

(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 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/157359 A1

- (51) 国際特許分類:
D04H 3/16 (2006.01) C02F 3/10 (2006.01)
C02F 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059349
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)
- (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 2011-111336 2011 年 5 月 18 日(18.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 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): ▲高▼橋健夫(TAKAHASHI Takeo) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 吉岡聡子(YOSHIOKA Satoko) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 野村康秀, 外(NOMURA Yasuhide et al.); 〒1160014 東京都荒川区東日暮里三丁目 4 3 番 9 号ビジュアル・シティー 401 号 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, JP, 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, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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: BIODEGRADABLE ALIPHATIC POLYESTER FABRIC HAVING EXCELLENT MICROBIAL ADHESION

(54) 発明の名称: 生物付着性が良好な生分解性脂肪族ポリエステル布帛

(57) Abstract: Provided is a fabric such as a non-woven cloth, and a water treatment material including the fabric. The fabric, which contains a biodegradable aliphatic polyester fiber made of polyglycolic acid, polylactic acid, or a mixture thereof, is characterized in having (a) a basis weight of 1 to 500 g/m², (b) a fiber size of 300 nm to 100 μm, and (c) a porosity of 50 to 95%.

(57) 要約: (a) 目付が、1～500 g/m²、(b) 繊維径が、300 nm～100 μm、及び(c) 空孔率が、50～95%であることを特徴とする、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、またはそれらの混合物等の生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する、不織布等の布帛、並びに、該布帛を含有する水処理材。



WO 2012/157359 A1

明 細 書

発明の名称：

生物付着性が良好な生分解性脂肪族ポリエステル布帛

技術分野

[0001] 本発明は、有用菌等の微生物や藻などの水中生物に対する生物付着性が良好な、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する、不織布等の布帛に関する。

背景技術

[0002] 水や空気等の環境保全が求められるなか、河川、湖沼、池、ダム、海、工業・農業用水路等の天然または人工の水域や、プール、温泉等の水利用設備においては、栄養塩類の過度の流入や高温域層の形成などの原因により、腐敗菌等の異常発生、臭気の発生など様々な問題が発生しており、水質の改善及び水質悪化の防止が急務となっている。従来知られている水質浄化方法としては、水処理材として、不織布、織物、編物、組紐、ネット、発泡体、無機多孔体等の多孔質基材を使用し、該多孔質基材表面に、水中のリンや窒素を栄養源とする有用菌を付着させて、水中で増殖させることによって、前記リンや窒素等の栄養源を有用菌の体内に取り込んで処理させる方法があった。しかし、上記の不織布等の多孔質基材を単独で使用する水質浄化方法は、該多孔質基材の繊維表面等に保持できる有用菌の量が少なかったり、有用菌の増殖が遅かったりして、水質浄化効果が不安定であるなど問題があった。

[0003] このため、多孔質基材の表面に多孔質材料を付着させる表面処理方法が検討され、例えば、特開平 9-276897 号公報（特許文献 1）には、多孔質基材にゼオライトを付着させる方法が開示され、特開 2004-82014 号公報（特許文献 2）には、陽イオン交換能を有する多孔質材料を不織布の構成繊維表面に固着する方法が開示されている。しかしながら、多孔質基材の表面に処理を施した水処理材は、製造コストが高く、製造工程も複雑で

あるとともに、水域等の状況や有用菌の種類に応じて、多孔質基材と多孔質材料との種々の組み合わせの検討も必要であった。さらに、菌の繁殖・死滅などを考慮すると、一定期間毎に水処理材のメンテナンスが必要であり、二次的な環境汚染の発生を防止するために、多孔質材料を付着させた多孔質基材の回収や処理が必要であり、多くの課題があることが分かった。

[0004] 一方、ポリグリコール酸やポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルは、土壌や海中などの自然界に存在する微生物または酵素により分解されるため、環境に対する負荷が小さい生分解性高分子材料として注目されている。これら生分解性の脂肪族ポリエステルは、生体内分解吸収性を有しているため、手術用縫合糸や人工皮膚などの医療用高分子材料として利用されている。また、例えば、特開平6-264343号公報（特許文献3）には、一般式 $-O-CH_2R-CO-$ （ただし、RはHまたは炭素数1～3のアルキル基を示す）を主たる繰り返し単位とする脂肪族ポリエステルからなる生分解性農業用繊維集合体が開示され、特開2000-45164号公報（特許文献4）には、ポリ乳酸系長繊維不織布からなる生分解性マルチシートが開示されている。

[0005] 生分解性脂肪族ポリエステルとしては、グリコール酸繰り返し単位からなるポリグリコール酸（以下、「PGA」ということがある。）や乳酸繰り返し単位からなるポリ乳酸（以下、「PLA」ということがある。）等のヒドロキシカルボン酸系ポリエステル、ポリε-カプロラクトン等のラクトン系ポリエステル、ポリエチレンサクシネートやポリブチレンサクシネート等のジオール・ジカルボン酸系ポリエステル、及び、これらの共重合体、例えば、グリコール酸繰り返し単位と乳酸繰り返し単位からなる共重合体などが知られている。

[0006] 生分解性脂肪族ポリエステルの中でも、PLAは、原料となるL-乳酸が、トウモロコシ、芋等から、発酵法により安価で得られること、自然農作物由来なので総二酸化炭素排出量が少ないこと、また得られたポリL-乳酸の性能として剛性が強く透明性がよいなどの特徴がある。また、PGAは、加水分解性及び生分解性が大きいことに加えて、耐熱性、引張強度等の機械的

強度や、フィルムまたはシートとしたときのガスバリア性も優れる。そのため、PGAは、農業資材、各種包装（容器）材料や医療用高分子材料としての利用が期待され、単独で、あるいは他の樹脂材料などと複合化して用途展開が図られている。

- [0007] 上記したように、従来の多孔質基材を単独で使用する水処理材や、多孔質基材を多孔質材料によって表面処理した水処理材には、多くの課題がある。したがって、多孔質材料による表面処理等を行う必要なしに水処理材に利用可能であって、有用菌等の微生物や藻の水中生物に対する生物付着性が良好であり、かつ、生分解性を有する材料から形成される、不織布等の布帛が提供されれば、製造コストが低く、製造工程が簡便であり、維持管理が容易で、省資源性及び省エネルギー性に優れ環境負荷が小さい、水質改善方法が実現できるので、かかる布帛等の開発が期待されていた。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平9－276897号公報
特許文献2：特開2004－82014号公報
特許文献3：特開平6－264343号公報
特許文献4：特開2000－45164号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の課題は、有用菌等の微生物や藻などの水中生物に対する生物付着性が良好で、水質浄化性能が優れた生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記の課題を解決することについて鋭意研究した結果、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛について、その目付、繊維径及び空孔率の特定の組み合わせを備えることによって、課題を解決できるこ

とを見だし、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明によれば、(a) 目付が、 $1 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 、(b) 繊維径が、 $300 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、及び(c) 空孔率が、 $50 \sim 95\%$ であることを特徴とする、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛が提供される。

[0012] また、本発明によれば、実施の態様として、以下(1)及び(2)の生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛が提供される。

(1) 前記生分解性脂肪族ポリエステルが、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、またはそれらの混合物である前記の布帛。

(2) 不織布である前記の布帛。

[0013] さらに、本発明によれば、前記の布帛を含有する水処理材が提供される。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、(a) 目付が、 $1 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 、(b) 繊維径が、 $300 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、及び(c) 空孔率が、 $50 \sim 95\%$ であることを特徴とする、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛であることによって、有用菌等の微生物や藻などの水中生物に対する生物付着性が良好で、水質浄化性能が優れ、二次的な環境汚染の発生を防止し、省資源性及び省エネルギー性に優れる、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛、並びに、該布帛を含有する水処理材が提供されるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0015] 1. 生分解性脂肪族ポリエステル

