前述のアクリル系多孔質繊維、ポリエステル系多孔質繊維は、カード機等の一般の繊維機械にごく普通にかけることのできる太さの繊維であるが、これらの製造方法に起因する特徴のため空隙率、比表面積、繊維表面の開孔率、細孔径がともに小さいため吸着材料やリザーブ基材用に用いても吸着量、保液量の不足や、吸着速度、吸液速度が遅いことと、材質的にも有機溶剤や強アルカリ
- 25 には浸される等の問題があった。

一方、ポリオレフィン系中空多孔質繊維は、耐薬品性には殆ど問題がない反面、通常の繊維機械にかけることができる50デニール以下の繊維を得ることが困難で、市販されているものも無く、繊維が太いと連続したフィラメントでクロスを織るしか布帛状にはできない。ところが、吸着材としては不織布のような目の細かいものが適しているのだが、繊維が太いとクロスにしかならず、クロスでは吸着させるべき物体が織り目を通過してしまうため、吸着効率が悪く、本来繊維の有する吸着性能が有効に活用できなかった。

また、特公昭56-52123に記載されている製造方法で得られる多孔質繊維は、繊維表面に細長いスリット状の細孔が分散したもので、断面は繊維表面から中心部にかけて細孔がほぼ直線状に貫通しているのが特徴である。このため、例えば、粒子状の物質を吸着あるいは封入しようとしても、スリット幅より大きい粒径を持つ粒子には適応できない。つまり、実質的には0.1 μ m以下の細かい粒子の吸着用途にしか用いることができない。

ところで、従来より、繊維製品に消臭機能を持たせることが試みられており、その加工方法は数多く提案されている。この種の加工方法として代表的なものは、例えば、ゼオライト、活性炭、シリカゲルなどの吸着性能を有する多孔質物質と、合成樹脂原料を混合して熔融紡糸した後に、延伸して繊維表面に多孔質物質を配置した繊維や、通常の製法で製造された合成繊維の表面に多孔質物質などの消臭

性物質をコーティングした繊維などが知られている。しかしながら、上述した多孔質物質を混合する消臭繊維の製造方法では、繊維の消臭性能を向上させるには、多孔質物質の添加量を増すことになる。ところが、このように多孔質物質の添加量を増加させると、繊維の製造工程で紡糸性や延伸性が低下し、その結果、比較的大径の繊維しか得られない上に、内部に埋没している多孔質物質が消臭性能の向上に余り寄与しないので、添加量の割りにはその消臭性能が低い繊維しか得られない。

10 一方、合成樹脂繊維の表面に消臭物質をコーティングする方法では、繊維の表面積に限りがあるので、一定以上の消臭性能の向上が望めないし、加工途中などでコーティングされた消臭物質が脱落して、消臭性能が低下するという問題もあった。

15 本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、各種の吸着物質に対応できる優れた耐薬品性を有し、比表面積や空隙率が大きく、かつ、表面開孔率が大きい上に、通常の繊維機械で加工できるポリプロピレン系多孔質繊維およびその製造方法を
20 を提供することにある。

発明の開示

本発明に係る多孔質繊維は、ポリオレフィン樹脂からなる繊維本体と、前記ポリオレフィン樹脂とパラフィンワックスとを混合し、熔融紡糸して、延伸、熱処理後に前記パラフィンワックスを除去することより形成される多数の細
25

孔とからなることを基本的な構成としている。

上記多孔質繊維の製造方法としては、所定量のポリオレフィン樹脂とパラフィンワックスとを熔融下で混合し、この混合物を所定のドラフト率下で熔融紡糸して未延伸繊維を得、次いで、この未延伸繊維を加熱下で所定の倍率で延伸して、熱処理を施した後に、前記パラフィンワックスを除去して多孔質繊維とすることを基本的な構成としている。

そして、この後必要に応じて細孔の内面に消臭物質、例えば、ウラジログシエキス，ジャコウソウエキスなどの植物抽出油、あるいは界面活性剤が付着される。

本発明に使用できるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン，ポリプロピレンが好適であり、ポリエチレンの場合は、ASTM D 1238に準じた測定方法によるメルトフローレート（MFR）値が0.3～20 g/10分の高密度ポリエチレンが推奨される。また、ポリプロピレンとしては、密度が概ね0.90以上のものであって、同測定方法によるMFR値が、0.5～9.0 g/10分の範囲内に設定される。

MFRが上記範囲を外れると、パラフィンワックスと混合した後における熔融紡糸時の熔融粘度が不適性となり紡糸の際に問題が生じる。本発明に使用するパラフィンワックスは、飽和脂肪族炭化水素化合物を主体とするものであって、溶媒による易溶出性の点から融点が概ね50～70℃程度のものが好ましい。

