

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7222923号  
(P7222923)

(45)発行日 令和5年2月15日(2023.2.15)

(24)登録日 令和5年2月7日(2023.2.7)

(51)国際特許分類		F I			
D 0 4 H	3/011(2012.01)	D 0 4 H	3/011		Z B P
D 0 4 H	3/16 (2006.01)	D 0 4 H	3/16		
D 0 1 F	6/62 (2006.01)	D 0 1 F	6/62	3 0 5 Z	
D 0 1 F	6/84 (2006.01)	D 0 1 F	6/84	3 0 3 Z	

請求項の数 11 (全19頁)

(21)出願番号	特願2019-566532(P2019-566532)	(73)特許権者	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(86)(22)出願日	平成31年1月18日(2019.1.18)	(74)代理人	110000040 弁理士法人池内アンドパートナーズ
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/001514	(72)発明者	シテイ サラ 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内
(87)国際公開番号	WO2019/142920	(72)発明者	畑野 貴典 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内
(87)国際公開日	令和1年7月25日(2019.7.25)	審査官	斎藤 克也
審査請求日	令和3年11月16日(2021.11.16)		
(31)優先権主張番号	特願2018-7993(P2018-7993)		
(32)優先日	平成30年1月22日(2018.1.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 不織布の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を含む組成物を紡糸口金を用いて溶融紡糸し、繊維を得る工程Aと、

工程Aにて得られた繊維をウェブ化してウェブを得る工程Bと、

工程Bにて得られたウェブを加圧熱接着処理する工程Cとを含み、

前記工程Cにおける加圧熱接着処理温度が、(Tc-45)以上、(Tc+5)以下[Tc:ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の結晶化温度]であることを特徴とする不織布の製造方法。

【請求項2】

前記加圧熱接着処理温度が(Tc-40)以上、(Tc+0)以下である請求項1に記載の不織布の製造方法。

【請求項3】

工程Aにおける紡糸口金からの単孔あたりの前記組成物の吐出量が0.2~1.2g/分である請求項1又は2に記載の不織布の製造方法。

【請求項4】

工程Aにおける紡糸口金からの単孔あたりの前記組成物の吐出量が0.2~0.7g/分である請求項3に記載の不織布の製造方法。

【請求項5】

工程Bにおけるウェブ化をスパンボンド法により実施する請求項1~4のいずれか1項

に記載の不織布の製造方法。

【請求項 6】

工程 A における溶融紡糸温度が 145 ~ 190 である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の不織布の製造方法。

【請求項 7】

前記組成物がさらに結晶核剤を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の不織布の製造方法。

【請求項 8】

前記結晶核剤の含有量が、ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)100重量部に対して0.05~12重量部である請求項7に記載の不織布の製造方法。

10

【請求項 9】

前記組成物がさらに滑剤を含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の不織布の製造方法。

【請求項 10】

前記滑剤の含有量が、ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)100重量部に対して0.05~12重量部である請求項9に記載の不織布の製造方法。

【請求項 11】

前記ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)が、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート)、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)及びポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1~10のいずれか1項に記載の不織布の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性ポリエステルであるポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)を含む不織布の製造方法に関する。

【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、地球環境へ大きな負荷を与える原因となっている。このような問題の解決策の一つとして、生分解性プラスチックの開発が盛んになっている。

30

【0003】

中でも、植物由来の生分解性プラスチックは、これを燃焼させた際に出る二酸化炭素がもともと空気中にあったものであるため、大気中の二酸化炭素を増加させない。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、植物由来の生分解性プラスチックの積極的な使用が望まれている。

【0004】

最近、生分解性及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リカノエート(以下、PHAと称する場合がある。)、さらにはPHAの中でもポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート)、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)(以下、P3HB3HH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)等のポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)(以下、P3HAと称する場合がある。))及びポリ乳酸等が注目されている。

40

【0005】

しかしながら、前記PHAは結晶化が遅くしかもガラス転移温度(約0~4)が室温より低いことから、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

50

があり、生産性が悪い。特に、PHAを溶融紡糸し、ウェブ化した後に加圧熱接着することで不織布を製造しようとした際には、樹脂の固化が遅いことから、繊維同士の互着、装置への貼り付き、糸切れ、ウェブの収縮などが発生し、安定した不織布製造が難しく、また得られる不織布の品質も低いものになってしまう。

【0006】

これらの問題を解決する手段として、結晶核剤を添加したブチレンサクシネート単位を含む熱可塑性生分解性ポリエステルの不織布の製造方法が開示されている（特許文献1、特許文献2参照）。当該方法によれば、熱可塑性生分解性ポリエステルを溶融紡糸し、ウェブ化して得られたウェブを熱可塑性生分解性ポリエステルの融点（ $T_m$ ）-5以下の温度（特許文献1）、或いは融点よりも10以上低い温度（特許文献2）に設定したロールで熱圧接させると、形態を保持できる不織布が得られることが記載されている。

10

【0007】

また、別の先行事例として、P3HA樹脂を芯成分とし、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート又はこれらの共重合体を鞘成分とする芯鞘複合繊維のウェブを $T_m$ より30低い温度以上かつ $T_m$ 未満の温度で熱接着をする方法が開示されている（特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開平08-325916号公報  
特開平09-095848号公報  
特開2000-160466号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1、2には熱可塑性生分解性ポリエステルとしてPHAを用いた不織布についての具体的な記載はなく、また、P3HAを樹脂成分として使用した場合には特許文献1、2に記載された方法では、不織布の作製が困難である。また、特許文献3に開示の方法では、P3HB3HVのようなP3HAのみからなる不織布は成形できないという課題がある。

30

【0010】

したがって、本発明は、ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)を含有する不織布の成形性が良好であり、また、樹脂成分として本質的にポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)のみを含む不織布の作製をも可能な製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、かかる問題を解決すべく鋭意検討を行い、特定の工程を含む製造方法によると、ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)を含有する不織布の成形性が良好であり、また、樹脂成分として本質的にポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)のみを含む不織布の作製も可能であることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0012】

すなわち、本発明は、1以上の実施形態において、例えば、下記の不織布の製造方法を提供する。

【0013】

[1] ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)を含む組成物を紡糸口金を用いて溶融紡糸し、繊維を得る工程Aと、