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛（以下、「生分解性脂肪族ポリエステル布帛」ということがある。）を構成する生分解性脂肪族ポリエステルとしては、グリコール酸及びグリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリド（GL）を含むグリコール酸類；乳酸及び乳酸の2分子間環状エステルであるラクチドを含む乳酸類；のほかに、シュウ酸エチレン（すなわち、1,4-ジオキサネ-2,3-ジオン）、ラクトン類（例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ

ーブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトン、 ε -カプロラクトン等)、カーボネート類(例えばトリメチレンカーボネート等)、エーテル類(例えば1,3-ジオキサン等)、エーテルエステル類(例えばジオキサノン等)などの環状モノマー;3-ヒドロキシプロパン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル;エチレングリコール、1,4-ブタンジオール(ブチレングリコール)等の脂肪族ジオール類と、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステル類との実質的に等モルの混合物;等の脂肪族エステルモノマー類の単独重合体、または共重合体が含まれる。具体的には、例えば、式:($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}-\text{CO}-$)[Rは、水素原子またはメチル基である。]で表されるグリコール酸または乳酸繰返し単位を50質量%以上有する生分解性脂肪族ポリエステルや、ポリラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートなどが挙げられる。なかでも、グリコール酸または乳酸繰返し単位を50質量%以上有する生分解性脂肪族ポリエステルが好ましい。具体的には、PGA、すなわちグリコール酸の単独重合体、若しくは、グリコール酸繰返し単位を50質量%以上有する共重合体;ポリL-乳酸若しくはポリD-乳酸の単独重合体、L-乳酸若しくはD-乳酸の繰返し単位を50質量%以上有する共重合体、または、これらの混合物等のPLA;更には、PGAとPLAとの混合物;が好ましい。特に好ましいのは、優れた生物付着性、分解性、耐熱性、機械的強度の観点から、PGAまたはPLAである。

[0016] これらの生分解性脂肪族ポリエステルは、例えば、それ自体公知のグリコール酸や乳酸などの α -ヒドロキシカルボン酸の脱水重縮合により合成することができる。また、高分子量の生分解性脂肪族ポリエステルを効率よく合成するには、一般に、 α -ヒドロキシカルボン酸の二分子間環状エステルを合成し、該環状エステルを開環重合する方法が採用されている。例えば、乳酸の二分子間環状エステルであるラクチドを開環重合すると、PLAが得ら

れる。グリコール酸の二分子間環状エステルであるグリコリドを開環重合すると、PGAが得られる。

[0017] PLAは、上記方法により合成することができるものであり、市販の製品としては、例えば、レイシアH-100、H-280、H-400、H-440等の「レイシア」（登録商標）シリーズ（三井化学株式会社製）、3001D、3051D、4032D、4042D、6201D、6251D、7000D、7032D等の「Ingeo」（登録商標）（ネイチャーワークス社製）、エコプラスチックU'z S-09、S-12、S-17等の「エコプラスチックU'zシリーズ」（トヨタ自動車株式会社製）、「バイロエコール（登録商標）」（東洋紡績株式会社製）などが、強度と可撓性の両立、及び耐熱性の観点から、好ましく選択される。

[0018] 以下、生分解性脂肪族ポリエステルとして、主にPGAを例にとって、更に説明するが、PLAその他の生分解性脂肪族ポリエステルについても、PGAに準じて発明を実施するための形態をとることができる。

[0019] [ポリグリコール酸（PGA）]

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛の原料として、特に好ましく用いられるPGAは、式： $(-O-CH_2-CO-)$ で表されるグリコール酸繰り返し単位のみからなるグリコール酸のホモポリマー（グリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリド（GL）の開環重合物を含む）に加えて、上記グリコール酸繰り返し単位を50質量%以上含むPGA共重合体を含むものである。

[0020] 上記グリコリド等のグリコール酸モノマーとともに、PGA共重合体を与えるコモノマーとしては、例えば、シュウ酸エチレン（即ち、1,4-ジオキサノン-2,3-ジオン）、ラクチド類、ラクトン類、カーボネート類、エーテル類、エーテルエステル類、アミド類などの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオ

ール類と、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステル類との実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を挙げることができる。これらコモノマーは、その重合体を、上記グリコリド等のグリコール酸モノマーとともに、PGA共重合体を与えるための出発原料として用いることもできる。

[0021] 本発明のPGA繊維を含有する布帛（以下、「PGA布帛」ということがある。）の原料となるPGA中の上記グリコール酸繰返し単位は50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは98質量%以上であり、最も好ましくは99質量%以上である実質的にPGAホモポリマーである。グリコール酸繰返し単位の割合が小さ過ぎると、PGAに期待される強度や分解性が乏しくなる。グリコール酸繰返し単位以外の繰返し単位は、50質量%以下であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、特に好ましくは2質量%以下であり、最も好ましくは1質量%以下の割合で用いられ、グリコール酸繰返し単位以外の繰返し単位を含まないものでもよい。

[0022] 本発明のPGA布帛の原料となるPGAとしては、所望の高分子量ポリマーを効率的に製造するために、グリコリド50～100質量%及び上記した他のコモノマー50～0質量%を重合して得られるPGAが好ましい。他のコモノマーとしては、2分子間の環状モノマーであってもよいし、環状モノマーでなく両者の混合物であってもよいが、本発明が目的とするPGA布帛とするためには、環状モノマーが好ましい。以下、グリコリド50～100質量%及び他の環状モノマー50～0質量%を開環重合して得られるPGAについて詳述する。

[0023] [グリコリド]

開環重合によってPGAを形成するグリコリドは、ヒドロキシカルボン酸の1種であるグリコール酸の2分子間環状エステルである。グリコリドの製造方法は、特に限定されないが、一般的には、グリコール酸オリゴマーを熱

解重合することにより得ることができる。グリコール酸オリゴマーの熱解重合法として、例えば、熔融解重合法、固相解重合法、溶液解重合法などを採用することができ、また、クロロ酢酸塩の環状縮合物として得られるグリコリドも用いることができる。なお、所望により、グリコリドとしては、グリコリド量の20質量%を限度として、グリコール酸を含有するものを使用することができる。

[0024] 本発明のPGA布帛の原料となるPGAは、グリコリドのみを開環重合させて形成してもよいが、他の環状モノマーを共重合成分として同時に開環重合させて共重合体を形成してもよい。共重合体を形成する場合には、グリコリドの割合は、50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは98質量%以上であり、最も好ましくは99質量%以上である実質的にPGAホモポリマーである。

[0025] [他の環状モノマー]

グリコリドとの共重合成分として使用することができる他の環状モノマーとしては、ラクチドなど他のヒドロキシカルボン酸の2分子間環状エステルの外、ラクトン類（例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等）、トリメチレンカーボネート、1,3-ジオキサンなどの環状モノマーを使用することができる。好ましい他の環状モノマーは、他のヒドロキシカルボン酸の2分子間環状エステルであり、ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、L-乳酸、D-乳酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシカプロン酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 α -ヒドロキシヘプタン酸、 α -ヒドロキシオクタン酸、 α -ヒドロキシデカン酸、 α -ヒドロキシミリスチン酸、 α -ヒドロキシステアリン酸、及びこれらのアルキル置換体などを挙げることができる。特に好ましい他の環状モノマーは、乳酸の2分子間環状エステルであるラクチドであり、L体、D体、ラセミ体、こ

これらの混合物のいずれであってもよい。

[0026] 他の環状モノマーは、50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、特に好ましくは2質量%以下であり、最も好ましくは1質量%以下の割合で用いられる。グリコリドと他の環状モノマーとを開環共重合することにより、PGA（共重合体）の融点を低下させて加工温度を下げたり、結晶化速度を制御して押出加工性や延伸加工性を改善したりすることができる。しかし、これらの環状モノマーの使用割合が大きすぎると、形成されるPGA（共重合体）の結晶性が損なわれ、耐熱性、ガスバリア性、機械的強度などが低下する。なお、PGAが、グリコリド100質量%から形成される場合は、他の環状モノマーは0質量%であり、このPGAも本発明の範囲に含まれる。

