

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5389784号  
(P5389784)

(45) 発行日 平成26年1月15日 (2014. 1. 15)

(24) 登録日 平成25年10月18日 (2013. 10. 18)

(51) Int. Cl.

F I

DO 4 H 1/46 (2012. 01)

DO 4 H 1/46

DO 4 H 1/4374 (2012. 01)

DO 4 H 1/4374

DO 4 H 3/105 (2012. 01)

DO 4 H 3/105

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-506294 (P2010-506294)  
 (86) (22) 出願日 平成20年4月28日 (2008. 4. 28)  
 (65) 公表番号 特表2010-526216 (P2010-526216A)  
 (43) 公表日 平成22年7月29日 (2010. 7. 29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/005482  
 (87) 国際公開番号 W02008/136963  
 (87) 国際公開日 平成20年11月13日 (2008. 11. 13)  
 審査請求日 平成23年4月27日 (2011. 4. 27)  
 (31) 優先権主張番号 11/799, 620  
 (32) 優先日 平成19年5月2日 (2007. 5. 2)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男  
 (74) 代理人 100084009  
 弁理士 小川 信夫  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニードルパンチされたナノウェブ構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 ミクロンより大きい繊維直径を有する繊維の第2のウェブに結合された、1ミクロン以下の繊維直径を有するポリマー繊維の第1のウェブを含む複合シートであって、第1および第2のウェブがニードルパンチによって結合されており、第2のウェブの繊維がニードルパンチによって第1のウェブに開けられた孔を埋める働きをし、かつ第2のウェブの繊維を第2のウェブに固定したまま、第2のウェブが第1のウェブの表面を越えて突出するようにその長さの一部を第1のウェブに押し通し、ここで、第1および第2のウェブの繊維が混ざられていないことを特徴とする複合シート。

【請求項 2】

ポリマーナノウェブをフェルトに結合して、複合シートを形成する方法であって、前記ナノウェブおよび前記フェルトを対面する関係で提供する工程と、一部の繊維が前記フェルトから前記ナノウェブを通して突出するように、かつナノウェブとフェルトの繊維が混ざらないように前記フェルトを前記ナノウェブにニードルパンチする工程とを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノウェブ構造体、特にニードルパンチによって基材に結合されたナノウェブの分野に関する。

【背景技術】

10

20

## 【 0 0 0 2 】

「ナノウェブ」は、1マイクロメートル未満の数平均直径を有する繊維を主に含むかまたはそれだけを含む不織ウェブである。ナノウェブは、その孔寸法が非常に小さくかつ表面積対体積比が高いため、例えば、高温気体ろ過、高性能空気ろ過、廃水ろ過、生物的汚染物質用のろ過膜、電池および他のエネルギー蓄積装置用のセパレータなどの、多くの用途のための基材として用いられることが期待されてきた。しかしながら、これらの用途のためのナノウェブの1つの欠点は、その機械的完全性が不十分であることである。

## 【 0 0 0 3 】

ナノ繊維の数平均直径は、1000nm未満であり、20nmほどであることもある。この寸法では、ナノ繊維が層状で厚い膜として形成されている場合であっても、得られる構造の機械的強度は、それらを通ずる通常の液体または気体流などのろ過用途のための大きな衝撃、あるいは最終用途の製造工程の際の巻取り(winding)および取扱いに必要なより高い強度に耐えるのに不十分である。また、例えば電界紡糸または電気ブロー加工(electroblowing)によって作製されたナノウェブは、典型的に約20%未満の低い固体体積含量(固体性(solidity))を有する傾向がある。

## 【 0 0 0 4 】

また、支持されていないナノウェブは、例えば、ある製品用途のために表面処理を加えたり積層したりする際の、巻取りまたは後処理のときなど、縦方向(MD)に張力をかけたときに幅の過度の減少(「ネッキング」)を示す。材料が巻き出されて再度巻かれる場合、張力が変動することにより、様々な幅が生じ、シート特性のばらつきを生む可能性がある。張力の付加に対してより堅牢な材料が求められている。このような材料は、ナノウェブを支持ウェブまたはスクリムに結合することによって得ることができる。

## 【 0 0 0 5 】

ニードルパンチは、梳毛機(card)または他の装置によって通常製造されている繊維の機械的結合の形態である。この処理により、ニードル織機を用いて、緩い繊維のウェブが凝集した不織布に変換される。様々なタイプのニードル織機が当該技術分野で周知であり、不織ウェブを通して繊維を機械的に配向することによって不織ウェブを結合する働きをする。この処理はニードリング、またはニードルパンチと呼ばれる。パーブニードルを基体(board)に設置し、繊維をパンチ加工してバットにしてから引き抜いて、繊維が交絡された状態にする。針を非整列の配置で隔置する。1分当たりのストローク、織機当たりの針の数、バットの進行速度、針の貫通の程度、およびバットの重量を変えることによって、様々な布帛密度を作ることができる。ニードル織機を操作することで、模様付きかまたは模様の付いていない製品を製造することができる。

