

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-500749

(P2016-500749A)

(43) 公表日 平成28年1月14日 (2016. 1. 14)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
CO8J	9/00	(2006.01)	CO8J	9/00	CESA	4FO74
DO1F	6/04	(2006.01)	DO1F	6/04	C	4LO35
DO1F	6/30	(2006.01)	DO1F	6/30		

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2015-540857 (P2015-540857)	(71) 出願人	598064680
(86) (22) 出願日	平成25年11月5日 (2013. 11. 5)		セルガード エルエルシー
(85) 翻訳文提出日	平成27年6月26日 (2015. 6. 26)		アメリカ合衆国 ノース カロライナ州
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/068461		28273 シャロット サウス レイク
(87) 国際公開番号	W02014/074502		ス ドライブ 13800
(87) 国際公開日	平成26年5月15日 (2014. 5. 15)	(74) 代理人	100066980
(31) 優先権主張番号	61/723, 058		弁理士 森 哲也
(32) 優先日	平成24年11月6日 (2012. 11. 6)	(74) 代理人	100103850
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 田中 秀▲てつ▼
(31) 優先権主張番号	61/892, 730	(74) 代理人	100105854
(32) 優先日	平成25年10月18日 (2013. 10. 18)		弁理士 廣瀬 一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100115679
			弁理士 山田 勇毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体膜、繊維、製品および方法

(57) 【要約】

少なくとも選択された実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改良されたか、変形された多孔質膜、繊維、多孔質繊維、この種の膜、繊維または多孔質繊維からできた製品、使用および／または類似物に関する。最も少なく特定の実施形態によれば、本発明は、衣類、製品および／または織物関連出願の使用される、新規であるか、改良されたか、変形された微多孔質膜、または、被膜、繊維、微小孔構造繊維、材料または層はこの種の膜、繊維または多孔性繊維、などから織物材料に関するものである。

【選択図】 図 1

"-A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-"

"-A-A-A-A-B-B-B-B-"

"A-A-B-B-B-B-A-A-B-B-B-B-A-A-"

Where A= Monomer A

and B= Monomer B

Figure 1. Examples of Types of Block Copolymers.

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

織物製品または他の最終用途に使用される、手触り、しなやかさ、静けさ、表面摩擦係数を含む特徴または性能特性を改良する共重合体を少なくとも一つ含み、材料、層、コンポジット、織物に用いられる、新規であるか、改良されたか、または変形された、微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維または微多孔質繊維。

【請求項 2】

2 以上のポリオレフィンのブロック共重合体または衝撃重合体を含む、請求項 1 に記載の微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維または微多孔質繊維。

【請求項 3】

ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテンおよび／または配合物、混合物またはそれらの組み合わせを含む 2 以上のポリオレフィンのブロック共重合体または衝撃重合体を含む、請求項 1 に記載の微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維または微多孔質繊維。

【請求項 4】

2 以上のポリオレフィン、好ましくはポリプロピレンおよびポリエチレンのブロック共重合体または衝撃共重合体を含む請求項 1 に記載の微多孔質膜、繊維、多室性繊維、中空繊維または微多孔質繊維。

【請求項 5】

1 % ~ 50 % のモル分率のポリプロピレンおよびポリエチレン、より好ましくは、3 % ~ 10 % のモル分率のポリプロピレンおよびポリエチレンの衝撃共重合体を含む請求項 1 に記載の微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維または微多孔質繊維。

【請求項 6】

ブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して衝撃ポリマーが押出されて形成される微多孔質前駆体薄膜を単軸延伸することにより形成される厚さ 12 ~ 25 μm を有する微多孔質膜を含む請求項 1 に記載の微多孔質膜。

【請求項 7】

ブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して衝撃ポリマーが押出されて形成される微多孔質前駆体薄膜を同時に縦方向緩和を伴い単軸および 2 軸延伸することにより形成される厚さ 5 ~ 50 μm 、好ましくは厚さ 10 ~ 30 μm 、より好ましくは 12 ~ 25 μm を有する微多孔質膜を含む請求項 1 に記載の微多孔質膜。

【請求項 8】

ブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して衝撃ポリマーが押出されて形成される微多孔質前駆体薄膜を同時に縦方向緩和を伴わずに単軸および 2 軸延伸することにより形成される厚さ 5 ~ 50 μm 、好ましくは厚さ 10 ~ 30 μm 、より好ましくは 12 ~ 25 μm を有する微多孔質膜を含む請求項 1 に記載の微多孔質膜。

【請求項 9】

キャストフィルム法を使用して、 β 核 (BN) 生成剤を配合した 90 ~ 97 % のポリプロピレン含有量を有するポリプロピレン系衝撃共重合体が押出されて形成される微多孔質 β 核前駆体薄膜を単軸および 2 軸延伸することにより形成される厚さ 5 ~ 50 μm 、好ましくは厚さ 10 ~ 30 μm 、より好ましくは 12 ~ 25 μm を有する微多孔質膜を含む請求項 1 に記載の微多孔質膜。

【請求項 10】

織物製品または他の最終用途における微多孔質膜の手触り、しなやかさ、静けさ、表面摩擦係数を含む特徴または性能特性を改良する手段として少なくとも一つの共重合体が配合されるポリオレフィンを少なくとも一つ含む、新規であるか、改良されたか、または変形された微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維または微多孔質繊維。

【請求項 11】

ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテンおよび／または配合物、混合物またはそれらの組み合わせを

10

20

30

40

50

含む 2 以上のポリオレフィンを含むブロック共重合体または衝撃重合体と配合されたポリオレフィンを含む、請求項 10 に記載の微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維または微多孔質繊維。

【請求項 12】

2 以上のポリオレフィン、好ましくはポリプロピレンおよびポリエチレンを含むブロック共重合体または衝撃重合体と配合されたポリオレフィンを含む、請求項 10 に記載の微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維または微多孔質繊維。

【請求項 13】

2 以上のポリオレフィンを含むブロック共重合体または衝撃重合体と配合されたポリオレフィンを含み、ポリプロピレンおよびポリエチレンのモル分率が 1 % ~ 50 % であり、より好ましくはポリプロピレンおよびポリエチレンのモル分率が 3 % ~ 10 % である、請求項 10 に記載の微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維または微多孔質繊維

10

【請求項 14】

ブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して 1 以上の共重合体と配合されたポリオレフィンが押出されて形成される微多孔質前駆体薄膜を単軸延伸することにより形成される厚さ 5 ~ 50 μm 、好ましくは厚さ 10 ~ 30 μm 、より好ましくは 12 ~ 25 μm を有する微多孔質膜を含む請求項 10 に記載の微多孔質膜。

【請求項 15】

ブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して 1 以上の共重合体と配合されたポリオレフィンが押出されて形成される微多孔質前駆体薄膜を同時に縦方向緩和を伴う単軸および 2 軸延伸することにより形成される厚さ 5 ~ 50 μm 、好ましくは厚さ 10 ~ 30 μm 、より好ましくは 12 ~ 25 μm を有する微多孔質膜を含む請求項 10 に記載の微多孔質膜。

20

【請求項 16】

ブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して 1 以上の共重合体と配合されたポリオレフィンが押出されて形成される微多孔質前駆体薄膜を同時に縦方向緩和を伴わずに単軸および 2 軸延伸することにより形成される厚さ 5 ~ 50 μm 、好ましくは厚さ 10 ~ 30 μm 、より好ましくは 12 ~ 25 μm を有する微多孔質膜を含む請求項 10 に記載の微多孔質膜。

【請求項 17】

キャストフィルム法を使用して、 β 核 (BN) 生成剤を配合した 90 ~ 97 % のポリプロピレン含有量を有するポリプロピレン系共重合体を含む 1 以上の衝撃共重合体またはブロック共重合体と配合されるポリオレフィンが押出されて形成される微多孔質 β 核前駆体薄膜を単軸および 2 軸延伸することにより形成される厚さ 5 ~ 50 μm 、好ましくは厚さ 10 ~ 30 μm 、より好ましくは 12 ~ 25 μm を有する微多孔質膜を含む請求項 1 に記載の微多孔質膜。

30

【請求項 18】

織物製品または他の最終用途における、手触り、しなやかさ、静けさ、および表面摩擦係数を含む、組成、特徴および / または性能特性を改良する方法として、または、織物製品または他の最終用途に使用される、手触り、しなやかさ、静けさ、表面摩擦係数を含む改良された性能特性を有する、2 以上のポリオレフィンを含むブロックまたは衝撃共重合体、または 1 以上の共重合体または衝撃共重合体と配合されるポリオレフィンを含む、新規であるか、改良されたか、または変形された、微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維または微多孔質繊維。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2012 年 11 月 6 日に提出された米国仮出願第 61 / 723, 058 号および 2013 年 10 月 18 日に提出された米国仮出願第 61 / 892, 730 号 (両方ともおよび本願明細書において引用したものとする各々) に対する優先権および利益を請求する

50

10

20

30

40

少なくとも一つの特定のポリオレフィン（ＰＯ）微多孔質膜および微小孔構造繊維（またはそれから製造される材料）は、その化学組成および構造のため防水性（または少なくとも耐水性）および通気性を有することは公知である。この種の防水性（または耐水性）および通気性を有することで知られるポリオレフィン（ＰＯ）微多孔質膜および中空繊維の例としては、シャーロット、ＮＣのＣｅｌｇａｒｄ社により製造されるＣｅｌｇａｒｄ（登録商標）Ｚ直列膜またはＣｅｌｇａｒｄ（登録商標）中空繊維がある。

概して、微多孔質膜および繊維は望ましくなく固く、かつプラスチックのように思われがちで、したがって織物衣類および／または関連した織物材料、積層体または製品、または、他の織物最終製品または用途において広く使用されない。

【発明が解決しようとする課題】

50

少なくとも一つの特定の状況または用途、例えば特定の織物材料または用途のために、

新規であり、改良された、変形されたポリオレフィン微多孔質膜、ポリオレフィン繊維および／またはポリオレフィン微小孔構造繊維、および／または、これから製造された新規であり、改良された、変形された組成、特徴、性能および／または特性、例えば、改良された、より良好な、または特定の織物、衣類および／または関連した最終用途で望まれる手触りが良く、なめらかで、動きに対して静かで、および／または低い摩擦係数の材料、層、および／または織物が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