[0027] 〔開環重合反応〕

グリコリドの開環重合または開環共重合（以下、総称して、「開環（共）重合」ということがある。）は、好ましくは、少量の触媒の存在下に行われる。触媒は、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化錫（例えば、二塩化錫、四塩化錫など）や有機カルボン酸錫（例えば、2-エチルヘキサン酸錫などのオクタン酸錫）などの錫系化合物；アルコキシチタネートなどのチタン系化合物；アルコキシアルミニウムなどのアルミニウム系化合物；ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム系化合物；ハロゲン化アンチモン、酸化アンチモンなどのアンチモン系化合物；などがある。触媒の使用量は、環状エステルに対して、質量比で、好ましくは1～1000ppm、より好ましくは3～300ppm程度である。

[0028] グリコリドの開環（共）重合は、生成するPGAの分子量や溶融粘度等の物性を制御するために、ラウリルアルコール等の高級アルコールや、その他のアルコール類や水などのプロトン性化合物を分子量調節剤として使用することができる。グリコリドには通常、微量の水分と、グリコール酸及び直鎖状のグリコール酸オリゴマーからなるヒドロキシカルボン酸化合物類が不純物として含まれていることがあり、これらの化合物も重合反応に作用する。

そのため、これらの不純物の濃度を、例えばこれらの化合物中のカルボン酸量を中和滴定などによりモル濃度として定量し、この定量値に基づいて、目的の分子量等に応じプロトン性化合物としてアルコール類や水を添加し、全プロトン性化合物のモル濃度をグリコリドに対して制御することにより生成PGAの分子量等を調整することができる。また、物性改良のために、グリセリンなどの多価アルコールを添加してもよい。

[0029] グリコリドの開環（共）重合は、塊状重合でも、溶液重合でもよいが、多くの場合、塊状重合が採用される。塊状重合の重合装置としては、押出機型、パドル翼を持った縦型、ヘリカルリボン翼を持った縦型、押出機型やニーダー型の横型、アンプル型、板状型、管状型など様々な装置の中から、適宜選択することができる。また、溶液重合には、各種反応槽を用いることができる。

[0030] 重合温度は、実質的な重合開始温度である120℃から300℃までの範囲内で目的に応じて適宜設定することができる。重合温度は、好ましくは130～270℃、より好ましくは140～260℃、特に好ましくは150～250℃である。重合温度が低すぎると、生成したPGAの分子量分布が広くなりやすい。重合温度が高すぎると、生成したPGAが熱分解を受けやすくなる。重合時間は、3分間～50時間、好ましくは5分間～30時間の範囲内である。重合時間が短すぎると重合が十分に進行し難く、所定の分子量を実現することができない。重合時間が長すぎると生成したPGAが着色しやすくなる。

[0031] 生成したPGAを固体状態とした後、所望により、更に固相重合を行ってもよい。固相重合とは、後述するPGAの融点（ T_m ）未満の温度で加熱することにより、固体状態を維持したままで熱処理する操作を意味する。この固相重合により、未反応モノマー、オリゴマーなどの低分子量成分が揮発・除去される。固相重合は、好ましくは1～100時間、より好ましくは2～50時間、特に好ましくは3～30時間で行われる。

[0032] 本発明のPGA布帛を製造する原料として、PGAに加えて、本発明の目

的に反しない限度において、他の脂肪族ポリエステル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリグリコール類、変性ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリレーリジンなどのポリアミド類などの他の樹脂や、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、末端封止剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、ワックス類、着色剤、結晶化促進剤、水素イオン濃度調節剤、補強繊維等の充填材などの通常配合される添加剤を必要に応じて配合することができる。これら添加剤等の配合量は、PGA 100質量部に対して、通常30質量部以下、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下であり、5質量部以下または1質量部以下の配合量でよい場合もある。

[0033] 特に、PGAに、カルボキシル基末端封止剤を配合すると、得られるPGA布帛の長期保存性が向上するので好ましい。すなわち、カルボキシル基末端封止剤を配合することにより、PGA布帛の耐加水分解性が改善され、保存中の分子量低下を一層抑制することができる。カルボキシル基末端封止剤としては、カルボキシル基末端封止作用を有し、脂肪族ポリエステルの耐水性向上剤として知られている化合物を用いることができる。カルボキシル基末端封止剤としては、例えば、N，N-2，6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物；2，2'-m-フェニレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-p-フェニレンビス（2-オキサゾリン）、2-フェニル-2-オキサゾリン、スチレン・イソプロペニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン化合物；2-メトキシ-5，6-ジヒドロ-4H-1，3-オキサジン等のオキサジン化合物；N-グリシジルフタルイミド、シクロヘキセンオキシド、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート等のエポキシ化合物；などが挙げられる。これらのカルボキシル基末端封止剤の中でも、カルボジイミド化合物が好ましく、芳香族、脂環族、及び脂肪族のいずれのカルボジイミド化合物も用いられるが、とりわけ芳香族カルボジイミド化合物が好ましく、特に純度の高いものが耐水性改善効果を与える。カルボキシル基末端封止剤は、PGA 100質量部に対して、通常0.01～5質量部、好ましくは0.05～3質量部、より好ましくは0

、 1 ～ 1 質量部の割合で用いられる。

[0034] また、PGAに熱安定剤を配合すると、PGA布帛の長期保存性が更に向上するので、より好ましい。熱安定剤としては、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイト等のペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル；モノーまたはジーステアリルアシッドホスフェートあるいはこれらの混合物等の、炭素数が好ましくは8～24のアルキル基を有するリン酸アルキルエステルまたは亜リン酸アルキルエステル；炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム等の炭酸金属塩；一般に重合触媒不活性剤として知られる、ビス〔2-（2-ヒドロキシベンゾイル）ヒドラジン〕ドデカン酸、N,N'-ビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジンなどの-C(=O)NHNHCO-単位を有するヒドラジン系化合物；3-（N-サリチロイル）アミノ-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール系化合物；トリアジン系化合物；などが挙げられる。熱安定剤は、PGA100質量部に対して、通常3質量部以下、好ましくは0.001～1質量部、より好ましくは0.005～0.5質量部、特に好ましくは0.01～0.1質量部（100～1000ppm）の割合で用いられる。

[0035] 〔重量平均分子量（Mw）〕

本発明のPGA布帛に含まれるPGAの重量平均分子量（Mw）は、2万以上であり、通常2～150万の範囲内にあるものが好ましく、より好ましくは5～100万、更に好ましくは7～80万、特に好ましくは10～50万の範囲内にあるものを選択する。PGAの重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析装置を使用して求めたものである。具体的には、PGA試料を、トリフルオロ酢酸ナトリウムを所定の濃度で溶解させたヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）に溶

解させた後、メンブレンフィルターでろ過して試料溶液を得て、この試料溶液をGPC分析装置に注入して分子量を測定した結果から、重量平均分子量 (M_w) を算出する。

[0036] [分子量分布 (M_w/M_n)]

本発明のPGA布帛に含有されるPGAは、PGAの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表される分子量分布 (M_w/M_n) を1.5～4.0の範囲内にすることによって、水処理材等として使用後のPGA布帛において、早期に分解を受けやすい低分子量領域の重合体成分(低分子量物)の量を低減させて、分解速度を制御することができるので好ましい。分子量分布が大きすぎると、分解速度がPGAの重量平均分子量に依存しなくなりやすい。分子量分布が小さすぎると、結果的に長期間に亘り、水処理材としての性能を持続することが困難となる。分子量分布は、好ましくは1.6～3.7、より好ましくは1.7～3.5である。分子量分布 (M_w/M_n) は、重量平均分子量 (M_w) と同様に、GPC分析装置を使用して求めることができる。

