

(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
2015年3月5日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/029316 A1

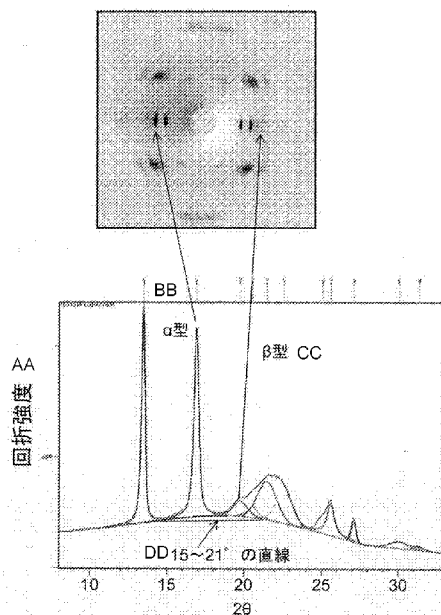
- (51) 国際特許分類:
D01F 6/84 (2006.01) *D01F 6/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/003773
- (22) 国際出願日: 2014年7月16日(16.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-181537 2013年9月2日(02.09.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2 Tokyo (JP). 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 鞠谷 雄士(KIKUTANI, Takeshi). 宝田 亘(TAKARADA, Wataru). 鈴木 紀之(SUZUKI, Noriyuki). 南 徹也(MINAMI, Tetsuya). 菅谷 剛彦(SUGAYA, Takahiko).
- (74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所(PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町1-2-3 番地の1 貿易ビル3階 Hyogo (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER FIBER

(54) 発明の名称: ポリエステル繊維

[図1]



AA Diffraction intensity
BB α type
CC β type
DD Straight line from 15° to 21°

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to improve the spinnability and productivity and increase the tensile strength of a polyester fiber that contains poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). In the present invention, by spinning a polyester resin that contains poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) at a high take up speed, it is possible to improve the spinnability and productivity and increase the tensile strength of the polyester fiber.

(57) 要約: ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)を含有してなるポリエステル繊維の紡糸性および生産性を向上させ、引張強度を高めることを目的とする。ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)を含有してなるポリエステル樹脂を、高い引取り速度で紡糸することにより、ポリエステル繊維の紡糸性および生産性を向上させ、引張強度を高めることができる。

WO 2015/029316 A1

WO 2015/029316 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ポリエステル繊維

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル繊維に関するものであり、具体的には微生物の働きによって分解される３－ヒドロキシアルカノエート重合体を高速度で溶融紡糸して得られる繊維に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、プラスチック廃棄物が、生態系への影響、燃焼時の有害ガス発生、大量の燃焼熱量による地球温暖化等、地球環境への大きな負荷を与える原因となっている問題を解決できるものとして、生分解性プラスチックの開発が盛んになっている。

[0003] 中でも植物由来の生分解性プラスチックを燃焼させた際に出る二酸化炭素は、もともと空気中にあったもので、大気中の二酸化炭素は増加しない。このことをカーボンニュートラルと称し、二酸化炭素削減目標値を課した京都議定書の下、重要視され、積極的な使用が望まれている。

[0004] 最近、生分解性およびカーボンニュートラルの観点から、植物由来のプラスチックとして脂肪族ポリエステル系樹脂が注目されており、特にポリヒドロキシアルカノエート（以下、PHAと称する場合がある）系樹脂、さらにはPHA系樹脂の中でもポリ（３－ヒドロキシブチレート）単独重合樹脂、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシバリレート）共重合樹脂、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）共重合樹脂（以下、PHBHHと称する場合がある）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－４－ヒドロキシブチレート）共重合樹脂およびポリ乳酸等が注目されている。

[0005] しかしながら、前記PHA系樹脂は、結晶化速度が遅いことから、成形加工に際し、加熱溶融後、固化のための冷却時間を長くする必要があり、生産性が悪い。従い、溶融紡糸においても引取り速度を非常に遅くしなければな

らず、実用上に制約がある。また、強度を上げるために、引取りした後に延伸する必要がある。

[0006] 3-ヒドロキシアルカノエート重合体の溶融紡糸技術の先行事例として、P3HB3HHを、溶融押出機から吐出した直後に樹脂のガラス転移温度 (T_g) 以下に急冷して、フィラメントをブロッキングから開放し、次いで、 T_g 以上の温度で速やかに部分的な結晶化を進行させる冷延伸法が開示されている(特許文献1)。この方法によれば、P3HB3HHのような結晶化し難いポリマーの紡糸を可能とし、独特の性質を有する延伸フィラメントを作ることができる。しかし、その一方、当該方法においては、必須工程として紡糸直後に T_g (約0~4℃) 以下に急冷する必要があるので消費エネルギーが多大となり、また設備が大掛かりになり、実用上、課題が残る。

[0007] 一方で、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような熱可塑性ポリエステルを高引取速度で溶融紡糸すると、機械的な延伸をすることなく、実用上十分な特性を有する繊維が得られることが知られており、このような高速紡糸法の先行事例が開示されているが(特許文献2~11)、結晶性が異なる3-ヒドロキシアルカノエート重合体に関しては開示されていない。

