

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6590824号
(P6590824)

(45) 発行日 令和1年10月16日(2019. 10. 16)

(24) 登録日 令和1年9月27日(2019. 9. 27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L	23/04	(2006. 01)	C O 8 L	23/04
C O 8 K	5/053	(2006. 01)	C O 8 K	5/053
C O 8 K	5/527	(2006. 01)	C O 8 K	5/527
C O 8 K	5/098	(2006. 01)	C O 8 K	5/098
C O 8 K	3/34	(2006. 01)	C O 8 K	3/34

請求項の数 19 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-553457 (P2016-553457)
 (86) (22) 出願日 平成27年2月17日(2015. 2. 17)
 (65) 公表番号 特表2017-507216 (P2017-507216A)
 (43) 公表日 平成29年3月16日(2017. 3. 16)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2015/051150
 (87) 国際公開番号 W02015/125064
 (87) 国際公開日 平成27年8月27日(2015. 8. 27)
 審査請求日 平成30年2月8日(2018. 2. 8)
 (31) 優先権主張番号 604/MUM/2014
 (32) 優先日 平成26年2月20日(2014. 2. 20)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 インド(IN)

(73) 特許権者 513202971
 リライアンス インダストリーズ リミテ
 ッド
 RELIANCE INDUSTRIES
 LTD.
 インド, 400 021 マハラシュトラ
 , ムンバイ, ナリマン ポイント, 222
 , メイカー シャンバーフォー サード
 フロア
 3rd Floor, Maker Cha
 mber-4, 222, Nariman
 Point, Mumbai 400 02
 1, Maharashtra, India
 (74) 代理人 100077012
 弁理士 岩谷 龍

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度・高弾性率超高分子量ポリエチレン繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コンパクトなポリマーゲルであって以下から構成される。

- i. 超高分子量の鏈れが解かれたポリエチレン(dis-UHMWPE)でありその分量範囲がゲルの全質量に対して2~40 %であるもの、
- ii. ゲルの全質量に対して0.05~4.0 %の少なくとも一つの核剤、
- iii. ゲルの全質量に対して0.1~1.5 %の少なくとも一つのフィラー、
- iv. 少なくとも一つの液体媒体。

【請求項 2】

請求項1に請求されるポリマーゲルであって、鏈れた超高分子量のポリエチレン(ent-UH 10
MWPE)をdis-UHMWPEと等量またはそれ未満を含むものである。

【請求項 3】

請求項1に請求されるポリマーゲルであって、ここに、前記核剤はジ(3,4-ジメチルベン
ジリデン)ソルビトール、2,2'-メチレン-bis-(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)リン酸塩ナ
トリウム塩(NA11)、アルミニウムヒドロキシビス(2,2'-メチレンbis[4,6-ジ(tert-ブチル
)フェニル]リン酸(NA21) からなる群から選択される少なくとも一つのものである。

【請求項 4】

請求項1に請求されるポリマーゲルであって、ここに、前記フィラーは4級アンモニウム
塩で変成されたモンモリロナイトとステアリン酸カルシウムからなる群から選択される少
なくとも一つのものである。

【請求項 5】

請求項1に請求されるポリマーゲルであって、ここに、前記流体媒体は脂肪族炭化水素、アクリル系炭化水素、環状炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素からなる群から選択される少なくとも一つのものである。

【請求項 6】

請求項1に請求されるポリマーゲルであって、ここに、前記流体媒体はcis-デカヒドロナフタレン、trans-デカヒドロナフタレン、デカリン、パラフィン油、ジクロロベンゼンからなる群から選択される少なくとも一つのものである。

【請求項 7】

請求項1に請求されるポリマーゲルであって、これはさらに、ゲルの全質量に対して0.2 10
5～5.0 %の少なくとも一つの抗酸化剤を含む。

【請求項 8】

請求項7に請求されるポリマーゲルであって、ここに、前記抗酸化剤はトリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)亜りん酸塩、ペンタエリスリトール テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸塩)からなる群から選択される少なくとも一つのものであり、二種類の抗酸化剤を使用する場合、第一抗酸化剤対第二抗酸化剤の比は1: 1～1:2である。

【請求項 9】

請求項1に請求されるポリマーゲルであって、これはさらに、ゲルの全質量に対して0.2 20
5～1.5 %の少なくとも一つの変成剤を含む。

【請求項 10】

請求項9に請求されるポリマーゲルであって、ここに、前記変成剤はステアリン酸カルシウムである。

【請求項 11】

コンパクトなポリマーゲルの調製プロセスであって、前記プロセスは次の手順から構成される。

- i. ゲルの全質量に対して2～40 %のUHMWPE、ゲルの全質量に対して0.05～4.0 %の少なくとも一つの核剤、ゲルの全質量に対して0.1～1.5 %の少なくとも一つのフィラー、任意に、ゲルの全質量に対して0.25～5.0 %の少なくとも一つの抗酸化剤、任意に、ゲルの全質量に対して0.25～1.5 %の少なくとも一つの変成剤を混合して、第一混和物を得る、 30
- ii. 前記第一の混和物を流体媒体に混合し、第二混和物を得る、
- iii. 前記第二混和物を温度範囲50～200 °Cで2～20時間、不活性条件下で加熱し、コンパクトなポリマーゲル化合物を得る、
- iv. 前記ポリマーゲル化合物を冷却し、冷却されたポリマーゲル化合物を得て、
- v. 余剰流体媒体をポリマーゲル化合物から除去し、コンパクトなポリマーゲルを得る。

【請求項 12】

請求項11に請求されるプロセスであって、ここに、前記UHMWPEはdis-UHMWPEであるか、またはent-UHMWPEとdis-UHMWPEの組み合わせから成り、ent-UHMWPEの量がdis-UHMWPE以下であるものである。 40

【請求項 13】

請求項11に請求されるプロセスであって、さらに、除去された余剰液体媒体の再利用手順を含む。

【請求項 14】

以下から構成される繊維の調製プロセス：

- i. 請求項11に請求されるプロセスで得たコンパクトなポリマーゲルを温度範囲120～200 °C、圧力2～3 kg/cm² で紡績して紡糸繊維を得る、
- ii. 前記紡糸繊維を所定温度で押し出し、デニールが均一な繊維を得る、
- iii. 5～30 °Cの少なくとも一つの冷却溶媒で前記デニールが均一な繊維を冷却し、冷却された繊維を得る、 50

iv. 前記冷却された紡糸繊維を温度範囲80～125℃で乾燥し、乾燥繊維を得る、

v. 前記乾燥繊維を温度範囲90～150℃、延伸倍率 5～10で高温延伸し、引張強度範囲2.5～13 GPa、引張弾性率範囲100～270 GPaである二種類以上の繊維を得る。