[0037] PGAの重量平均分子量 (M_w) を上記範囲内とし、かつ、分子量分布 (M_w/M_n) を上記範囲内に調整することにより、バランスのとれた生物付着性と分解性能等を実現することができる。PGAの重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を所定の範囲内になるように調整するには、例えば、PGAを重合するときに、(i)重合触媒の種類と量、(ii)分子量調節剤の種類と量、(iii)重合装置や重合温度、重合時間などの重合条件、(iv)重合後の後処理、及びこれらの組み合わせなどを工夫すればよい。

[0038] また、本発明のPLA繊維を含有する布帛(以下、「PLA布帛」ということがある。)に含まれるPLAの重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは5～120万、より好ましくは6～100万、更に好ましくは7～80万の範囲であり、分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは1.5～4.0、より好ましくは1.7～3.5である。

[0039] [溶融粘度]

本発明のPGA布帛に含まれるPGAの溶融粘度は、通常30～5000 Pa・sの範囲であり、好ましくは50～3000 Pa・s、より好ましくは100～2000 Pa・sの範囲である。PGAの溶融粘度が大きすぎると、PGAの繊維を得ることが困難となることがあり、所期の特性を有するPGA布帛を得られないことがある。PGAの溶融粘度が小さすぎると、PGA繊維及びPGA布帛の強度が不足することがある。PGAの溶融粘度は、温度270℃、せん断速度122 s e c⁻¹の条件下で測定したものである。また、本発明のPLA布帛に含まれるPLAの溶融粘度は、好ましくは50～3000 Pa・s、より好ましくは100～2000 Pa・sの範囲である（温度210℃、せん断速度122 s e c⁻¹の条件下で測定）。

[0040] 〔融点（T_m）〕

本発明のPGA布帛に含まれるPGAの融点（T_m）は、通常197～245℃であり、重量平均分子量（M_w）、分子量分布、共重合成分の種類及び含有割合等によって調整することができる。PGAの融点（T_m）は、好ましくは200～240℃、より好ましくは205～235℃、特に好ましくは210～230℃である。PGAの単独重合体の融点（T_m）は、通常220℃程度である。融点（T_m）が低すぎると、耐熱性や強度が不十分であったりする。融点（T_m）が高すぎると、加工性が不足したり、布帛の形成を十分制御することができず、得られるPGA布帛の生物付着性が所望の範囲のものとならなかつたりすることがある。PGAの融点（T_m）は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、窒素雰囲気中で求めたものである。具体的には、試料PGAを、窒素雰囲気中、20℃／分の昇温速度で、室温から融点（T_m）+60℃付近の温度まで加熱する昇温過程で検出される、結晶溶融に伴う吸熱ピークの温度を意味する。該吸収ピークが複数みられる場合には、吸熱ピーク面積が最も大きいピークを融点（T_m）とする。

[0041] また、本発明のPLA布帛に含まれるPLAの融点（T_m）は、好ましくは145～185℃、より好ましくは150～182℃、更に好ましくは155～180℃の範囲である。

[0042] [ガラス転移温度 (T_g)]

本発明のPGA布帛に含まれるPGAのガラス転移温度 (T_g) は、通常 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $35 \sim 45^\circ\text{C}$ である。PGAのガラス転移温度 (T_g) は、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布、共重合成分の種類及び含有割合等によって調整することができる。PGAのガラス転移温度 (T_g) は、融点 (T_m) の測定と同様に、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、窒素雰囲気中で求めたものである。具体的には、試料PGAを、窒素雰囲気中、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で、室温から融点 (T_m) + 60°C 付近の温度まで加熱する昇温過程で検出される、ガラス状態からゴム状態への転移の開始温度と終了温度の中間点をガラス転移点 (T_g) とする。ガラス転移温度 (T_g) が低すぎると、得られるPGA布帛表面が過度に軟化し、布帛の空孔率を所定の範囲内に制御することが困難となることがある。ガラス転移温度 (T_g) が高すぎると、成形性が悪くなることがある。

[0043] また、本発明のPLA布帛に含まれるPLAのガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは $45 \sim 75^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $55 \sim 65^\circ\text{C}$ の範囲内である。

[0044] 2. 生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を主成分とする布帛であり、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を、50質量%以上含有する布帛である。生分解性脂肪族ポリエステル繊維を、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上含有する布帛であり、生分解性脂肪族ポリエステル繊維のみから形成された布帛でもよい。本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、生分解性脂肪族ポリエステル繊維以外の繊維等を、50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下含有してもよく、生分解性脂肪族ポリエステル繊維以外の繊維等を含有しなくてもよい。生分解性脂肪族ポリエステル繊維以外の繊維等と

しては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）繊維、ポリアミド繊維、アクリル繊維等の周知の繊維でもよいし、低温融着性の繊維等でもよいし、前記周知の繊維からあらかじめ形成された布帛でもよい。生分解性脂肪族ポリエステル繊維の含有量が少なすぎると、生分解性や加水分解性が小さくなる結果、環境負荷が大きくなったり、交換や回収等の負担が増えたりすることがあり、また、生物付着性が十分なものとならないことがある。本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、好ましくはPGA布帛、PLA布帛またはPGAとPLAとの混合布帛である。

[0045] 本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛としては、織布、編布、不織布、綿状体またはマットなどが挙げられるが、好ましくは不織布または織布であり、特に好ましくは不織布である。不織布としては、メルトブロー不織布、スパンボンド不織布、ニードルパンチ不織布、水流または気流による3次元交絡不織布などが挙げられ、更には抄紙法によって製造した不織布でもよい。所期の繊維径や空孔率を得やすいことから、メルトブロー不織布またはスパンボンド不織布が好ましく、特に、メルトブロー不織布が好ましい。

[0046] 本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、（a）目付が、 $1 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 、（b）繊維径が、 $300 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、及び（c）空孔率が、 $50 \sim 95\%$ であることを特徴とする、生分解性脂肪族ポリエステル布帛である。

[0047] 1）目付

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、（a）目付が、 $1 \sim 500 \text{ g/m}^2$ の範囲のものであり、好ましくは $2 \sim 400 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $3 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $4 \sim 200 \text{ g/m}^2$ の範囲である。不織布等の布帛の目付は、JIS L1096に準じて測定する。布帛の目付が、 1 g/m^2 より小さいと、布帛の強度が不足したり、水中での使用可能期間が短くなり、頻繁な交換や設置が必要となったりすることがあり、また、布帛が薄すぎる結果、水質浄化性能や有用菌等の微生物や藻の付着性能が不十分となることがある。布帛の目付が、 500 g/m^2 より大きいと、重すぎ

て取り扱い性が不十分となったり、一定期間使用後の布帛の生分解または加水分解に長時間を要したりすることがある。

[0048] 2) 繊維径

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、(b) 繊維径が、 $300\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものであり、好ましくは $500\text{ nm} \sim 70\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $800\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。不織布等の布帛の繊維径が、 300 nm 未満であると、布帛が高密度化し、所期の水質浄化力を有することができなかつたり、有用菌等の微生物が布帛の空隙部に進入できない結果、生物付着性が不十分となったりする可能性がある。繊維径が、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 超であると、不織布等の布帛が過度に粗くなり、水とPGA繊維との接触頻度が減少して、水質浄化性能が低下したり、有用菌等の微生物が布帛の空隙部を通過してしまう結果、生物付着性が不十分となったりする可能性がある。

[0049] 繊維径の測定は、布帛の幅方向、長手方向に重ならないように、10箇所をサンプリングし、1000倍に拡大した電子顕微鏡写真から繊維径を10点測定して、合計100点の平均値を平均繊維径とし、布帛の繊維径とした。