[0008] また、別の先行事例として、メルトフローレート値や紡糸温度を限定して生分解性脂肪族ポリエステルの中空断面糸あるいは多葉断面糸の高速紡糸に関する製造方法が開示されている(特許文献12)。3-ヒドロキシアルカノエート重合体は共重合比などの分子構造が結晶性や紡糸性および得られる繊維の強度に大きく影響するが、当該先行事例には適切な共重合比については開示も示唆もされていない。

[0009] また、別の先行事例として、ポリ乳酸-ポリエチレングリコール共重合体を4,000m/分以上で溶融紡糸する製造方法が開示されている(特許文献13)。当該方法であればポリ乳酸単独に比べて高速紡糸性は高まる。しかしながら、もともと加水分解され易いポリ乳酸に親水性のポリエチレングリコールブロックが共重合することでより加水分解され易くなると思われ、

水分管理が厳しくなるという難点がある。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2002-371431号公報
特許文献2：特開昭60-134019号公報
特許文献3：特開昭60-134022号公報
特許文献4：特開平05-005208号公報
特許文献5：特開平05-287609号公報
特許文献6：特開平05-321024号公報
特許文献7：特開平06-017317号公報
特許文献8：特開平06-287810号公報
特許文献9：特開平11-241216号公報
特許文献10：特開2001-049526号公報
特許文献11：特開2002-105753号公報
特許文献12：特開平11-061561号公報
特許文献13：特開平10-037020号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明が解決しようとする主たる課題は、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コー3-ヒドロキシヘキサノエート）を含有してなるポリエステル繊維の紡糸性および生産性を向上させ、引張強度を高めることを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは、かかる問題を解決すべく鋭意検討を行い、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コー3-ヒドロキシヘキサノエート）を含有してなるポリエステル樹脂を、高い引取り速度で紡糸することにより、ポリエステル繊維の紡糸性および生産性を向上させ、引張強度を高めることができることを見出した。

[0013] 本発明は、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）を含有してなるポリエステル樹脂を、１，５００ｍ／分～７，０００ｍ／分の引取り速度で紡糸して得られ、非晶による散乱の影響を差し引いた後の β 型結晶からの回折強度（ I_{β} ）と α 型結晶からの回折強度（ I_{α} ）の比 I_{β}/I_{α} が０．０２以上であることを特徴とする、ポリエステル繊維に関する。

[0014] ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）における３－ヒドロキシブチレートのモノマー比率が９９．５モル％～８８．５モル％であることが好ましい。

[0015] また、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）を含むポリエステル樹脂を、紡糸時に１４５℃～１９０℃の樹脂温度で紡糸ダイスから押出すことが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）を含有してなるポリエステル繊維の紡糸性および生産性を向上させ、引張強度を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図１]本発明のポリエステル繊維のＸ線回折パターンおよび赤道方向の強度分布を示した図である。

[図２]本発明のポリエステル繊維の高速紡糸の実施方法を示した模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の好ましい実施の形態の一例を具体的に説明する。

[0019] [ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）]

本発明に用いるポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）（Ｐ３ＨＢ３ＨＨ）は、例えば、アエロモナス・キャビエ（*Aeromonas caviae*）等の菌体内で生産される。好ましい菌

体は、アルカリゲネス・ユートロファス (*Alcaligenes eutrophus*) にアエロモナス・キャビエ (*Aeromonas caviae*) 由来の P3HB3HH 合成酵素遺伝子を導入したアルカリゲネス・ユートロファス AC32 株 (*Alcaligenes eutrophus* AC32) (ブダペスト条約に基づく国際寄託、国際寄託当局：独立行政法人産業技術総合研究所特許生物寄託センター (日本国茨城県つくば市東 1 丁目 1 番地 1 中央第 6))、原寄託日：平成 8 年 8 月 12 日、平成 9 年 8 月 7 日に移管、寄託番号 FERM BP-6038 (原寄託 FERM P-15786 より移管)) (T. Fukui, Y. Doi, J. Bacteriol., 179, p4821-4830 (1997)) 等である。

[0020] これらの微生物を適切な条件で培養して菌体内に P3HB3HH を蓄積させた微生物菌体を用いられる。また上記以外にも、生産したい PHA に合わせて、各種 PHA 合成関連遺伝子を導入した遺伝子組み替え微生物を用いても良いし、基質の種類を含む培養条件の最適化をすればよい。

[0021] 本発明で用いる P3HB3HH の重量平均分子量 (以下、Mw と称する場合がある) は、15 万～150 万が好ましく、18 万～120 万がより好ましく、20 万～100 万がさらに好ましい。Mw が 15 万未満では機械物性等が劣る場合があり、150 万を超えると熔融紡糸が困難となる場合がある。