少なくとも選択された実施形態によれば、本発明は、上記のニーズまたは問題に対処することができて、織物、衣類、織物衣類、織物材料または織物関連用途として、新規である、改良されたか、変形された微多孔質膜、繊維および／または微小孔構造繊維を目的とする。少なくとも一つの特定の実施形態によれば、本発明は、一つ以上の共重合体、例えば好ましくはポリプロピレン（PP）およびポリエチレン（PE）のブロックまたは衝撃共重合体が配合された、1以上のポリオレフィン（PO）、1以上の共重合体、例えば好ましくはポリプロピレン（PP）およびポリエチレン（PE）のブロックまたは衝撃共重合体、または1以上のポリオレフィン（PO）を含む、新規であるか、改良されたか、変形された微多孔質膜、膜、繊維および／または微多孔質繊維に関する。少なくとも一つの特定の実施形態によれば、本発明は、好ましくはポリプロピレンおよびポリエチレンを含むポリオレフィンおよび1以上ブロックまたは衝撃共重合体を含む、新規であるか、改良されたか、および／または変形された、多孔質膜または膜、繊維および／またはできた多孔質繊維に関するものであり、または、ポリオレフィンをおよび1以上の重合体、または好ましくはポリプロピレンおよびポリエチレンを含む1以上のブロックまたは衝撃共重合体からできているか、これを含む膜、被膜、繊維または中空繊維から製造される、材料、層、織物、コンポジットなどに関する。

【0006】

他の実施形態では、本発明は、新規であるか、改良されたおよび／または、変形された膜、被膜および／または繊維、例えば1以上のブロックコポリマー、例えば共重合体のポリオレフィンがポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル繊維1-ブテン、ポリ-4-メチルー1-ペンテン、ポリ・ヘキセン、ポリオクテンおよび／または混合、混合物またはそれらの組み合わせを含むが、これに限定されるものではない衝撃共重合体と配合されてポリオレフィンから成る微多孔質膜、繊維および／または微小孔構造繊維に関する。ポリオレフィン膜または繊維が一つ以上のブロックまたは衝撃共重合体と配合されるポリオレフィンからなるとき、変形された膜または繊維は変形された微多孔質膜、繊維または微多孔質繊維、または、織物関連の最終用途のための、目標とされる強化された性能特性を有する材料、層、コンポジット、積層体または織物を設計する方法に関する。発明の変形された組成、膜または繊維、または材料の重合配合物または組成の化学構造において、膜または繊維、または材料、層、コンポジット、積層体またはこれらにより製造される織物において、組成の選択を変えることにより、性能特性、例えば、手ざわり、しなやかさ、静かな動き、および／または低い表面摩擦係数に影響を与え、これによって、例えば絹のような手触りの、良好な手触り、柔軟ななめらかさ、静かな動きおよび／または低い摩擦係数を有する、微多孔質ポリオレフィン膜、繊維、微多孔質繊維または材料、層、コンポジット、積層体または、織物を製造できる。

【0007】

少なくとも選択された実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改良されたか、変形された多孔質膜、この種の膜、繊維または多孔性繊維からできた製品および／または関連した方法である。少なくとも一つの特定の実施形態によれば、本発明は新規であるか、改良されたか、変形された微多孔質膜、または、膜、繊維、微多孔質繊維、材料または層、またこの種の繊維または膜から製造される織物、例えば、織布、不織布、ニット、結合されたもの、群られたもの、および／または他の織物、積層物、積層体、コンポジット、衣類などを含み、このような微多孔質膜または多孔質繊維は、共重合体、好ましくは1以上の共

重合体、例えば、好ましくは2以上ポリオレフィンを含むブロック共重合体または衝撃共重合体が配合された、2以上のポリオレフィンを含む1以上の共重合体、例えば共重合体または衝撃共重合体を含む。少なくとも特定の実施形態によれば、本発明は、新規な、改良されたか、または変形された微多孔質膜または膜、繊維また微多孔質繊維であって、膜、繊維、多孔性繊維、材料、層または織物の特徴、性能および／または特性、この種の膜、繊維または多孔性繊維の特徴、性能および／または特性、例えば膜、繊維、材料、層または織物、例えば微小孔構造ポリオレフィン膜および／または織物または織物最終用途の、または、のためのポリオレフィン繊維の手触り、静けさおよび／または表層摩擦係数を改善する手段として一つ以上のブロックコポリマーまたは衝撃共重合体が混ぜ合わされたものを含む。

10

【0008】

ポリオレフィン膜の手触り、しなやかさ、および表層摩擦係数を変えるための従来の方法は、概して、固着するために困難である、と共にコーティングが変わりやすいという危険を伴うコーティングを含むものである。2以上のポリオレフィンのブロック共重合体を使用するか、またはポリオレフィンと1以上のブロック共重合体の混合または配合を使用する本発明の手法は、永続的な方法を提供して、耐水性および浸透性性能を必要とする多くの織物用途、例えばアウターウェア、使い捨ての衣類、永続的な衣類、相対的湿度同化を必要とする織物材料、および／または医学関連用途への使用のための改良された特性、例えば、望ましい手触り、しなやかさおよび低い表層摩擦係数を有する異なる織物材料の範囲を生み出す。

20

【0009】

微多孔質ポリオレフィン膜または被膜は、シャーロット、ノースカロライナ州のCelgard社で用いられる乾燥伸縮性法（別名Celgardドライストレッチ法）を含むいくつかの方法、および韓国のCelgard Korea社および日本の東燃によって使用される相分離法または抽出法として公知の湿式法によって製造されることができる。これらの方法によって製造される微多孔質膜は、ポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1ペンテンおよび／または配合物、混合物またはそれらの組み合わせによってこれらの方法により製造されるが、これに限定されない。ポリオレフィンまたは複数のポリオレフィンの選択は、特定の最終用途のための膜の性能特性に影響を及ぼすことができる。ポリオレフィン（PO）は、ホモポリマーまたは組成物の共重合体でありえる。共重合体がさまざまなシーケンスまでの長さの分布に配置される2つ以上のポリマーから成ると共に、ホモポリマーは1つのポリマーから成る。例えば、共重合体の場合、モノマーAは、リピート重合装置AAおよびBBのブロックを有するブロックコポリマーAA/BB/AA/BBを形成するために、モノマーBによって共重合されることができる。これは、ブロックコポリマー（BCP）または衝撃共重合体（ICP）を形成することができるAおよびBの重合単位の多数の可能な配列の1つの例だけである。加えて、本発明によれば、ブロック共重合体部分AA/BBまたはAAAA/BBBBの組成、長さ、量、順序および配列は、例えば、微多孔質構造PO/ICP、PO/BCP、ICPまたはBCP膜および繊維の最終織物製品の手触り、しなやかさ、運動時の静けさ、表層摩擦係数の性能特性に影響することができる。用語「ブロックコポリマー」は、ランダムまたはグラフト共重合体である他の周知の共重合体と共に、1つの共重合体または衝撃共重合体の種類である。

30

40

【0010】

本発明の変形の方法は、パフォーマンス特性、例えば手触り、しなやかさ、運動時の静けさおよび最も少なく特定の織物衣類および織物関連した最終用途アプリケーションに加わる使用のための下面摩擦係数のカスタムメイドの仕立職を促進するために費用効果的なおよび、制御に容易であることを好まれることができる。

少なくとも選択された実施形態によれば、本発明の微多孔質膜はポリオレフィン系樹脂ブローフィルム法またはキャストフィルム法によって押出加工される乾燥伸縮法によって非多孔質前駆体被膜を製造することができ、この被膜は、次いで、縦方向（一軸的に）に

50

冷間または熱間伸長され、最終厚さが75 μm 未満、好ましくは約12～25 μm であり（ただし、最終用途に応じてより薄くても、厚くてもよいを）有する微多孔質膜に成形される。本発明の膜の少なく特定の実施形態によれば、ポリオレフィン樹脂は、好ましくはポリプロピレンおよびポリエチレンで各々できている一つ以上のブロックコポリマー（BCP）または衝撃共重合体（ICP）でありえる。あるいは、ポリオレフィン系樹脂はブローフィルム法またはキャストフィルム法によって押出加工されることによって非多孔質前駆体被膜を成形することができ、次いで、最終厚さが好ましくは約12～25 μm から75 μm 未満を有する微多孔質膜に機械方向および横方向（二軸によって伸長される。

【0011】

更なる実施形態によれば、好ましくはポリプロピレンおよびポリエチレンからなる1以上の衝撃共重合体はブローフィルム法またはキャストフィルム法によって押出加工され、次いで、縦方向（MD）において冷間または熱間伸長され、次いで横方向（TD）において順次伸長され（同時の縦方向の弛緩を含む）、二軸伸長されたか二軸方向付けられた（BO）米国の2011/0223486（本願明細書において、参照によって組み込まれる）に記載の方法の微多孔質膜を形成する。 10

【0012】

更なる実施形態によれば、好ましくはポリプロピレンおよびポリエチレンからなる1以上の衝撃共重合体はブローフィルム法またはキャストフィルム法によって押出加工され、次いで、冷間または熱間で縦方向においてまず伸長され、順次横方向に伸長されて二軸伸長または二軸方向付け（BO）された微多孔質小孔構造膜を形成する。この方法は、US 2011/0223486に記載される方法であり、2軸伸長ステップが同時の縦方向弛緩を含まない。 20

【0013】

特定の更なる実施形態によれば、90～97%含有量のポリプロピレンを有するポリプロピレン系（PP）ブロックコポリマー（BCP）は、 β 核生成（BN）剤と共に合成させることができ、キャスト法を使用して押し出され、非多孔質 β 核ポリプロピレン系BCP前駆体被膜を形成する。 β 核ポリプロピレン前駆体型膜の二軸伸長によってPPの β 核領域とPPの α 核領域の境界を破断させる。この破断プロセスは、 β 各二軸方向付けポリプロピレン（BN-BOPP）膜の孔を形成することにより、75 μm 未満、好ましくは約12～25 μm の厚みを有する微多孔質膜を製造する。 30

【0014】

本発明の1以上の衝撃またはブロックコポリマーと配合されるポリオレフィンを含む膜の更なる実施形態において、1以上の衝撃またはブロック共重合体と配合されたポリオレフィンはブロー・被膜法によって押出加工され、無孔前駆体を形成する。この前駆体は次いで、縦方向に（一軸的に）冷間および熱間伸長されて微多孔質膜または被膜を形成する。

【0015】

更なる実施形態によれば、1以上の衝撃共重合体（ICP）と配合されるポリオレフィン（PO）はブローフィルム法によって押出加工されるか、または、ブローフィルム法またはキャストフィルム法によって伸長され非多孔質前駆体膜を形成し、この非多孔質前駆体膜は、冷間および熱間において縦方向（MD）に伸長され、続いて横方向に伸長されて、US 2011/0223486号に記載の伸展法による二軸伸長または二軸方向付けされた（BO）微小多孔質膜を形成する。横方向伸長ステップは、二軸に方向付けされた（BO）微多孔質膜を製造するための同時に縦方向緩みステップを含む。 40

【0016】

更なる実施形態によれば、1以上の衝撃共重合体（ICP）と配合されるポリオレフィン（PO）はブローフィルム法により押出加工されるか、または、キャストフィルム法によって伸長され非多孔質前駆体膜を形成し、この非多孔質前駆体膜は、冷間および熱間において縦方向（MD）に伸長され、続いて横方向に伸長されて、US 2011/0223486号に記載の伸展法による二軸伸長または二軸方向付けされた（BO）微小多孔質膜 50