ここに、二種類以上の繊維は、デニール範囲0.50～10.0 dであることを特徴とする第一の種類の繊維と、

デニール範囲3～80 dであることを特徴とする二番目の繊維種である。

【請求項15】

請求項14に請求されるプロセスであって、ここに、前記所定温度は220℃～230℃～250℃、195℃～200℃～210℃、175℃～185℃～190℃、145℃～155℃～160℃からなる群から選択される少なくとも一つである。

10

【請求項16】

請求項14で請求されるプロセスであって、ここに、前記冷媒は水である。

【請求項17】

請求項14に請求されるプロセスであって、ここに、前記冷却繊維を水、アセトン、ヘキサンからなる群から選択される少なくとも一つの冷媒を含む洗浄槽を通過させることも含む。

【請求項18】

請求項14に請求されるプロセスであって、ここに、前記高温延伸は多段式高温延伸である。

【請求項19】

20

請求項14に請求されるプロセスであって、さらに前記高温延伸された繊維を空中延伸処理に通す手順を含む。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は高強度・高弾性率超高分子量ポリエチレン繊維とその調製プロセスに関する。

【定義】

【0002】

本発明で使用される以下の用語と語句は一般的に次の定義の意味を持つものとして意図されており、文脈上別段の意味を示す場合を除く。

30

【0003】

本発明の目的上「繊維」という表現は連続的な伸張要素であって、ここに、長さ寸法は幅と厚みの横断寸法より莫大に大きい。従って、繊維という表現は規則的または不規則な断面を持つ単繊維、リボン、細い帯、紡糸等同類のものを含む。

【0004】

本発明の目的上「コンパクト」という用語は、最適な形態特性と流動のために有利であって紡績を容易にする本発明のポリマーゲルを示すために使用される。

【0005】

用語「縫れが解かれた」はエチレンの単独重合体または共重合体である超高分子量ポリエチレンを表すために使用されており、そのモル質量は30万～2000万の範囲であり、結晶度は75%より高く、融解熱が200 J/gより高く、嵩密度が0.048～0.3 g/ccの範囲であって、ここに、ポリエチレン鎖は縫れ度が低いまたは完全に縫れが解かれている。

40

【背景技術】

【0006】

高強度、高弾力性ポリエチレン繊維は溶液の紡績と延伸による超高分子量重合体から調製された。このような単繊維は切断耐性に富む用途、複合材料、ロープや網作成に極めて有用であった。従来は、重合体溶液を紡績処理して強化ポリエチレン繊維を取得していた。

【0007】

50

技術進歩に伴い、二つの溶液紡績プロセスが開発された。一つの溶液紡績プロセスにおいて、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)溶液を基本的に不揮発性の重質鉱油など第一の溶媒中で高温で調製する。この重合体溶液を紡績しゲル状態に本質的には溶媒を蒸発させずに冷却する。溶媒を沸点100℃未満の別の溶媒を用いた抽出によってゲル単繊維から除去する。第二溶媒を含むゲル単繊維を乾燥するとキセロゲル単繊維(阻害されない縮小を伴って乾燥により形成される単繊維)を得る。ゲル単繊維の多重延伸を三段階で行う:(i)第一溶媒を抽出する前、(ii)第二溶媒を蒸発させる前、(iii)単繊維の乾燥後。

【0008】

第二溶液紡績プロセスに従い、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)溶液を揮発性溶媒中で調製する。UHMWPE溶液を高温で紡績し、冷却してゲル単繊維を得る。ここに揮発性溶媒が蒸発し、単繊維が延伸される。米国特許番号7147807高分子量ポリ(α-オレフィン)(UHMWPO)単繊維揮発性溶媒内の溶液から溶媒の回収と再利用を行う紡糸プロセスを開示している。しかし、US 7147207に開示されているプロセスから得られるUHMWPE単繊維は許容しえないほど縮んでおり、光透過率が高く、匍匐耐性と耐熱性に劣るといった不利な点がある。

10

【0009】

米国特許公開番号20110082262は無機物質とUHMWPEゲル溶液を混合し、この溶液を所定製造プロセスによって調製する複合材料について言及している。しかし、無機物質を過度に使用するのでプロセス初期に繊維に割れ目を発生させたり、破断する。

【0010】

20

高強度高剛性繊維を重合体鎖を繊維軸方向と平行に配向させることによって調製する試みもなされてきた。しかし、高性能ポリエチレン繊維(HP-PE)においてはこれらの重合体鎖が極めて柔軟性に富み縫れやすいため個々の分子の方向性/拡張は極めて困難である。さらに、UHMWPE繊維は匍匐性が大きく、長期的用途には効率性が悪い。

【0011】

現在本発明と共に審理中の出願者による特許出願第1801/MUM/2013号において、縫れたUHMWPEと縫れが解かれたUHMWPEから成る複合材料のゲルから高強度・高弾性率繊維を調製するためのプロセスを提供する。結果として得る繊維の引張強度は2.5~10 GPa、引張弾性率110~300 GPaであり、これは縫れたUHMWPEが大部分を占めることによっている。

【0012】

30

技術進歩にも拘わらず、UHMWPEから繊維を調製する従来のプロセスは比較的高価であり、形態的にも力学的にも劣る特性を持った繊維を生み出す。優れる力学的特性を有する繊維の調製プロセスと繊維の調製用ゲルへのニーズが存在することが実感された。

【発明の目的】

【0013】

本発明の目的の一部であって、少なくとも一つの実施形態がこの目的を達成するために適合されたものについて以下では説明する。

【0014】

コンパクトなポリマーゲルを提供することが本発明の一つの目的である。

【0015】

40

コンパクトなポリマーゲルの調製プロセスを提供することが本発明のさらに一つの目的である。

【0016】

コンパクトなポリマーゲルから調製される高強度・高弾性率繊維を提供することが本発明のさらに一つの目的である。

【0017】

極めて高強度と高弾力性繊維をコンパクトなポリマーゲルを基に調製するプロセスを提供することが本発明のさらに一つの目的である。

【0018】

本発明のコンパクトなポリマーゲルから力学的特性が高い極めて低デニールの(極繊細

50

なデニール単繊維)及び高デニール単繊維の調製プロセスを提供することが本発明のさらに一つの目的である。

【0019】

先行技術の持つ1つまたは複数の課題を改善するまたは少なくとも有用な代替手段を提供することが本発明のさらに一つの目的である。

【0020】

本発明のその他の目的と優位性は本発明の範囲をこれに限定することは意図されていない次の説明によってさらに明らかとなる。

【発明の概要】

【0021】

本発明はコンパクトなポリマーゲルとその調製プロセスを提供する。このゲルは典型的に以下から構成される。

- i. 超高分子量の縫れが解かれたポリエチレン(dis-UHMWPE)でありその分量範囲がゲルの全質量に対して2~40 %であるもの、
- ii. ゲルの全質量に対して0.05~4.0 %の少なくとも一つの核剤、
- iii. ゲルの全質量に対して0.1~1.5 %の少なくとも一つのフィラー、
- iv. 少なくとも一つの液体媒体。