[0022] 前記 Mw の測定方法は、ゲル浸透クロマトグラフィー (昭和電工社製「Shodex GPC-101」) を用い、カラムにポリスチレンゲル (昭和電工社製「Shodex K-804」) を用い、クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算した場合の分子量として求めることができる。この際、検量線は重量平均分子量 31,400、197,000、668,000、1,920,000 のポリスチレンを使用して作成する。

[0023] 前記 P3HB3HH において、共重合樹脂を構成する 3-ヒドロキシブチレート (以下、3HB と称する場合がある) のモノマー比率は、99.5 モル%～88.5 モル%が好ましく、99 モル%～90 モル%がより好ましく

、 99 モル%～93 モル%がさらに好ましい。モノマー比率が99.5 モル%より大きいと成形加工温度と熱分解温度が近接するため成形加工し難い場合がある。モノマー比率が98 モル%より小さいと、P3HB3HHの結晶化が遅くなるため生産性が悪化する場合がある。

[0024] 前記3HBのモノマー比率は、以下のようにガスクロマトグラフィーによって測定できる。乾燥したP3HB3HH、約20mgに、2mlの硫酸／メタノール混液（15／85（重量比））と2mlのクロロホルムを添加して密栓し、100℃で140分間加熱して、重合体分解物のメチルエステルを得る。冷却後、これに1.5gの炭酸水素ナトリウムを少しずつ加えて中和し、炭酸ガスの発生が止まるまで放置する。4mlのジイソプロピルエーテルを添加してよく混合した後、上清中の重合体分解物のモノマーユニット組成をキャピラリーガスクロマトグラフィーにより分析することにより、モノマー比率を求められる。

[0025] 前記ガスクロマトグラフとしては、島津製作所社製「GC-17A」を用い、キャピラリーカラムにはGLサイエンス社製「NEUTRA BOND-1」（カラム長：25m、カラム内径：0.25mm、液膜厚：0.4μm）を用いる。キャリアガスとしてHeを用い、カラム入口圧を100kPaとし、サンプルは1μl注入する。温度条件は、8℃／分の速度で初発温度100℃から200℃まで昇温し、さらに200～290℃まで30℃／分の速度で昇温する。

[0026] [ポリエステル樹脂]

本発明のポリエステル樹脂には、145℃～190℃で溶融加工でき、P3HB3HHと共に溶融混練できるものであれば、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コー4-ヒドロキシブチレート）やポリ（3-ヒドロキシブチレート-コー3-ヒドロキシバリレート）などのポリエステル樹脂が混合されていてもよい。この場合、P3HB3HHの重量比率は70重量%以上が好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。

[0027] [ポリエステル繊維の製造]

本発明のポリエステル繊維は、上記 P 3 H B 3 H H にポリエステル繊維の特徴を損なわない程度で、加工性を付与するために、例えば滑剤や可塑剤を配合してもよく、これらを溶融した後、1, 500 m/分～7, 000 m/分の引取り速度で紡糸することにより得られる。

[0028] 上記の滑剤は特に限定されないが、例えば、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミドなどの脂肪酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドなどのアルキレン脂肪酸アミド、ポリエチレンワックス、酸化ポリエステルワックス、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノラウレートなどのグリセリンモノ脂肪酸エステル、コハク酸飽和脂肪酸モノグリセライドなどの有機酸モノグリセライド、ソルビタンベヘネート、ソルビタンステアレート、ソルビタンラウレートなどのソルビタン脂肪酸エステル、ジグリセリンステアレート、ジグリセリンラウレート、テトラグリセリンステアレート、テトラグリセリンラウレート、デカグリセリンステアレート、デカグリセリンラウレートなどのポリグリセリン脂肪酸エステル、ステアリルステアレートなどの高級アルコール脂肪酸エステルが挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0029] 上記滑剤の中でも、入手のし易さや効果の高さの点で、脂肪酸アミド、ポリグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。

[0030] 上記の可塑剤は特に限定されないが、例えば、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノデカノエートなどの変性グリセリン系化合物、ジエチルヘキシルアジペート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペートなどのアジピン酸エステル系化合物、ポリエチレングリコールジベンゾエート、ポリエチレングリコールジカプリレート、ポリエチレングリコールジイソステアレートなどのポリエーテルエステル系化合物、安息香酸エステル系化合物、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸2-エチルヘキシル、セバシン酸系モノエステルが挙

げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0031] 上記滑剤の中でも、入手のし易さや効果の高さの点で、変性グリセリン系化合物、ポリエーテルエステル系化合物が好ましい。

[0032] 本発明で使用する溶融押出機は、用いるP3HB3HHの分子量や溶融粘度を適度に保つことが可能であれば一般的な装置でよく、溶融部分が一定温度に恒温される圧縮押出装置や連続供給が可能なスクルー型押出装置のどちらを用いてもよい。溶融押出の少量検討には前者が適しており、工業的な生産には後者が適した装置である。押出装置のノズル直下の温度は特に限定されないが、P3HB3HHのガラス転移点温度以上70℃以下で繊維化することが好ましい。前記の使用エネルギーの無駄や設備を軽減することができるため、ガラス転移点温度以上60℃以下で繊維化することが、より好ましい。