を形成する。横方向伸長ステップは、二軸に方向付けされた（ＢＯ）微多孔質膜を製造するための同時の縦方向緩みステップを含まない。

【００１７】

特定の更なる実施形態によれば、１以上の衝撃共重合体（ＩＣＰ）であって、ＩＣＰが主に９０～９７％のＰＰ含有量を有するポリプロピレン系（ＰＰ）ＩＣＰ共重合体と配合されるポリオレフィン（ＰＯ）は、β核（ＢＮ）剤によって合成することができ、非多孔質β核ＰＯ／ＩＣＰ前駆体を形成するためのキャストフィルム法を使用して押出加工される。β核ポリプロピレン前駆体型被膜の二軸押し出しはβ核ＰＰ領域とα核ＰＰ領域の間に存在する境界を破断させる。この破断プロセスは、β核二軸方向付けポリプロピレン（ＢＮ－ＢＯＰＰ）膜の孔を形成することにより、７５μｍ未満、好ましくは約１２～２５μｍの厚みを有する微多孔質膜を製造する。

10

【００１８】

選択された実施形態によれば、本発明は新規であるか、変形された、１）１以上のブロックまたは衝撃共重合体（ＢＣＰまたはＩＣＰ）または２）１以上のＢＣＰまたはＩＣＰと配合されるポリオレフィン微多孔質膜を含む被膜、繊維または中空繊維（またはこれから製造される材料、層、織物、コンポジットまたは積層体）に関するものである。１以上のブロックまたは衝撃共重合体を使用するか、または、１以上のブロックまたは衝撃共重合体と配合されるポリオレフィンを使用するかは、防水および浸透性性能、例えば、アウターウェア、使い捨て衣類、永続的な衣類、相対的湿度同等化を必要とする織物、または材料医学関連用途の物品、を必要とすることもできる様々な織物最終用途に望ましい手触り、しなやかさおよび表層摩擦係数のような改良された性能特性を有する差別化された織物材料の範囲を生み出すための方法を提供する。

20

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】異なる重合モノマーのブロックから成るブロック共重合体または衝撃共重合体の例を示す図である。

【図２】異なる倍率による実施例５の製品のＳＥＭ画像のそれぞれの表面である。

【図３】異なる倍率による実施例５の製品のＳＥＭ画像のそれぞれの表面である。

【図４】異なる倍率による実施例５の製品のＳＥＭ画像のそれぞれの表面である。

【図５】異なる倍率による実施例５の製品のＳＥＭ画像のそれぞれの表面である。

30

【発明を実施するための形態】

【００２０】

少なくとも選択された実施形態によれば、本発明は新規であるか、改良されたか、変形された多孔質膜、繊維、多孔質繊維、この種の膜または繊維からできた製品および／または製造（使用）の関連した方法などに関するものである。少なくとも特定の実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改良されたか、変形された、織物材料、衣類、製品および／または織物関連用途に使用される微多孔質膜、被膜、繊維、微多孔質繊維、中空繊維、この種の膜または繊維から製造された材料または層に関するものである。少なくとも特定の選択された実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改良されたか、変形された微多孔質膜、繊維または微多孔質繊維、例えば、この種の繊維または膜からできた硬質であるか中空の繊維、微多孔質中空繊維、成形された繊維、材料、層または織物に関するものであり、これらの膜、繊維、被膜または繊維は、好ましくは、ポリマー、例えば、２以上のポリオレフィンを含む１以上の共重合体、例えばブロック共重合体または衝撃共重合体、と共にポリマー例えば１以上のポリオレフィンからなる。少なくとも特定の実施形態によれば、本発明は新規であるか、改良されたか、変形された微多孔質膜であって、１以上のブロック共重合体または衝撃共重合体と共に配合されたポリオレフィンからなり、組成、特徴、性能、および／または、膜、繊維、材料、層、またはこの種の膜または繊維から製造される織物の特性を改善する手段であり、膜、繊維、材料、層または織物の特徴、性能および／または特性、例えば、膜、繊維、材料、層または織物、例えば、織物最終製品のための微多孔質ポリオレフィン膜および／またはポリオレフィン繊維の手触り、しな

40

50

やかさ、静けさおよび／または表面摩擦係数を改善する。少なくとも特定の選択された実施形態によれば、本発明は、1以上のブロックまたは衝撃共重合体と1以上のポリオレフィンが配合または混合された、新規であるか、改良されたか、変形されたポリオレフィン材料または組成物に関するものである。加えて、少なくとも特定の実施形態によれば、本発明は、1以上のポリオレフィンが1つ以上のブロックまたは衝撃共重合体に配合されるか混合される、新規であるか、改良されたか、変形されたポリオレフィン材料または組成物に関するものであり、この配合物または混合物は、この種のポリオレフィン材料または組成物から製造される、微多孔質ポリオレフィン膜、混合物または配合物が手触り、しなやかさ、動く時の静けさ、および／または低い表面摩擦係数の特性に影響を与える。

【0021】

少なくとも選択された実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改善されたか、または変形された、織物衣類、織物材料または織物関連用途に用いられる微多孔質膜、繊維または微多孔質繊維（またはこれら製造される層、材料、組成、積層体または織物）に関するものである。少なくとも特定の実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改良されたか、変形された、1以上の衝撃またはブロック共重合体（本明細書ではBCPまたはICPとして略記される）、好ましくは1以上の衝撃またはブロック共重合体と共に混合または配合されたポリプロピレンおよびポリエチレンまたはポリオレフィンを含むポリオレフィンを含む微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、または中空繊維に関するものである。図1は、モノマーA（図1において「A」として表示される）およびモノマーB（（図1において、「B」として表示される）好ましくはプロピレンおよびエチレン・モノマーからなるあり得る共重合体ブロック繰り返し単位およびエチレン・モノマーの概略図である。好ましくは、ブロックまたは衝撃共重合体（BCPまたはICP）は、2つ以上のモノマー・タイプ（例えばプロピレンおよびエチレン・モノマー）でできている。

【0022】

少なくとも特定の実施形態によれば、本発明は、好ましくは1%～50%のモル分率で存在するポリプロピレンおよびポリエチレンを含み、より好ましくはは、3%～10%のモル分率で存在するポリプロピレンおよびポリエチレンを含む1以上のブロックポリマー（BCPs）を含む、新規であるか、改良されたか、変形された微多孔質膜、繊維、多孔性繊維または中空繊維に関する。

【0023】

他の実施形態では、本発明は、新規であるか、改良されたか、変形された、1以上の衝撃共重合体（ICPs）と配合されるポリオレフィン（PO）を含む微多孔質膜、被膜、繊維、多孔質繊維、中空繊維に関する。1以上の衝撃共重合体は、好ましくは、ポリオレフィン、例えば、これに限定されるものではないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテンおよび／または混合物またはそれらの組み合わせからなる。ポリオレフィンが一つ以上の衝撃共重合体と混合される場合、本発明の変形された微多孔質膜におけるPO／ICPポリマーまたは区域の長さ、量、配置および順番は、織物関連の最終製品のための目標とする増強された性能特性を有する、変形された微多孔質膜、膜、繊維または中空繊維を設計するための方法を提供する。ICPまたはBCP区域において、または、PO／ICPまたはPO／BCP重合微多孔質膜において存在するポリプロピレンおよびポリエチレンのモル分率組成は、ばらつきがあり、好ましくは1%～50%、より好ましくは、3%～10%にある。本発明の変形された微多孔質膜のポリマー配合、混合、または組成の化学構造における重合主鎖中のBCPまたはICP区域、またはPO／ICPまたはPO／BCPポリマーの組成、長さ、順番、量および配列の変更は、例えば、絹の感触をもたらす、柔らかなしなやかさ、静かな動き、及び低い表面摩擦係数を有する微多孔質ポリオレフィン膜を生む膜または製品特性、例えば、手触り、しなやかさ、動きの静けさおよび摩擦係数に影響を与える。

【0024】

少なくとも選択された実施形態において、本発明は、新規であるか、改良されたか、変

形された、織物材料、衣類、製品および／または織物関連用途のための、この種の膜、繊維、中空繊維など、繊維、または中空繊維から製造された微多孔質膜、被膜、繊維または中空繊維、材料または層に関するものである。少なくとも一定の実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改良された、または変形された微多孔質膜または被膜、繊維、または微多孔質繊維、例えば、硬質または中空繊維、微多孔質中空繊維、成形された繊維、材料、層、またはこの種の繊維または膜から製造された織物であって、織布、不織布、ニット、接合された、群られた、および／または、他の織物、積層体、コンポジット、衣類を含む織物に関するものである。これらの膜、繊維または中空繊維は、好ましくは1以上の共重合体、例えば、好ましくは2以上のポリオレフィンモノマーを含む、またはから製造されるブロック共重合体、または衝撃重合体を含む1以上の重合体から製造されることが好ましい。このような膜、繊維または中空繊維は、好ましくは2以上のポリオレフィンを含む1以上の共重合体、例えば、ブロック共重合体または、衝撃共重合体と共に好ましくは1以上のポリオレフィンからなるポリマーから製造される。少なくとも特別な実施形態によれば、本発明は、この種の膜、繊維または中空繊維から製造される膜、繊維、材料、層または織物の組成、特徴、性能および／または特性を改良する手段として、膜、繊維、材料、層または織物、例えば、織物または織物最終製品のための微多孔質ポリオレフィン膜および／またはポリオレフィン繊維の手触り、しなやかさ、静けさおよび／または表面摩擦係数等を改良する、新規であるか、改良された、または変形された、1以上のブロック共重合体または衝撃重合体と共にポリオレフィンが化合または配合された微多孔質膜または被膜、繊維または微多孔質繊維に関するものである。

10

20

【0025】

微多孔質ポリオレフィン膜は、いくつかの方法によって製造することができ、例えば、ポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、および／または、ポリオレフィン配合物、混合物またはこれらの組み合わせ、を含む熱可塑性ポリマーから製造される。ポリオレフィンの選択は、ある最終用途における膜の性能特性に影響を与える。共重合体またはブロック共重合体の組成、長さ、順番、量および配列は、繊維製品または最終用途のための微多孔質ポリオレフィン膜および／または繊維における手触り、しなやかさ、動きの静けさおよび表面摩擦係数の性能特性に影響を与える。本発明の膜または繊維において、BCPまたはICPにおいて、またはPO/ICPまたはPO/BCP重合微多孔質膜のICPまたはBCP部分において存在するポリプロピレンおよびポリエチレンのモル分率は、ばらつきがあり、好ましくは1%~50%、より好ましくは3%~10%にある。