[0050] 3) 空孔率

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、(c) 空孔率が、 $50 \sim 95\%$ の範囲のものであり、好ましくは $60 \sim 94\%$ 、より好ましくは $70 \sim 93\%$ 、更に好ましくは $80 \sim 92\%$ の範囲である。不織布等の布帛の空孔率が 50% 未満であると、布帛が過度に密な状態になり布帛内の空間容積が減少するため、布帛内での有用菌等の微生物が減少して、水質浄化性能が低下する可能性がある。布帛の空孔率が 95% 超であると、布帛の強度が低下して水質浄化を行う際にその形状を保持できなかつたり、有用菌等の微生物が布帛の空隙部を通過してしまう結果、生物付着性が不十分となったりする可能性がある。空孔率は、 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の大きさに切り出した試料布帛の質量を測定し(W1)、これをパーフルオロポリエステル試液(Porous

Materials 社製の商品名「Galwick」) に5分間浸漬し、次いで試液から試料布帛を取り出して1分間液切りした後の質量を測定(W2)し、以下の式より算出して求めたものである。

$$\text{空孔率 (\%)} = \left(\left((W2 - W1) / \rho_2 \right) / \left((W2 - W1) / \rho_2 + W1 / \rho_1 \right) \right) \times 100$$

ただし、 ρ_1 : 生分解性脂肪族ポリエステルの密度 (PGAの場合は、 1.53 g/cm^3)、 ρ_2 : パーフルオロポリエステル試液の密度 ($= 1.8 \text{ g/cm}^3$)。

[0051] 4) 厚み

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛の厚みは、特に限定されないが、好ましくは $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $80 \sim 700 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $100 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲である。布帛の厚みが小さすぎると、水処理材の強度が不足し、また使用期間が短すぎることもある。布帛の厚みが大きすぎると、微生物の付着が不十分となる可能性がある。不織布等の布帛の厚みは、JIS L1096に準じて、荷重 0.7 kPa で測定したものである。

[0052] 5) 昇温結晶化温度 (T_{c1})

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛においては、PGA布帛に含有されるPGAの昇温結晶化温度 (T_{c1}) が、PGAのガラス転移温度 $+10^\circ\text{C}$ 以上、PGAのガラス転移温度 $+65^\circ\text{C}$ 以下の範囲にみられることがある。具体的な昇温結晶化温度 (T_{c1}) の範囲としては、 $50 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲の温度である。昇温結晶化温度 (T_{c1}) は、融点 (T_m) 等の測定と同様に、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、窒素雰囲気中で求めたものである。具体的には、試料PGAを、窒素雰囲気中、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で、室温から融点 (T_m) $+60^\circ\text{C}$ 付近まで加熱する昇温過程において、結晶化に伴う発熱ピークが検出される場合の該発熱ピークの温度を意味する。昇温結晶化温度 (T_{c1}) の調整は、重合度 (重量平均分子量 (M_w))、分子量分布、重合成分の種類や量を適宜選択することなどにより行うことができる。

[0053] 示差走査熱量計による昇温過程で結晶化に伴う発熱ピークが検出されないPGA布帛である場合は、PGAの昇温結晶化温度 (T_{C1}) は存在しない。熱処理したPGA不織布や、スパンボンド不織布においては、昇温結晶化温度 (T_{C1}) が存在しないことがある。また、本発明のPLA布帛に含有されるPLAの昇温結晶化温度 (T_{C1}) は、好ましくは65～135℃であるが、昇温結晶化温度 (T_{C1}) が存在しないこともある。

[0054] 6) 昇温結晶化熱量 (ΔH_{TC1})

本発明のPGA布帛等の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、該布帛に含有される生分解性脂肪族ポリエステルの、示差走査熱量計による昇温過程で検出される結晶化に伴う発熱量として算出される昇温結晶化熱量 (ΔH_{TC1}) が、10 J/g以上であることが好ましい。昇温結晶化熱量 (ΔH_{TC1}) は、前記した昇温結晶化温度 (T_{C1}) 近傍の発熱ピーク面積〔通常は、昇温結晶化温度 (T_{C1}) $\pm$ 20℃の範囲内の面積〕を積算して算出されるものである。昇温結晶化熱量 (ΔH_{TC1}) が10 J/g以上である生分解性脂肪族ポリエステルを含有する布帛は、非晶部が所定量以上存在し、非晶部の割合が大きい布帛であって、有用菌等の微生物や藻等の水中生物の付着性能が良好となり、水質浄化性能が向上する。なお、熱処理したPGA不織布や、スパンボンド不織布など、昇温結晶化温度 (T_{C1}) が存在しない布帛の場合は、昇温結晶化熱量 (ΔH_{TC1}) は存在せず、0 J/gである。

[0055] 本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛に含有される生分解性脂肪族ポリエステルの昇温結晶化熱量 (ΔH_{TC1}) は、より好ましくは15 J/g以上、更に好ましくは20 J/g以上、特に好ましくは25 J/g以上である。PGA等の生分解性脂肪族ポリエステルの昇温結晶化熱量 (ΔH_{TC1}) は、特に上限がないが、PGA布帛では、通常50 J/g以下、多くの場合45 J/g以下であり、40 J/g以下であってもよい。また、PLA布帛では、通常40 J/g、多くの場合35 J/gを上限としてもよい。

[0056] 生物付着性が良好である本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、後述する水処理材として利用することができるほか、該布帛を海中または海底

等に固定することで、藻成長の足場材として作用させ、藻類が岩場などへ定着完了した段階で分解消失する藻場形成用足場材などとして利用できる。

[0057] 3. 水処理材

本発明のPGA布帛等の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、特に、水処理材として有用である。水処理材とは、河川、湖沼、池、ダム、海、工業・農業用水路等の天然または人工の水域や、プール、温泉等の水利用設備に存在する水と連続して接触させることによって、水質浄化を行うために用いられるものをいう。本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、繊維表面に有用菌等の微生物を付着させることで、または、繊維表面に藻などの水中生物を付着させることにより有用菌等の微生物を保持し、該有用菌等の微生物を増殖させることで、被処理水中に存在するリンや窒素等の栄養源を処理したり、不要な有機物を分解したりすることによって、有害物質の除去が可能となるため、安定した水質浄化性能を発揮することができる。水処理材は、本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛単独で使用するものでもよいし、枠材や支持体等に本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛を取り付けて使用するものでもよい。

[0058] [水質浄化性能]

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、水処理材として使用する場合、例えば、ゼオライト等の多孔質材料を付着させる等の表面処理を行うことなく、布帛自体で、優れた水質浄化性能を示すことができる。水質浄化性能は、以下の方法で測定し、評価することができる。すなわち、河川水1500cm³を入れた容積1700cm³のガラス製容器に、体積7.8cm³の布帛試験片を浸漬し、次いで、ガーゼで容器の口を覆って外部からの菌類等の流入を防止しつつ、容器中の河川水をスターラーで緩やかに攪拌しながら、温度23℃の環境下に容器を静置して、静置開始時の河川水（以下、「原水」ということがある。）、及び所定期間経過時毎の処理水の水質（水の濁度及び色度）を、それぞれ上澄み液について測定する。なお、布帛試験片は、あらかじめ、アルコール噴霧後、紫外線を照射し、殺菌を施したものを使

用する。

[0059] 水の濁度は、笠原理化工業株式会社製の濁度計 2020 型を使用して測定する。ホルマジンを標準物質に用いて、透過光と散乱光の強度比から濁度〔NTU：比濁計濁度単位（Nephelometric Turbidity Unit）〕を求める。水中の濁質成分の濃度が高いほど濁度が高いので、濁度が小さければ水質が浄化されているといえる。

[0060] 水の色度は、笠原理化工業株式会社製の色度センサー CR-30 を使用して測定する。JIS K0102 に基づいて、水中に含まれる溶解性物質、及びコロイド性物質が呈する類黄色ないし黄褐色の程度を吸光光度分析法により波長 390 nm で吸光度を測定する。一般に水中の有機性成分の濃度が高いほど色度が高いので、色度が小さいほど水質が浄化されているといえる。