工程Aにて得られた繊維をウェブ化してウェブを得る工程Bと、

工程Bにて得られたウェブを加圧熱接着処理する工程Cとを含み、

前記工程Cにおける加圧熱接着処理温度が、( $T_c - 45$ )以上、( $T_c + 5$ )以下 [ $T_c$ : ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)の結晶化温度]であることを特徴とす

50

る不織布の製造方法。

【0014】

[2] 前記加圧熱接着処理温度が  $(T_c - 40)$  以上、 $(T_c + 0)$  以下である [1] に記載の不織布の製造方法。

【0015】

[3] 工程 A における紡糸口金からの単孔あたりの前記組成物の吐出量が  $0.2 \sim 1.2$  g/分である [1] 又は [2] に記載の不織布の製造方法。

【0016】

[4] 工程 A における紡糸口金からの単孔あたりの前記組成物の吐出量が  $0.2 \sim 0.7$  g/分である [3] に記載の不織布の製造方法。

10

【0017】

[5] 工程 B におけるウェブ化をスパンボンド法により実施する [1] ~ [4] のいずれか 1 つに記載の不織布の製造方法。

【0018】

[6] 工程 A における熔融紡糸温度が  $145 \sim 190$  である [1] ~ [5] のいずれか 1 つに記載の不織布の製造方法。

【0019】

[7] 前記組成物がさらに結晶核剤を含有する [1] ~ [6] のいずれか 1 つに記載の不織布の製造方法。

【0020】

[8] 前記結晶核剤の含有量が、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート) 100 重量部に対して  $0.05 \sim 1.2$  重量部である [7] に記載の不織布の製造方法。

20

【0021】

[9] 前記組成物がさらに滑剤を含有する [1] ~ [8] のいずれか 1 つに記載の不織布の製造方法。

【0022】

[10] 前記滑剤の含有量が、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート) 100 重量部に対して  $0.05 \sim 1.2$  重量部である [9] に記載の不織布の製造方法。

【0023】

[11] 前記ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)が、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート)、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)及びポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)からなる群より選択される少なくとも 1 種である [1] ~ [10] のいずれか 1 つに記載の不織布の製造方法。

30

【発明の効果】

【0024】

本発明は上記構成を有するため、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を含有する不織布の成形性が良好であり、また、樹脂成分として本質的にポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)のみを含む不織布の作製も可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】実施例において不織布の製造に用いた装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の 1 以上の実施形態を具体的に説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されない。

【0027】

本発明の不織布の製造方法は、下記工程 A ~ C を必須の工程として含む方法である。本発明の不織布の製造方法は、その他の工程を含んでもよい。

50

工程 A : ポリ ( 3 - ヒドロキシアリカンオート ) を含む組成物を紡糸口金を用いて熔融紡糸し、繊維を得る工程

工程 B : 工程 A にて得られた繊維をウェブ化し、ウェブを得る工程

工程 C : 工程 B にて得られたウェブを加圧熱接着処理する工程

【 0 0 2 8 】

[ 工程 A ]

工程 A においては、ポリ ( 3 - ヒドロキシアリカンオート ) を含む組成物 ( 以下、P 3 H A 組成物と称する場合がある。 ) を熔融紡糸し、P 3 H A 組成物で構成された繊維を得る。

【 0 0 2 9 】

( P 3 H A 組成物 )

上記 P 3 H A 組成物は、P 3 H A を必須成分として含む組成物である。本発明で用いられる P 3 H A は、3 - ヒドロキシアリカン酸 ( 3 H A ) を必須のモノマー成分として含有する重合体である。中でも、P 3 H A は、好ましくは式 ( 1 ) :  $[ - C H R - C H _ 2 - C O - O - ]$  ( 式 ( 1 ) 中、R は  $C _ n H _ { 2 n + 1 }$  で表されるアルキル基で、n は 1 以上 1 5 以下の整数である。 ) で示される繰り返し単位を含む P 3 H A ( 脂肪族ポリエステル ) である。

【 0 0 3 0 】

なお、一般的に P 3 H A は微生物産生 P 3 H A と、ラクトンの開環重合といった化学合成により得られる化学合成 P 3 H A とに分類される。これら P 3 H A は構造が異なり、微生物産生 P 3 H A は、そのモノマー構造単位が D 体 ( R 体 ) のみからなり光学活性を有するのに対して、化学合成 P 3 H A は、D 体 ( R 体 ) 及び L 体 ( S 体 ) から誘導されたモノマー構造単位がランダムに結合したものであって光学的に不活性である。

【 0 0 3 1 】

P 3 H A としては、3 - ヒドロキシブチレート単位を含む P 3 H A が好ましく、このような P H A としては、例えば、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート ) ( P 3 H B )、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート - c o - 3 - ヒドロキシバレレート ) ( P 3 H B 3 H V )、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート - c o - 3 - ヒドロキシバレレート - c o - 3 - ヒドロキシヘキサノエート ) ( P 3 H B 3 H V 3 H H )、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート - c o - 3 - ヒドロキシヘキサノエート ) ( P 3 H B 3 H H )、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート - c o - 4 - ヒドロキシブチレート ) ( P 3 H B 4 H B )、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート - c o - 3 - ヒドロキシオクタノエート )、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート - c o - 3 - ヒドロキシオクタデカノエート ) 等が、工業的に生産が容易である点から、好ましい。これらの中でも特に、P 3 H B、P 3 H B 3 H V、P 3 H B 3 H V 3 H H、P 3 H B 3 H H、P 3 H B 4 H B がより好ましく、より好ましくは P 3 H B 3 H H である。

【 0 0 3 2 】

P 3 H A が 3 - ヒドロキシブチレート単位構造を含む P 3 H A である場合、繰り返し単位 ( モノマー構造単位 ) の平均組成比は、特に限定されないが、柔軟性と強度のバランスの観点から、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート ) の組成百分率が 8 0 ~ 9 9 モル % が好ましく、より好ましくは 8 5 ~ 9 7 モル % である。

【 0 0 3 3 】

P 3 H A は、公知乃至慣用の方法により製造することができる。P 3 H A が微生物産生 P 3 H A の場合、当該 P 3 H A の生産に用いる微生物としては、P 3 H A 類生産能を有する微生物であれば特に限定されない。例えば、P 3 H B 生産菌としては、1 9 2 5 年に発見された *Bacillus megaterium* が最初で、他にも *Cupriavidus necator* ( 旧分類 : アルカリゲネス・ユートロファス ( *Alcaligenes eutrophus* )、ラルストニア・ユートロファ ( *Ralstonia eutropha* ) )、アルカリゲネス・ラタス ( *Alcaligenes latus* ) などの天然微生物が知られており、これらの微生物では P 3 H B が菌体内に蓄積される。