30

【0026】

少なくとも選択された実施形態によれば、発明の微多孔質膜は、ポリオレフィン系樹脂がブローフィルム法または型フィルム法を使用して押出加工される乾燥ストレッチ法によって製造されることができ、次いで、冷間および／または熱間で縦方向に伸長されて、最終厚さが、通常75μm未満、好ましくは約12~25μmを有する微多孔質膜を形成する。現在の膜の少なくとも特定の実施例によれば、ポリオレフィン系樹脂は、好ましくはポリプロピレンおよびポリエチレンからなる衝撃共重合体(ICP)またはブロックコポリマー(BCP)でありえる。ICPまたはBCPはブローフィルム法または型フィルム法によって押し出され微多孔質膜を形成することができ、次いで、冷間または熱間で縦方向に(一軸的に)押し出されて、最終厚さが通常75μm未満、好ましくは約12~25μmを有する微多孔質膜が形成される。

40

【0027】

更なる実施形態によれば、一つ以上は、好ましくは1%および50%間、より好ましくは、3%および10%の間のモル分率でポリプロピレンおよびポリエチレンを含む1以上の共重合体ICPは、ブローフィルム法を使用するかまたはキャストフィルム法を使用して伸長されて非中空前駆体膜が形成され、次いで、冷間および熱間で最初に縦方向に伸長され、続いて、横方向(TD)に伸長されて、US2011/0223486に記載の方法の2軸伸長または2軸方位性微多孔質膜が形成される。横方向伸長ステップは、同時の

50

縦方向緩和工程を含み、通常75 μm未満、好ましくは20～40 μm、より好ましくは15～30 μm、最も好ましくは8～20 μmの最終厚さを有する2軸方位性（BO）微多孔質膜が製造される。

【0028】

更なる実施形態によれば、好ましくは1%～50%、より好ましくは3%～10%のモル分率でポリプロピレンおよびポリエチレンを含む1以上の衝撃共重合体（ICP）は、ブローフィルム法かまたはキャストフィルム法を使用して伸長されることにより微多孔質膜に形成され、次いで冷間または熱間で浸透され、最初に縦方向に伸長され、続いて横方向（TD）に伸長されて、米国特許公開2011/0223486に記載の方法の二軸伸長されたかまたは二軸方位性（BO）微多孔質膜が形成される。横方向伸長ステップは、
10 同時の縦方向緩和ステップを含まず、通常75 μm未満、好ましくは10～40 μm、より好ましくは15～30 μm、最も好ましくは8～20 μmの最終厚さを有する二軸方位性（BO）微多孔質膜を製造する。

【0029】

更なる特定の実施形態によれば、90～97%のポリプロピレンを含有するポリプロピレン系衝撃共重合体（ICP）は、β核（BN）剤を使用して合成され、キャストフィルム法を使用して伸長され、厚み300 μm未満、好ましくは150 μm未満の非中空β核ポリプロピレン系ICP前駆体被膜が形成される。ポリプロピレンは、異なる密度を有するαおよびβ結晶形において結晶することができる多相形反結晶ポリマーである。

【0030】

β核剤は、ポリプロピレンが伸長され、β結晶成長を最適化するために特に選択された制御温度に維持されるローラー向けられるとき、ポリプロピレンをより一般的なα結晶状態からより一般的でないβ結晶状態に転換させる。β核ポリプロピレン系ICP前駆体被膜を二軸伸長するとβ核PP領域とα核PP領域の間の境界を破断する。β核PP領域とα核PP領域の間の境界における破断プロセスは微小孔を形成し、厚さ75 μm未満、好ましくは12～25 μmの厚さを有するβ核二軸方位性ポリプロピレン（BN-BOPP）膜となる。

【0031】

更なる実施形態の1以上の衝撃共重合体（ICP）と化合されたポリオレフィン（PO）を含む膜は、ブローフィルム法を使用するか、キャストフィルム法を使用して押し出されることにより非中空前駆体薄膜が形成され、次いで、縦方向（一軸的）に冷間および熱間伸長されることにより、最終厚さ、通常75 μm未満、好ましくは約12～25 μmを有する微多孔質膜を形成する。

【0032】

更なる実施形態によれば、1以上の衝撃共重合体と化合されたポリオレフィンを含む本発明の膜は、ブローフィルム法を使用するか、キャストフィルム法を使用して押し出されることにより非中空前駆体薄膜が形成され、次いで縦方向に冷間および熱間伸長され、連続して横方向に伸長されることにより米国特許公開2011/0223486号に記載される方法の2軸方位性（BO）微多孔質膜が形成される。横方向伸長プロセスは、同時の縦方向緩和プロセスを含み、最終厚さが通常75 μm未満、好ましくは10～40 μm、
40 より好ましくは15～30 μm、最も好ましくは8～20 μmを有する2軸方位性（BO）微多孔質膜を製造する。

【0033】

更なる実施形態によれば、1以上の衝撃共重合体と化合されたポリオレフィンを含む本発明の膜は、ブローフィルム法を使用するか、キャストフィルム法を使用して押し出されることにより非中空前駆体薄膜が形成され、次いで縦方向に冷間および熱間伸長され、連続して横方向に伸長されることにより米国特許公開2011/0223486号に記載される方法の2軸方位性（BO）微多孔質膜が形成される。横方向伸長プロセスは、同時の縦方向緩和プロセスを含まず、最終厚さが通常75 μm未満、好ましくは10～40 μm、
50 より好ましくは15～30 μm、最も好ましくは8～20 μmを有する2軸方位性（B

○) 微多孔質膜を製造する。

【0034】

更なる特定の実施形態によれば、ICPが90-97%のPPを含有するポリプロピレン系ICPポリマーである、1以上の衝撃ポリマー（ICP）（またはBCP）と化合されるポリオレフィン（PO）は、β核（BN）剤を使用して合成され、キャストフィルム法を使用して伸長され、厚み300 μm未満の非中空β核PO/BCP前駆体被膜が形成される。ポリプロピレンは、異なる密度を有するαおよびβ結晶形において結晶することができる多相形反結晶ポリマーである。β核剤は、ポリプロピレンが伸長され、β結晶成長を最適化するために特に選択された制御温度に維持されるローラー向けられるとき、ポリプロピレンをより一般的なα結晶状態からより一般的でないβ結晶状態に転換させる。β核ポリプロピレン系ICP前駆体被膜を二軸伸長するとβ核PP領域とα核PP領域の間の境界を破断する。β核PP領域とα核PP領域の間の境界における破断プロセスは微小孔を形成し、厚さ75 μm未満、好ましくは12-25 μmの厚さを有するβ核二軸方向性ポリプロピレン（BN-BOPP）膜となる。

10

【0035】

少なくとも選択された実施形態によれば、本発明は、1) 2以上ポリオレフィンからなる衝撃共重合体（ICP）（またはBCP）、または2) 2以上のポリオレフィンからなる衝撃重合体（ICP）（またはBCP）と化合されたポリオレフィンを含む、新規であるか、変形された微多孔質膜、繊維、中空繊維または微多孔質中空繊維に関するものである。衝撃共重合体（ICP）を使用するか、または1以上の衝撃共重合体（ICP）と化合されたポリオレフィンを使用するかを選択によって、改良された性能特性、例えば、耐水性および新鮮さを要求する多くの織物最終製品、例えば、アウターウェア、使い捨ての衣類、永続的な衣類、相対的湿度同等性を要求する織物材料、医学関連用途の衣類／物品の使用のためのより望ましい手触り、しなやかさおよび表層摩擦係数のような改良された性能特性を有する異なる織物材料の範囲を生じる方法を提供する。

20

本願明細書における教示の分野の当業者にとって、本発明の他の多くの変形や変更が可能である。したがって請求項の範囲内であれば、本願明細書において特に記載されたもの以外であっても実施できることは当然理解されよう。

【実施例】

【0036】

（実施例1）

衝撃共重合体ポリオレフィン系樹脂は溶融押し出しされて、25 μmの厚さを有する非中空前駆体膜が形成される。非中空前駆体膜は、次いで、縦方向（MD）に一軸的に伸長され、厚み20.8 μmを有し、JISガーリー値=1354秒を有する微多孔質被膜が製造される。表1には、実施例1の微多孔質被膜の特性を掲げる。

【0037】

30

【表 1】

特性	値
厚み、 μm	20.8
JISガーリー、秒	1354
基礎重量、 g/m^2	10.4
% MD収縮 $90^\circ\text{C}/1$ 時間	12.1
MD引張応力、 kgf/cm^2	1538
TD引張応力、 kg/cm^2	163.8
%MD伸長	52.4
%TD伸長	651.9

10

【0038】

(実施例 2)

20

実施例 1 に記載の方法と同じ方法によって、実施例 1 において製造された一軸的伸長された微多孔質膜が縦方向 (MD) 緩和なしで横方向 (TD) に二軸的に伸長された。TD 伸長された膜は、その入力幅の 2 ～ 4 倍の TD 方向に伸長された。結果として生じる微多孔質膜は、通気性織物膜として機能する通気性の許容レベルである JIS ガーリー値 < 100 であった。

【0039】

(実施例 3)

実施例 1 に記載の方法と同じ方法によって、同時に縦方向の緩和を伴う米国特許公開 2011/0223486 号に記載されるように、横方向 (TD) において二軸伸長された。4.5 倍の TD 伸長、0 ～ 16 % MD 緩和により、10.9 μm の厚みおよび JIS ガーリー値 = 73 秒を有する微多孔質膜を製造した。表 2 は、本発明の微多孔質被膜の物理的性質を掲げる。

30

【0040】

【表 2】

特性	値
厚み、 μm	10.9
JISガーリー、秒	73
基礎重量、 g/m^2	2.6
%MD収縮 $90^\circ\text{C}/1$ 時間	6.6
%TD収縮 $90^\circ\text{C}/1$ 時間	0.87
破断応力	69.9
MD引張応力、 kgf/cm^2	397.6
TD引張応力、 kg/cm^2	393.3
%MD伸長	67.9
%TD伸長	43.1

10

20

【0041】

(実施例4)

衝撃共重合体ポリオレフィン系樹脂は、溶融押し出しされて厚さ $35\mu\text{m}$ の非中空前駆体膜35が形成される。非中空前駆体膜は、次いで、縦方向(MD)に二軸伸長されて、厚み $26\mu\text{m}$ 、JISガーリー値=3454秒を有する微多孔質被膜が製造される。表3は、実施例4の微多孔質被膜の特性を掲げる。

【0042】

【表 3】

特性	値
厚み、 μm	26
JISガーリー、秒	3454
基礎重量、 g/m^2	15.5
%Md収縮 $90^\circ\text{C}/1$ 時間	0.6
MD引張応力、 kgf/cm^2	1612
TD引張応力、 kg/cm^2	194
%MD伸長	78.2
%TD伸長	685.8

30

40

【0043】

(実施例5)

実施例4に記載の方法と同様にして、実施例3と同様に製造された一軸的伸長された厚さ $26\mu\text{m}$ の微多孔質膜は、同時の縦方向緩和ステップを有して米国特許公開2011/