[0033] また、本発明のポリエステル繊維の溶融紡糸温度は、好ましくは、145℃～190℃であり、より好ましくは、150℃～190℃である。紡糸温度が145℃より低いと完全に溶け切っていない成分が存在するために紡糸が不安定になる。3HBのモノマー比率が低い場合は溶けきるがそれでも145℃より低いと粘度が高すぎるので紡糸が不安定になる。190℃より高いと、樹脂の熱分解が起き易くなるので、紡糸が安定せず、得られる繊維の物性が損なわれる場合がある。

[0034] 本発明において、溶融紡糸温度とは、ポリエステル樹脂が繊維化される間に加えられる温度のうち、最も高い温度域の温度をいう。

[0035] 上記P3HB3HHを溶融し、流量を調整して吐出量を一定に保ちながら紡糸ダイスから押し出し、引き取るが、この際の紡糸ダイスの開口面積は、0.15mm²～3.5mm²であることが好ましい。0.15mm²未満であると、紡糸中に切れ易くなるので引取速度を1500m/分以上にすることができず、3.5mm²を超えると、繊維が太くなるために固化に要する時間が長くなり成形された伸び切り鎖が緩和されてしまい、加工性や強度が改善さ

れない場合がある。また、この場合、吐出量は、 $1 \sim 20 \text{ g/min/hole}$ であることが好ましい。

[0036] 本発明の引取り速度は、 $1, 500 \text{ m/分}$ 以上であり、好ましくは $2, 000 \text{ m/分}$ 以上である。引取り速度が $1, 500 \text{ m/分}$ より低いと、P3HB3HHの配向結晶が十分に形成されないので、生産が不安定になる場合があり、得られる繊維の物性が低い場合がある。引取り速度に上限値は特にないが、 $7, 000 \text{ m/分}$ より大きいと得られる繊維の強度が変わらなくなるので、 $7, 000 \text{ m/分}$ より高くする必要は無い。

[0037] 本発明のポリエステル繊維は、「伸びきり鎖」により形成される「 β 型結晶」が多く含まれるものであり、それによって溶融紡糸性が改善される。

[0038] 前記 β 型結晶の量は、広角X線回折によって求められる。X線回折パターンの赤道方向の回折強度分布を測定すると、その回折強度は非晶による散乱と結晶による回折により構成される（図1）。ポリ（3-ヒドロキシブチレート- α -3-ヒドロキシヘキサノエート）を含むポリエステル繊維において、結晶による回折は α 型結晶と β 型結晶の回折が含まれ、 α 型結晶と β 型結晶はその構造に由来し、各々特定の位置に回折を生じ、その回折強度は結晶の量に比例する。

[0039] そのため、 α 型結晶に基づく回折強度と、 β 型結晶に基づく回折強度の比を取ることで、 β 型結晶の量に関する指標を得ることができる。ただし、ポリ（3-ヒドロキシブチレート- α -3-ヒドロキシヘキサノエート）を含むポリエステル繊維においては、その含有量によっては結晶化度が低く、非晶の散乱に基づく強度が大きくなることもあるため、結晶中の β 型結晶の量を求めるためには、非晶の散乱に基づく強度の影響を取り除く必要がある。図1に示すように、非晶の散乱に基づく強度は、結晶の回折に基づく強度よりもブロードなベースラインの盛り上がりとして観測されるので、結晶からの回折の影響が少ない 15° と 21° を結んだ線を非晶の散乱に基づく強度と見なし、その分を回折強度から差し引く。その後の回折強度分布において、 15° から 18° の間の最大値を α 型結晶からの回折強度（ I_α ）とし、1

8° から 21° の間の最大値を β 型結晶からの回折強度 (I_β) とする。 β 型結晶の量は I_α と I_β を相対的に比較することで評価が可能であり、両者の比である I_β / I_α が大きければ β 型結晶を多く含む事を示している。

[0040] 以上の方法で算出した I_β / I_α は 0.02 以上であり、好ましくは 0.05 以上であり、より好ましくは 0.1 以上である。 I_β / I_α が 0.02 未満であると β 型結晶が少なく紡糸性の改善効果が充分でない傾向がある。 I_β / I_α の上限値は特に設定されない。

[0041] 本発明のポリエステル繊維の製造方法では、引取り時に P3HB3HH は繊維軸方向に配向結晶化されるので、紡糸後に延伸工程を行うことなく、十分な引張強度を得ることができる。しかし、必要に応じて紡糸後に延伸工程を追加してもよい。延伸工程を追加する場合、紡糸後、直ぐに延伸することが好ましい。延伸までの時間が長いとポリマー中の部分結晶化が進行し、本来得られるはずの最大延伸倍率が低下し、機械的物性も低下するからである。このため、延伸工程は繊維化と連続した設備にすることが好ましい。繊維化工程終了から延伸工程開始までの時間は 120 分以下であることが好ましく、より好ましくは 60 分以下であり、さらに好ましくは 30 分以下である。