上記ポリオレフィン樹脂とパラフィンワックスとを、ポ

リオレフィン樹脂 100 重量部に対してパラフィンワックス 30～300 重量部の割合で熔融して混合し熔融紡糸用の原料とすることにより好適な結果が得られる。熔融紡糸温度は上記混合原料の熔融粘度に応じて決められる。熔融紡糸機は、ポリオレフィン樹脂とパラフィンワックスとの混合混練を促進するため、スクリュウ式押出機を使用することが望ましい。熔融紡糸時のドラフト、すなわち未延伸繊維の巻取速度と紡糸ノズルからの吐出線速度との比は、ポリプロピレンの場合 400 以下、高密度ポリエチレンの場合 200 以下にする必要がある。

ドラフトがこれらの値を越えるとポリプロピレンないしはポリエチレン結晶のサイズが小さくなり、最終的に得られる多孔質繊維の細孔径が小さくなりすぎて空隙率も低くなる。上述の条件で得られた未延伸繊維は、引き続いて延伸されるが、延伸条件は 60～120℃の範囲で歪速度、すなわち、供給ローラー速度を GF (m/分)、延伸側ローラー速度を GT (m/分)、これらのローラー間の距離を L (m) とするときに次式で定義される値が 400 %/分以下にする必要がある。

$$\text{歪速度 (\%/分)} = (GT - GF) / L \times 100$$

歪速度が 400 %/分を越えると、得られる多孔質繊維の細孔径が不均一となり孔の潰れた箇所がかなり発生する。延伸温度が上記の範囲を外れる場合、すなわち、60℃未満では、冷延伸となりパラフィンワックス抽出後の収縮率が大きくなって空隙率が低下する。また、120℃を越え

ると、未延伸繊維が軟化しすぎるので有効な延伸ができず繊維強度が低くなる。延伸倍率は、1.4～4.5倍の範囲とすることが好ましい。延伸倍率が1.4倍未満では、空隙率が低くなり、4.5倍を越えると延伸により細孔が潰れた状態になる。

5 上記延伸に引き続いて熱処理を施すが、この熱処理は以降においてパラフィンワックスを溶剤により抽出した後に、繊維が径方向及び軸方向に収縮して実質的に空隙率を低下させるのを防ぐもので、熱処理温度は上記延伸温度付近ないしはそれ以上で行なうことが好ましい。パラフィンワックスの抽出はヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶剤で行なうことが、取扱い上、低毒性などの点から好ましい。

10 上記製造方法で得られる本発明の繊維は、繊維本体に対する細孔の空隙率が20%以上で、繊維本体の比表面積が20 m²/g以上に限定される。その理由は、空隙率が20%未満ではリザーブ基材として有効成分の保持が充分でないからである。また、繊維本体の比表面積が20 m²/g未満では、液状やガス状或は溶液中の被吸着物質を吸着する場合に、吸着量が少なく、吸着材料としては不適當となるからである。

20 さらに、繊維本体の重量デニールが50デニール以下に限定される理由は、50デニールを越えると、カード機の通過性が極端に悪くなり不織布のように目の細かい製品にすることができなくなるからである。

25 本発明の多孔質繊維では、ポリオレフィン樹脂とパラフ

インワックスとを溶融混合し、これを紡糸した未延伸繊維を延伸し、熱処理を施した後にパラフィンワックスを抽出除去している。未延伸繊維は、ポリオレフィン樹脂（ポリエチレン，ポリプロピレン）の結晶間にパラフィンワックスの層が充填された状態になっている。

この未延伸繊維の熱延伸によって得られる延伸繊維では、この結晶間が抜けられ、延伸繊維の熱処理後にパラフィンワックスを抽出すると、押し抜けられた結晶間に比較的大きい細孔が数多く形成される。従って得られた多孔質繊維は、非常に特殊な構造を有している。

つまり、熱延伸によってラメラ晶がジグザグに変形し、その後これらの結晶間に形成されたパラフィンワックスの層が抽出除去されるため、細孔は繊維断面において広くなったり狭くなったりを繰り返しながら、あたかもへちまの孔のような形態で表面から内部まで連なった細孔を形成している。このため、繊維径が細くても空隙率が高く比表面積も大きな繊維が得られる。このような現象は、特に、ポリエチレンの場合に顕著に現われることが確認されている。

被吸着物の吸着は、繊維の表面を液体がまず濡らし、その後繊維本体に形成されている細孔に液が侵入して、細孔の内壁面に被吸着物が吸着保持されるメカニズムなので、見かけの表面積が大きくなると、吸着速度が大きくなり、比容積が小さくなるので、一定容積の吸着材では、より多くの被吸着物を吸着保持することが可能になる。

また、上記形態の多孔質繊維に消臭物質を付着すると、

消臭物質が繊維本体の表面および細孔の内面に薄く広がり、
少ない量の消臭物質でも大きな消臭効果が得られる。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例 1 による多孔質繊維の表面の電
子顕微鏡写真、第 2 図は本発明の実施例 4 による多孔質繊維
の表面の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこ
れら実施例にのみ限定されるものではない。なお、実施例
中に示した物性値の測定方法を予め示しておく。