50

0 2 2 3 4 8 6 に記載されるように、横方向（T D）に二軸的に横方向に伸長された。4 . 5 × T D 伸長および 0 - 1 6 % の全体の M D 緩和により、1 9 μ m の厚みおよび J I S ガーレー値 = 2 5 秒を有する微多孔質膜が製造された。

【 0 0 4 4 】

【表 4】

特性	値
厚み、μ m	1 9
J I S ガーレー、秒	2 5
基礎重量、g / m ²	4 . 0
% M D 収縮 9 0 ° C / 1 時間	5 . 7
% T D 収縮 9 0 ° C / 1 時間	4 . 2
破断応力	1 2 4
M D 引張応力、k g f / c m ²	5 6 1 . 0
T D 引張応力、k g / c m ²	2 6 6 . 3
% M D 伸長	1 2 0 . 5
% T D 伸長	5 8 . 8

10

20

【 0 0 4 5 】

（試験方法）

ガーレーは、日本工業規格（J I S ガーレー）として定義され、O H K E N 透過性検査器を使用して測定される。J I S ガーレーは、1 0 0 c c の空気が 4 . 9 インチの一定の水圧で 1 平方インチの被膜を通過することに必要とされる秒単位の時間として定義される。

30

厚みは、E m v e c o M i c r o g a g e 2 1 0 - A マイクロメートル厚検査器および A S T M D 3 7 4 試験手順を用いて、μ m 単位で測定される。

【 0 0 4 6 】

縦方向（M D）および横方向（T D）引張応力は、A S T M - 8 8 2 手順に従って I n s t r o n M o d e l 4 2 0 1 を使用して測定される。

破壊時の % M D 伸長は、試験片が破断するに必要な最大の引張応力において測定される試験片の縦方向に沿った試験片の伸長パーセンテージである。

破壊時の % T D 伸長は、試験片が破断するに必要な最大の引張応力において測定される試験片の横方向に沿った試験片の伸長パーセンテージである。

40

【 0 0 4 7 】

破断応力は、A S T M D 3 7 6 3 に基づいて I n s t r o n M o d e l 4 4 4 2 を使用して測定される。測定は微多孔質膜の幅全体について行われ、破断応力は試験片を破断するに必要な力と定義される。

基礎重量は、材料の単位面積当たりの重量であり、グラム / メートル二乗で表されることができる。それは、メートル二乗単位の周知領域の試験サンプルのグラム単位の重量である。

【 0 0 4 8 】

% 収縮は、9 0 ° C のオープン中に 1 時間試験片を配置することにより測定される。収縮は、縦方向（M D）および横方向（T D）において測定される。

50

ポリオレフィンが1以上の衝撃またはブロック共重合体と化合されるとき、本発明の変形された微多孔質膜のポリマー構造の化学構造におけるポリオレフィンおよび衝撃重合体の長さ、量、配列および順序は、織物関連最終製品における目標とされる、強化された性能を有する被膜、繊維、多孔質繊維または中空繊維を設計するための方法を提供する。

【0049】

特定の微多孔質膜は非常に疎水性であり例外的に通気性を有し、防水／通気性を有する織物、例えば高性能アウトウェアの障壁層として理想的である。従来は、この種のポリオレフィン被膜の開発において、物理的に強い被膜を形成する趣旨で、他の要因の中で、原料ポリマーが選択された。このため、縮れる傾向が固い被膜に結果としてなり、理想的な手触り（すなわち感触）のものを提供できなかった。本発明によれば、この種のPO膜の手触りを改善する1つの方法は、ポリプロピレン／ポリエチレン・ブロック共重合体樹脂を使用することである。

【0050】

PP／PEブロックコポリマーは、さまざまな樹脂製造業者から入手可能である。少なくともPE（好ましくは5%未満）の少ない含有量を有するブロック共重合体を用いると、結果として生じる被膜は、固くなく、したがって柔軟なしなやかさを有し、動きが静かで、更に低い摩擦係数を有し、より絹の感触を有する。また、この種のブロック重合体被膜はTD伸長に適しているように見え、織物用途のための幅60インチ（またはより広い）の多孔性被膜が作られる。

【0051】

一つの実施例によれば、微多孔質膜、例えば、ポリオレフィン微多孔質膜は、中空ポリマー不織布材料またはメッシュ、例えば、ポリオレフィン不織布にラミネートされ、次いでミクロクレープされる。

ある他の限定されない実施例によれば、選択された可能な、本発明の多孔質膜または繊維層を使用する製品、ラミネート、組合せ、実施形態、または例を列挙する。

【0052】

- 1) 本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋PEまたはPP不織布
- 2) 複合布＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維＋PEまたはPP不織布インナー層
- 3) PEまたはPP不織布＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋PEまたはPP不織布
- 4) 複合布＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維＋織物インナー層
- 5) 複合布＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層の2層＋織物インナー層

【0053】

- 6) 複合布＋PP不織布＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋織物インナー層
- 7) 複合布＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層、
- 8) 本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋接着剤＋PEまたはPP不織布
- 9) 複合布＋接着剤＋多孔質膜または繊維層＋PEまたはPP不織布インナー層
- 10) 複合布＋接着剤＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋接着剤＋PEまたはPP不織布インナー層

【0054】

- 11) 複合布＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋接着剤＋PEまたはPP不織布インナー層
- 12) PEまたはPP不織布＋接着剤＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋PEまたはPP不織布
- 13) PEまたはPP不織布＋接着剤＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋接着剤＋PEまたはPP不織布
- 14) PEまたはPP不織布＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋接着剤＋PEまたはPP不織布
- 15) 複合布＋接着剤＋本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層＋織物インナー層

【0055】

- 16) 複合布+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層+接着剤+織物インナー層
- 17) 複合布+接着剤+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層+接着性+織物インナー層
- 18) 複合布+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層の2層
- 19) 複合布+接着剤+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層の2層
- 20) 複合布+接着剤+多孔質膜または繊維層の2層+織物インナー層

【0056】

- 21) 複合布+多本発明の実施形態の孔質膜または繊維層の2層+織物インナー層
- 22) 複合布+接着剤+本発明の実施形態の多孔膜または繊維層の2層+接着剤+織物インナー層
- 23) 複合布+接着剤+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層+接着剤+多孔質膜または繊維層+接着剤+織物インナー層
- 24) 複合布+接着剤+PP不織布+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層
- 25) 複合布+接着剤+PP不織布+接着剤+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層

【0057】

- 26) 複合布+PP不織布+接着剤+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層
- 27) 複合布+接着剤+PP不織布+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層+織物インナー層
- 28) 複合布+PP不織布+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層+接着剤+織物インナー層
- 29) 複合布+接着剤+PP不織布+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層+接着剤+織物インナー層
- 30) 複合布+接着剤+PP不織布+接着剤+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層+接着剤+織物インナー層

- 31) 複合布+接着剤+本発明の実施形態の多孔質膜または繊維層

【0058】

少なくとも選択された実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改善されたか、または、変形された多孔質膜、繊維、製品および／または関連した方法に関するものである。少なくとも特定の実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改良されたか、変形された、織物材料、衣類、製品および／または織物関連用途に用いられる微多孔質膜、繊維などに関するものである。少なくとも特定の選択された実施形態によれば、本発明は、新規であるか、改良されたか、変形された、共重合体、例えば2以上のポリオレフィンを含む衝撃共重合体を含む微多孔質膜、繊維、多孔質繊維に関するものである。少なくとも特定の実施形態によれば、本発明は、材料または織物の組成、特徴、性能および特性、例えば、織物最終製品のための微多孔質ポリオレフィン膜および／または繊維の手触り、しなやかさを改良する手段として、新規であるか、改良されたか、変形された、1以上の衝撃共重合体と組み合わされたポリオレフィンを含む微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、または中空繊維に関するものである。また、ポリオレフィンは1以上の衝撃ポリマーと配合または混合され、本発明の変形された微多孔質膜および繊維の混合ポリマーの化学構造におけるポリオレフィンおよび／または衝撃共重合体の長さ、量、配列および順序は、織物製品および／または最終製品のための微多孔質膜および／または繊維の手触り、しなやかさ、動きの静けさ、および／または表面摩擦係数の性能特性に影響を与える。

【0059】

好適な発明の積層または複合微多孔質膜は、機械的強度、弾性率および／または弾力性を改良する目的で、永久的に小さい、規則的に間隔のあいた、クレープ、プロフィール、コンパクト、プリーツまたはしわを積層または複合微多孔質膜に導入するコーティング法またはミクロクレープ法を使用して、更に改良、処理または変形される。加えて、本発明の実施形態のマイクロ・クレープ処理された微多孔質膜は、改良された手触りまたは柔らかさ、改良された皮膚に近い柔らかさ、および／または、動きの間のがさがさとした音がない静けさを有し、それは織物衣類、材料または用途の所望の性能特性または特徴であり

得る。

【0060】

少なくとも選択された実施形態、目的または本発明の態様によれば、織物材料、衣類、製品および／または、織物関連用途に使用される、新規であるか、改良されたか、変形された、微多孔質膜、繊維など、材料または織物の組成、特徴、性能および特性、例えば、織物最終製品のための微多孔質ポリオレフィン膜および／または繊維の手触り、しなやかさを改良する手段として、共重合体、例えば、2以上のオレフィンを含む衝撃ポリマーを含む、新規であるか、改良されたか、変形された、微多孔質膜または被膜、繊維、多孔質繊維、または中空繊維（製品、層、複合材料、積層体、材料、織物、これから製造されるもの）が提供され、ポリオレフィンは1以上の衝撃ポリマーと配合または混合され、混合または配合は、織物製品および／または最終製品のための微多孔質膜および／または繊維の手触り、しなやかさ、動きの静けさ、および／または表面摩擦係数の性能特性に影響を与える。

10

【0061】

少なくとも一つの実施形態において、微多孔質膜、繊維など、材料または織物の組成、特徴、性能および特性、例えば、織物最終製品のための微多孔質ポリオレフィン膜および／または繊維の手触り、しなやかさを改良する手段として、微多孔質膜、繊維および／または微多孔質繊維は、1以上のコポリマーと配合される少なくとも1つのポリオレフィンからなる1以上の共重合体、例えばブロックまたは衝撃共重合体からできている。

