世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

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 6/62

A1

(11) 国際公開番号 WO 93/06267

(43) 国際公開日 1993年4月1日(01.04.1993)

(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01161
(22) 国際出願日 1992年9月10日(10.09.92)

(30) 優先権データ
特願平3/263237 1991年9月13日(13.09.91) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD)〔JP/JP〕
〒660 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 Hyogo, (JP)
日本ユニカー株式会社
(NIPPON UNICAR COMPANY LIMITED)〔JP/JP〕
〒100 東京都千代田区大手町二丁目六番一号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
望月政嗣(MOCHIZUKI, Masatsugu)〔JP/JP〕
冠 喜博(KANMURI, Yoshihiro)〔JP/JP〕
高橋修治(TAKAHASHI, Syuji)〔JP/JP〕
金元直貴(KANEMOTO, Naoki)〔JP/JP〕
〒611 京都府宇治市宇治小桜23番地
ユニチカ株式会社 中央研究所内 Kyoto, (JP)
井上 尚(INOUE, Takashi)〔JP/JP〕
〒211 神奈川県川崎市中原区今井西町222-1-203
Kanagawa, (JP)

(74) 代理人
弁理士 森本義弘(MORIMOTO, Yoshihiro)
〒550 大阪府大阪市西区西本町1丁目10番10号
西本町全日空ビル4階 Osaka, (JP)

(81) 指定国
AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許),
DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許),
GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許),
MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : POLYCAPROLACTONE STAPLE FIBER AND PRODUCTION

(54) 発明の名称 ポリカプロラクトンステープル・ファイバー及びその製造法

(57) Abstract

A polycaprolactone staple fiber having a tensile strength of 3.0 g/denier or above, the number of crimps of 8-35/25 mm and a crimp ratio of 5.0 % or above. A biodegradable polycaprolactone staple fiber having excellent crimp characteristics and strength can be provided by melt spinning a polycaprolactone with a melt flow rate of 25 g/10 min or less at 200 to 300 °C, cooling the formed fiber, applying thereto a spinning finish, taking up, if desirable, the treated fiber, stretching the same in one or more steps at room temperature to 60 °C, mechanically crimping the stretched fiber, applying thereto a short fiber finish, drying the treated fiber, and cutting the dried fiber.

(57) 要約

引張強度が3.0 g／デニール以上、捲縮数が8～35個／25mm、捲縮度が5.0 %以上であることを特徴とするポリカプロラクトンからなるステープル・ファイバー。このステープル・ファイバーは、メルトフローレート（g/10min）が25以下のポリカプロラクトンを温度200 ～300 ℃で溶融紡糸し、空冷後に紡糸油剤を付与し、一旦巻き取った後又は巻き取らずにそのまま、室温～60℃で1段又は2段以上で延伸し、引き続いて機械的に捲縮を施し、短繊維油剤を付与し、乾燥させた後に切断することにより製造される。優れた捲縮特性と強度とを有する微生物分解性ポリカプロラクトンステープル・ファイバーが提供される。

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パンフレット第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 バルバードス
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 コンゴー
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
ES スペイン
FI フィンランド
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 イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
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

明　細　書

発明の名称

ポリカプロラクトンステープル・ファイバー及びその製造法

技術分野

本発明は、ポリカプロラクトンからなるステープル・ファイバー及びその製造法に関するものである。

背景技術

おむつや生理用ナプキン等の衛生材、使い捨ておしぼり、ワイピングクロス等に用いられる生活資材用繊維として、主として経済性の観点から、これまでのところ、ポリオレフィン、ポリアミド、芳香族ポリエステル、ビニロン等の合成繊維が使用されている。しかし、これらの繊維は自己分解性がなく、使用後、屋外に放置すると種々の公害を引き起こすという問題がある。したがって、これら生活資材は、止むを得ず使用後に焼却されているのが現状である。