空隙率

繊維径から算出した直径デニール (D 1) と重量から求
めた重量デニール (D 2) とで次式により空隙率を算出し
た。

$$D 1 = \text{繊維の断面積 (cm}^2\text{)} \times 9 \times 10^5 \text{ cm} \times \text{密度 (g/cm}^3\text{)}$$

$$D 2 = 9000 \text{ m の繊維の重量}$$

$$\text{空隙率 (\%)} = (\text{直径デニール} - \text{重量デニール}) / \text{直径デニール} \times 100$$

比表面積

J I S Z 8830 に規定の窒素ガス吸着法により測
定した。

吸水率

繊維 3 g をティーバッグに詰めメタノールに 10 分間浸
漬後、水に 60 分間浸漬し、3 分間遠心脱水後の重量 (W₁)

を求め次式により算出した。

$$\text{吸水率 (\%)} = (W_1 - 3) / 3 \times 100$$

界面活性剤吸着量

繊維 10 g を C₈ アルキルフォスフェートカリウム塩の
2 % 水溶液（竹本油脂株式会社製 UN 683 : 4.5 重量部
5 と水 95.5 重量部の混合液）に 10 分間浸漬後、脱水乾燥
して繊維 10 g 当りの増加重量を吸着量（g）とした。

ノニルフェノールの吸着性能試験

1000 ppm のノニルフェノール水溶液 300 ml に、
51 mm にカットした繊維 2 g を入れ、所定時間経過後の残
10 存液中の濃度を分光光度計を用いて測定した。また、各種
の染料については、繊維をメタノールで親水化した後、所
定濃度の水溶液 200 ml に繊維 2 g を入れ、所定時間経過
後の残存溶液の濃度を分光光度計で測定した。

見かけの表面積

15 繊維 1 g 当たりの本体の表面積を次式により算出した。

$$\begin{aligned} \text{見かけの表面積 (m}^2/\text{g)} &= \{ \text{外径 (m)} + \text{内径 (m)} \} \\ &\quad \times \pi \times 9000 \text{ (m)} \div D^2 \end{aligned}$$

比容積

繊維 1 g 当たりの容積を次式により算出した。

$$\begin{aligned} 20 \quad \text{比容積 (cc/g)} &= \{ \text{外径 (cm)} \}^2 \times \pi \div 4 \times 9 \times \\ &\quad 10^5 \text{ (cm)} \div D^2 \end{aligned}$$

アンモニアおよびトリメチルアミン脱臭性能試験

300 ml フラスコに、アンモニアは 1000 ppm、トリ
メチルアミンは 30 ppm の濃度に調整し、繊維 2 g をその
25 中に投入して、所定時間経過後のフラスコ内のガス濃度を

北川式ガス検知器を用いて測定した。

実施例 1

MFR 値が $5.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の HDPE (三井石油化学株式会社製: ハイゼックス 2200J) 100 重量部と、
5 ラフィンワックス (日本石油株式会社製: 145° パラフィン) 100 重量部とが機械的に混合された原料を、スク
リウ径 25 mm 、 $0.40 \text{ mm} \phi \times 160$ ホールのノズルを取り
付け、 $145^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ に設定された熔融紡糸機に供
給し、巻取速度 V_1 が $200 \text{ m} / \text{分}$ で、紡糸ドラフト率
10 80 で 10 デニールの未延伸糸を得た。

得られた未延伸糸からなるマルチフィラメントを 12 本
集めローラー延伸機を用い、 110°C の雰囲気下で全延伸
倍率 3.0 倍、歪速度 $40\% / \text{分}$ として延伸して巻き取った。
引続き、この繊維を紙管に巻いた状態で、 110°C のオー
ブン中で 1 時間定長熱処理し、さらに機械捲縮加工をして
15 15 個 / インチの捲縮を付与し、 51 mm にカットしてステ
ーブルファイバーとした後、これらを室温のヘキサン中に
浸漬してパラフィンワックスを抽出した。

得られた繊維は、中実のものであって、空隙率は 45% 、
20 比表面積は $39 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、重量デニールは 2.3 デニールであ
った。このポリエチレン系中実多孔質繊維の界面活性剤の
吸着量は、 0.78 g 、吸水率は 105% であった。また、
このステーブルファイバーのカード通過性を調べたが良好
であった。さらに、繊維表面の細孔径は $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ であ
25 った。

実施例 2

MFR 値が $0.9 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の HDPE (日本石油化学株式会社製: スタフレン E809F) 60 重量部と、パラフィンワックス (日本石油株式会社製: 145° パラフィン) 40 重量部とを混合し、ドラフト率 180%、延伸倍率 3.0 倍とし、これ以外の製造条件を実施例 1 と同様にして、多孔質繊維を製造した。得られた繊維の物性値を表 1 に示している。