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

50

また、ヒドロキシブチレート単位とその他のヒドロキシアルカノエート単位とを含む共重合体の生産菌としては、P3HB3HV及びP3HB3HH生産菌であるアエロモナス・キヤビエ (*Aeromonas caviae*)、P3HB4HB生産菌であるアルカリゲネス・ユートロファス (*Alcaligenes eutrophus*) などが知られている。特に、P3HB3HHに関し、P3HB3HHの生産性を上げるために、P3HA合成酵素群の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, FERM BP-6038) (T. Fukui, Y. Doi, J. Bacteriol., 179, p4821-4830 (1997)) などがより好ましく、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が用いられる。また上記以外にも、生産したいPHAに合わせて、各種P3HA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。

10

## 【0035】

P3HAの分子量は、目的とする用途で、実質的に十分な物性を示すものであれば、その分子量は特に制限されない。分子量が低すぎると得られる成形品の強度が低下するおそれがある。逆に高すぎると加工性が低下し、成形が困難になるおそれがある。それらを勘案してP3HAの重量平均分子量の範囲は、50,000~3,000,000が好ましく、100,000~1,500,000がより好ましい。なお、ここでの重量平均分子量は、クロロホルム溶離液を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、ポリスチレン換算分子量分布より測定されたものをいう。当該GPCにおけるカラムとしては、前記分子量を測定するのに適切なカラムを使用すればよい。

20

## 【0036】

P3HAの160、5kg荷重で測定したメルトフローレートは0.1~100g/10分であることが好ましく、1~50g/10分であることがより好ましく、10~40g/10分であることがさらに好ましい。メルトフローレートが低すぎると、熔融樹脂の流動性が不十分で、高すぎると流動性が高すぎ、いずれにおいても繊維の紡糸が難しい傾向がある。

## 【0037】

P3HAは上記P3HAの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、例えば、P3HB3HHの場合、1種のP3HB3HHのみを使用する場合であってもよく、P3HB3HHは、3HBの組成百分率が異なるものを2種以上混合したものでよい。

30

## 【0038】

本発明のP3HA組成物におけるP3HAの含有量は、特に限定されないが、80重量%以上が好ましく、より好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上であり、一方、上限は100重量%であってもよいが、例えば、98重量%以下や95重量%以下であってもよい。P3HAの含有量を80重量%以上とすることにより、得られる不織布の生分解性がいっそう向上する傾向がある。本発明の不織布の製造方法によると、P3HAの含有量が80重量%以上と相当多い場合であっても、優れた成形性で不織布を製造できる点で非常に有益である。

40

## 【0039】

本発明のP3HA組成物に含まれる樹脂成分中のP3HAの割合は、特に限定されないが、80~100重量%が好ましく、より好ましくは90~100重量%、さらに好ましくは95~100重量%である。本発明の不織布の製造方法によると、樹脂成分に占めるP3HAの割合が高い場合 (例えば、80重量%以上) であっても、良好な成形性で不織布を製造することが可能である。

## 【0040】

本発明のP3HA組成物は、さらに結晶核剤を含むことが好ましい。当該結晶核剤としては、P3HAの結晶化を促進する効果を有する化合物であれば、特に限定されるものではないが、例えば、窒化ホウ素、酸化チタン、タルク、層状ケイ酸塩、炭酸カルシウム、

50

塩化ナトリウム及び金属リン酸塩などの無機物；エリスリトール、ガラクトール、マンニトール及びアラビトールのような天然物由来の糖アルコール化合物；ペンタエリスリトール；ポリビニルアルコール；キチン；キトサン；ポリエチレンオキシド；脂肪族カルボン酸アミド；脂肪族カルボン酸塩；脂肪族アルコール；脂肪族カルボン酸エステル；ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソデシルアジペート及びジブチルセバケートのようなジカルボン酸誘導体；インジゴ、キナクリドン、キナクリドンマゼンタのようなC=Oと、NH、S及びOから選ばれる官能基とを分子内に有する環状化合物；ビスベンジリデンソルビトール及びビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールのようなソルビトール系誘導体；ピリジン、トリアジン、イミダゾールのような窒素含有ヘテロ芳香族核を含む化合物；リン酸エステル化合物；高級脂肪酸のビスアミド及び高級脂肪酸の金属塩；分岐状ポリ乳酸；低分子量ポリ3-ヒドロキシ酪酸などが例示できる。これらのうち、結晶化速度の改善効果や繊維に混合する観点から、ペンタエリスリトール、糖アルコール化合物、ポリビニルアルコール、キチン、キトサン等が好ましく、ペンタエリスリトールがより好ましい。これらは1種を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。

10

## 【0041】

ペンタエリスリトールは通常、一般に入手可能であるものであれば特に制限されず、試薬あるいは工業品を使用し得る。試薬としては、和光純薬工業株式会社製、シグマ・アルドリッチ社製、東京化成工業株式会社製やメルク社製などが挙げられ、工業品であれば、広栄化学工業株式会社（商品名：ペンタリット）や東洋ケミカルズ株式会社などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

20

## 【0042】

一般に入手できる試薬や商品の中には不純物として、ペンタエリスリトールが脱水縮合して生成するジペンタエリスリトールやトリペンタエリスリトールなどのオリゴマーが含まれているものがある。上記オリゴマーはポリヒドロキシアルカノエートの結晶化には効果を有しないが、ペンタエリスリトールの結晶化効果を阻害しない。従い、オリゴマーが含まれていても構わない。

## 【0043】

P3HA組成物における結晶核剤の含有量は、特に限定されないが、P3HA100重量部に対し、0.05~12重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましく、0.5~8重量部がさらに好ましく、特に好ましくは1~5重量部である。結晶核剤の含有量を0.05重量部以上とすることにより、いっそう優れた結晶化促進効果が得られるため不織布の生産性が向上する傾向がある。一方、結晶核剤の含有量を12重量部以下とすることにより、十分な結晶化速度促進効果を保持しつつ、また、加工時の粘度低下や繊維物性の低下などの悪影響を生じさせない傾向がある。