[0042] 本発明のポリエステル繊維は、 I_β / I_α の値が大きくなるにしたがい、引張強度を高めることができる。

[0043] 本発明のポリエステル繊維には、本発明の効果を阻害しない範囲において、各種添加剤を含有しても良い。ここで添加剤とは、たとえば、結晶核剤、加水分解抑制剤、酸化防止剤、離形剤、紫外線吸収剤、染料、顔料などの着色剤、無機充填剤等を目的に応じて使用できる。

[0044] 上記のようにして得られた本発明のポリエステル繊維の利用方法は、公知の繊維と同様に、農業、漁業、林業、衣料、非衣料繊維製品（例えばカーテン、絨毯、鞆など）、衛生品、園芸、自動車部材、建材、医療、食品産業、その他の分野においても好適に使用することができる。

実施例

[0045] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によりその技術的範囲を限定されるものではない。

[0046] <製造例1> P3HB3HHの製造

培養生産にはKNK-005株（米国特許US7384766参照）を用いた。

[0047] 種母培地の組成は1w/v% Meat-extract、1w/v% Bacto-Tryptone、0.2w/v% Yeast-extract、0.9w/v% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.15w/v% KH_2PO_4 、(pH6.8)とした。

[0048] 前培養培地の組成は1.1w/v% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.19w/v% KH_2PO_4 、1.29w/v% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、0.1w/v% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.5v/v% 微量金属塩溶液（0.1N塩酸に1.6w/v% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1w/v% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.02w/v% $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.016w/v% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.012w/v% $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶かしたもの。）、とした。炭素源はパーム油を10g/Lの濃度で一括添加した。

[0049] P3HB3HH生産培地の組成は0.385w/v% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.067w/v% KH_2PO_4 、0.291w/v% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、0.1w/v% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.5v/v% 微量金属塩溶液（0.1N 塩酸に1.6w/v% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1w/v% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.02w/v% $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.016w/v% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.012w/v% $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶かしたもの。）、0.05w/v% BIOSPUREX200K（消泡剤：コグニスジャパン社製）とした。

[0050] まず、KNK-005株のグリセロールストック（50μl）を種母培地（10ml）に接種して24時間培養し種母培養を行なった。次に種母培養液を1.8Lの前培養培地を入れた3Lジャーファーマンター（丸菱バイオエンジニアリング製MDL-300型）に1.0v/v%接種した。運転条件は、培養

温度 33℃、攪拌速度 500 rpm、通気量 1.8 L/min とし、pH は 6.7 ~ 6.8 の間でコントロールしながら 28 時間培養し、前培養を行なった。pH コントロールには 14 % 水酸化アンモニウム水溶液を使用した。

[0051] 次に、前培養液を 6 L の生産培地を入れた 10 L ジャーファーマンター（丸菱バイオエンジニアリング製 MDS-1000 型）に 1.0 v/v % 接種した。運転条件は、培養温度 28℃、攪拌速度 400 rpm、通気量 6.0 L/min とし、pH は 6.7 ~ 6.8 の間でコントロールした。pH コントロールには 14 % 水酸化アンモニウム水溶液を使用した。炭素源としてパーム油、を使用した。培養は 64 時間行い、培養終了後、遠心分離によって菌体を回収、メタノールで洗浄、凍結乾燥し、乾燥菌体重量を測定した。

[0052] 得られた乾燥菌体 1 g に 100 ml のクロロホルムを加え、室温で一昼夜攪拌して、菌体内の P3HB3HH を抽出した。菌体残渣をろ別後、エバポレーターで総容量が 30 ml になるまで濃縮後、90 ml のヘキサンを徐々に加え、ゆっくり攪拌しながら、1 時間放置した。析出した P3HB3HH をろ別後、50℃で 3 時間真空乾燥し、P3HB3HH を得た。

[0053] 得られた P3HB3HH の 3HH 組成分析は以下のようにガスクロマトグラフィーによって測定した。乾燥 P3HB3HH 20 mg に 2 ml の硫酸-メタノール混液（15 : 85）と 2 ml のクロロホルムを添加して密栓し、100℃で 140 分間加熱して、P3HB3HH 分解物のメチルエステルを得た。冷却後、これに 1.5 g の炭酸水素ナトリウムを少しずつ加えて中和し、炭酸ガスの発生がとまるまで放置した。4 ml のジイソプロピルエーテルを添加してよく混合した後、遠心して、上清中のポリエステル分解物のモノマーユニット組成をキャピラリーガスクロマトグラフィーにより分析した。ガスクロマトグラフは島津製作所 GC-17A、キャピラリーカラムは GL サイエンス社製 NEUTRA BOND-1（カラム長 25 m、カラム内径 0.25 mm、液膜厚 0.4 μm）を用いた。キャリアガスとして He を用い、カラム入口圧 100 kPa とし、サンプルは 1 μl を注入した。温度条件は、初発温度 100 から 200℃まで 8℃/分の速度で昇温、さらに 20