[0061] 〔菌の付着性能〕

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、水処理材として使用する場合、例えば、ゼオライト等の多孔質材料を付着させる等の表面処理を行うことなく、布帛自体で、優れた有用菌等の微生物の付着性能を示すことができる。生分解性脂肪族ポリエステル布帛の有用菌等の微生物の付着性能は、以下の試験方法により菌の付着性能を測定し、評価することができる。すなわち、水中の菌数測定は、河川水 1 ml を採取し、生菌数を求める。生菌数は、標準寒天培地を使用して混釈平板法にて温度 37℃ で 2 日間培養し計数する。布帛の菌数測定は、布帛の質量に対し、10 倍量になるように滅菌生理食塩水を加え、ストマッカーで洗い出したものを試料液として、布帛 1 g あたりの生菌数を求める。生菌数は、標準寒天培地を使用して混釈平板法にて温度 37℃ で 2 日間培養し計数した。なお、布帛は、あらかじめ、アルコール噴霧後、紫外線を照射し、殺菌を施したものについて評価を行う。

[0062] 本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛が、有用菌等の微生物の付着性能に優れたものであることは、上記の水質浄化性能試験において、試験開始から 6 日目に、試験に供した布帛に、菌が付着していることで確認すること

ができる。好ましくは、該布帛に、水中よりも多くの菌が付着していれば、有用菌等の微生物の付着性能が優れていると評価することができる。

[0063] 4. 生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛の製造方法

本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、(a) 目付が、 $1 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 、(b) 繊維径が、 $300 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、及び(c) 空孔率が、 $50 \sim 95\%$ である布帛を製造することができる限り、その製造方法は特に限定されず、通常知られている織布、編布、不織布、綿状体またはマットなどの製造方法を採用することができる。本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、好ましくは不織布または織布であり、特に好ましくは不織布であるので、メルトブロー法、スパンボンド法、ニードルパンチ法、水流または気流による3次元交絡法など、それ自体公知の不織布の製造方法を採用することができる。また、本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛が、生分解性脂肪族ポリエステル繊維以外の繊維等を含有する場合は、芯鞘構造等の複合繊維を使用したり、紡出された生分解性脂肪族ポリエステル繊維と生分解性脂肪族ポリエステル繊維以外の繊維とから、それ自体公知の方法により不織布を製造したり、布帛を積層したりするなどの方法によって、本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛を製造することができる。

[0064] 所期の繊維径や空孔率を得やすいことから、メルトブロー法またはスパンボンド法が好ましく、特に、軽量で高い空孔率の不織布を製造する場合は、メルトブロー法によることがより好ましい。また、PGAの不織布を製造する際、窒素ガスパージ等の方法により水分含有量が増加しないよう配慮して製造することが好ましい。

[0065] さらに、製造された生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する不織布に対しては、熱処理機を使用して所要温度で所定時間の熱処理を行って、熱処理不織布としてもよい。熱処理温度、処理時間は不織布に含まれる繊維の融点や含有量等により必ずしも一定しないが、不織布の空孔率を減少させることがないようにするために、融点未満とすることが好ましく、通常、 $70 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で1秒間～60分間の熱処理を行うことが好ましく、より好

ましくは80～180℃の温度で3秒間～40分間、更に好ましくは90～150℃の温度で5秒間～30分間の熱処理をすればよい。

実施例

[0066] 以下に、実施例及び比較例を示して本発明を更に説明するが、本発明は、本実施例に限定されるものではない。

実施例及び比較例におけるPGA不織布またはその材料であるPGAの物性または特性の測定方法は、以下のとおりである。

[0067] (1) 重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) :

PGAの重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析装置を用いて、以下の条件で行った。トリフルオロ酢酸ナトリウムを5 mMの濃度で溶解したヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に、PGA試料10 mgを溶解させて10 mlとした後、メンブレンフィルターでろ過して試料溶液を得て、この試料溶液10 μ lをGPC分析装置に注入して、下記の測定条件で分子量を測定することによって求めた。

[0068] <GPC測定条件>

装置：昭和電工株式会社製GPC104

カラム：昭和電工株式会社製HFIP-806M 2本（直列接続）+プレ

カラム：HFIP-LG 1本

カラム温度：40℃

溶離液：トリフルオロ酢酸ナトリウムを5 mMの濃度で溶解させたHFIP溶液

検出器：示差屈折率計

分子量校正：分子量の異なる標準分子量のポリメタクリル酸メチル5種 (Polymer laboratories Ltd. 製) を用いて作成した分子量の検量線データを使用

[0069] (2) 溶融粘度

P G A の溶融粘度は、キャピラリー（ $1\text{ mm } \phi \times 10\text{ mm L}$ ）を装着した株式会社東洋精機製作所製「キャピログラフ 1-C」を用いて測定した。設定温度 270°C に加熱した装置に、サンプル約 20 g を導入し、5 分間保持した後、剪断速度 122 s e c^{-1} での溶融粘度を測定した。

[0070] （3）融点（ T_m ）及びガラス転移温度（ T_g ）

試料 10 mg を、示差走査熱量計（D S C；株式会社島津製作所製 D S C-60）を使用して、窒素雰囲気中、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で、室温から融点（ T_m ）+ 60°C 付近の温度まで加熱昇温するときの、昇温過程で検出される吸熱ピークから、融点（ T_m ）を検出し、昇温過程で検出されるガラス状態からゴム状態への転移の開始温度と終了温度の中間点として、ガラス転移温度（ T_g ）を検出した。融点（ T_m ）が複数みられる場合には、吸熱ピーク面積が最も大きいピークの温度を融点（ T_m ）とした。

[0071] （4）昇温結晶化温度（ T_{c1} ）及び昇温結晶化熱量（ ΔH_{TC1} ）

試料 10 mg を、前記示差走査熱量計を使用して、窒素雰囲気中、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で、室温から融点（ T_m ）+ 60°C 付近の温度まで加熱昇温するときの、昇温過程において、結晶化に伴う発熱ピークが検出される場合の該発熱ピークの温度を昇温結晶化温度（ T_{c1} ）とした。また、該昇温結晶化温度（ T_{c1} ） $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲内の発熱ピーク面積を積算して、昇温結晶化熱量（ ΔH_{TC1} ）を算出した。

[0072] （5）不織布の目付

不織布の目付は、J I S L 1096 に準じて測定した。

[0073] （6）不織布の繊維径

不織布の繊維径は、不織布の幅方向、長手方向に重ならないように、10箇所をサンプリングし、1000 倍に拡大した電子顕微鏡写真から繊維径を10 点測定して、合計100 点の平均値を平均繊維径とし、不織布の繊維径とした。

[0074] （7）不織布の厚み

不織布の厚みは、J I S L 1096 に準じて、荷重 0.7 kPa で測定

した。

[0075] (8) 不織布の空孔率

不織布の空孔率は、50 mm×50 mmの大きさに切り出した試料不織布の質量を測定し(W1)、これをパーフルオロポリエステル試液(Porous Materials 社製の商品名「Galwick」)に5分間浸漬し、次いで試液から試料不織布を取り出して1分間液切りした後の質量を測定(W2)し、以下の式より算出して求めた。

$$\text{空孔率}(\%) = \left(\left((W2 - W1) / \rho_2 \right) / \left((W2 - W1) / \rho_2 + W1 / \rho_1 \right) \right) \times 100$$

ただし、 ρ_1 : PGAの密度(=1.53 g/cm³)、 ρ_2 : パーフルオロポリエステル試液の密度(=1.8 g/cm³)。

[0076] (9) 水質浄化性能

水の浄化性能は、以下の試験方法によって評価を行った。河川水1500 cm³を入れた容積1700 cm³のガラス製容器に、体積7.8 cm³の不織布試験片を浸漬し、次いで、ガーゼで容器の口を覆って外部からの菌類等の流入を防止しつつ、容器中の河川水をスターラーで緩やかに攪拌しながら、温度23℃の環境下に容器を静置して、原水、及び所定期間経過時毎の処理水の水質(水の濁度及び色度)を、それぞれ上澄み液について測定した。なお、不織布試験片は、あらかじめ、アルコール噴霧後、紫外線を照射し、殺菌を施したものを使用した。河川水としては、茨城県石岡市で恋瀬川から取水した。この河川水(原水)は、濁度16.2 NTU、色度46.3度であり、pH=7.2、COD=22 mg/l、亜鉛=0.02 mg/l、鉄=0.8 mg/l、マンガン=0.11 mg/l、塩素イオン=19 mg/l、硬度=71.2 mg/l、蒸発残留物=170 mg/lであった。また、水中の菌数は、5.0×10³ cfu/mlであった。