30

## 【0044】

P3HA組成物は、さらに滑剤を含むことが好ましい。当該滑剤としては、PHAに滑性を付与する効果を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。例えば、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド及び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及び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及び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及び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及び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；ステアリンステアレートなどの高級アルコール脂肪酸エステルなどが挙げられる。これらは1種を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。

40

## 【0045】

50

上記滑剤の中でも、特に外部滑性を付与する効果を有する化合物としては、具体的には例えば、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。脂肪酸アミドとしては、脂肪酸のモノアミド、ビスアミド等が挙げられる。脂肪酸アミドを構成する脂肪酸（脂肪酸部分）は、融点が適度に高いものとなり、熔融加工時の加工性低下を抑止する観点から、炭素数12～30の脂肪酸が好ましく、より好ましくは炭素数18～22の脂肪酸であり、例えば、エルカ酸、パルミチン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸等が挙げられる。脂肪酸アミドとしては、具体的には、ベヘン酸アミド、エルカ酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、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、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド等が挙げられる。ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、例えば、グリセリンのモノエステル、グリセリンのジエステル、グリセリンのトリエステル（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オレート、グリセリンジアセトモノステアレート、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等のグリセリンジアセトモノエステル等）が挙げられる。ポリグリセリン脂肪酸エステルの市販品としては、例えば、リケマールPL-012（理研ビタミン製）やDAIFATTY（大八化学工業製）等が入手可能である。また、入手のし易さや効果の高さの点でも、脂肪酸アミド、ポリグリセリン脂肪酸エステルがさらに好ましい。

10

## 【0046】

P3HA組成物における滑剤の含有量は、ポリヒドロキシアルカノエートと押出機又は紡糸機の金属表面との摩擦を低減でき、繊維同士の互着も防ぐことができれば特に制限はないが、例えば、P3HA100重量部に対し、0.05～12重量部が好ましく、0.1～10重量部がより好ましく、0.5～8重量部がさらに好ましく、特に好ましくは3～10重量部である。滑剤の含有量を0.05重量部以上とすることにより、押出機や紡糸機内の摩擦が抑制され、せん断発熱によるP3HAの分解が抑制され、ノズルから出た繊維同士が互着することが防止される傾向がある。一方、滑剤の含有量を12重量部以下とすることにより、押出機内でのP3HAがより効率的に融解し、その結果、繊維が硬くなり過ぎることなく糸切れが抑制され、生産性がいっそう向上する傾向がある。

20

## 【0047】

P3HA組成物は、さらに、可塑剤、無機充填剤、有機充填材（セルロースなど）、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料及び顔料などの着色剤、並びに帯電防止剤などの他の成分を含有していてもよい。

30

## 【0048】

可塑剤は特に限定されないが、例えば、ジエチルヘキシルアジペート、ジオクチルアジペート及びジイソ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及び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などが挙げられる。これらは1種を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。

## 【0049】

上記可塑剤の中でも、入手のし易さや可塑化効果の高さの点で、ポリエーテルエステル系化合物が好ましい。P3HA組成物における可塑剤の含有量は、特に限定されず、例えば、P3HA100重量部に対して、3～25重量部の範囲で適宜選択可能である。

40

## 【0050】

無機充填剤は特に限定されないが、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、クレー、合成珪素、カーボンブラック、硫酸バリウム、マイカ、ガラス繊維、ウイスキー、炭素繊維、炭酸マグネシウム、ガラス粉末、金属粉末、カオリン、グラファイト、二硫化モリブデン、酸化亜鉛などを挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

## 【0051】

50



上記無機充填剤の中でも、強度アップや生分解性促進の効果の高さの点で、酸化チタン及び/又は炭酸カルシウムが好ましい。P3HA組成物における無機充填剤の含有量は、特に限定されず、例えば、P3HA100重量部に対して、1~10重量部の範囲で適宜選択可能である。

#### 【0052】

P3HA組成物は、P3HA以外の樹脂成分（その他の樹脂成分）を含んでいてもよい。その他の樹脂成分としては、生分解性樹脂、例えば、ポリ乳酸、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンサクシネートなどの石油由来樹脂や、デンプン、セルロースなどの天然高分子等が挙げられる。また、公知の熱可塑性樹脂（ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂等）、熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂等）を添加することができる。その他に、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂等の汎用エンブレもその他の樹脂成分として用いられる。その他の樹脂成分の含有量は、樹脂成分の全量（100重量%）に対して、20重量%以下が好ましく、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。その他の樹脂成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

10

#### 【0053】

本発明の不織布の製造方法は、少なくともポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）を含む組成物を溶融紡糸する工程Aと、工程Aにて得られた繊維をウェブ化する工程Bと、工程Bにて得られたウェブを加圧熱接着処理する工程Cを、この順で含み、これにより、PHAを用いて、生分解性不織布を製造する。これらの工程を適応して不織布を加工する方法としては、一般的な方法では、例えばスパンボンド法（紡糸口金から出た繊維がエジェクターという吸引機のような部分を通り、延伸された状態でウェブ化する方法）、メルトブローン法（紡糸口金から繊維を噴出してウェブ化する方法）などが例示できる。

20

#### 【0054】

まず工程Aでは、例えば、溶融押出機を用いて、P3HA組成物を溶融し、紡糸口金（紡糸ダイスとも称される。）から連続的に押出してP3HA組成物で構成された繊維を形成する。上記溶融押出機は、用いるP3HA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リュウ型押出装置のどちらを用いてもよい。少量生産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。

30

#### 【0055】

溶融押出機のシリンダー温度及びダイ出口温度に関しては、使用するP3HAの分子量やモノマー組成に応じてP3HAの溶融粘度が適度に保たれるように調節すればよい。また、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、さらに好ましくは150~180である。紡糸温度を145以上とすることにより、十分にPHA組成物を溶解させることができるために、紡糸がいっそう安定化する傾向がある。一方、紡糸温度を190以下とすることにより、樹脂の熱分解が抑制され、紡糸がいっそう安定化し、得られる繊維の物性がより向上する傾向がある。なお、溶融紡糸温度とは、P3HA組成物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。

40

#### 【0056】

P3HA組成物を溶融し、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す、この際の紡糸ダイスの開口面積は、0.15~3.5mm<sup>2</sup>であることが好ましい。開口面積を0.15mm<sup>2</sup>以上とすることにより、紡糸中の切れがいっそう抑制される傾向がある。一方、開口面積を3.5mm<sup>2</sup>以下とすることにより、繊維が太くなり過ぎないために固化に要する時間が長くなり過ぎず、成形された伸び切り鎖の緩和が抑制され、加工性や強度がいっそう向上する傾向がある。