【0062】

少なくとも選択された実施形態、目的または本発明の態様によれば、本発明は、新規であるか、改良されたか、変形された、微多孔質膜、繊維、微多孔質繊維、この種の膜、繊維または微多孔質膜から製造される製品、および／または関連の製造方法、使用など、織物材料、衣料、製品、および／または織物関連製品に使用される微多孔質膜、繊維、微多孔質繊維、この種の膜、繊維または微多孔質膜から製造される材料または層、織物、不織布、ニット、接合された、群がられた、および／または、他の織物、積層体、コンポジット、衣類を含む、微多孔質膜または被膜、繊維または微多孔質繊維、例えば、硬質または中空繊維、成形された繊維、材料、層または織物であり、このような膜、繊維または多孔質繊維がポリマー、1以上の共重合体、例えばブロック共重合体または衝撃共重合体、好ましくは2つ以上のポリオレフィンモノマーを含み、またはこのような膜、または多孔質繊維は、1以上の共重合体、例えば、好ましくは2以上のポリオレフィンを含むブロック共重合体または衝撃共重合体と一緒に1以上のポリオレフィンを含むものであり、微多孔質膜、繊維など、材料または織物の組成、特徴、性能および特性、例えば、織物最終製品のための微多孔質ポリオレフィン膜および／または繊維の手触り、しなやかさを改良する手段として、1以上のブロック共重合体または衝撃共重合体と混合または配合されたポリオレフィンを含む微多孔質膜または被膜、繊維、微多孔質繊維、中空繊維、微多孔質繊維であり、特徴、性能および／または特性、例えば、膜、繊維、材料、層、または織物、例えば織物および／または織物最終製品のための微多孔質ポリオレフィンおよび／またはポリオレフィン繊維、の手触り、しなやかさ、動きの静けさ、および／または表面摩擦係数の性能特性を改良するためのものである。

20

30

40

【0063】

選択された実施形態または実施例によれば、本発明は、新規であるか、または改良された膜、新規であるかまたは改良された多孔質膜布きん、新規であるか、または改良された微多孔質膜、および／またはその製造方法、市場調査方法およびまたは使用方法に関するものである。本発明は、微多孔質膜布きん、人の顔から油を吸い取る使用、および／または眼鏡、電子製品、携帯電話、ディスプレイ、光学機器、カメラレンズ、顕微鏡レンズおよび他の精密レンズなどから指紋、汚れなどの除去に利用する油吸い取りのために新規であるか、または改良された方法に関するものである。少なくとも選択された実施形態において、微多孔質膜布きんはポリエチレンおよび／またはポリプロピレンの衝撃重合体からなる微多孔質膜に関するものである。少なくとも他の実施形態において、微多孔質膜布き

50

んはポリエチレンおよび／またはポリプロピレンの衝撃重合体からなる２軸方向性微多孔質膜であり得る。

【００６４】

他の実施形態において、本発明の微多孔質膜布きんは、例えば、これに限定されるものではないが、眼鏡、電子製品、携帯電話、ディスプレイ、光学機器、カメラレンズ、顕微鏡レンズおよび他の精密レンズの油、指紋、汚れなどの表面洗浄に使用することができる。表面洗浄に使用される本発明の微多孔質膜布きんの好ましい特徴は、これに限定されるものではないが、次のものである。上品な処理のために設計されたもの、毛羽たちのきれいな布、すりきれがない、手触りのよい、手に油を残さずに油を吸収する、吸収された油の視覚を提供する、帯電防止の調整、である。本発明の微多孔質膜布きんは、光学機器および他の技術的ニーズのリントフリー布きんとして非常によく機能することが分かった。ディスプレイのスクリーン、眼鏡および同様の表面上の指紋、汚れなどは広く油系である。したがって、本発明の微多孔質膜布きんは、その油吸収特性のために、これらの表面の布きんとして特によく機能する。微多孔質膜布きんは手触りが非常に柔軟で高い多孔性を有するという他の利点もあるため、吸収特性を高める。Kimwipes（登録商標）は、通常、本発明の微多孔質膜布きんに使用され、特に、微繊維洗浄クロスの代わりに、２軸方位性延伸衝撃共重合体膜布きんは、クリーンルーム布きん、高精度光学機器用布きん、使い捨て眼鏡布きんのような消費者製品にも使用される。

【００６５】

一実施形態において、例えば、米国特許公開20070196638および20110223486（それぞれ本明細書に組み込まれる）において開示されるように、本発明の微多孔質膜布きんは２軸性Celgard膜であってよい。このような２軸方位性膜は、２軸方位性により膜の多孔性が増加するので、１軸方位性のCelgard膜より皮膚油吸収紙としてよりよく機能し得る。さらに、２軸方位性Celgard膜はポリエチレンの共重合体から製造され、純ポリプロピレンから製造されるCelgard膜および市販されている皮膚油吸収紙の両者に比較して顕著に優れた手触りを有している。しかしながら、本発明は、好ましい２軸方位性微多孔質膜布きんに限定されるものではなく、２軸方位性微多孔質膜布きんは本発明の微多孔質膜布きんとして使用される。

【００６６】

一実施形態において、微多孔質膜布きんは乾燥延伸法によって製造され、ほぼ丸い形状の孔を有し、横方向引張強度に対する縦方向引張強度の比が０．５～４．０の範囲を有する。微多孔質膜布きんは、薄く、しなやかで、重合性シート、ホイル、またはそこを貫通する複数の孔を有する薄膜であり得る。

多分に好ましい実施形態において、本発明の微多孔質膜布きんに使用されるポリマーは衝撃共重合体（EPRを有するPP）。

他の選択された実施形態において、本発明の布きんは、他の成分を含むことができる。例えば、これらの成分としては、充填材（布きんのコストを避けるために使用される不活性粒子であるが、布きんの製造またはその物理的特性には大きな影響を与えない）、静電防止剤、粘着防止剤、酸化防止剤、潤滑剤（製造を容易にするため）などが挙げられる。

【００６７】

（実施例６）

PP系衝撃共重合体は押し出されて、薄膜を形成する。押し出し溶融温度は249℃とする。ポリマー溶融物は215℃に設定された押し出しダイに供給される。ポリマー溶融物は吹き込み空気により冷却される。押し出された薄膜は34 μmの厚さと0．0116ビレフリンジェンス（birefringence）を有する。次いで、押し出された前駆体は154℃で2分間アニールされる。アニールされた薄膜は次いで室温で冷間伸長され、140℃で190％伸長、41％緩和される（縦方向の遠心の合計＝159％）。MD延伸薄膜は、厚さ26 μを有し、40％の空隙率を有する。次いで、MD延伸された薄膜は、150℃、TD260％遠心され50％MD緩和で延伸され、続いて、150℃において同時にそれぞれ50％と216％でMDおよびTD延伸される。

表 5 には、実施例 6 の実験結果が示されており、2 つの市販の乾燥延伸薄膜である A) CELGAR (商標登録) 2,400 (単一のポリプロピレン布きん) および B) CELGARD (3 層ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン)

【0068】

【表 5】

	TD 延伸	厚さ(μm)	空隙率 (%)	TD 引張強度 (kg/cm^2)	MD 引張強 度	MD/TD
実施例 6	450%	17	73%	287	558	1.9
A	—	25.4	37%	160	1700	10.6
B	—	25.1	40%	146	1925	13.2

10

【0069】

電池セパレータに関するすくなくともある実施形態によれば、特に材料がより薄くなるにつれ、すくなくともある電池セパレータをさらに強化するかまたは高める必要性があり得る。1～10 μm の材料を得るための一つの方法は、横方向(TD)延伸によるものである。2 軸延伸は 1 軸延伸によって失われ得る横方向強度を提供することができる。

20

電池セパレータ 2 軸の様態で延伸され、新規の材料の使用が更なる効果をもたらすことができる。衝撃共重合体の使用は、単独であろうと、他のインタクチックポリエチレン材料と共に極めて有効である。配合ポリマーの場合、1～80% の衝撃ポリマー、より好ましくは 5～30% の衝撃ポリマーは、共重合体は、多孔性延伸材料に比較してより大きな引張強度および伸びをもたらし、より大きなプロセスの窓口を提供する。

【0070】

このように製造されたセパレータは、積層された 3 層形態で製造され、共延伸態様または単独延伸態様で製造される。これらの材料は、電池に使用される前に、好ましくはある種のポリマーまたはセラミック被覆によりコーティングされ得る。

本発明の多くの他の改良および／または変形は、本明細書に記載される技術分野の当業者にとって可能である。クレームの範囲内において、他の実施形態または実施例が考案され、本発明は本明細書において特別に記載されるもの以外においても実施可能である。

30

【図 1】

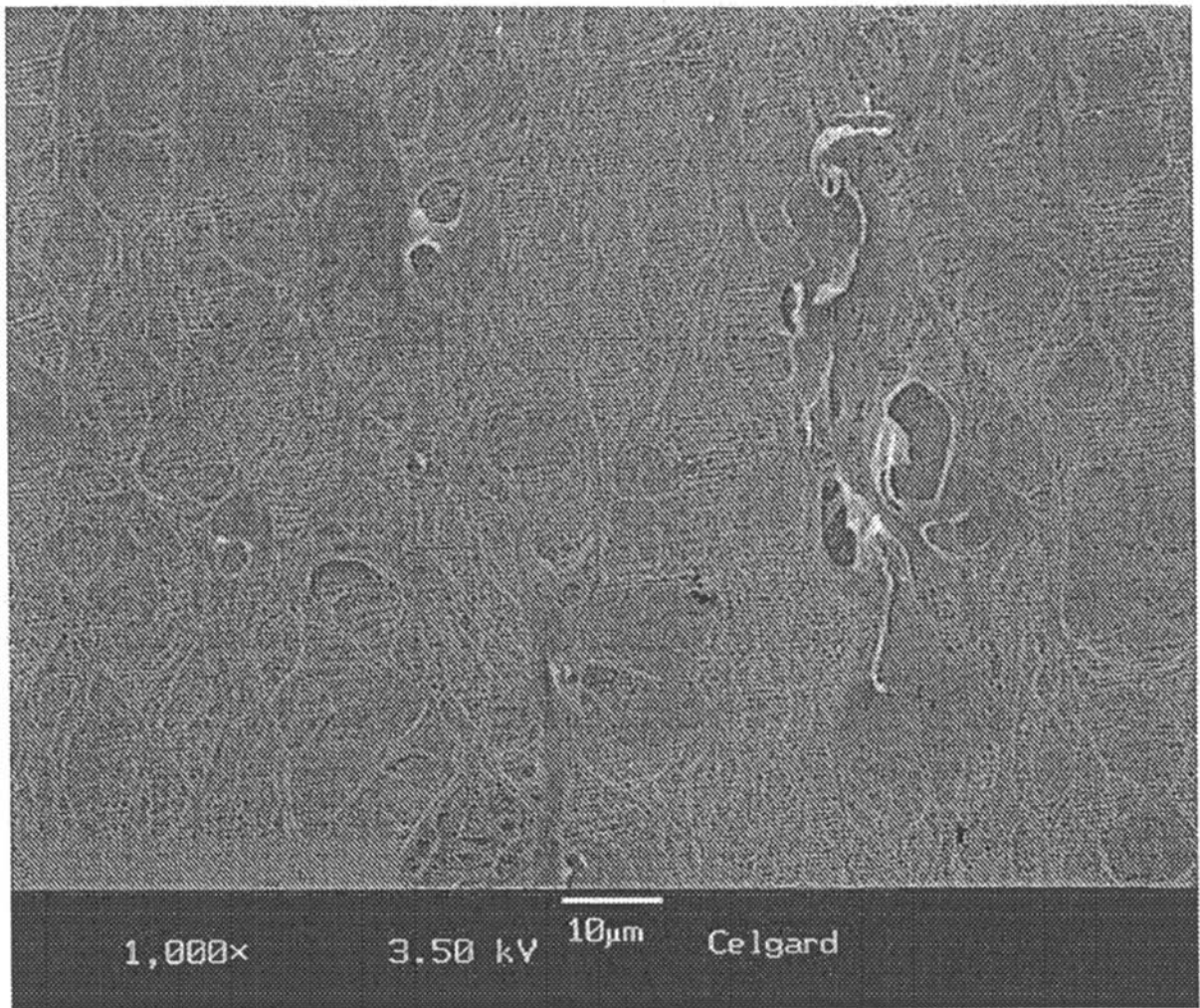
"-A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-"