比較例 1

実施例 1 の未延伸糸であり、この未延伸糸の物性値を表 1 に示している。

比較例 2

実施例 1 に対して、延伸倍率を 4.5 倍、歪み速度を $3500\% / \text{分}$ とし、これ以外の製造条件を実施例 1 と同様にして、多孔質繊維を製造した。得られた繊維の物性値を図 1 に示している。

参考例

参考例 1 は市販のポリエステル系多孔質繊維 (帝人株式会社製 商品名 ウェルキー)、参考例 2 は市販のアクリル系多孔質繊維 (カネボウ株式会社製 アクワロン) である。

表 1 の結果より明らかなように、実施例 2 の繊維は、吸水率も高く、界面活性剤の吸着量も多く、吸着材料、リザーブ基材として好適なものであった。しかしながら、空隙率の低い比較例 1 の繊維は、従来のポリエステル系多孔質繊維である参考例 1 の繊維より吸水量において優れたもの

ではなかった。また、比較例 2 の繊維は、市販の参考例 2 の繊維に比べ比表面積は大きいものの界面活性剤の吸着量は予期したほど多くなく著しく優れたものとは言えなかった。

5 実施例 3

MFR 値が 5.5 g / 10 分の HDPE (三井石油化学株式会社製: ハイゼックス 2200J) 100 重量部とパラフィンワックス (日本石油株式会社製: 145° パラフィン) 100 重量部とが機械的に混合された原料を、スクリュウ径 25 mm の押出機に、幅が 0.2 mm で内径が 0.9 mm ϕ 、外径が 1.3 mm ϕ の円形スリットの 2 箇所が閉じた円弧状の開口部を 30 個有するノズルを取り付け、145°C ~ 180°C に設定された溶融紡糸機に供給し、巻取速度 V1 が 200 m / 分で紡域ドラフト率 170 で 29 デニールの未延伸糸を得た。

得られた未延伸糸を 20 本集めローラー延伸機を用い、110°C の雰囲気下で、歪み密度 40 % / 分、延伸倍率 3.0 倍の条件で延伸し巻き取った。この繊維を紙管に巻いた状態で、110°C のオーブン中で 1 時間定長熱処理した。引き続きこれをさらに機械捲縮加工をして 15 個 / インチの捲縮を付与し、51 mm にカットしてステープルファイバーとした後、これらを室温のヘキサン中に浸漬してパラフィンワックスを抽出した。

得られた多孔質繊維は、デニールが 6.1 で、外径が 40 μ m で、内径が 11 μ m の中空繊維であり、空隙率が 40

%、比表面積が $36 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率が 81% 、界面活性剤の吸着量が 0.65 g であって、十分な性能を備えていた。

比較例 3

実施例 1 と同一の原料を使用して、同一の条件で紡糸した未延伸糸を使用し、第 1 延伸ローラー速度 $5 \text{ m}/\text{分}$ 、第 2 延伸ローラー速度 $15 \text{ m}/\text{分}$ 、延伸倍率 3 倍、歪速度 $1260\%/ \text{分}$ にて延伸し、熱処理及び抽出は実施例 1 と同一とした。

得られた繊維の空隙率は 36% であったが、細孔が不均一で孔の潰れた箇所もかなり見受けられムラの多いものであった。

比較例 4, 5

延伸倍率の影響を見るため、実施例 1 の未延伸糸を 110°C で 1 時間定長熱処理した後、パラフィンワックスの抽出を行なったもの（比較例 2）、これも実施例 1 と同一の未延伸糸を使用し、実施例 1 の延伸条件に 4 段目の延伸を加えて全延伸倍率を 5.0 倍としたもの（比較例 3）による繊維の空隙率及び細孔性状を調べた。

その結果、前者の空隙率は 20% であって、細孔は全て延伸していないため細長い亀裂状を呈しており、孔径が非常に小さい。一方、後者（比較例 3）では、空隙率が 10% であって孔の形状も延伸のし過ぎによって潰れている箇所も認められた。

比較例 6

原料は実施例 1 と同一のものを使用し、 $0.7 \text{ mm } \phi 80$ ホー

ルのノズルを使用して紡糸ドラフト 2 5 6 の条件下で未延伸糸を得た。この未延伸糸を実施例 1 と同一の条件で延伸、熱処理抽出を行なって多孔性繊維を得た。

- 5 この繊維の空隙率は約 2 5 % で、細孔径が非常に小さく、細孔が引き伸ばされすぎ、潰れている部分も見受けられた。

〔表 1〕

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	参考例 1	参考例 2
重量デニール	2.3	2.3	2.3	2.3	2.0	2.0
空隙率 (%)	4.5	2.5	1.6	2.5	1.6	1.4
比表面積(m ² /g)	3.9	2.4	2.5	1.7	5.1	9.2
吸水率 (%)	10.5	63.5	4.6	6.4	4.7	4.6
界面活性剤 吸着率	0.7	0.48	0.50	0.27	0.10	0.18