#### 【0057】

吐出量は最終的に必要な繊維径と生産時の紡糸速度に基づいて任意に選定することが可

50

能であるが、吐出量（紡糸口金の単孔あたりのP3HA組成物の吐出量）が0.2～1.2g/分が好ましく、0.2～0.7g/分がより好ましい。吐出量を0.2g/分以上とすることにより、繊維が細くなり過ぎず糸切れが抑えられる傾向がある。一方、吐出量を1.2g/分以下とすることにより、糸が太くなり過ぎず、繊維の固化が速やかに進行し繊維同士の互着が抑制される傾向がある。

【0058】

また、押出時の熱による樹脂の分解を抑制することから、紡糸機内部での樹脂の滞在時間が30分以下であることが好ましく、15分以下とするのがより好ましい。

【0059】

紡糸口金から押し出す雰囲気温度は、特に限定されず、例えば、5～40の範囲で適宜調整可能である。

【0060】

[工程B]

次に工程Bでは、工程Aで紡糸口金から押出されたP3HA組成物で構成された繊維、すなわちP3HA組成物を熔融紡糸して得られた繊維をウェブ化し、ウェブを得る。この工程において、P3HA組成物で構成された繊維（紡糸フィラメント）は、目的の織度となるように牽引細化し（延伸フィラメントとなる。）、縦方向（MD）に移動するコンベヤなどの捕集面上に堆積させて長繊維ウェブを形成する。

【0061】

スパンボンド法で不織布を作製する場合（つまり、工程Bにおけるウェブ化をスパンボンド法により実施する場合は、エジェクターなどの吸引装置を用いて、空気延伸して牽引細化する。例えば、図1に示されているようなエジェクター3を用いる場合、空気牽引の圧力を調整することで、紡糸速度を調節することが可能である。空気圧を高くすることで、紡糸速度が上昇する。空気圧は、0.2～7.0Kgf/cm<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは、0.5～5.0Kgf/cm<sup>2</sup>である。0.2Kgf/cm<sup>2</sup>より低い場合、十分な紡糸速度が得られにくく、7Kgf/cm<sup>2</sup>より高い場合は、安定に紡糸できる紡糸速度である7000m/分より大きくなりやすい。空気延伸による紡糸速度は好ましくは、500～7000m/分であり、より好ましくは700～7000m/分、さらに好ましくは700～5000m/分、特に好ましくは700～3000m/分である。この紡糸速度範囲では、紡糸性が担保できるP3HA組成物からなる繊維の固化が得られる。紡糸速度が遅い場合は、作製した不織布が冷却時に収縮する場合があります。均質で良好な不織布が得られないことがある。引取り速度に上限値は特に限定されないが、7,000m/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、7,000m/分より高くする必要は無い。吸引装置から捕集面までの距離は長いほど良くて80cm以上が好ましい。80cm以上とすることにより、繊維の固化が速やかに進行し、吸引装置内で繊維同士が互着しにくく、糸切れが抑制される傾向がある。また、捕集面の下から吸引することで、ウェブの収縮を低減しやすい。

【0062】

工程Bでは、工程Aで紡糸口金から押し出された繊維（紡糸フィラメント）を牽引細化する前に、図1に示されているようなクエンチ2等の整流風を与える装置にて、整流風を与えることが好ましい。整流風は、クエンチ風とも呼ばれ、糸条の流れを安定化させる働きがある。また、冷却した気体を用いることで紡糸フィラメントを冷却することも可能である。クエンチ風は、ネットやメッシュを通して放出され、均一に糸条に送られることが好ましい。ウェブ作製装置の場合、ウェブ形成用のコンベヤの流れ方向と同一方向からクエンチ風が送風されることが好ましく、糸条に対し片面もしくは両面から送風されても良い。クエンチ風の温度は、5～40が好ましく、更に好ましくは、10～30である。5より低い場合は、繊維に残留応力が生じ、繊維が捲縮する場合がある。40より高い場合は、樹脂の固化が不十分となり、繊維が固着する。クエンチ風の風速は、0.1～1.5m/秒が好ましい。0.1m/秒より低い場合、整流の効果が低くなりやすく、1.5m/秒より高い場合は、クエンチ風が強すぎ、逆に糸条の乱れの原因となり、繊維

10

20

30

40

50

同士の固着や糸切れが発生するおそれがある。

【 0 0 6 3 】

エジェクター 3 により空気牽引された繊維（延伸フィラメント）は、例えば、図 1 に示されているように、コンベア 4 上で捕集され、コンベアが走行することでシート状のウェブが形成される。コンベアの捕集面の内側から吸引することで、ウェブの収縮を低減しやすい。コンベアの作動速度であるラインスピードを変化させることで、熔融紡糸時の吐出量が同じ場合、不織布の目付を調節することができる。ラインスピードを上げることで、目付は小さくなるが、上げすぎるとウェブの収縮や切断が発生するおそれがある。

【 0 0 6 4 】

[ 工程 C ]

次いで、工程 C では、工程 B で得られたウェブを加圧熱接着処理する。加圧熱接着の方法としては、例えば、上下一対のロール表面にそれぞれ彫刻が施された熱エンボスロールや、片方のロール表面がフラット（平滑）なロールと他方のロール表面に彫刻が施されたロールの組み合わせからなる熱エンボスロール、上下一対のフラット（平滑）ロールの組み合わせからなる熱カレンダーロールなど各種ロールによる熱圧着や、不織ウェブの厚み方向に熱風を通過させるエアスルー方式を適用することが出来る。中でも機械的強度を向上させながら適度な通気性も保持できる熱エンボスロールを用いた熱接着を好ましく採用することができる。

【 0 0 6 5 】

工程 C における加圧熱接着処理温度、即ち、加圧熱接着ロールの表面温度は、 $(T_c - 45)$  以上、 $(T_c + 5)$  以下であり、 $(T_c - 40)$  以上、 $(T_c + 0)$  以下が好ましい。なお、 $T_c$  は、後述の方法で測定される P 3 H A の結晶化温度である。加圧熱接着処理温度をこの温度範囲にすることで、P H A 組成物からなる繊維を結晶化させながら繊維同士を接着させて不織布の形状を保つことができるとともに、シートの剥離や毛羽の発生を抑えることができる。一方、この温度範囲外で加圧熱接着すると、繊維が固化できず、ロールに張り付く以外に、不織布の形が維持できず、不織布が収縮したり破れたりする。