0から290℃まで30℃／分の速度で昇温した。上記条件にて分析した結果、3-ヒドロキシヘキサノエート（3HH）のモノマー比率が5.4モル%のP3HB3HHであった。また、3-ヒドロキシブチレート（3HB）のモノマー比率は、94.6モル%であった。GPCで測定した重量平均分子量Mwは61万であり、融点は141℃であった。

[0054] <実施例1～10、比較例1～3>

（溶融紡糸）

製造例1で得られたP3HB3HH（100重量部）に対して0.5重量部のベヘン酸アミドをドライブレンドし、東芝機械社製の2軸押出機（TEM26SS）を用いて130～160℃で溶融混練してペレット化した。得られたペレットのMwは53万であった。ついで当該ペレットを、図2に示すように、スクリー径20mmの1軸押出機で溶融し、ギアポンプで流量を調整し、溶融紡糸温度160℃～180℃で、直径が1mmの紡糸孔を4個有する紡糸ダイスから雰囲気温度25℃に1孔あたりの樹脂の吐出量＝5.00g/min/holeで押し出し、25℃の巻き取りロールを介して、引取り速度＝1,000～6,000m／分にて引き取り、ポリエステル繊維を得た。

[0055] 溶融紡糸温度、引取り速度等の製造条件は表1に示す。

[0056] 得られたポリエステル繊維について、以下のとおり評価を行った。

[0057] （紡糸性）

紡糸性は、ダイスの4つの紡糸孔から吐出され引き取りロールに巻いた後のポリエステル繊維の状態を目視評価した。結果は表1に示した。

○：繊維がロールに張り付かず、かつ個々の繊維が互着せずに1本1本分離できる。

△：繊維がロールに貼り付かないが、個々の繊維に部分的な互着が見られる。

×：繊維がロールに固着する、および／または、個々の繊維が互着した状態になる。

[0058] (β 型結晶の量)

β 型結晶の量は、リガク社のX線回折装置(R I N T)を用い、フィラメント電圧45 k V、フィラメント電流60 mAで発生させたCu K α 線を、ニッケルフィルターを通して使用した。回折強度はリガク社のM e r c u r y C C Dを用いて、2次元の回折パターンを測定し、その赤道方向の強度から回折強度分布を算出した。サンプルとカメラの間隔は48.92 mmとし、回折角はシリコン結晶の(111)反射を利用して校正した。得られた回折強度分布の回折角が15°から21°の範囲において、まずは15°から21°に引いた直線を非晶の散乱に基づく強度と見なし、その分を回折強度から差し引いた。その後、15°から18°の間の最大値を I_{α} 、18°から21°の間の最大値を I_{β} とし、 β 型結晶の量の指標となる I_{β}/I_{α} を計算した。結果は表1に示した。

[0059] (引張強度)

得られた繊維は、島津社の引張測定装置オートグラフA G - Iを用いて、以下の条件で引張強度を測定した。すなわちサンプルの初期長を20 mmとし、20 mm/minの速度で測定した。結果は表1に示した。

[0060] (複屈折量)

複屈折量は、カールツァイス・イエナ社の干渉顕微鏡インターファコを用いて、繊維学会誌Vol. 66, No. 1(2010)P-39に記載されている通りに測定を行った。なお、浸漬液としては屈折率1.4813のオイルを使用した。結果は表1に示した。

[0061] (重量平均分子量)

重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(昭和電工社製「S h o d e x G P C - 1 0 1」)を用い、カラムにポリスチレンゲル(昭和電工社製「S h o d e x K - 8 0 4」)を用い、クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算した場合の分子量として求めた。この際、検量線は重量平均分子量31,400、197,000、668,000、1,920,000のポリスチレンを使用して作成した。結果は表1に示した。

[0062] <実施例 11～18、比較例 4～8>

(溶融紡糸)

製造例 1 で得られた P3HB3HH (100 重量部) に対して 0.5 重量部のベヘン酸アミドをドライブレンドし、東芝機械社製の 2 軸押出機 (TEM26SS) を用いて 130～160℃で溶融混練してペレット化した。得られたペレットの Mw は 53 万であった。ついで当該ペレットを、スクリー径 20 mm の 1 軸押出機で溶融し、ギアポンプで流量を調整し、溶融紡糸温度 180℃で、直径が 1 mm の紡糸孔を 4 個有する紡糸ダイスから雰囲気温度 25℃に 1 孔あたりの樹脂の吐出量 = 1.25～5.00 g/min/hole で押し出し、25℃の巻き取りロールを介して、引取り速度 = 500～4,000 m/分にて引き取り、ポリエステル繊維を得た。

[0063] 溶融紡糸温度、引取り速度等の製造条件、および得られたポリエステル繊維について、実施例 1 と同様に評価を行った結果も表 1 に示す。

[0064]