【0022】

本発明はさらに、コンパクトなdis-UHMWPEゲルからの調製とコンパクトなポリマーゲルから高強度と高弾力性繊維の調製プロセスも提供する。典型的に、繊維の引張強度は2.5~13 GPa、引張弾性率100~270 GPa、第一デニール値の範囲が0.50~10.0 d、第二デニール値の範囲が3~80 dである。

【発明の詳細な説明】

【0023】

ゲル紡績技術において、重合体分子を溶媒に溶解し、紡績装置を通して紡績する。この用役中で、分子の縫れが解け、溶液を紡績して単繊維を成形した後も縫れが解けた状態のままである。縫れの程度が低いので、ゲル紡績材料の大部分を繊維にすることができる。繊維が極めて引き伸ばされるため、高分子の方向性が極めて高くなる。繊維の延伸倍率を高めるためには、UHMWPEポリマーの鎖は縫れ密度が低く、延伸中にポリマーの鎖の方向性を可能にしなければならない。

【0024】

従って、本発明のプロセスにおいて、dis-UHMWPEをゲル生成のための前駆物質として使用した。このため縫れが解かれたUHMWPEの鎖は容易に解かれ、縫れを最大限に解くことができた。このため微細構造及び形態的な完成度が高く、卓越した力学的特性を持つデニールが極小さい単繊維を得た。さらに、本発明のプロセスはゲル紡糸と熔融紡糸両者の優位点を提供する。

【0025】

本発明の一つの局面に従って、dis-UHMWPE、少なくとも一つの核剤、少なくとも一つのフィラー、少なくとも一つの液体媒体を含むコンパクトなポリマーゲルを提供する。ゲルにはdis-UHMWPEより少量の縫れた UHMWPE (ent-UHMWPE)が含まれていても構わない。コンパクトなポリマーゲル生成のために使用するUHMWPEの総量はゲルの全質量に対して2.0~40.0 %である。ゲルに占める重合体の濃度が極めて重要であることが判明した。典型的に、dis-UHMWPEとent-UHMWPEの分子量は30万またはそれ以上ある。同混合物にdis-UHMWPを使用すると繊維に高強靱性が付与される。

【0026】

少なくとも一つの核剤はゲルの全質量に対して0.05~4.0 %、ジ(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール(Millad 3988)、2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)リン酸塩ナトリウム塩(NA11)、アルミニウムヒドロキシビス(2,2'-メチレンビス[4,6-ジ(tert-ブチル)フェニル]リン酸塩(NA21)からなる群から選択される。フィラーはゲルの全質量に対して0.1~1.5 %で含まれ、4級アンモニウム塩で変成されたモンモリロナイト(

10

20

30

40

50

Closite 15A)とステアリン酸カルシウムからなるグループから少なくとも一つが選択される。フィラーを添加し、得られる繊維の匍匐耐性と熱安定性を改善した。匍匐耐性が改善したのは負荷による硬化と架橋挙動によるものと考えられ、熱安定性はナノ複合体の特性を示すフィラー小板の重合体網構成への分散によるものと考えられる。核剤とフィラーを共用するとゲル化と結晶形成が加速され、このため最終的には纏れの解消と圧縮プロセスを効果的かつ効率的に容易ならしめ、超高強度・高弾力性繊維が形成される。

【0027】

ゲルに使用した流体媒体はゲル状の重合体混和物と、脂肪族炭化水素、アクリル系炭化水素、環状炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素からなる群のうち少なくとも一つの選択されたものに対して付与するに十分な量が存在している。任意の流体媒体を使用することができるが、沸点が180℃より大きい流体媒体を優先的に使用した。典型的に、流体媒体はデカリン、鉱油、cis-デカヒドロナフタレン、trans-デカヒドロナフタレン、ジクロロベンゼンからなる群から選択される少なくとも一つのものである。一つの実施形態において鉱油はパラフィン油である。

【0028】

本発明のポリマーゲルはさらにゲルの全質量に対して0.25~5.0%の少なくとも一つの抗酸化剤を含む。抗酸化剤は高温で実施される押出の際にゲルの熱劣化を防止する。典型的に、抗酸化剤はトリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)亜りん酸塩、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸塩)からなる群から選択される少なくとも一つのものである。一実施形態において、二種類の抗酸化剤からなる混合物を使用し、ここに、第一抗酸化剤対第二抗酸化剤の比は1:1~1:2の範囲である。同ポリマーゲルはゲルの全質量に対して0.25~1.5%である少なくとも一つの変成剤を含んでもよい。一実施形態において、変成剤はステアリン酸カルシウムである。ポリマーゲルで使用される変成剤はUHMWPEの巨大分子鎖の反応性と可動性を変性させることによってプロセス改良に寄与する。

【0029】

本発明の他の一つの局面に従って、コンパクトなポリマーゲルの調製プロセスを提供する。同プロセスは初期においては、ゲルの全質量に対して2.0~40.0%のUHMWPE、ゲルの全質量に対して0.05~4.0%の少なくとも一つの核剤、ゲルの全質量に対して0.1~1.5%の少なくとも一つのフィラー、任意にゲルの全質量に対して0.25~5.0%の少なくとも一つの抗酸化剤、任意にゲルの全質量に対して0.25~1.5%の少なくとも一つの変成剤を混合し、第一混和物を得る。一実施形態におけるUHMWPEはdis-UHMWPEである別の実施形態においては、UHMWPEはent-UHMWPEとdis-UHMWPEが前者の方がdis-UHMWPEより少量で存在する混合物である。次に、第一混和物を流体媒体に溶解して第二混和物を得る。これを温度50~200℃で2~20時間、不活性条件下で加熱し、コンパクトなポリマーゲルを得る。温度・時間の要領がコンパクトなポリマーゲルのレオロジー上の特性を最適化するために決定的である。さらに、溶解所要時間は重合体の分子量に依存して異なる。温度時間分布はゲル作成上一回でまたは二段階で維持してもよい。この回数はゲル調製に使用する重合体分子量の範囲に基づいて決める。