このような問題を解決するために、自然分解性（微生物分解性又は生分解性）の素材を用いることが考えられる。

自然分解性ポリマーとして、セルローズやキチン等の多糖類、カット・グット（腸線）や再生コラーゲン等の蛋白質やポリペプチド（ポリアミノ酸）、微生物が自然界で作るポリ－３－ヒドロキシブチレート又はその共重合体のような微生物ポリエステル、ポリグリコリドやポリラクチドやポリカプロラクトン等の合成脂肪族ポリエステル、などかよく知られている。

この中で、天然セルローズである木綿（コットン）や再生セルローズであるレーヨンは、比較的安価な生分解性素材であることが知られている。しかし、これらセルローズ系素材は、生分解されると

はいうもののその生分解速度は比較的遅い。例えはレーヨンを、土壌と十分に混合や接触することの少ないゴミ埋立地に埋設した場合には、さらに分解が遅くなるために大きな問題となる。また、これらセルローズ系素材は親水性であるために、疎水性であることが要求される用途、例えは現在ポリオレフィンの短繊維不織布が用いられている生理用ナプキンのカバーストック（表面シート）には用いることができない。また、熱可塑性でないためにヒートシールかてきず、熱融着繊維としての利用ができない。

その他のポリマーから繊維を製造する場合には、湿式紡糸法で製造しなければならなかったり、素材のコストか極めて高いため製造原価が高価になったり、高強度の繊維を得ることができなかったりするという問題がある。

そのなかで、ポリカプロラクトンは比較的安価な完全生分解性の合成高分子であって、溶融紡糸が可能である。しかし、実際に一定の強度と捲縮特性を有する短繊維が製造されたという報告はない。その理由の一つとして、融点が約60℃と低いために、細い繊維を製造することが困難て、かつ、一定の捲縮特性を付与することか困難てあったことが考えられる。また、製糸加工性に優れた高分子量のポリカプロラクトンを市場から入手することが困難であったことも一因てある。

一方、安価な自然崩壊性の素材として、ポリエチレンに澱粉を配合したものが検討されており、直鎖状低密度ポリエチレンに澱粉を約６％配合して製膜したフィルムが買物袋として一部実用化されている。

しかし、このような澱粉を配合したポリエチレンから短繊維を製

造しても、強度や捲縮特性等の機械的特性が著しく劣ったものとなり、一般の生活資材用として使用することはできない。また、ポリエチレンは生分解されないため、根本的な解決策とはなり得ない。

発明の開示

本発明は、比較的安価て、実用に供することができる優れた捲縮特性と強度とを有し、しかも微生物により完全に分解される、ポリカプロラクトンからなるステープル・ファイバー及びその製造方法を提供するものである。

本発明の要旨は、次のとおりである。

(1) 引張強度が3.0 g／デニール以上、捲縮数が8～35個／25mm、捲縮度が5.0 %以上であることを特徴とするポリカプロラクトンからなるステープル・ファイバー。

(2)JIS K 6760 に準じて測定されたメルトフローレート（g/10min）が25以下のポリカプロラクトンを温度200 ～300 ℃で溶融紡糸し、空冷後に紡糸油剤を付与し、一旦巻き取った後又は巻き取らずにそのまま、室温～60℃て1段又は2段以上で延伸し、引き続いて機械的に捲縮を施し、短繊維油剤を付与し、乾燥させた後に切断することを特徴とするポリカプロラクトンからなるステープル・ファイバーの製造法。

なお、本発明のステープル・ファイバーには、上記特性を満足する範囲内で少量の他の脂肪族ポリエステルやポリオレフィンを混合したものも含まれる。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において用いられるポリカプロラクトンは、JIS K 6760に準じて測定されたメルトフローレート（g 10min）が25以下、好まし

くは10以下のものが適当である。メルトフローレートが25を超えると本発明の目的とする強度及び捲縮特性を備えたステープル・ファイバーを得ることが困難である。

本発明のステープル・ファイバーは、高重合度のポリカプロラクトンを溶融紡糸し、延伸し、機械的に捲縮加工し、そして切断することにより製造することができる。

溶融紡糸の温度は、用いるポリカプロラクトンのメルトフローレートにより異なるが、200 ℃以上かつ300 ℃以下としなければならない。紡糸温度が200 ℃未満では溶融押出しが困難である。300 ℃を超えると、分解が顕著となって、捲縮特性に優れた高強度のステープル・ファイバーを得ることが困難となる。