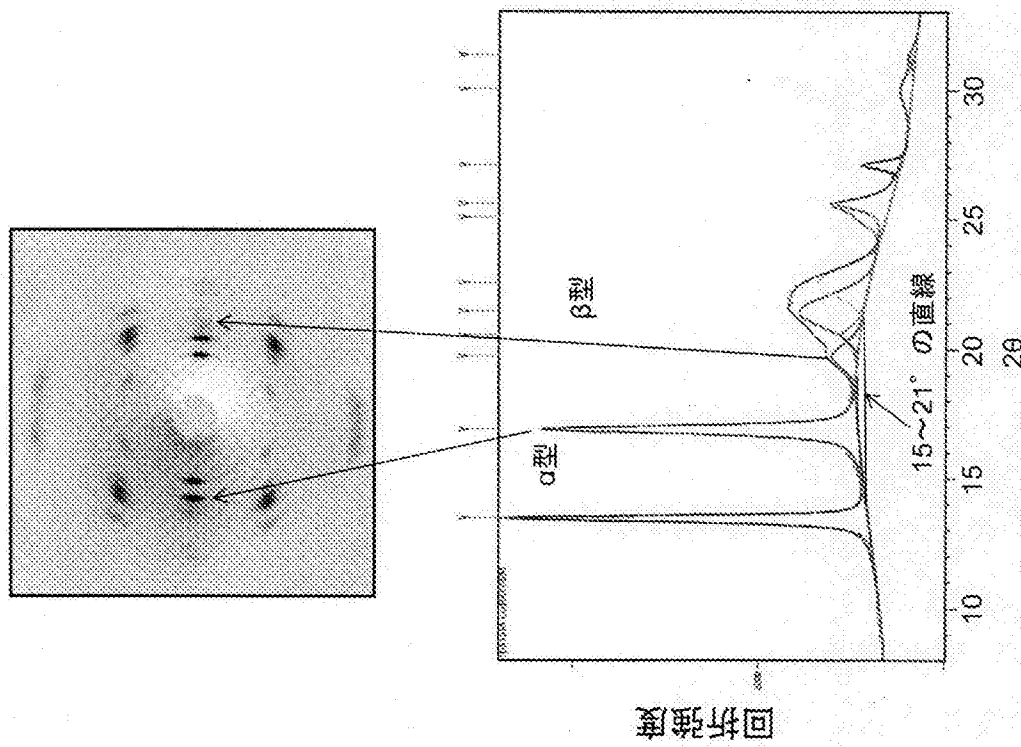
[表1]

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3	実施例9	実施例10
溶融紡糸温度	160	160	160	160	160	170	170	170	170	180	180	180
吐出量	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
引取り速度	1000	2000	3000	4000	5000	1000	2000	3000	4000	1000	5000	6000
紡糸性	△	○	○	○	○	△	○	○	○	△	○	○
I_{β}/I_{α}	0.009	0.027	0.054	0.098	0.093	0.011	0.034	0.057	0.065	0.000	0.105	0.118
引張強度 TS	49	63	63	65	67	30	42	59	61	26	55	61
複屈折量 $\Delta\eta$	-10	-18	-19	-19	-18	-11	-18	-19	-19	-4	-17	-17
重量平均分子量	286	301	312	336	348	286	291	297	296	228	230	232
	比較例4	比較例5	実施例11	実施例12	実施例13	比較例6	比較例7	実施例14	実施例15	比較例8	実施例17	実施例18
溶融紡糸温度	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
吐出量	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	2.50	2.50	2.50	2.50	5.00	5.00	5.00
引取り速度	500	1000	2000	3000	4000	500	1000	2000	3000	500	2000	3000
紡糸性	×	△	○	○	○	△	△	○	○	△	○	○
I_{β}/I_{α}	0.007	0.004	0.030	0.095	0.133	0.008	0.006	0.037	0.091	0.011	0.034	0.074
引張強度 TS	38	39	48	59	83	45	46	53	68	50	108	101
複屈折量 $\Delta\eta$	-4	-9	-17	-17	-14	-8	-12	-18	-18	-10	-18	-18
重量平均分子量	203	206	204	202	203	264	265	262	260	331	327	325