【0030】

同混和物を冷却して冷却されたポリマーゲルを得るが、これは余剰の流体媒体を除去した後でコンパクトなポリマーゲルになる。次にこの混和物を冷却して繊維紡績に適する、十分な分子量を持つ纏れが無いコンパクトなゲル状態を得る。余剰流体媒体をゲルから除去し、ゲル内の重合体濃度を調節する。除去された余剰流体媒体をさらに再利用し、同じまたは異なるプロセスで再使用してもよい。紡績前にフィルタプレスを行うこの手順によりプロセスは実際に経済的で安全になる。流体媒体の除去後に得られたコンパクトなポリマーゲルは最長六カ月まで保管でき、または押出/繊維紡績へ直ちに使用してもよい。ゲルの保管期間は極めて長く、ゲルは紡糸可能性も保持するので、本発明にはさらに優位性が付加されることとなる。

【0031】

本発明のさらに一つの局面に従って、本発明のコンパクトなポリマーゲルから繊維の調製プロセスを提供する。典型的に、前記の繊維は引張強度が2.5～13GPa、引張弾性率が100～270 GPa、第一デニール値の範囲0.50～10.0 d and a、第二デニール値の範囲が3～80 dである。本明細書で既述の通り、第一デニール値で低デニール値を、第二デニール値で高デニール値を表す。

【0032】

明記すべき点として、本発明のプロセスは、延伸倍率や紡糸パラメータなどの延伸パラメータを変えることで、低デニール及び高デニール繊維の調製に対応させるように操作可能である。高デニール繊維はロープ製造等の用途に、低デニール繊維は生化学用途に応用することができる。典型的に、第一デニール値は0.50～1.5 d、第二デニール値3～30 dである。

10

【0033】

このプロセスはコンパクトなポリマーゲルを120～200 °C、2～3 kg/cm²の温度と圧力で紡績して紡糸繊維を得ることから開始する。この紡糸手順は紡績装置またはシングルスクリュウ押出装置を使用して実施する。紡糸繊維は異なる温度条件で押出し、均一なデニールの繊維を取得する。連続モードにおいて、コンパクトなゲルを220 °C～230 °C～250 °C、195 °C～200 °C～210 °C、175 °C～185 °C～190 °C、145 °C～155 °C～160 °Cから構成されるグループから選択される最適な温度条件の下で押し出して繊維トウを生産し、デニールが均一な繊維を作る。しかし、両モードで使用される温度条件は従来型のゲル紡糸工程より低い。この改善は巨大分子鎖の纏れの大幅な削減及び鎖延長の最大化による紡糸単繊維の微細構造と形態学的完成度に帰結することによって、場合によっては超高温延伸処理による高性能単繊維を生産することができる。繊維の押し出し速度はさらに下流プロセスで必要な繊維数に依存して最適化する。

20

【0034】

デニールが均一な繊維を少なくとも一つの冷却媒質中で温度範囲5～30 °Cにおいて冷却し、冷却繊維を得る。この温度範囲が繊維の無定形性と結晶度を調節する上で極めて微妙であって、これに伴って次に制作される微小構造が多段式高温延伸によって超高強靱性を生み出すことが判明した。一実施形態における本発明の冷却媒質は水である。冷却された繊維をさらに水洗する、またはアセトンまたはヘキサンで洗浄した。代表的実施形態において、ゲル繊維を25 °Cに維持した水槽に通し、溶媒を除去してから、さらにアセトン槽に通して主として繊維からできる限り溶媒を除去した。

30

【0035】

次に冷却されたおよび/または洗浄された繊維を80～125 °Cで乾燥して乾燥された繊維を得た。次にこれを90～140 °C、延伸倍率5～10で高温延伸して本発明の高温延伸処理繊維ないし単なる繊維を得た。一実施形態において、高温延伸は多段式高温延伸である。

【0036】

本発明の一実施形態において、押し出し後の繊維に紡績装置と冷却槽間の距離を調節することによって空中延伸処理を行い、予め熱延された単繊維が均一に冷却され、ゲル繊維の無定形性と結晶度が分布するようにした。

【0037】

本発明に従い、コンパクトなゲルの使用は、繊維の欠陥および大幅な溶媒の残存比率を最小限とすることが本質的に容易になる紡績によって、紡糸繊維の形態と微細構造の効果的な制御を可能にする。より重要な点としては、本発明の同紡糸繊維を高温延伸すると超延伸が促進され、総延伸倍率が低い場合においても超高強靱性と超高弾力性繊維が得られる。本発明の一実施形態において、高引張強度と引張弾性率は極めて延伸倍率が低いとき、典型的に10未満で実現される。

40

【0038】

UHMWPE鎖のゲル化の仕組みが、デカリンとパラフィンでは、両者ともに高強度と高弾性率を持つUHMWPE繊維のゲル紡績において典型的な溶媒であるが、大きく異なることに注意することは重要である。両溶媒において、ゲル化は初期段階における濃度変動により促さ

50

れる液相分離によるものである。ゲル化速度と温度は二溶媒において大きく異なる。特に、デカリンの場合、ゲルと離漿からの溶媒流は結晶化の間に発生し、これによって紡績前に溶媒を除去して重合体濃度を高く調整することが容易になる。さらに、デカリン中におけるUHMWPEゲル化は重合体が多く含まれる相（異質的網系統）の中で相分離中に発生し、相分離が重合体の溶解プロセスにおいて最適温度と最適な時にゲル化/結晶化を発生させる駆動力である。また、同プロセスにおいては、核剤とフィラーを適度に配合することによって、さらに重合体鎖のゲル化と結晶化を相互補完的に促進する。この配合こそ場合によっては、巨大分子の鍵れが解かれた鎖を加熱と冷却プロセスにより最適な温度と時間管理によって凝集/圧縮して得るための最終的決定要因である。ゲル離漿はゲルからデカリンを除去して、これにより紡績可能なゲルの形態とレオロジーを制御しやすくするので重要な役割を演じる。

10

【0039】

本発明のさらに一つの局面に従って、本発明に従い得られる繊維は切断耐性がある複合材料、ロープや網の用途では有用である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

本発明を以下の限定することのない実施形態に照らして説明する。

〔実施例1〕

【0041】

本発明に従う繊維の調製プロセス（dis-UHMWPEのみ）
分子量270万の鍵れが解かれた超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）のコンパクトなゲルを、下記の通り、デカリンの異なる濃度範囲4～8wt %で、容量1リットルのパールリアクター内で常圧下窒素ブランケット下において抗酸化剤や他の添加剤と最初に混合しておく、ここに、50～80 rpmで合計2時間攪拌しつつ温度を150℃に維持した。このようにして調製されたコンパクトなゲルを150℃で、直径0.5mmの防止装置に窒素圧力2～3 kgで通して押し出した。こうして得た単繊維を水槽で冷却したが、これは5～10℃に設定されたいわゆるクエンチバスで行った。水槽で冷却後得られたゲル状単繊維を洗浄槽に通し、次に、25℃のアセトン槽に通した後、ライン上で乾燥した。乾燥した繊維を巻き取り速度25 m/minで巻き取った。最後に、デニールが均一な単繊維をスプールで巻き取った。同単繊維はポリエチレン鎖の物理的網状組織を構成し、炉内で延伸して溶媒の除去を行うために搬送できるほど強度がある。濃度が異なるゲルから生産された単繊維を最後に140℃で引張モードにおいて単回手順での高温延伸処理したところ、引張強度(TS)と引張弾性率(TM)とも、表1に示す通り、ゲル中のポリマー濃度が増加するに伴い増加することが判明した。