"-A-A-A-A-B-B-B-B-"

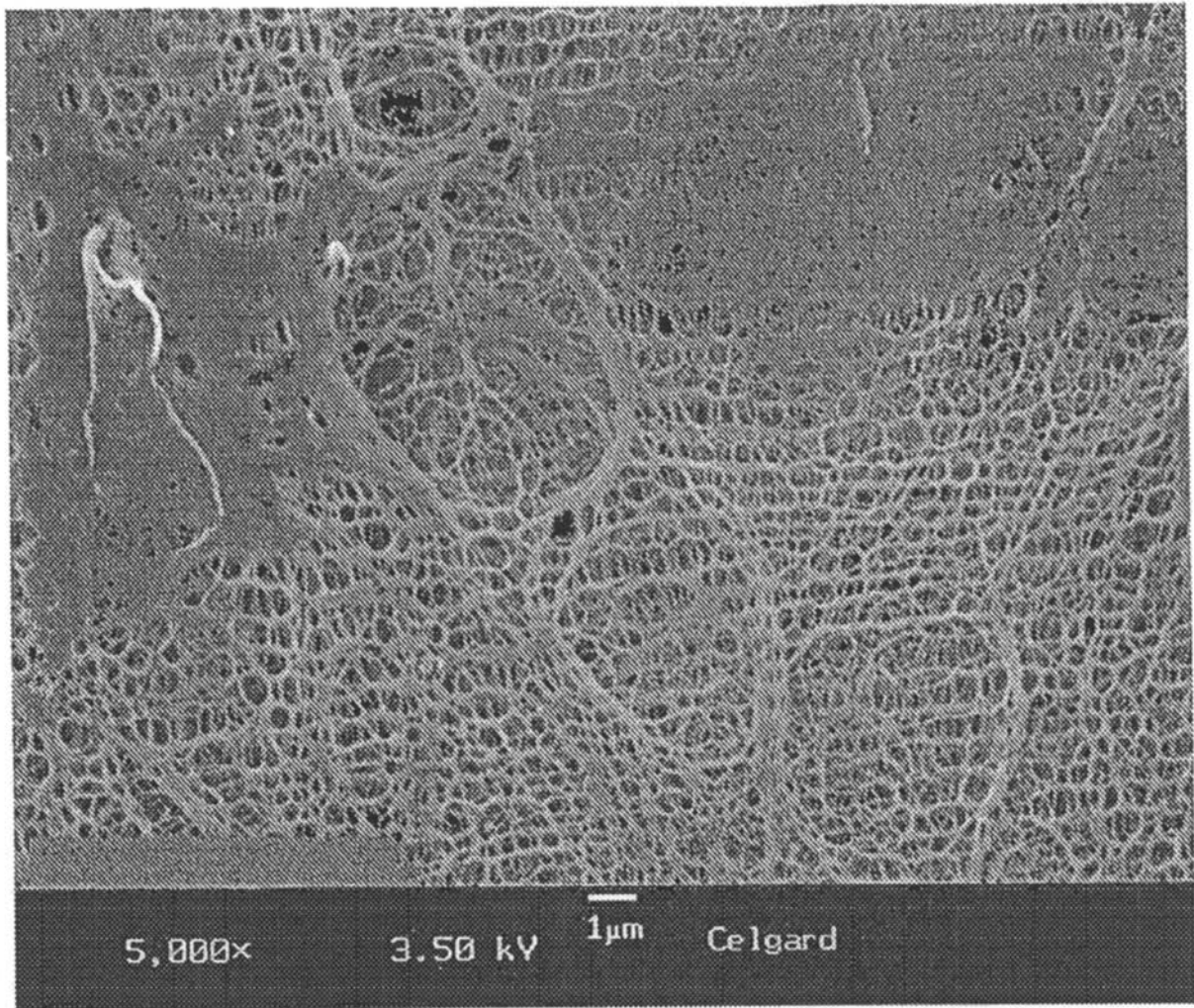
"-A-A-B-B-B-B-A-A-B-B-B-B-A-A-"

(ここで、AはモノマーAであり、BはモノマーBである)

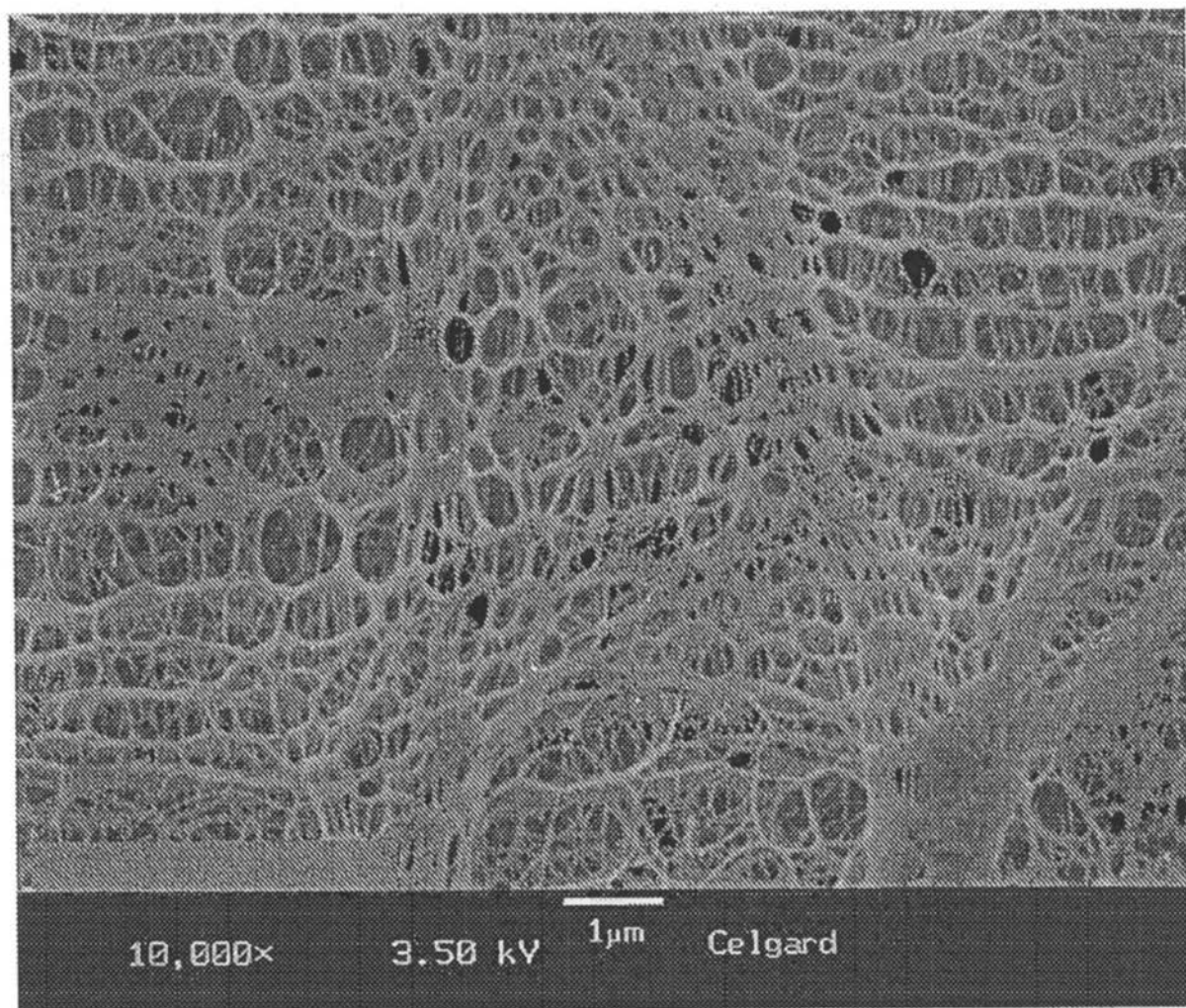
【図 2】



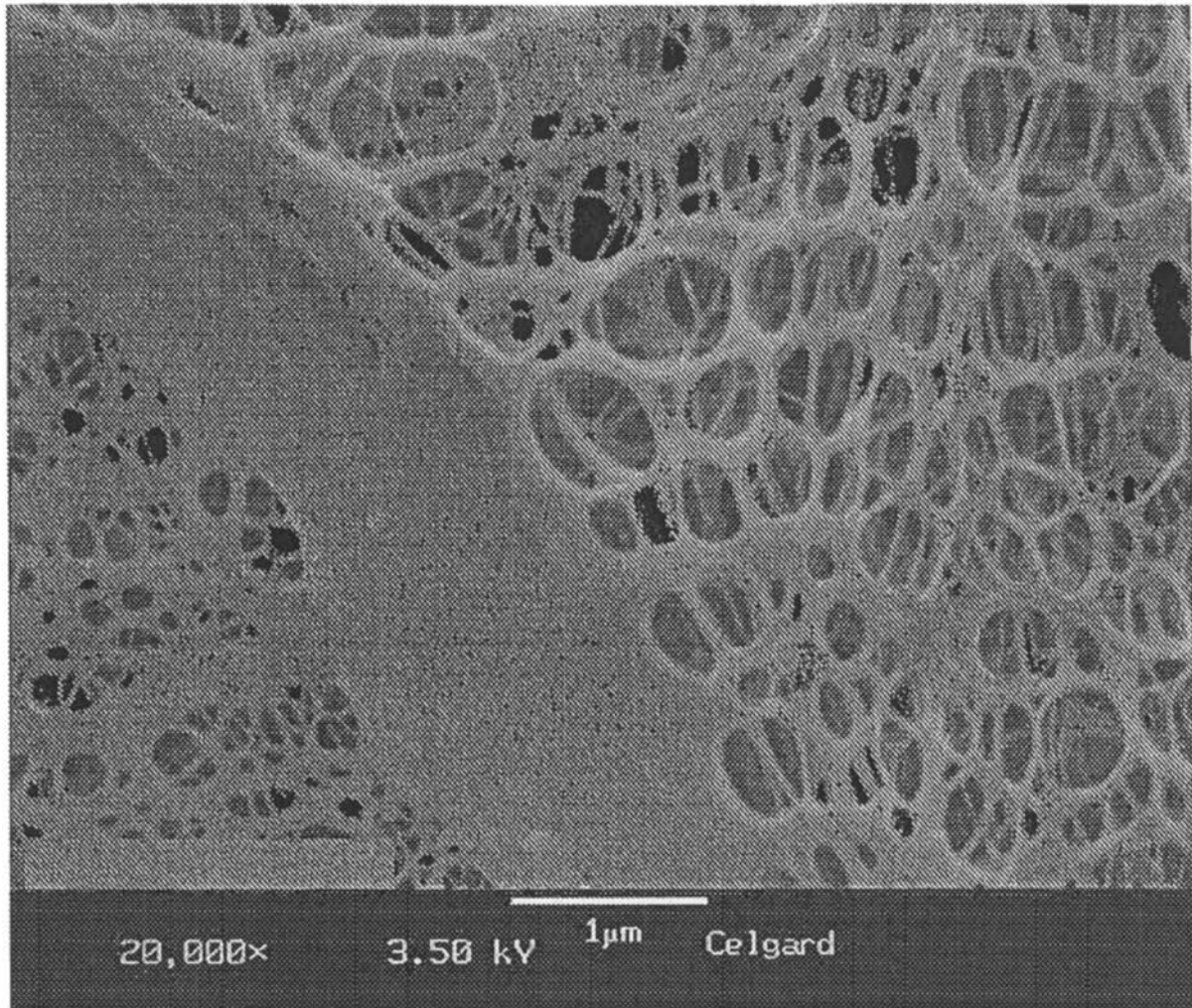
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】平成26年5月5日(2014.5.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共重合体からなる微多孔質組成物を含む微多孔質膜、繊維、または多孔質繊維。