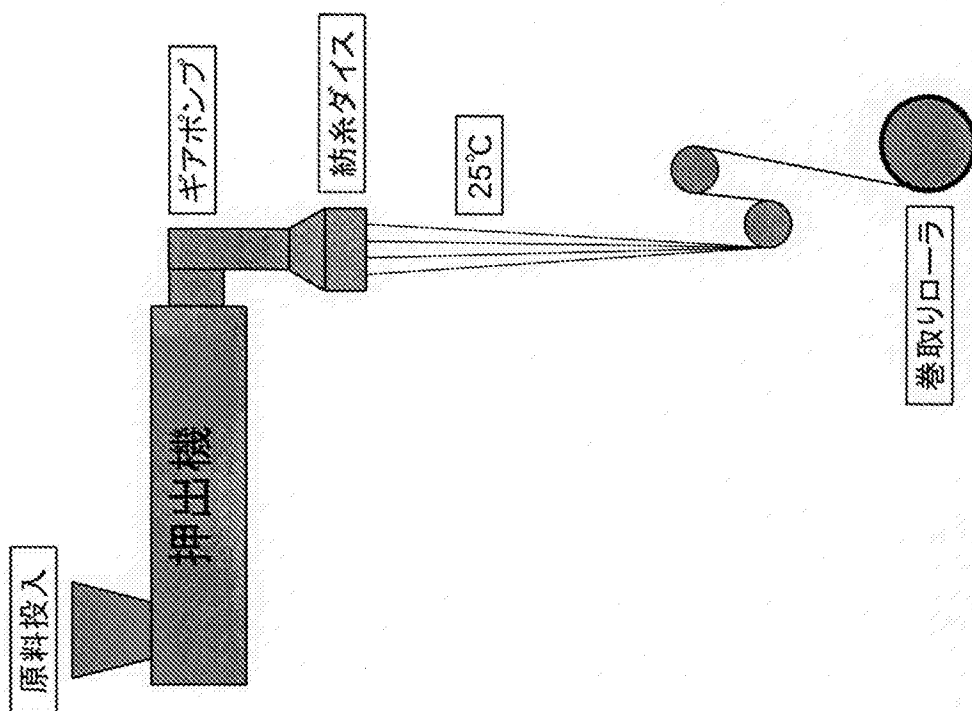
請求の範囲

- [請求項1] ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コー３－ヒドロキシヘキサノエート）を含有してなるポリエステル樹脂を、１，５００ｍ／分～７，０００ｍ／分の引取り速度で紡糸して得られ、非晶による散乱の影響を差し引いた後の β 型結晶からの回折強度（ I_{β} ）と α 型結晶からの回折強度（ I_{α} ）の比 I_{β}/I_{α} が０．０２以上であることを特徴とする、ポリエステル繊維。
- [請求項2] 前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コー３－ヒドロキシヘキサノエート）における３－ヒドロキシブチレートのモノマー比率が９９．５モル％～８８．５モル％であることを特徴とする、請求項１に記載のポリエステル繊維。
- [請求項3] 前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コー３－ヒドロキシヘキサノエート）を含むポリエステル樹脂を、紡糸時に１４５℃～１９０℃の樹脂温度で紡糸ダイスから押出すことを特徴とする、請求項１に記載のポリエステル繊維。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/003773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F6/84(2006.01)i, D01F6/62(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)

D01F1/00-6/96

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Kei NAGAYAMA et al., "Yoyu Rireki ga Poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate] no Sen'ika ni Oyobosu Eikyo no Kaimei", Abstracts, Annual Meeting of The Society of Polymer Science, Japan, 15 May 2012 (15.05.2012), vol.61, no.1, page 2018	1-3
Y	JP 2006-274520 A (Toray Industries, Inc.), 12 October 2006 (12.10.2006), claims 1, 3, 4; paragraphs [0012], [0023]; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 2012-57120 A (Kaneka Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0024] to [0027], [0060]; table 2 (Family: none)	2, 3

☒ 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
10 October, 2014 (10.10.14)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2014 (21.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/003773

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/133231 A1 (The University of Tokyo), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text & US 2014/0088288 A1 & EP 2690207 A1 & CN 103443339 A	1-3
A	JP 52-5612 B2 (Teijin Ltd.), 15 February 1977 (15.02.1977), entire text & JP 48-64222 A & US 4000239 A & GB 1411443 A & DE 2260778 A	1-3
A	JP 10-37020 A (Kanebo, Ltd.), 10 February 1998 (10.02.1998), entire text (Family: none)	1-3
A	PARK, C.H. et al., Effect of Spinning Speed and Heat Treatment on the Mechanical Properties and Biodegradability of Poly(lactic acid) Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 2007.03.05, Vol.103 No.5, pages 3099-3104	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D01F6/84(2006.01)i, D01F6/62(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. D01F1/00-6/96

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	永山敬, 他, 溶融履歴がポリ [(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-(R)-3-ヒドロキシヘキサノエート] の繊維化に及ぼす影響の解明, 高分子学会年次大会予稿集, 2012.05.15, Vol.61 No.1, 2018 頁	1-3
Y	JP 2006-274520 A (東レ株式会社) 2006.10.12, 請求項 1, 3, 4, 【0012】, 【0023】, 実施例等 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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 0 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 0 . 2 0 1 4

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
Y	JP 2012-57120 A (株式会社カネカ) 2012. 03. 22, 【0024】－【0027】, 【0060】, 表 2 (ファミリーなし)	2, 3
A	WO 2012/133231 A1 (国立大学法人東京大学) 2012. 10. 04, 全文 & US 2014/0088288 A1 & EP 2690207 A1 & CN 103443339 A	1-3
A	JP 52-5612 B2 (帝人株式会社) 1977. 02. 15, 全文 & JP 48-64222 A & US 4000239 A & GB 1411443 A & DE 2260778 A	1-3
A	JP 10-37020 A (鐘紡株式会社) 1998. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	PARK, C. H. et al., Effect of Spinning Speed and Heat Treatment on the Mechanical Properties and Biodegradability of Poly(lactic acid)Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 2007. 03. 05, Vol. 103 No. 5, pages 3099-3104	1-3