[0077] 水の濁度は、笠原理化工業株式会社製の濁度計2020型を使用して測定した。ホルマジン標準物質を用いて、透過光と散乱光の強度比から濁度〔NTU: 比濁計濁度単位(Nephelometric Turbidity Unit)〕を求めた。水

の色度は、笠原理化工業株式会社製の色度センサーCR-30を使用して測定した。JIS K0102に基づいて、水中に含まれる溶解性物質、及びコロイド性物質が呈する類黄色ないし黄褐色の程度を吸光度分析法により波長390nmで吸光度を測定した。

[0078] (10) 生物付着性 (菌の付着性能)

不織布の生物付着性は、以下の試験方法により菌の付着性能を測定し、評価した。すなわち、水中の菌数測定は、河川水1mlを採取し、原水中、及び、試験開始から6日目の河川水中の生菌数を、それぞれ求めた。生菌数は、標準寒天培地を使用して混釈平板法にて温度37℃で2日間培養し計数した。不織布の菌数測定は、あらかじめ、アルコール噴霧後、紫外線を照射し、殺菌を施した不織布を使用し、試験開始から6日目の不織布の質量に対し、10倍量になるように滅菌生理食塩水を加え、ストマッカーで洗い出したものを試料液として、不織布1gあたりの生菌数を求めた。生菌数は、標準寒天培地を使用して混釈平板法にて温度37℃で2日間培養し計数した。

[0079] [実施例1]

(不織布の製造)

ペレット状のPGA (株式会社クレハ製、 $M_w : 2.1 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n : 2.3$ 、熔融粘度 (温度270℃、せん断速度 122 s^{-1} で測定) : $610 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、融点 : 220℃、ガラス転移温度 : 43℃) を押出機で熔融し、紡糸口金を持つダイから吐出し、延伸した繊維をベルトコンベア上で集積することによってメルトブロー不織布を作製した。その際、吐出量とベルトコンベアの速度を調整することにより積層量を制御し、目付 15 g/m^2 、厚み $130 \mu\text{m}$ のPGAの不織布を調製した。不織布の平均繊維径は $4.4 \mu\text{m}$ 、空孔率は90.8%であった。この不織布に含有されるPGAの T_{c1} は、86℃、 ΔH_{TC1} は、 33 J/g であった。

[0080] (水質浄化性能及び生物付着性試験)

河川水 1500 cm^3 を入れた、ガラス製容器に、体積 7.8 cm^3 (面積 cm^2) の前記の不織布試験片を浸漬した。次いで、ガーゼで容器の口を覆っ

て、外部からの菌等の流入を防止し、容器中の河川水をスターラーで緩やかに攪拌しながら、温度 23℃ の環境下に容器を静置して、所定期間毎に水質（濁度、色度）を調査した。

[0081] 原水、並びに、試験開始から 6 日目、16 日目及び 45 日目の水の濁度及び色度、並びに、原水中、及び、試験開始から 6 日目の水中及び不織布に存在する菌数の測定結果を、表 1 に示す。なお、6 日目以降には、茶色の析出物が沈降し、一部は不織布に付着していることが、目視で確認できた。また、45 日目の水は、濁りがみられず、測定された水の濁度は、0.1 未満であった。

[0082] [実施例 2]

実施例 1 において製造したメルトブロー不織布を固定した状態で、温度 100℃ に設定したギアオープンに 30 分間入れることで熱処理を行った。この不織布は、目付 15 g/m²、厚み 120 μm であり、平均繊維径 4.5 μm、空孔率 90.0% であった。この不織布に含有される PGA は、 T_{c1} が検出されなかった。この熱処理を行ったメルトブロー不織布を試験片として、水質浄化性能及び生物付着性試験を行った。原水、並びに、試験開始から 6 日目、16 日目及び 45 日目の水の濁度及び色度、並びに、原水中、及び、試験開始から 6 日目の水中及び不織布に存在する菌数の測定結果を、表 1 に示す。なお、6 日目以降には、茶色の析出物が沈降し、一部は不織布に付着していることが、目視で確認できた。

[0083] [実施例 3]

実施例 1 において製造したメルトブロー不織布に代えて、実施例 1 で使用したペレット状の PGA を用いて、ダイの構成を変更し、吐出量とベルトコンベア速度の調整により積層量を制御することによって、目付 106 g/m²、厚み 450 μm、平均繊維径 7.8 μm、空孔率 91.6% である PGA のメルトブロー不織布を調製した。この不織布に含有される PGA の T_{c1} は、77℃、 ΔH_{TC1} は、33 J/g であった。このメルトブロー不織布を試験片として、水質浄化性能及び生物付着性試験を行った。原水、並びに、試験

開始から6日目、16日目及び45日目の水の濁度及び色度の測定結果を、表1に示す。なお、6日目以降には、茶色の析出物が沈降し、一部は不織布に付着していることが、目視で確認できた。

[0084] [実施例4]

実施例1において製造したメルトブロー不織布に代えて、目付88g/m²、厚み390μm、平均繊維径16.4μm、空孔率87.3%であるPGAのспанボンド不織布を調製した。この不織布に含有されるPGAは、T₁が検出されなかった。このспанボンド不織布を試験片として、水質浄化性能及び生物付着性試験を行った。原水、並びに、試験開始から6日目、16日目及び45日目の水の濁度及び色度の測定結果を、表1に示す。なお、6日目以降には、茶色の析出物が沈降し、一部は不織布に付着していることが、目視で確認できた。

[0085] [比較例1]

実施例1において製造したメルトブロー不織布に代えて、パルプ30質量%とPET70質量%とからなる不織布〔株式会社クレハ製、ダストマン（登録商標）〕を試験片として、水質浄化性能及び生物付着性試験を行った。この不織布は、目付17g/m²、厚み70μm、平均繊維径12.0μm、空孔率77.5%であった。原水、並びに、試験開始から6日目、16日目及び45日目の水の濁度及び色度、並びに、原水中、及び、試験開始から6日目の水中及び不織布に存在する菌数の測定結果を、表1に示す。なお、16日目には、全体的に白濁しており、析出物が少なく、不織布への付着も少ないことが、目視で確認できた。

[0086] [比較例2]

実施例1において製造したメルトブロー不織布に代えて、綿糸100質量%からなる不織布（株式会社カインズ製、食器拭き用トビーふきん大判）を試験片として、水質浄化性能及び生物付着性試験を行った。この不織布は、目付147g/m²、厚み400μm、平均繊維径8.1μm、空孔率75.2%であった。原水、並びに、試験開始から6日目、16日目及び45日目

の水の濁度及び色度の測定結果を、表 1 に示す。なお、16 日目には、白・黒・茶・黄色の汚れ様のものが、水中に浮遊し、不織布全体に付着していることが、目視で確認でき、また、異臭が感じられた。

[0087] 〔比較例 3〕

実施例 1 において製造したメルトブロー不織布に代えて、PET100 質量%からなるマット状の不織布（株式会社カインズ製、上部フィルターろ過マット）を試験片として、水質浄化性能及び生物付着性試験を行った。この不織布は、目付 198 g/m^2 、厚み $16000 \mu\text{m}$ 、平均繊維径 $31.9 \mu\text{m}$ 、空孔率 82.9% であった。原水、並びに、試験開始から 6 日目、16 日目及び 45 日目の水の濁度及び色度の測定結果を、表 1 に示す。なお、16 日目には、全体的に白濁しており、析出物が少なく、不織布への付着も少ないことが、目視で確認できた。