実施例 4

MFR 値が 3 g / 10 分のポリプロピレン（宇部興産株式会社製：YK 1 2 1）100 重量部とパラフィンワックス（日本石油株式会社製：1 4 5 パラフィン）100 重量部とが機械的に混合された原料を、スクリュウ径 25 mm、
5 0.4 mm ϕ $\times$ 160 ホールのノズルを取り付け、170℃～200℃に設定された熔融紡糸機に供給し、巻取速度 V1 が 200 m / 分で紡糸ドラフト率 80 で 10 デニールの未延伸糸を得た。

10 得られた未延伸糸をローラー延伸機を用い、110℃の雰囲気下で、歪み速度 40 % / 分、延伸倍率 2.9 倍の条件で延伸し巻き取った。

この繊維を紙管に巻いた状態で、130℃のオーブン中で 1 時間定長熱処理し、さらに機械捲縮加工をして 15 個 / インチの捲縮を付与し、51 mm にカットしてステープル
15 ファイバーとした後、これらを室温のヘキサン中に浸漬してパラフィンワックスを抽出した。

第 2 図は、この実施例によって得られた多孔質中実繊維の表面の拡大顕微鏡写真である。表 3 には、得られた多孔
20 質中実繊維の空隙率等の各物性質値が示されている。

実施例 5 - 8、比較例 7 - 10

表 2 に示す、ポリプロピレン MFR、原料組成、ドラフト率、未延伸デニール以外の製造条件は、実施例 4 と同様にして複数の多孔質中実繊維を製造した。得られた繊維の
25 デニール、空隙率、比表面積、吸水率と界面活性剤の吸着

量を表 3 に示している。

表 3 に示した結果からも明らかなように、本発明の実施例の多孔質中実繊維は、いずれも空隙率、比表面積が大きく、界面活性剤の吸着量が比較例に対して優れていることがわかる。

〔表 2〕

	ポリプロピレン MFR	原料組成 (ポリプロピレン/ パラフィンワックス)	ドラフト率 (%)	未延伸糸 デニール
実施例 4	3	100/100	8 0	1 0
” 5	3	100/100	3 6 0	5
” 6	9	100/100	8 0	1 0
” 7	3	100/30	8 0	1 0
” 8	3	100/300	8 0	1 0
比較例 7	3	100/100	5 4 0	3.3
				紡糸時糸 切れ発生
” 8	1 5	100/100	8 0	粘度低く 紡糸不可
” 9	3	100/20	8 0	1 0
” 10	3	100/400	8 0	1 0

〔表 3〕

	デニール	空隙率 (%)	比表面積 (m ² /g)	吸水率 (%)	界面活性 剤吸着率 (g)	適 用
実施例 4	2.9	2.6	5.5	9.0	1.03	
" 5	1.3	2.2	6.1	8.2	1.24	
" 6	2.7	2.5	5.0	8.7	0.95	
" 7	3.8	2.0	4.0	7.5	0.85	
" 8	1.5	2.8	5.4	9.0	0.98	
比較例 7	0.8	1.5	3.4	5.5	0.60	孔径が小さい
" 8	—	—	—	—	—	
" 9	4.3	1.6	2.8	5.6	0.50	繊維強度が 低すぎる
" 10	1.0	2.4	6.5	8.5	1.24	

実施例 9

MFR 値が $3 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ のポリプロピレン（宇部興産株式会社製：YK121）100重量部とパラフィンワックス（日本石油株式会社製：145°パラフィン）100重量部とが機械的に混合された原料を、スクリュウ径 25 mm の押出機に、幅が 0.2 mm で内径が $0.9 \text{ mm } \phi$ 、外径が $1.3 \text{ mm } \phi$ の円形スリットの2箇所が閉じた円弧状の開口部を30個有するノズルを取り付け、 $170^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ に設定された熔融紡糸機に供給し、巻取速度 V_1 が $200 \text{ m} / \text{分}$ で紡糸ドラフト率170で29デニールの未延伸糸を得た。

得られた未延伸糸をローラー延伸機を用い、 110°C の雰囲気下で、歪み密度 $40\% / \text{分}$ 、延伸倍率3.0倍の条件で延伸し巻き取った。この繊維を紙管に巻いた状態で、 130°C のオーブン中で1時間定長熱処理し、さらに機械捲縮加工をして15個／インチの捲縮を付与し、 51 mm にカットしてステープルファイバーとした後、これらを室温のヘキサン中に浸漬してパラフィンワックスを抽出した。

得られた多孔質繊維は、外径が $39 \mu\text{m}$ で、内径が $12 \mu\text{m}$ の中空繊維であり、空隙率が 23% 、比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸水率が 70% 、界面活性剤の吸着量が 0.96 g であって、十分な性能を備えていた。

以下に示す表4は、上記実施例1と同4とについて、非イオン系界面活性剤の一種であるノニルフェノールに対する吸着性能試験を行った結果である。また、同吸着繊維の各種の染料に対する吸着性能試験を行い、その結果を表5に