20

30

【表 1】

表1:ゲル内の重合体の濃度が高温延伸後に単繊維の力学的特性に及ぼす影響。

バッチNo.	ポリマー濃度 (Wt %)	引張弾性率 (GPa)	引張強度 (GPa)	%伸張	合計延伸比(TDR)
1	4	140	3.5	4.5	5
2	6	180	7.5	3.5	5
3	8	250	10.50	2.5	5

ここに:

dis-UHMWPEの分子量(MW):270万

ポリマー濃度:変動wt%,

核剤:0.15 wt %;

Closite15A:0.05 wt %;

Irgafos168:0.25 wt %;

Irganox1010:0.18 wt%,

キャスト:0.50 wt %;

10

【実施例 2】

【0042】

本発明に従う(dis-UHMWPE + ent-UHMWPE)繊維の調製プロセス

dis-UHMWPE (MW: 270万)とent-UHMWPE (MW: 500万)をゼロから50 wt %含むゲルを、実施例1と他のプロセス変数を同じに保って、調製した。紡糸についても例1と同じ方法を行ったが、成分ごとのポリマーゲルの濃度をゲル処理一貫して9 wt %に維持した。

【0043】

同じ実験条件で紡糸単繊維を別途調製し、引張強度(TS)、引張弾性率(TM)、デニール(d)について定性分析を行った。その次にここで得られた単繊維を135℃で一回にて高温延伸し、総延伸倍率6とし、その結果を表2に示す。判明した点は、高温延伸後に単繊維の力学的特性(TSとTM)とデニールが表2に示すように大きく変化したことである。本発明のプロセスによって極めて卓越した力学的特性を有するごく細いデニール単繊維を極めて効果的に生産できることが判明した。

20

30

【表 2】

表2:延伸前(A)と延伸後(B)に供給材料が単繊維の力学的特性とデニールに及ぼす影響

バッチ No.	母材種別	供給材料組成 (wt %)	引張強度 (GPa)		引張弾性率 (GPa)		デニール(d)	
			A	B	A	B	A	B
1	整って絡む	100	0.49	6.58	8.65	181.6	62.25	39.25
2	組み合わせ	90.10	0.64	12.55	0.75	262	55.55	28.35
3	組み合わせ	80.20	1.11	10.84	1.85	185	31.11	17.50
4	組み合わせ	60.40	1.20	10.23	1.91	173	20.15	10.67
5	組み合わせ	50.50	1.23	9.89	1.98	172	14.75	8.35
6	整って縫れが解かれた	100	1.48	12.15	2.26	145	7.25	3.16

40

【実施例 3】

【0044】

巻き取り速度別プロセス

dis-UHMWPE樹脂(MW: 270万)とent-UHMWPE (MW: 600万)ごとに濃度5%のゲルを例1と例2にそれぞれ説明されるプロセス条件の下で調製した。ここでは核剤の濃度をゲルの合計質量

50

の0.10% wtに維持した。ゲルを個別に単繊維に紡糸し、異なる巻き取り速度でスプールに巻き取った。巻き取り速度を上げることによって変化したデニールはゲル調製に使用した樹脂の種類によって影響を受けることが判明した。実際にデニールの減少は縫れが解かれた系列ではent-UHMWPE系列よりも著しく、延伸性が整列されたdis-UHMWPEではent-UHMWPEの巨大分子鎖(表3)より大きいことが示された。

【表 3】

表3:異なる巻き取り速度で紡糸したent-UHMWPEとdis-UHMWPE単繊維のデニール変化の比較

バッチNo.	巻取速度 m/min	dis-UHMWPE 単繊維	ent-UHMWPE 単繊維
		デニール(d)	デニール(d)
1	10	7.25	62
2	15	5.50	40
3	20	2.50	30
4	25	1.45	28

10

〔実施例 4〕

【0045】

異なるゲル化時間と押出温度でのプロセス

dis-UHMWPE (MW: 300万)の濃度5%のゲルを例1に従って150℃でゲル化時間2時間で調製した一方、濃度5%のent-UHMWPEのゲルを170℃、ゲル化時間4時間で調製した。しかし、両方のゲルは攪拌スピード70 rpmに一定して調製した。次にゲルを表4に纏めた典型的紡糸条件下で単繊維に紡糸した。表4に示されるように、ent-UHMWPEゲルは押し出し温度がdis-UHMWPEより高く(170℃)必要であった。紡糸された単繊維を総延伸倍率7で単一手順の高温延伸に掛けた。両方の単繊維の力学的特性とデニール値について定性分析した。dis-UHMWPEゲルから得た単繊維はent-UHMWPEゲルから得た単繊維より強靱性が高くデニールが小さかった。結果は、dis-UHMWPEはent-UHMWPE単繊維より延伸性が高く、高分子の方向性の度合いが高かった。dis-UHMWPEゲルは普通のUHMWPEゲルより低い押出温度で単繊維に紡糸することができた。

20

【表 4】

表4:紡糸履歴と繊維の物性:ent-UHMWPE (300万)とdis-UHMWPE (300万)ゲル

バッチNo.	ポリマー (Wt %)	QB温 度 (°C)	押出 温度 (°C)	WS (m / min)	TS (GPa)	TM (GPa)	デニール (d)
1	5 (ent- UHMWPE)	5	170	10	4.50	180	31
2	5 (dis- UHMWPE)	5	150	10	6.85	165	2.5

30

40

ここに:

QB温度:冷却水槽温度

WS:巻取速度

TS:引張強度

TM:引張弾性率

〔実施例 5〕

【0046】

異なる分子量を用いたプロセス

190万～600万までの分子量(MW)が異なるdis-UHMWPE樹脂を、例1に記述される条件と手順

50

でゲル化した。ゲルを処理し、溶媒を除去して、ポリマーゲル内の分子量が異なる樹脂の濃度を5.5 wt %に維持し、これらを表5に纏めた紡糸履歴に従い別個に単繊維に紡糸した。異なる分子量から得られた紡糸単繊維を延伸倍率5でさらに高温延伸し、力学的特性を評価した。結果を表5に纏めた。表5に示す通り、dis-UHMWPE樹脂の分子量が増加するに伴い、引張強度と引張弾性率が増加する傾向があることが判明した。