【 0 0 6 6 】

また、加圧熱接着ロールの 2 つのロール間に一定の圧力を掛けることが有効である。エンボスロールを使用する場合は、ロール表面に彫刻が施されたエンボスロールとロール表面がフラット（平滑）なゴム製のバックアップロールを用いるのが一般的である。加圧に必要な圧力は、P 3 H A の結晶化が進行する最適な温度で彫刻模様が不織布に付与でき、機械強度を保持できれば良い。有効な加圧熱接着ロール間の圧力は、 $20 \sim 60 \text{ Kg/cm}$  であることが好ましく、より好ましくは  $30 \sim 50 \text{ Kg/cm}$  である。加圧熱接着ロールの圧力が、 $20 \text{ Kg/cm}$  より低い場合、彫刻模様が付与されにくく、強度も低下するおそれがある。一方、 $60 \text{ Kg/cm}$  より高い場合は、不織布に過剰な応力がかかり、不織布が破断するおそれがある。

【 0 0 6 7 】

P 3 H A の結晶化温度は、以下の装置、条件、方法で測定される温度である。

・測定方法：示差走査熱分析（D S C , D i f f e r e n t i a l S c a n n i n g C a l o r i m e t r y）

・測定装置：日立ハイテックスサイエンス製 E X S T A R 6 0 0 0 シリーズ D S C 6 2 0 0

・測定サンプル：P 3 H A  $5 \sim 10 \text{ mg}$  をアルミパンに入れて蓋をしてクランプしたもの。

・測定条件： $25$  から  $180$  まで  $10 / \text{min}$  で昇温したあとに、 $10 / \text{min}$  で  $25$  まで降温する。測定中、窒素ガスを  $50 \text{ mL/min}$  を流す。

・結晶化温度の特定：降温過程で見られる発熱ピークを結晶化ピークとし、ピークトップを結晶化温度とする。

【 0 0 6 8 】

熱エンボスロールに施される彫刻の形状としては、特に限定されず、例えば、円形、楕円形、正方形、長方形、平行四辺形、ひし形、正六角形及び正八角形などが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 9 】

加熱されたエンボスロールを用いてエンボスパターン部に存在する繊維どうしを部分的に熱接着させる場合は、エンボスロールの圧接面積率を5～50%とするのが好ましい。この圧接面積率を5%以上とすることにより、一定の点状融着区域が確保されるために不織布の機械的強度が向上し、また良好な寸法安定性を得ることができる傾向がある。一方、圧接面積率を50%以下とすることにより、不織布の硬直化が抑制され、いっそう柔軟性が向上する傾向がある。

## 【 0 0 7 0 】

工程Cを経て、P3HA組成物で構成された不織布が得られる。本発明の1以上の実施形態の不織布の製造方法は、上述のように工程A～Cに加えて、その他の工程を含んでもよく、当該他の工程としては、例えば、工程Cの前に、工程Bで得られたウェブを仮止めする工程等が挙げられる。例えば、図1に示すように、仮止めロール5をコンベア上に設置することで、ウェブの流れが安定し、その状態で加圧熱接着ロール6にウェブを導くことができる。

10

## 【 0 0 7 1 】

本発明の1以上の実施形態の不織布の製造方法において、工程A～Cは、連続的に実施してもよいし、非連続的に実施してもよい。特に工程A～Cを連続的に実施することが、より不織布を効率的に製造できる点で好ましい。工程A～Cを実施する速度は、特に限定されないが、例えば、工程Aにて繊維を得てから工程Cが終了するまでの時間を30秒～3分とすることが好ましく、より好ましくは40秒～1分である。

20

## 【 0 0 7 2 】

本発明の1以上の実施形態において、不織布は、例えば、図1に示す装置で作製することができる。

まず、工程Aにて、P3HAを含む組成物を溶融し、紡糸口金1から押し出すことで、溶融紡糸し、繊維a(紡糸フィラメント)を得る。

次に、工程Bにて、繊維aをウェブ化してウェブbを得る。具体的には、まず、繊維aにクエンチ2にて整流風を与える。次に、繊維aをエジェクター3にて空気牽引して、所定の織度になる(延伸フィラメント)ように牽引細化し、縦方向(MD)に移動するコンベア4上に堆積させて長繊維ウェブbを形成する。

次に、工程Cを実施する前に、長繊維ウェブbをコンベア4上に設置した仮止めロール5を通し、加圧接着ロール6に導く。

30

次に、工程Cにて、加圧熱接着ロール6にて所定の温度で長繊維ウェブbを加圧熱接着処理して長繊維不織布cを得る。加圧熱接着ロール6において、一方はロール表面に彫刻が施されたエンボスロールであり、他方はロール表面がフラット(平滑)なゴム製のバックアップロールを用いることができる。

その後、得られた長繊維不織布cを巻取りロール7にて巻き取る。

## 【 0 0 7 3 】

本発明の1以上の実施形態の製造方法で得られた不織布は、用途や目的等に応じて、引張り強度を適宜決めればよいが、強度を高める観点から、JIS L 1096に準じて測定したMD方向の引張り強度が、8N/50mm以上であることが好ましく、10N/50mm以上であることがより好ましく、15N/50mm以上であることがさらに好ましく、20N/50mm以上であることが特に好ましい。また、JIS L 1096に準じて測定したCD方向の引張り強度が、5N/50mm以上であることが好ましく、10N/50mm以上であることがより好ましく、15N/50mm以上であることがさらに好ましく、20N/50mm以上であることがさらに好ましく、40N/50mm以上であることが特に好ましい。

40

## 【 0 0 7 4 】

本発明の1以上の実施形態の製造方法で得られた不織布は、用途や目的等に応じて、引裂き強度を適宜決めればよいが、強度を高める観点から、JIS L 1096に準じて測定したMD方向の引裂き強度が、3N/50mm以上であることが好ましく、5N/50

50

mm以上であることがより好ましく、10N/50mm以上であることがさらに好ましく、15N/50mm以上であることが特に好ましい。また、JIS L 1096に準じて測定したCD方向の引裂き強度が、2N/50mm以上であることが好ましく、5N/50mm以上であることがより好ましく、10N/50mm以上であることがさらに好ましく、15N/50mm以上である特に好ましい。