示している。

なお、表 4、5 に示している比較例は以下のものである。

比較例 1 1

市販のポリエチレン系中空多孔質繊維（三菱レイヨン株式
5 会社製）である。

比較例 1 2

市販のポリプロピレン系中空多孔質繊維（宇部興産株式
会社製）である。

比較例 1 3

10 通常の 2 デニールのポリプロピレン系単一繊維である。

表 4 に示した吸着性能試験の結果からも明らかなように、
本発明にかかる吸着繊維によれば、見かけの表面積が大き
く、比容積が小さいので、ノニルフェノールの吸着速度が
大きく、しかも、単位容積当たりの吸着量も大きいことが
15 わかる。また、本実施例の吸着繊維によれば、各種の染料
に対しても有効であることが表 5 からわかる。

〔表 4〕

		実施例 1	実施例 4	比較例11	比較例12
外 径 (μ)		24	24	380	400
内 径 (μ)		0	0	260	300
重量デニール		2.3	2.9	210	112
空隙率 (%)		45	26	60	75
比表面積 (m^2/g)		39	55	40	50
見掛けの表面積 (m^2/g)		0.295	0.234	0.086	0.177
比容積 (cc/g)		1.77	1.40	4.86	10.09
ノニフェノール の吸着性能 (等重量) 2 g	0 分	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM
	1 分	62	43	95	90
	2 分	55	34	87	80
	5 分	50	20	70	64
	10 分	48	17	49	40
ノニフェノール の吸着性能 (等容積) 3.54 cc	0 分	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM
	1 分	62	33	500	850
	2 分	55	28	480	800
	5 分	50	14	290	650
	10 分	48	10	270	440

〔表 5〕

		溶液濃度 p p m		
		0 分	1 0 分	6 0 分
Direct Yellow 12 (直接染料)	実施例 1	100.0	20.0	1.3
	比較例13	100.0	100.0	99.0
Methyl Violet BB (直接染料)	実施例 1	50.0	2.5	1.2
	比較例13	50.0	50.0	49.0
Methylene Blue (塩基性染料)	実施例 1	50.0	7.1	4.9
	比較例13	50.0	50.0	50.0
Malachite Green (塩基性染料)	実施例 1	50.0	2.1	0.6
	比較例13	50.0	49.0	49.0
Suminol Fast Red B (酸性染料)	実施例 1	50.0	4.9	1.1
	比較例13	50.0	50.0	50.0
Sumikaron Red S-GG (分散染料)	実施例 1	50.0	49.0	45.0
	比較例13	50.0	50.0	50.0

実施例 10

上記実施例 1 で得られたポリエチレン系多孔質繊維 2 g
をエタノール 200 ml で親水化し、次いで、消臭物質とし
ブナ科植物の抽出液であるウラジログシエキス（大洋香料
5 株式会社製：商品名オークリン EX）の 1.5 % エタノール
溶液 200 ml を入れた 500 ml ビーカー中に加え、3 分間
放置した後、3 分間遠心脱水し、さらに 55 °C に設定され
たオーブン中で 1 時間乾燥して多孔質繊維の外表面および
細孔の内表面が、それぞれウラジログシエキスでコーティ
10 ングされた多孔質ポリエチレン系消臭繊維を得た。

このようにして得られた消臭繊維のウラジログシエキスの
付着量は 0.7 % であった。表 6 には得られた消臭繊維の
脱臭性能の試験結果を示している。

実施例 11

15 上記実施例 4 で得られたポリプロピレン系多孔質繊維 2
g をエタノール 200 ml で親水化し、次いで、消臭物質とし
ブナ科植物の抽出液であるウラジログシエキス（大洋香
料株式会社製：商品名オークリン EX）の 1.0 % エタノール
溶液 200 ml を入れた 500 ml ビーカー中に加え、3 分
20 間放置した後、3 分間遠心脱水し、さらに 55 °C に設定され
たオーブン中で 1 時間乾燥して多孔質繊維の外表面およ
び細孔の内表面が、それぞれウラジログシエキスでコーティ
ングされた多孔質ポリプロピレン系消臭繊維を得た。

25 このようにして得られた消臭繊維のウラジログシエキスの
付着量は 0.4 % であった。表 6 には得られた消臭繊維の

脱臭性能の試験結果を示している。

実施例 1 2

実施例 1 0 と同じ方法によって得られたポリエチレン系
多孔質繊維に、上記と同じ方法によりウラジログシエキスを
5 付着させ、このときの付着量が 0.4 % になるように調整
した消臭繊維を得た。この消臭繊維の脱臭性能も表 6 に示
している。

比較例 1 4

表面がほぼ平滑な 2 デニールの通常のポリプロピレン系
10 繊維に上記実施例と同様な方法によりウラジログシエキスを
付着させた。付着されたウラジログシエキスは、実施例
1 と同じ 0.7 % であった。この消臭繊維の脱臭性能も表 6
に示している。