【表 5】

表5: dis-UHMWPの分子量が最適な紡糸条件の下で力学的特性に及ぼす効果

バッチNo.	Mw; dis- UHMWPE	QB 温度 (°C)	押出 温度 (°C)	WS (m/ min)	TS (GPa)	TM (GPa)	伸張処理 (%)
1	1.9	10	150	15	2.70	135	4.15
2	2.7	10	150	15	4.25	165	3.5
3	6.0	10	150	15	6.50	220	2.75

10

ここに:

QB温度: 冷却水槽温度

WS: 巻取速度

TS: 引張強度

TM: 引張弾性率

〔実施例 6〕

20

【 0 0 4 7 】

冷却水槽の異なる温度によるプロセス

dis-UHMWPE (MW: 270万) を使用して例1に記述されたようなゲルを9 wt %に調製した。ゲルを作るの処理条件はそれぞれ、例1と例2と同じであった。ゲルを温度範囲5 ~ 25°Cの冷却水槽(QB)で、紡糸装置と冷却水槽のエアギャップ20 mmの下で単繊維に紡糸した。以上の実験で調製された単繊維を高音で延伸し、力学的特性の定性分析を行った。表6に示されるように、力学的特性は冷却水槽温度の影響を受ける。

【表 6】

表 6: 冷却水槽温度の高温延伸された単繊維の力学的特性への効果

バッチ No.	QB 温度 (°C)	WWB 温度 (°C)	押出 温度 (°C)	WS (m/ min)	TS (GPa)	TM (GPa)	TDR
1	5	10	150	20	7.45	187	7
2	10	10	150	20	5.25	170	7
3	20	10	150	20	4.50	165	7
4	25	10	150	20	3.5	155	7

ここに:

QB 温度: 冷却水槽温度

WWB 水洗槽

WS: 巻取速度

TS: 引張強度

TM: 引張弾性率

TDR: 総延伸倍率(TDR)

縋れが解かれた UHMWPE の効果 270 万

核剤: 0.15wt %;

Closite15A: 0.05 wt %;

Irgafos168: 0.25 wt %;

Irganox1010: 0.18 wt %

キャスト: 0.50 wt %;

〔実施例 7〕

【0048】

異なる ent- 及び dis-UHMWPE の比によるプロセス

揃いのよい dis-UHMWPE (MW: 600 万) と揃いのよい ent-UHMWPE (MW: 800 万) を例 1 と例 2 に示すようにデカリン中で濃度 6 wt % に調製した。次に dis-UHMWPE と添加濃度 95:5 wt % (dis-UHMWPE と ent-UHMWPE) の MW: 800 万の普通の UHMWPE を 5 % 混合したゲルを調製した。添加濃度 95:5 wt % で ent-UHMWPE と dis-UHMWPE の逆構成比を用いて別のゲルを調製した。しかし、ゲルを作るときの処理条件は例 1 と同じであった。以上三種類のゲルを紡糸して単繊維を作り、引張モードで高温延伸後に単繊維の力学的特性を評価した。結果を表 7 に纏めた。ent-UHMWPE または dis-UHMWPE が低濃度 (5 wt %) の場合は表 7 に示される通り力学的特性に影響することが観察された。

【表 7】

表 7:ゲル内の添加物組成が高温延伸後に繊維の力学的特性に及ぼす影響

バッチ No.	dis- UHMWPE / ent-UHMWPE	WWB 温度 (°C)	押出 温度 (°C)	WS (m / min)	TS (GPa)	TM (GPa)	TDR
1	100:0	8	150	10	6.25	167	5
2	95:5	8	150	10	5.15	185	5
3	5:95	8	150	10	7.25	225	5
4	0:100	8	150	20	5.75	189	5

10

ここに:

QB 温度:冷却水槽温度

WWB 水洗槽

WS:巻取速度

TS:引張強度

TM:引張弾性率

20

TDR:総延伸倍率(TDR)

縫れが解かれた UHMWPE の効果 270 万

核剤:0.15wt %;

Closite15A:0.05 wt %;

Irgafos168:0.25 wt %;

Irganox1010:0.18 wt %

キャスト:0.50 wt %;

30

〔実施例 8〕

【0049】

異なる高温延伸温度によるプロセス

紡糸された単繊維はdis-UHMWPEとent-UHMWPEの混合比90:10 wt %のゲルから、例2(表2)と他の条件を等しくして調製した。この単繊維を120~140°Cの異なる温度で高温延伸した。以上の試料の力学的特性を定性分析し、結果を表8に纏めた。延伸温度が上がるにつれて引張強度と引張弾性率も増加する傾向を示すことが観察された。また、紡糸単繊維を単一処理での高温延伸で処理すると表8に示される通り、延伸倍率6で、力学的特性が大幅に増強された。

40

【表 8】

表8:高温延伸温度の力学的特性への影響

バッチNo.	高温延伸処理後 温度、℃	TS (GPa)	TM (GPa)	%伸張
1	未高温延伸処理	0.64	0.75	20
2	120	1.85	102	14
3	130	2.65	186	2.91
4	140	12.50	282	2.6

ここに:

TS:引張強度

TM:引張弾性率

10

〔実施例 9〕

【0050】

紡糸ギャップを変えたプロセス

dis-UHMWPEとent-UHMWPEの混合比90:10 (wt %)から成るゲルを使用して、紡糸単繊維を例2と表2に記述されたのと同様の方法で、但し紡糸ギャップのみ変えて調製した。この例の単繊維は紡糸装置と冷却水槽の紡糸ギャップを、表9に記述されている通り10 mm~30 mmの範囲で変えて調製した。しかし、異なる紡糸ギャップで調製した単繊維を140℃で高温延伸し、延伸倍率7で延伸した。その力学的特性は紡糸装置と冷却水槽の紡糸ギャップにより影響を受けた。さらに重要な点として、引張特性が最も高い最も均一な紡績糸を得るには、紡糸ギャップが一定であって冷却水槽表面の波打ちがほとんどないことが必要条件であることが判明した。

20

【表 9】

表 9:高温延伸後の単繊維の力学的特性に対する紡糸装置と冷却水槽のエアギャップの影響

バッチ No.	紡糸装置 と冷却水槽の間の ギャップ(mm)	TS (GPa)	TM (GPa)	TDR
1	10	2.25	125	7
2	15	6.5	140	7
3	20	12.65	262	7
4	30	7.24	180	7

30

ここに:

TS:引張強度

TM:引張弾性率

TDR:総延伸倍率(TDR)

40

〔実施例 10〕

【0051】

異なる押出温度と紡糸モードを用いたプロセス

4 % UHMWPEゲル(MW: 800万)を例に記述されたのと同じ方法で、バッチモードと連続モードの両方を用いて単繊維に紡糸した。高温延伸後の繊維の力学的特性ならびに紡糸条件を

50

表10に纏めた。両方のモードで得られた結果は再現性があった。

【表 1 0】

表 10 高温延伸繊維の紡糸履歴と力学的特性

バッチ No.	QB 温度(°C)	押出温度 (°C)	WS (m/min)	紡糸モード	TS (GPa)	TM (GPa)	TDR
1	7	165-170- 175-178	25	連続	2.75	129	6
2	7	173	25	バッチ	3.55	137	6

10

ここに:

TS:引張強度

TM:引張弾性率

TDR:総延伸倍率(TDR)

UHMWPE の MW:8M:

ポリマー濃度:4 wt %;

核剤:0.15 %:

20

Closite15A:0.05%:

キャスト:0.3%:

Irganox1010:0.25%:

Irgafos168:0.3%:

延伸温度:140 °C

単一処理延伸

30

〔実施例 1 1〕

【 0 0 5 2 】

異なる紡糸溶媒を用いたプロセス

濃度5%の分子量800万-UHMWPE樹脂から単繊維を、例1に記述されているのと同じ方法で、デカリン、パラフィン油及び混合溶媒(デカリンとパラフィン油)を使用した最適紡糸条件で調製し、紡糸履歴を表11に記述した。異なる溶媒を使用した後得られた紡糸済み単繊維を別個に高温延伸して、力学的特性の定性分析を行った。結果を表11に示す。その結果は、力学的特性が紡糸中に使用された溶媒系の種別によって影響を受けることを示している。

40

【表 1 1】

表 11: 溶媒の種別ごとの繊維の力学的特性に対する効果

バッチ No.	紡糸溶媒	QB 温度 (°C)	押出温度 (°C)	WS (m/min)	TS (GPa)	TM (GPa)	TDR
1	デカリン	10	170	25	2.65	125	8
2	パラフィン油	10	170	25	3.21	138	8
3	デカリン + パラ フィン油 (80/ 20)	10	170	25	4.25	150	8

10

ここに:

QB 温度: 冷却水槽温度

WWB 水洗槽

WS: 巻取速度

TS: 引張強度

TM: 引張弾性率

20

TDR: 総延伸倍率(TDR)

UHMWPE の MW: 800 万

ポリマー濃度: 5wt %;

核剤: 0.15 %;

Closite15A: 0.05%;

キャスト: 0.3%;

Irganox1010: 0.25%;

30

Irgafos168: 0.3%;

延伸温度: 140 °C

単一処理延伸

【実施例 1 2】

【0 0 5 3】

高温延伸後の力学的特性

dis-UHMWPE (MW: 500万) を使用して 4wt% ゲルをデカリン中で例 1 のプロセス条件下で調製した。このゲルを処理温度 165°C で単繊維に紡糸して、冷却水槽温度 5 °C、浴槽の温度 27 °C にそれぞれ維持した。バッチモードでの単繊維調製に用いた紡糸手順は例 1 に記述されたものとおなじである。紡糸された単繊維を巻き取り速度 25 m/min でスプールに巻き取った。紡糸された単繊維をさらに 140 °C で高温延伸し、高温延伸後に均一で極細デニールの連続した長さを持ち表 12 に示される優れる力学的特性がある単繊維が調製された。総延伸倍率 (TDR) 9.50 とした場合高温延伸に力学的特性の著しい強化及びデニールの削減を見た。

40

【表 1 2】

表12: 高温延伸後のdis-UHMWPE繊維の力学的特性とデニールの変化

バッチNo.	試料の種別	TS (GPa)	TM (GPa)	デニール(d)
1	高温延伸前	0.85	15.50	4.25
2	高温延伸後	5.65	195	0.52

ここに:

TS: 引張強度

TM: 引張弾性率

【実施例 1 3】

10

【0 0 5 4】

整列されたMW: 500万のdis-UHMWPEのコンパクトなゲルをデカリンの中で例1とプロセスの全変数を同じに保って、調製した。但し、ポリマーゲル内のポリマー濃度を4.5 wt %に維持した。紡糸単繊維を例1と同じ実験条件下で調製した。但し、紡糸装置の直径は紡糸中に広い(0.8 mm)ものを使用した。得られた単繊維を145 °Cで単一処理による高温延伸し、総延伸倍率6とし、次に引張強度(TS)、引張弾性率(TM)、デニール(d)について定性分析を行い、その結果を表13に纏めた。高温延伸された単繊維の力学的特性(TSとTM)とデニール値は、表13に示されるとおり、大幅に変化した。これらの結果から明らかになったことは、本発明のプロセスがデニールと力学的特性ともに優れる単繊維を生産するために相当効果的であることである。

20

【表 1 3】

表13: dis-UHMWPE繊維の高温延伸後の力学的特性とデニールの変化

バッチNo.	試料の種別	TS (GPa)	TM (GPa)	デニール(d)
1	高温延伸前	0.55	10.50	21.50
2	高温延伸後	4.65	179	9.25

ここに:

TS: 引張強度

TM: 引張弾性率

【0 0 5 5】

30

本発明の実施例ならびに多様な特長および優位性の詳細を限定することのない実施例を参照することによって次に説明する。確立している既存のコンポーネントならびに処理技術についての説明は省略し、本発明の実施例についての理解を不要に困難にしないようにした。本発明に使用されている例は単に本発明の実施例を実用化可能にする方法の理解を容易にし、この分野の技能を持つ者が本発明の実施例を実施することを可能にするのみを目的としている。従って、例によって本発明の実施例の範囲を限定するものと解釈されてはならない。

【0 0 5 6】

前記の具体的実施例は本発明の実施例が持つ一般的性質をじゅうぶんに明らかにしているので、現状の知識を適用することにより他者は前記の一般的概念から乖離することなく前記の具体的実施例を異なる用途のために変更および/または適合することができる。従って、同適合や変更は本発明の実施例と同等の物としての意味およびその範囲で理解されることが意図されるべきであり、意図されている。本明細書に使用されている句節の用法や用語は説明目的のためであって限定するために使用されてはいない。従って、本明細書に記載された実施例は優先的実施例に基いて説明されていると同時に、同分野の技能を有する者は本明細書に記載された実施例が本明細書で説明された実施例の意図および範囲で変更しても実践可能であることが認められる。