【0075】

本発明の不織布の製造方法により得られる不織布は、公知乃至慣用の各種用途、例えば、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、その他の分野等において好適に使用することができる。

10

【実施例】

【0076】

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。

【0077】

<製造例1> P3HB3HHの製造

P3HB3HHの培養生産にはKNK-005株（米国特許第7384766号参照）を用いた。

【0078】

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%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、(pH6.8)とした。

20

【0079】

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%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、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。炭素源としてはパーム油を用い、これを10g/Lの濃度で一括添加した。

30

【0080】

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%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、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。

【0081】

まず、KNK-005株のグリセロールストック（50 $\mu\text{L}$ ）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ジャーフェーマンター（丸菱バイオエンジ製MDL-300型）に1.0v/v%接種した。培養温度33、攪拌速度500rpm、通気量1.8L/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。

40

【0082】

次に、前培養液を6Lの生産培地を入れた10Lジャーフェーマンター（丸菱バイオエンジ製MDS-1000型）に1.0v/v%接種した。培養温度28、攪拌速度400rpm、通気量6.0L/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

50

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し、メタノールで洗浄した。その後、凍結乾燥した。

【0083】

上記で得られた乾燥菌体1gに100mL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30mLになるまで濃縮後、90mL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、ポリヒドロキシアルカノエートA1(P3HB3HH)を得た。

【0084】

得られたP3HB3HHの3HH組成は、以下のようにガスクロマトグラフィーによって分析した。P3HB3HH20mgに2mLの硫酸-メタノール混液(15:85)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、P3HB3HH分解物のメチルエステルを得た。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、炭酸ガスの発生がとまるまで放置した。さらに、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、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製のGC-17A、キャピラリーカラムはGLサイエンス社製のNEUTRA BOND-1(カラム長25m、カラム内径0.25mm、液膜厚0.4μm)を用いた。キャリアガスとしてHeを用い、カラム入口圧100kPaとし、サンプルは1μLを注入した。温度条件は、初発温度100~200℃まで8℃/分の速度で昇温、さらに200~290℃まで30℃/分の速度で昇温するという条件とした。上記条件にて分析した結果、得られたP3HB3HHは、3-ヒドロキシヘキサノエート(3HH)のモノマーの組成百分率率が5.4モル%のP3HB3HHであることを確認した。また、GPCで測定した重量平均分子量Mwは35万であり、融点は141℃、結晶化温度(Tc)は80℃であった。

【0085】

なお、結晶化温度(Tc)、及び融点は、示差走査熱分析(DSC, Differential Scanning Calorimetry)により測定した。装置は日立ハイテックスサイエンス製EXSTAR6000シリーズDSC6200を用いた。P3HB3HH5~10mgをアルミパンに入れて蓋してクランプしたものを測定サンプルとした。温度条件は25℃から180℃まで10℃/minで昇温したあとに、10℃/minで25℃まで降温する条件とした。測定中、窒素ガスを50mL/minを流した。昇温過程で見られる吸熱ピークを融解ピークとし、そのピークトップ温度を融点とした。降温過程で見られる発熱ピークを結晶化ピークとし、そのピークトップ温度を結晶化温度(Tc)とした。

【0086】

<実施例1~11、比較例1~3>

製造例1で得られたP3HB3HH(100重量部)に対して、結晶核剤であるペンタエリスリトール(日本合成化学社製のノイライザーP)3重量部と、滑剤であるエルカ酸アミド(日本精化社製のニュートロンS)5重量部と、滑剤であるベヘン酸アミド(ベヘニン酸アミド、日本精化社製のBNT-22H)0.5重量部と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℃で熔融混練してペレット化した。得られた当該ペレットを、スクリー径20mmの1軸押出機で熔融し、ギアポンプで流量を調整し、表1、2に示すように、熔融紡糸温度170℃で、直径が0.3mmの紡糸孔を815個有する紡糸ダイスから表1、2に記載の吐出量で押し出し、25℃の冷却空気流を用いて冷却した後、エジェクターにて表1、2に記載の圧力で延伸させ、移動するコンベヤ上に堆積させてウェブを形成した。その後、このウェブを引き続いて表1、2に記載のラインスピードと加圧熱接着ロール温度にて部分熱接着した。

上記で不織布の製造に用いた装置の概略図を図1に示した。

【0087】

10

20

30

40

50

(実施例 12 ~ 13)

製造例 1 で得られた P 3 H B 3 H H ( 1 0 0 重量部 ) に対して、結晶核剤であるペンタエリスリトール ( 日本合成化学社製のノイライザー P ) 1 . 5 重量部と、滑剤であるエルカ酸アミド ( 日本精化社製のニュートロン S ) 0 . 5 重量部と、滑剤であるベヘン酸アミド ( ベヘニン酸アミド、日本精化社製の B N T - 2 2 H ) 0 . 5 重量部とをドライブレンドし、東芝機械社製の 2 軸押出機 ( T E M 2 6 S S ) を用いて 1 3 0 ~ 1 6 0 で熔融混練してペレット化した。得られた当該ペレットを、スクリー径 2 0 m m の 1 軸押出機で熔融し、ギアポンプで流量を調整し、表 1 に示すように、熔融紡糸温度 1 7 0 で、直径が 0 . 3 m m の紡糸孔を 8 1 5 個有する紡糸ダイスから表に記載の吐出量で押し出し、2 5 の冷却空気流を用いて冷却した後、エジェクターにて表 1 に記載の圧力で延伸させ、移動するコンベヤ上に堆積させてウェブを形成した。その後、このウェブを引き続いて表 1 に記載のラインスピードと加圧熱接着ロール温度にて部分熱接着した。

10

上記で不織布の製造に用いた装置の概略図を図 1 に示した。

【 0 0 8 8 】

( 不織布の成形性 )

実施例及び比較例において、コンベヤ上のウェブの収縮と加圧熱接着ロールへの張り付きの状態を目視評価することにより、下記基準で不織布の成形性 ( 不織布の成形可否 ) を評価した。

A ( 成形性が極めて良好 ) : コンベヤ上での収縮と加圧熱接着ロールへの張り付きがなく、不織布が取れる。

20

B ( 成形性が良好 ) : コンベヤ上で少し収縮するが、加圧熱接着ロールに張り付いていない、不織布が取れる。

C ( 成形性が不良 ) : コンベヤ上で収縮し、加圧熱接着ロールにも張り付いて、不織布が取れない。

【 0 0 8 9 】

( 不織布の引張り伸び、引張り強度、引裂き強度 )