紡糸速度は、繊度の小さいものほど大きくすることができる。その上限は、冷却条件等により異なるが、1デニールでは2000m ／min 、3デニールでは1600m ／min 、20デニールでは300m／min 程度である。

溶融紡出されたマルチフィラメントは、空冷され、その後、紡糸油剤が付与される。紡糸油剤は、糸条に集束性と制電性とを付与するものであり、通常の合成繊維用のものを使用することができる。

紡糸油剤が付与された糸条は、一旦巻き取った後又は巻き取らずにそのまま、室温～60℃で1段又は2段以上で延伸される。延伸倍率は、目的とするステープル・ファイバーの要求性能により異なるが、繊維の切断伸度が100 %以下、好ましくは30～90%となるように設定される。

次に、上記延伸糸は、スタッフィングボックス法、押込加熱ギア法又は高速エアー噴射押込法等により、8～35個／25mm、好まし

は10～30個／25mmの捲縮が付与され、そして20～100mm の長さに切断される。この場合、捲縮数が８個／25mm未満では梳綿工程で未開繊部が生じやすく、35個／25mmを超えるとネップが発生しやすい。また、捲縮度が5.0 %以上となるようにすることが必要てある。捲縮度が5.0 %未満であると、次工程でカードにかける際に抱合性が悪いためウエブに密度斑が生じやすい。

押込加熱ギア法により捲縮を付与する場合、クリンパーに入る前の糸条を温水浴中その他で40～60℃に予熱した後、ニップ圧1.0 ～3.5kg ／cm^2 、押込圧1.0 ～3.5kg ／cm^2 のクリンパーに通すのが適当である（充填密度を大きくすることにより捲縮数及び捲縮度を高めることができる）。

捲縮を施された糸条は、カーディング時の帯電を防止するための短繊維油剤の付与工程と、乾燥工程とを経て、最後にカッターでステープル・ファイバーに切断される。

短繊維油剤としては、紡糸油剤と同様なものを用いることができるが、カーディング時の開繊性を良好にするため、集束性の大きくない組成のものが用いられる。

このようにして得られる本発明のステープル・ファイバーは、前述のように優れた捲縮特性と強度特性と微生物分解性とを有するものである。

なお、通常ステープル・ファイバーの単糸繊度は、１～20デニールとされる。

本発明のステープル・ファイバーは、従来公知の紡績工程により紡績糸とされて編織物に加工されるか、あるいは乾式又は湿式工程を経て短繊維不織布に加工される。

このように本発明によれば、実用に耐え得る優れた捲縮特性と強度特性を有し、かつ疎水性と熱融着性とを有する微生物分解性のステープル・ファイバーが提供される。

本発明のステープル・ファイバーを用いた編織物や不織布は、衛生材、すなわち使い捨ておむつや生理用ナプキン等のカバーストック（表面シート）、使い捨ておしぼり、パッド等として好適である。また、生活資材、すなわちワイピングクロスやハップ剤の基布等としても好適である。使用後、微生物が存在する環境（土中又は水中）に放置しておけば一定期間後には完全に生分解されるため、廃棄物をコンポスト化することが可能である。

実施例の説明

次に、本発明の実施例を説明する。

なお、引張り強伸度特性はJIS L 1015に準じて測定された。また、試料を土壌中に2カ月埋めておいて取り出し、その際にステープル・ファイバーがその形状を失っている場合が、微生物分解性が良好であると判断された。

まず、メルトフローレートが4のポリカプロラクトンが、紡糸温度260 ℃で、直径0.3mm の紡糸孔を30個有する紡糸口金から、紡速1200m ／min で溶融紡糸された。

溶融紡出糸に室温の空気が吹き付けられて冷却された。その後、鉱物油及び脂肪酸エステルを主成分とし、かつ制電剤及び乳化剤が配合された水エマルジョン油剤が付与され、未延伸糸が一旦巻き取られた。