40

【技術的優位性と経済的意義】

【0 0 5 7】

- UHMWPE前駆素材は予め縫れが解かれたものであり、普通のUHMWPE前駆素材によるより

50

もゲル化時間が短く低温でのゲル生産は容易になり、このため、紡糸された単繊維の紡糸中における形態特性と微細構造を制御するために欠かせない連鎖拡張を最大化できたが、この点は究極的には、高温延伸による高分子方向性を最大化することを容易にし、有利な力学的特性を得ることにつながる。

- 本発明のプロセスは高温延伸の前段階ですでに細いデニールの単繊維を実現するために役立つ。
- 紡糸可能なコンパクトなゲルはdis-UHMWPE母材を含むので、ポリマースラリーの直接投入中に押出加工機を通して出てくる大量の溶媒(>90%)が回避された。このため、本プロセスは溶媒の再利用や回収をより安全、容易で経済的にする。
- 形態と微細構造の改善による繊維のコア構造に含まれる残留溶媒が最小化できるので 10
超高強度、高弾力性繊維の生産が促される。
- 卓越した力学的物性が既知のプロセス (>100 DR) より低い総延伸倍率(<10 DR)で得られた。
- 本発明のプロセスは高速紡績に有利である。
- 本発明のプロセスは力学的物性と高度の配向を有する欠陥の無い微細デニール繊維を生産することが可能な洗練された微細構造と形態特性を提供する。
- 本発明のプロセスは長期間(最長六カ月まで)紡績特性を保持するゲルを提供する。
- 本発明のプロセスは熱安定性ならびに匍匐耐性の改善を推進する。
- 本発明のプロセスはデニール値が高い繊維と低いもの両者ともを調製するために利用 20
される。

【0058】

本明細書を一貫して用語「成す」「構成する」やその類語としての「組成する」または「なしている」は記載されている要素、整数または手順または要素、整数または手順の群を含むがその他の要素、整数または手順またはその他の要素、整数または手順の群を除くことなくこれらを含むことを含意している。

【0059】

「少なくとも」または「少なくとも1つの」という表現の使用は、1つまたは複数の目的物質または結果を得るために、本発明の実施例において使用される場合があることに従い、1つまたは複数の要素または成分または数量の使用を示唆している。

【0060】

異なる物理パラメータ、寸法や数量を表す数値は概数であって、物理パラメータ、寸法や数量に代入された数値より高い値は本発明と請求項の範囲に含まれることが意図されている。但し、明細書に逆の記載がなされている場合はこの限りではない。

【0061】

本発明のいくつかの実施形態が説明されたが、これらの実施形態は例までとしてのみ記載されているのであって、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。本発明のプロセスまたは化合物または処方または組み合わせの変種または変更は本発明の範囲内である限り、本発明を検討するに当たり当分野に関する技能を有する者には可能でありうる。このような変種や変更は本発明の範囲に含まれる。付帯請求項その等価項目は本発明の範囲と本質の範囲に入る同形態または変更を含むことを意図している。 40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 8 K	9/00	(2006.01)	C 0 8 K	9/00	
C 0 8 K	5/01	(2006.01)	C 0 8 K	5/01	
C 0 8 K	5/03	(2006.01)	C 0 8 K	5/03	
C 0 8 L	91/00	(2006.01)	C 0 8 L	91/00	
C 0 8 K	5/134	(2006.01)	C 0 8 K	5/134	
C 0 8 J	3/205	(2006.01)	C 0 8 J	3/205	C E S
D 0 1 F	6/04	(2006.01)	D 0 1 F	6/04	A
D 0 1 F	6/46	(2006.01)	D 0 1 F	6/46	A

- (72)発明者 サトパシー, ウマ サンカー
インド共和国 ヴァドダラ 3 9 0 0 1 6 ゴルワ, リファイナリー ロード, サハヨグ ソサイエティー, ハウス No. C - 3 8
- (72)発明者 ガンダム, サチャ スリニヴァーサ ラオ
インド共和国 ヴァドダラ 3 9 1 3 4 5 P. O. ペトロケミカルズ, リライアンス インダストリーズ リミテッド, リライアンス タウンシップ, セクター - 1 D - 3 7
- (72)発明者 マツール, アジット ベハリ
インド共和国 ヴァドダラ 3 9 1 3 4 5 P. O. ペトロケミカルズ, リライアンス インダストリーズ リミテッド, リライアンス タウンシップ, セクター - 1 D - 3 8
- (72)発明者 ジャスラ, ラクシュ ヴィル
インド共和国 ヴァドダラ 3 9 0 0 0 8 ニュー サマ ロード, オーピーピー. ドゥルガ テンプル, サンダーヴァン ソサイエティー B - 2 4 5
- (72)発明者 サルマ, クリシュナ レンガナス
インド共和国 ヴァドダラ 3 9 1 3 4 5 P. O. ペトロケミカルズ, リライアンス インダストリーズ リミテッド, リライアンス タウンシップ, セクター - 1 D F - 4 3
- (72)発明者 シャー, アミットクマル プナムシャンド
インド共和国 ヴァドダラ 3 9 0 0 2 2 Nr. アミットナガル サークル, ヴィアイピー ロード, パラジナガル ソサイエティー 6 5
- (72)発明者 アミン, ヨギーニ マヘシュブハイ
インド共和国 ヴァドダラ 3 9 0 0 2 3 スプハンプラ Nr. サムタ フラット, パヴァンドハム ソサイエティー B - 3 5
- (72)発明者 メータ, ガウラン マニラル
インド共和国 ヴァドダラ 3 9 0 0 2 1 ハリナガル, オフ ゴトリ ロード Nr. ラジェシュ タワー, マンガラム パーク B / 9
- (72)発明者 パテル, ナヌブハイ フルジブハイ
インド共和国 ヴァドダラ 3 9 0 0 2 1 ゴトリ, オーピーピー. アブヒシェク ソサイエティー, グニャン ジョット ソサイエティー C / 1 9
- (72)発明者 パテル, ヴィラル クマル
インド共和国 ヘダ 3 8 7 0 0 1 ナジダード Nr. マドゥヒ, モタ ポア

審査官 山 崎 真奈

- (56)参考文献 特開昭59-232123(JP, A)
特開昭61-231212(JP, A)
特開平02-043241(JP, A)
特表2008-508433(JP, A)
特開2011-079920(JP, A)
米国特許出願公開第2009/0117805(US, A1)

米国特許出願公開第2009/0123748(US,A1)

米国特許出願公開第2011/0082262(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L	1 / 00	-	101 / 16
C 08 K	3 / 00	-	13 / 08
C 08 J	3 / 00	-	3 / 28
D 01 F	1 / 00	-	6 / 96
	9 / 00	-	9 / 04
D 01 D	1 / 00	-	13 / 02