【請求項 2】

前記共重合体が 2 以上のポリオレフィンのブロック共重合体または衝撃重合体である請求項 1 に記載の微多孔質膜、繊維、または多孔質繊維。

【請求項 3】

前記共重合体が 2 以上のポリオレフィンのブロック共重合体または衝撃重合体であり、前記ポリオレフィンが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテンおよび／または配合物、混合物またはそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 に記載の微多孔質膜、繊維、または多孔質繊維。

【請求項 4】

前記共重合体が 2 以上のポリオレフィンのブロック共重合体または衝撃重合体であり、前

記ポリオレフィンがポリプロピレンおよびポリエチレンからなる群より選択される、請求項 1 に記載の微多孔質膜、繊維、または多孔質繊維。

【請求項 5】

前記共重合体が衝撃重合体であり、好ましくは、前記衝撃重合体は 1 %～50 % のモル分率のポリプロピレンおよびポリエチレンを有し、より好ましくは、前記衝撃重合体は 3 %～10 % のモル分率のポリプロピレンおよびポリエチレンを有する、請求項 1 に記載の微多孔質膜、繊維、多孔質繊維、または多孔質繊維。

【請求項 6】

前記共重合体は衝撃共重合体であり、前記衝撃共重合体はブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して押出されて微多孔質前駆体薄膜が形成され、前記微多孔質前駆体薄膜は単軸延伸することにより厚さ 12～25 μm を有する微多孔質膜が形成されるものである、請求項 1 に記載の微多孔質膜。

【請求項 7】

前記共重合体は衝撃共重合体であり、前記衝撃共重合体はブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して押出されて微多孔質前駆体薄膜が形成され、前記微多孔質前駆体薄膜は同時に縦方向緩和を伴い単軸および 2 軸延伸されることにより厚さ 5～50 μm 、好ましくは厚さ 10～30 μm 、より好ましくは 12～25 μm を有する微多孔質膜が形成されるものである、請求項 1 に記載の微多孔質膜。

【請求項 8】

前記共重合体は衝撃共重合体であり、前記衝撃共重合体はブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して押出されて微多孔質前駆体薄膜が形成され、前記微多孔質前駆体薄膜は同時に縦方向緩和を伴わずに単軸および 2 軸延伸されることにより厚さ 5～50 μm 、好ましくは厚さ 10～30 μm 、より好ましくは 12～25 μm を有する微多孔質膜が形成されるものである、請求項 1 に記載の微多孔質膜。

【請求項 9】

前記共重合体は β 核 (BN) 生成剤を配合した 90～97 % のポリプロピレン含有量を有するポリプロピレン系衝撃共重合体であり、前記ポリプロピレン系衝撃共重合体はキャストフィルム法を使用して押出されて微多孔質 β 核前駆体薄膜が形成され、前記微多孔質 β 核前駆体薄膜は単軸および 2 軸延伸されることにより厚さ 5～50 μm 、好ましくは厚さ 10～30 μm 、より好ましくは 12～25 μm を有する微多孔質膜が形成されるものである、請求項 1 に記載の微多孔質膜。

【請求項 10】

少なくとも一つの共重合体と少なくとも一つのポリオレフィンが配合された微多孔質組成物であり、前記共重合体がポリプロピレン共重合体である、膜、繊維、または多孔質繊維。

【請求項 11】

前記共重合体がブロック共重合体または衝撃重合体であり、前記共重合体は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテンおよび／または配合物、混合物またはそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 10 に記載の膜、繊維、または多孔質繊維。

【請求項 12】

前記ポリプロピレン共重合体は、ポリプロピレンおよびポリエチレンのブロック共重合体または衝撃重合体である、請求項 10 に記載の膜、繊維、または多孔質繊維。

【請求項 13】

前記ポリプロピレンおよびポリエチレンは 1 %～50 % のモル分率で存在するか、より好ましくは前記ポリプロピレンおよびポリエチレンは 3 %～10 % のモル分率で存在する、請求項 10 に記載の膜、繊維、または多孔質繊維。

【請求項 14】

前記組成物はブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して押出されて微多孔質前駆体薄膜が形成され、前記微多孔質前駆体は単軸延伸されて厚さ 5～50 μm 、好ま

しくは厚さ10～30 μm、より好ましくは12～25 μmを有する微多孔質膜が形成されている、請求項10に記載の膜。

【請求項15】

前記組成物はブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して押出されて微多孔質前駆体薄膜が形成され、前記微多孔質前駆体は同時に縦方向緩和を伴う単軸および2軸延伸されることにより、厚さ5～50 μm、好ましくは厚さ10～30 μm、より好ましくは12～25 μmを有する微多孔質膜が形成されている、請求項10に記載の膜。

【請求項16】

前記組成物はブローフィルム法またはキャストフィルム法を使用して押出されて微多孔質前駆体薄膜が形成され、前記微多孔質前駆体は同時の縦方向緩和を伴わずに単軸および2軸延伸されることにより厚さ5～50 μm、好ましくは厚さ10～30 μm、より好ましくは12～25 μmを有する微多孔質膜が形成されている、請求項10に記載の膜。

【請求項17】

前記ポリプロピレン共重合は90～97%のポリプロピレン含有量であり、β核(BN)生成剤が配合されて、キャストフィルム法を使用して押出されて微多孔質β核前駆体薄膜が形成され、前記微多孔質β核前駆体薄膜は単軸および2軸延伸されて厚さ5～50 μm、好ましくは厚さ10～30 μm、より好ましくは12～25 μmを有する微多孔質膜が形成されている、請求項10に記載の膜。

【請求項18】

共重合体、またはポリプロピレン共重合体と配合されたポリオレフィンを含む組成物からなる膜、中空繊維、または繊維により製造される織物材料、衣料または製品。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/068461
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER D04H 1/4391(2012.01)i, D04H 1/4291(2012.01)i, D04H 1/4382(2012.01)i, D01D 5/24(2006.01)i, D01D 5/247(2006.01)i, D01F 6/46(2006.01)i, C08J 9/00(2006.01)i, C08J 5/18(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) D04H 1/4391; D04H 13/00; C08L 23/12; B32B 27/32; C08L 53/00; B32B 31/00; B32B 27/06; B29C 55/00; C08J 9/00; D04H 1/4291; D04H 1/4382; D01D 5/24; D01D 5/247; D01F 6/46; C08J 5/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: microporous, membrane, film, fiber, textile, polyolefin, copolymer, hand, drape, quietness, surface coefficient		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009-0258560 A1 (KRISTIANSEN et al.) 15 October 2009 See abstract, paragraph [0014] and claim 1.	1-18
A	JP 09-255804 A (TOKUYAMA CORP) 30 September 1997 See abstract and claim 1.	1-18
A	US 2006-0014897 A1 (MYHRE et al.) 19 January 2006 See abstract and claims 1, 3.	1-18
A	EP 0632095 B1 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.) 05 September 2001 See abstract and claims 1, 13.	1-18
A	US 5910225 A (MCAMISH et al.) 08 June 1999 See abstract and claims 1-2.	1-18
☐ 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 05 February 2014 (05.02.2014)		Date of mailing of the international search report 05 February 2014 (05.02.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Seung Beom Telephone No. +82-42-481-3371 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/068461

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009-0258560 A1	15/10/2009	EP 1928938 A1 JP 2009-510203 A WO 2007-039521 A1	11/06/2008 12/03/2009 12/04/2007
JP 09-255804 A	30/09/1997	JP 3523404 B2	26/04/2004
US 2006-0014897 A1	19/01/2006	AU 2003-239634 A1 CN 1668689 A EP 1375584 A1 EP 1375584 B1 JP 2006-514124 A KR 10-0759753 B1 WO 04-000933 A1	06/01/2004 14/09/2005 02/01/2004 18/08/2010 27/04/2006 04/10/2007 31/12/2003
EP 0632095 B1	05/09/2001	CN 1098725 A EP 0632095 A2 EP 0632095 A3 JP 07-033895 A JP 3443934 B2 KR 10-0297617 B1 US 5491188 A	15/02/1995 04/01/1995 28/02/1996 03/02/1995 08/09/2003 24/10/2001 13/02/1996
US 5910225 A	08/06/1999	AU 1998-96959 A1 WO 99-19142 A1	03/05/1999 22/04/1999

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 ストークス, クリストファー ケイ.

アメリカ合衆国, 2 8 2 7 7 ノースカロライナ, シャーロット, パークス ファーム レーン
1 1 6 1 9

(72)発明者 チャン, シャオミン

アメリカ合衆国, 2 8 2 7 7 ノースカロライナ, シャーロット, ハンボルト ドライブ 1 2 1
2 5

(72)発明者 ハミストン, カール エフ.

アメリカ合衆国, 2 9 7 1 5 サウスカロライナ, フォート ミル, シルバーウッド ドライブ
1 7 9 1

Fターム(参考) 4F074 AA17B AA24B AA25B AA26B CA02 CA03 CA04 CC02Y CC02Z CC04X

CC04Y CC04Z DA23 DA38 DA49

4L035 AA05 BB31 DD03 DD07 FF01 FF05 MA03