表 6 に示した脱臭性能試験の結果からも明らかなように、
15 本発明にかかる消臭繊維によれば、短時間で悪臭物質を除
去できることがわかる。この理由は、本発明の多孔質繊維
の細孔は、繊維断面において広くなったり狭くなったりを
繰り返しながら、あたかもへちまの孔のような形態で表面
から内部まで連なった細孔を形成しており、このため空隙
20 率が高く比表面積も大きくなっている。

このような形態の多孔質繊維に消臭物質を付着すると、
消臭物質が繊維本体の表面および細孔の内面に薄く広がる。
ところが、比較例に示した繊維では、消臭物質を同じ量だ
け付着させたとしても、表面積が限られているので、消臭
25 物質はかなり厚く付着し、初期消臭性能において、内部側

の消臭物質が有効に機能しないため、悪臭物質の除去性能が劣ることになる。

これに対して、本発明の消臭繊維では、消臭物質が薄い膜状に広く付着しているので、少ない量の消臭物質でも大きな消臭効果が得られるものと考えられる。

5 なお、上記実施例では、消臭物質としてウラジロガシエスキを例示したが、本発明の実施はこれに限定されることはなく、例えば、ジャコウソウエキスなどの植物抽出油なども適用できる。また、高い消臭性能が要求されない用途
10 では、繊維表面処理剤として用いられている界面活性剤でも消臭効果は得られる。さらに、本発明の消臭繊維に付着させる消臭物質は、繊維に対して0.1～10重量部%の範囲が実用的である。

〔表 6〕

		実施例10	実施例11	実施例12	比較例14
材 質		P E	P P	P E	P P
重量デニール		2.3	2.9	2.3	2.0
空隙率 (%)		45	26	45	0
比表面積 (m ² /g)		39	55	39	0.25
オークリン付着量 (%)		0.7	0.4	0.4	0.7
アンモニア	0 分	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM
	5 分	70	200	200	460
	1 0 分	30	180	190	250
	6 0 分	10	100	110	190
トリメチル アミン	0 分	30 PPM	30 PPM	30 PPM	30 PPM
	5 分	11	14	12	22
	1 0 分	4	6	5	12
	6 0 分	>0.5	>0.5	>0.5	10

産業上の利用可能性

- 以上のように、本発明にかかる多孔質繊維は、中実あるいは中空で各種の吸着剤に対する吸着量が大きく、耐薬品性にも優れているので、液体中の溶存ないしは分散物質の
- 5 除去フィルターや、消臭物質を付着させて異臭を除去する繊維として用いることができる。

請 求 の 範 囲

(1) メルトフローレートが $0.3 \sim 20 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の高密度ポリエチレンからなる繊維本体と、前記高密度ポリエチレンと熔融下でパラフィンワックスを混合し、ドラフト率 200 以下で押出機で熔融紡糸して、延伸、熱処理後に前記パラフィンワックスを除去することにより形成される多数の細孔とからなり、前記繊維本体の比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、前記繊維本体に対する前記細孔の比率が 20% 以上で、前記繊維本体のデニールが 50 以下であることを特徴とする多孔質繊維。

(2) メルトフローレートが $0.5 \sim 9 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ のポリプロピレン系樹脂からなる繊維本体と、前記ポリプロピレン系樹脂と熔融下でパラフィンワックスを混合し、ドラフト率 400 以下で押出機で熔融紡糸して、延伸、熱処理後に前記パラフィンワックスを除去することにより形成される多数の細孔とからなり、前記繊維本体の比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、前記繊維本体に対する前記細孔の比率が 20% 以上で、前記繊維本体のデニールが 50 以下であることを特徴とする多孔質繊維。

(3) 特許請求の範囲第1項または第2項記載の多孔質繊維において、前記細孔の内面に消臭物質を付着したことを特徴とする多孔質繊維。

(4) 前記消臭物質がウラジログシエキス、ジャコウソウエキスなどの植物抽出液であることを特徴とする特許請求

の範囲第3項記載の多孔質繊維。

(5) 前記消臭物質が界面活性剤であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の多孔質繊維。

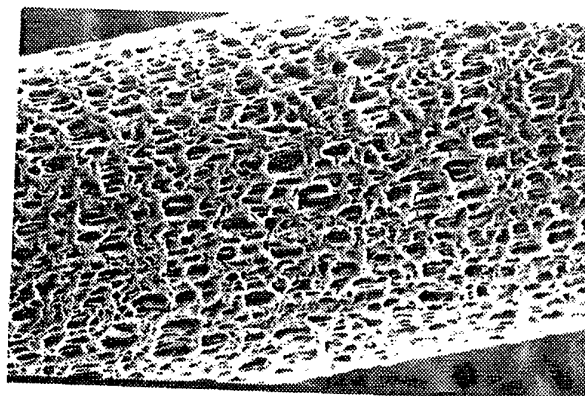
(6) メルトフローレートが0.3～20 g/10分の高密度ポリエチレン100重量部と、パラフィンワックス30～300重量部とを熔融下で混合し、この混合物を押出機に投入してドラフト率200以下で熔融紡糸して未延伸繊維を得、次いで、この未延伸糸を延伸温度60～120℃、歪速度400%/分以下の条件下で延伸倍率1.4～4.5倍で延伸し、次いで、熱処理を施した後、前記パラフィンワックスを抽出除去することを特徴とする多孔質繊維の製造方法。