次いで、この未延伸糸が、全延伸倍率が2.4(＝1.1 ×2.18) 倍になるように室温で2段延伸された。次にこれが50℃の温水浴中で予

熱され、押込ギア式クリンパー（ニップ圧：3.0kg ／cm² 、押込圧：3.0kg ／cm² ）に導入されて捲縮が与えられた。その後、紡糸油剤と同様な油剤が付与され、乾燥が行われ、長さ約51mmにカットされて、単糸繊度３デニールのステープル・ファイバーが得られた。

得られたステープル・ファイバーは、引張強度4.2 g／デニール、切断伸度72.1％、捲縮数25.8個／25mm、捲縮度8.2 ％で、そのカード通過性は良好であった。また、このステープル・ファイバーは、微生物分解性が良好であった。

請　求　の　範　囲

1．引張強度が3.0 g／デニール以上、捲縮数が8～35個／25mm、捲縮度が5.0 %以上であることを特徴とするポリカプロラクトンからなるステープル・ファイバー。

2．捲縮数が10～30個／25mmである請求項1記載のステープル・ファイバー。

3．長さが20～100mm である請求項1記載のステープル・ファイバー。

4．単糸繊度が1～20デニールである請求項1記載のステープル・ファイバー。

5．JIS K 6760に準じて測定されたメルトフローレート（g/10min）が25以下のポリカプロラクトンを温度200 ～300 ℃で溶融紡糸し、空冷後に紡糸油剤を付与し、一旦巻き取った後又は巻き取らずにそのまま、室温～60℃で1段又は2段以上で延伸し、引き続いて機械的に捲縮を施し、短繊維油剤を付与し、乾燥させた後に切断することを特徴とするポリカプラクトンからなるステープル・ファイバーの製造法。

6．紡糸速度を300 ～2000m ／min とし、繊維の切断伸度が100 %以下となる延伸倍率で延伸する請求項5記載の製造法。

7．捲縮付与を押込加熱ギア法により行い、クリンパーに入る前の糸条を40～60℃の温水浴中で予熱した後、ニップ圧1.0 ～3.5kg ／cm^2 、押込圧1.0 ～3.5kg ／cm^2 のクリンパーに通す請求項5記載の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01161

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] D01F6/62

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
IPC	D01F6/62

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1992
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1992

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]
X	JP, A, 2-119866 (Teijin Ltd.), May 7, 1990 (07. 05. 90), Claim, lower right column, page 2 to lower left column, page 3, examples 1, 3, 5 (Family: none)	1-4
Y	JP, A, 2-119866 (Teijin Ltd.), May 7, 1990 (07. 05. 90), Claim, lower right column, page 2 to lower left column, page 3, Examples 1, 3, 5 (Family: none)	5-7
Y	JP, B2, 1-47561 (Toyobo Co., Ltd.), October 16, 1989 (16. 10. 89), Claim, example 1 (Family: none)	5-7

* 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
November 12, 1992 (12. 11. 92)	December 1, 1992 (01. 12. 92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
Japanese Patent Office	

国　際　調　査　報　告

国際出願番号PCT/JP92/01161

Ⅰ．発明の属する分野の分類

国際特許分類（IPC）　Int. Cℓ[5]
D01F6／62

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	D01F6／62

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　1926－1992年
日本国公開実用新案公報　1926－1992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
X	JP，A，2－119866（帝人株式会社），7．5月．1990（07．05．90），クレーム，第2頁下右欄－第3頁下左欄，実施例1，3，5，（ファミリーなし）	1－4
Y	JP，A，2－119866（帝人株式会社），7．5月．1990（07．05．90），クレーム，第2頁下右欄－第3頁下左欄，実施例1，3，5，（ファミリーなし）	5－7
Y	JP，B2，1－47561（東洋紡績株式会社），16．10月．1989（16．10．89），クレーム，実施例1，（ファミリーなし）	5－7

※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	国際調査報告の発送日
12．11．92	01.12.92

国際調査機関	権限のある職員
日本国特許庁（ISA/JP）	特許庁審査官　船越巧子　3B7199