得られた不織布は J I S L 1 0 9 6 に基づき、M D 方向 ( 不織布が流れる方向 ) と C D 方向 ( 不織布が流れに対し、垂直方向 ) 方向の 5 × 3 0 c m の試験片にカットし、引張試験機 ( 島津製作所製「 A U T O G R A P H A G 2 0 0 0 A 」 ) を用いて、試験速度 1 0 0 m m / 分の条件にて破断伸び及び破断強度を 5 回測定し、平均化した値を引張伸び及び引張り強度とした。また、同規格に基づき、シングルタング法により引裂き強度を測定した。同じ大きさの試験片の短辺尾中央に短辺と直角に 1 0 c m の切れ目を入れ、引張り速度 2 0 0 c m / m i n にて引裂き強度を 5 回測定し、平均化した値を引裂き強度とした。

30

【 0 0 9 0 】

( 不織布の糸径と目付 )

得られた不織布は J I S L 1 0 9 6 に基づき、2 5 × 2 0 c m の試験片にカットし、重さを測定し、面積当たりの重さを 5 回測定し、平均化した値を目付とした。不織布の光学顕微鏡の観察を行い、繊維の直径 ( 糸径 ) を測定した。

【 0 0 9 1 】

40

50

【表 1】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tc	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
溶融温度	°C	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
ダイス温度	°C	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
単孔吐出	g/min/hole	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.7	0.7	0.3	0.3
クエンチ	温度	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	12.5	12.5
	風速	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4
エジェクター	kgf/cm <sup>2</sup>	1.5	1.5	1.5	3.0	3.0	3.0	2.5	2.5	1.5	1.5	1.5	2.0	2.5
ラインスピード	m/min	4	7	14	4	9	14	7	14	19	9	4	8	8
加圧熱接 着ロール	温度	40	40	40	40	40	40	40	40	60	60	60	40	39
	圧力	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
紡糸速度	m/分	1900	1900	1900	3200	3200	3200	2700	2700	1900	1900	1900	1427	1427
糸径	μm	13	13	13	10	10	10	11	11	20	20	20	15	15
目付	g/m <sup>2</sup>	200	100	50	200	100	50	100	50	50	100	200	50	50
不織布の成形可否		A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A
引張り伸び	MD	116	60	34	106	66	35	84	34	18	17	27	5	3
	CD	31	23	3	28	11	4	16	5	41	33	22	5	7
引張り強度	MD	17	31	24	22	26	28	44	32	11	9	17	19	17
	CD	46	67	92	79	93	58	91	77	8	6	18	8	12
引裂き強度	MD	22	15	5	24	11	7	13	6	5	4	12	3	4
	CD	17	10	2	12	6	3	8	3	4	3	9	5	5

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50



【表 2】

比較例			1	2	3
Tc		°C	80	80	80
溶融温度		°C	170	170	170
ダイス温度		°C	170	170	170
単孔吐出		g/min/hole	0.3	0.3	1.3
クエンチ	温度	°C	25	25	25
	風速	m/sec	0.6	0.6	0.6
エジェクター	圧力	kgf/cm <sup>2</sup>	2	2	2
ラインスピード		m/min	3	3	3
加圧熱接着ロール	温度	°C	20	90	30
	圧力	kg/cm	40	40	40
紡糸速度		m/分	1900	1900	1550
糸径		μm	13	13	30
不織布の成形可否			C	C	C

10

20

## 【0093】

表1から分かるように、実施例では、P3HAを含有する不織布の成形性が良好であり、樹脂成分として本質的にP3HAをのみを含む不織布を成形性良く作製することができた。

30

## 【0094】

一方、表2から分かるように、工程Cにおける加圧熱接着処理温度がTc - 45 未満である比較例1及び3では、加圧熱接着ロールの温度が低いため、結晶化が不十分で、加圧熱接着ロールに不織布が付着してしまい、不織布を得ることができなかった。工程Cにおける加圧熱接着処理温度がTc + 5 より高い比較例2は、加圧熱接着ロールの温度が高温のため、樹脂が軟化して、不織布が加圧熱接着ロールに付着してしまい、不織布を得ることができなかった。

## 【符号の説明】

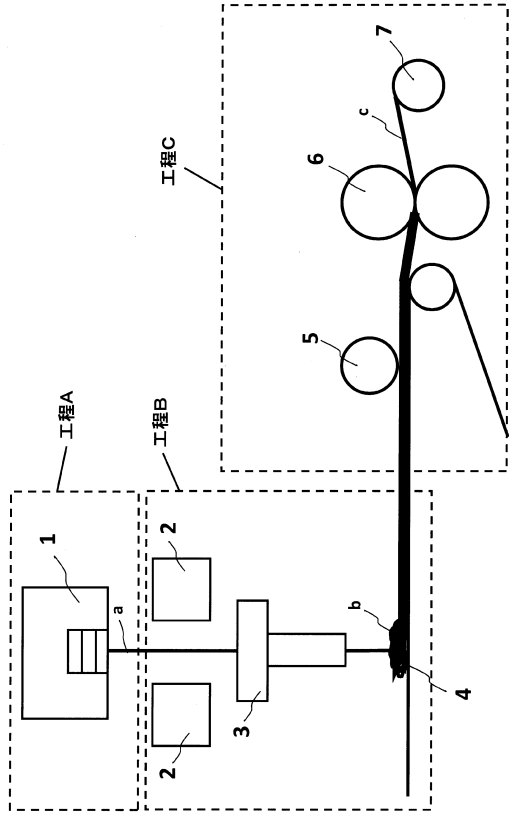
## 【0095】

- a 繊維
- b ウェブ
- c 不織布
- 1 紡糸口金
- 2 クエンチ
- 3 エジェクター
- 4 コンベヤ
- 5 仮止めロール
- 6 加圧熱接着ロール
- 7 巻取りロール

40

50

【図面】  
【図 1】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表平9 - 509456 (JP, A)  
国際公開第2017/122679 (WO, A1)  
特開平7 - 48769 (JP, A)  
特表2003 - 513130 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- |      |      |   |       |
|------|------|---|-------|
| D04H | 1/00 | - | 18/04 |
| D01F | 1/00 | - | 9/04  |
| D01D | 1/00 | - | 13/02 |