(7) メルトフローレートが0.5～9 g/10分のポリプロピレン系樹脂100重量部と、パラフィンワックス30～300重量部とを熔融下で混合し、この混合物を押出機に投入してドラフト率400以下で熔融紡糸して未延伸繊維を得、次いで、この未延伸繊維を延伸温度60～120℃で、歪速度400%/分以下の条件下で延伸倍率1.4～4.5倍で延伸し、次いで、熱処理を施した後、パラフィンワックスを抽出除去することを特徴とする多孔質繊維の製造方法。

(8) 特許請求の範囲第6項または第7項記載の多孔質繊維の製造方法において、前記パラフィンワックスの抽出除去後に消臭物質を付着することを特徴とする多孔質繊維の製造方法。

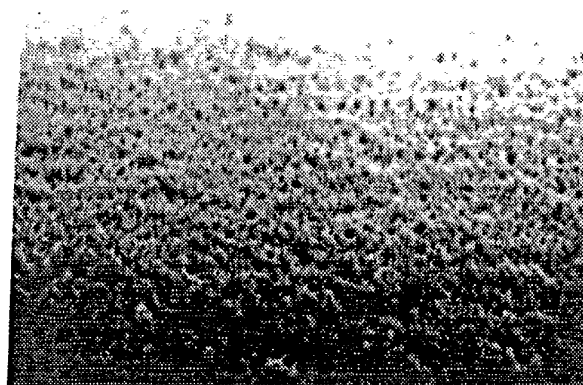
1/1

第1図



3000倍

第2図



10000倍

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01690

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ D01F6/46, D06M13/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	D01F1/00-11/16, D06M13/00-23/18	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1991
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1991
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	JP, B2, 2-40763 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), September 13, 1990 (13. 09. 90), Claim, line 29, columns 3 to 16 & JP, A, 59-187614 & EP, B1, 115192 & SU, A, 4612148	1-8
Y	JP, A, 60-189420 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), September 26, 1985 (26. 09. 85), Claim, line 12, upper right column, page 2 to line 14, upper left column, page 5, Example (Family: none)	1-8
Y	JP, A, 1-33276 (Toyobo Co., Ltd.), February 3, 1989 (03. 02. 89), Claim, line 8, upper left column, pages 2 to 4 (Family: none)	3-5, 8
Y	JP, A, 62-191571 (Shinkol K.K.), August 21, 1987 (21. 08. 87), Claim, line 9, upper left column, page 2 to line 4, upper left column, page 3	3-5
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
February 21, 1992 (21. 02. 92)		March 10, 1992 (10. 03. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	& EP, A3, 259766 JP, A, 1-292169 (Tokai Senko K.K.), November 24, 1989 (24. 11. 89), Claim, line 3, right column, page 1 to upper left column, page 2 (Family: none)	3, 8
---	---	------

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers . . . , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers . . . , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers . . . , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC)			
Int. Cl. ⁴ D01F6/46, D06M13/00			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	D01F1/00-11/16, D06M13/00-23/18		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報		1926-1991年	
日本国公開実用新案公報		1926-1991年	
III. 関連する技術に関する文献			
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		請求の範囲の番号
Y	JP, B2, 2-40763 (三井石油化学工業株式会社), 13. 9月. 1990 (13. 09. 90), クレーム, 第3欄 第29行-第16欄 & JP, A, 59-187614 & EP, B1, 115192 & US, A, 4612148		1-8
Y	JP, A, 60-189420 (三井石油化学工業株式会社), 26. 9月. 1985 (26. 09. 85), クレーム, 第2頁 上右欄第12行目-第5頁上左欄第14行目, 実施例 (ファミリーなし)		1-8
Y	JP, A, 1-33276 (東洋紡績株式会社), 3. 2月. 1989 (03. 02. 89), クレーム, 第2頁 上左欄第8行目-第4頁 (ファミリーなし)		3-5, 8
Y	JP, A, 62-191571 (シンコール株式会社), 21. 8月. 1987 (21. 08. 87), クレーム, 第2頁		3-5
※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」 先行文献ではあるが、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の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の文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 21. 02. 92		国際調査報告の発送日 10.03.92	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官	3 B 7 1 9 9 船 越 巧 子 ®

第2ページから続く情報		
	(置欄の続き) 上左欄第9行目－第3頁上左欄第4行目 & EP, A3, 259766	
Y	JP, A, 1-292169 (東海染工株式会社), 24. 11月. 1989 (24. 11. 89), クレーム, 第1頁右欄第3行－第2頁上左欄 (ファミリーなし)	3, 8
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見 次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。 3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。		
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見 次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。		