[0088]

[表1]

材質	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
布帛及び製造法	PGA メルトブロー 不織布	PGA メルトブロー 不織布	PGA メルトブロー 不織布	PGA スパンボンド 不織布	パルプ30% PET70%	綿	PET
熱処理	—	100°C30分間	—	—	—	—	—
目付 (g/m^2)	15	15	106	88	17	147	198
厚み (μm)	130	120	450	390	70	400	16000
繊維径 (μm)	4.4	4.5	7.8	16.4	12.0	8.1	31.9
空孔率 (%)	90.8	90.0	91.6	87.3	77.5	75.2	82.9
T_{c1} (°C)	86	検出できず	77	検出できず	—	—	—
ΔH_{Tc1} (J/g)	33	0	33	0	—	—	—
濁度 (NTU)	原水	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2
	6日目	3.3	4.0	3.8	10.2	3.3	5.1
	16日目	0.5	0.6	0.6	8.8	0.3	1.5
	45日目	<0.1	0.1	0.1	5.0	2.2	0.6
色度 (度)	原水	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3
	6日目	12.9	17.0	15.3	32.3	13.9	21.0
	16日目	7.4	7.3	7.5	27.9	9.5	9.8
	45日目	4.8	5.5	5.3	17.4	23.9	8.1
水中菌数 (cfu/ml)	原水	5.0×10^3	5.0×10^3	—	5.0×10^3	—	—
	6日目	1.2×10^3	1.3×10^3	—	2.5×10^3	—	—
布帛中菌数 (cfu/ml)	6日目	2.0×10^5	1.1×10^5	—	5.4×10^2	—	—

[0089] 表1の結果から、(a) 目付が、 $1 \sim 500 \text{ g}/\text{m}^2$ 、(b) 繊維径が、 $300 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、及び(c) 空孔率が、 $50 \sim 95\%$ である実施例1

～４のPGA不織布は、濁度１６．２NTU、色度４６．３度である河川水に浸漬することによって、河川水の濁度及び色度を顕著に低下させ、具体的には、試験開始から１６日目には、濁度１NTU以下、色度１０度以下となっており、優れた水の浄化性能を有することが分かった。また、実施例１及び２のPGA不織布を、６日間河川水に浸漬すると、河川水中に存在していた菌が、水中における濃度の１００倍程度の濃度で、PGA不織布に付着していることから、これらの不織布に付着した菌によって水の浄化が進行することが推察された。

[0090] 実施例１～４の結果から、本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、水中に存在する有用菌などの付着及び定着性が良好である結果、これらの菌による水の浄化が進行し、河川水の濁度や色度を低下させて、水を浄化させる機能を備えることが分かった。また、詳細な機構は不明であるが、水中でPGA不織布自体が加水分解されて、グリコール酸が溶出し、これが菌の栄養源になり、菌が増殖したことが推察される。したがって、本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、加水分解及び生分解性に優れていることによって、微生物による水質浄化作用を十分に発揮させる可能性があることが分かった。さらに、本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、加水分解及び生分解性に優れていることから、水の浄化処理が進行した一定期間後には消失するためメンテナンスもフリーとなることが分かった。

[0091] これに対して、比較例１のパルプ３０質量％とPET７０質量％とからなる不織布においては、河川水の濁度の低下及び色度の低下が少なく、全体的に白濁状態となっていたことから、水質浄化性能が不十分であることが分かった。また、比較例２の綿糸１００質量％からなる不織布においては、浸漬試験１６日目までは、濁度及び色度が低下したものの、その後、濁度及び色度が増加しており、水質浄化性能が不十分であることが分かった。比較例２においては、１６日目の時点で、水中に汚れが観察され、異臭が感じられていたことから、腐敗菌が増殖するようになったものと推察される。比較例３のPET１００質量％からなる不織布においては、比較例１及び２より、水

質浄化性能が優れているが、実施例 1～4 よりも、濁度及び色度の低下が少なく、また、全体的に白濁状態となっていることから、水質浄化性能は十分とはいえないことが分かった。また、比較例 1 の不織布を 6 日間河川水に浸漬しても、河川水中に存在していた菌は、水中における濃度に至らない程度の濃度でしか不織布に付着していないことから、この不織布に付着した菌によって水の浄化が進行することは期待できないことが推察された。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明は、(a) 目付が、 $1 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 、(b) 繊維径が、 $300 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、及び(c) 空孔率が、 $50 \sim 95 \%$ であることを特徴とする、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛であることによって、藻などの水中生物に対する生物付着性が良好で、水質浄化性能が優れ、二次的な環境汚染の発生を防止し、省資源性及び省エネルギー性に優れる、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛、並びに、該布帛からなる水処理材が提供されるので、産業上の利用可能性が高い。さらに、生物付着性が良好である本発明の生分解性脂肪族ポリエステル布帛は、これを海中または海底等に固定することで、藻成長の足場材として作用させ、藻類が岩場などへ定着完了した段階で分解消失する藻場形成用足場材などとしての利用可能性もある。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 目付が、 $1 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 、
 (b) 繊維径が、 $300 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、及び
 (c) 空孔率が、 $50 \sim 95\%$ であることを特徴とする、生分解性脂肪族ポリエステル繊維を含有する布帛。
- [請求項2] 前記生分解性脂肪族ポリエステルが、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、またはそれらの混合物である請求項1に記載の布帛。
- [請求項3] 不織布である請求項1に記載の布帛。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の布帛を含有する水処理材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D04H3/16(2006.01)i, C02F3/00(2006.01)i, C02F3/10(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)

D04H1/00-18/04, C02F3/00-3/10, B01D39/00-41/04

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	WO 2000/057989 A1 (Chisso Corp.), 05 October 2000 (05.10.2000), claims 1, 10, 11, 13; page 1, lines 10 to 14; page 8, lines 15 to 17; page 9, line 26 to page 10, line 5; page 13, line 25 to page 14, line 3; page 17, line 25 to page 18, line 5; page 19, lines 19 to 23 & JP 4604351 B & DE 10084397 T & KR 10-2001-7012412 A	1-4
X A	WO 2006/028244 A1 (Teijin Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims 1 to 4, 8, 9; page 7, lines 15 to 20 & JP 4481994 B	1-3 4

☒ 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
11 June, 2012 (11.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059349

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-325064 A (Unitika Ltd.), 08 December 1998 (08.12.1998), claims 1 to 3; paragraphs [0013], [0021], [0025]; examples (Family: none)	1-3 4
A	JP 2005-9052 A (Kureha Gosen Kabushiki Kaisha), 13 January 2005 (13.01.2005), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. D04H3/16(2006.01)i, C02F3/00(2006.01)i, C02F3/10(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. D04H1/00-18/04, C02F3/00-3/10, B01D39/00-41/04

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X	WO 2000/057989 A1 (チッソ株式会社) 2000.10.05, 請求項 1, 10, 11, 13, 第1ページ第10-14行目, 第8ページ第15-17行目, 第9ページ第26行目-第10ページ第5行目, 第13ページ第25行目-第14ページ第3行目, 第17ページ第25行目-第18ページ第5行目, 第19ページ第19-23行目 & JP 4604351 B & DE 10084397 T & KR 10-2001-7012412 A	1-4
X A	WO 2006/028244 A1 (帝人株式会社) 2006.03.16, 請求項 1-4, 8, 9, 第7ページ第15-20行目 & JP 4481994 B	1-3 4

☒ 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

1 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

家城 雅美

4 S

4 1 7 0

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
X A	JP 10-325064 A (ユニチカ株式会社) 1998. 12. 08, 請求項 1 - 3, 【0013】, 【0021】, 【0025】, 実施例 (ファミリーなし)	1-3 4
A	JP 2005-9052 A (呉羽合繊株式会社) 2005. 01. 13, (ファミリーなし)	1-4