## 【 0 0 0 6 】

ニードルパンチは通常、不織ウェブの透気性を高めることが当該技術分野で公知である。しかしながら、ある条件下において、ニードルパンチを用いると不織ウェブの透過性を低下させることが可能である。Foster Needle Co.によって自社ウェブサイト上で公開された文献によれば、「透過性を低くするのは、透過性を高くするより達成するのが難しい」。布帛の透過性を低くするポイントは、できる限りフェルトの目を「緊密」にすることである。フェルトの目が「緊密」である(言い換えれば、間隔を詰めかつできる限り密に針が打たれている)ほど、透過性が低くなる。この論理によれば、当業者は、1ミクロン未満の直径を有する繊維を含むウェブの小孔構造を維持するだけのために、多量の針の貫通(平方インチ当たり)を予測するであろう。

## 【 発明の概要 】

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の第1の実施形態は、1ミクロンより大きい繊維直径を有する繊維の第2のウェブに結合された、1ミクロン以下の繊維直径を有するポリマー繊維の第1のウェブを含む複合シートであり、第2のウェブの繊維の一部が、多数の不連続領域においてポリマー繊維の第1のウェブを通して突出する。

## 【0008】

本発明の別の実施形態は、ポリマーナノウェブをフェルトに結合して、複合シートを形成する方法であり、本方法は、ナノウェブおよびフェルトを対面する関係で提供する工程と、一部の繊維がフェルトからナノウェブを通して突出するように、フェルトをナノウェブにニードルパンチする工程とを含む。

## 【0009】

本発明の複合シートは、以下に限定はされないが、バグハウスフィルタ、電気掃除機フィルタ、空気清浄フィルタおよび他の気体もしくは液体ろ過用途などの多くのろ過用途に有用であり得る。

## 【発明を実施するための形態】

10

## 【0010】

「不織布」という用語は、多数のランダムに分布した繊維を含むウェブを意味する。繊維は、一般に、互いに結合されていてもまたは結合されていなくてもよい。繊維は、短繊維または長繊維であり得る。繊維は、単一の材料、あるいは異なる繊維の組合せとしてかまたはそれぞれ異なる材料から構成される同様の繊維の組合せとして多数の材料を含み得る。

## 【0011】

「圧延」は、ウェブを2つのロール間のニップに通すプロセスである。これらのロールは互いに接触していてもよく、またはロール表面間に固定されたまたは可変の間隙があってもよい。「型押されていない」ロールは、それらを製造するのに用いられるプロセスの能力の範囲内で平滑な表面を有するロールである。点結合ロールとは異なり、ウェブをニップに通す際にウェブ上に意図的にパターンを生成するための点またはパターンは存在しない。

20

## 【0012】

「スクリム」は、支持層であり、ナノウェブを結合、接着または積層できるようにするための何らかの平面構造であり得る。好都合には、本発明に有用なスクリム層は、スパンボンド不織布層であるが、不織繊維などの梳毛ウェブから作製可能である。いくつかのフィルタ用途に有用なスクリム層では、プリーツおよび永久折れ目 (dead fold) を保持するのに十分な剛性が必要である。

## 【0013】

30

本明細書で用いられる際の「ナノ繊維」という用語は、約1000nm未満、さらには約800nm未満、さらには約50nm~500nm、さらには約100~400nmの数平均直径または断面を有する繊維を指す。本明細書で用いられる際の直径という用語は、非円形の最大断面を含む。ナノウェブは、数平均繊維直径が1ミクロン未満の繊維のウェブと定義される。

## 【0014】

紡糸されたままのナノウェブは典型的に、電界紡糸、例えば従来の電界紡糸または電気ブロー加工、および場合によってはメルトブロー加工プロセスによって製造されるナノ繊維を主に含むかまたはそれだけを含む。従来の電界紡糸は、全体が参照により本明細書に援用される米国特許第4,127,706号明細書に示されている技術であり、溶液中のポリマーに高い電圧をかけて、ナノ繊維および不織マットを生成する。しかしながら、電界紡糸プロセスの総処理量が低すぎて、より重い坪量のウェブを形成する際に商業的に存立できない。

40

## 【0015】

「電気ブロー加工」プロセスは、全体が参照により本明細書に援用される国際特許公報、国際公開第03/080905号パンフレットに開示されている。ポリマーおよび溶媒を含むポリマー溶液流れを、貯蔵タンクから紡糸口金内の一連の紡糸ノズルへと供給する。紡糸口金には高い電圧がかけられ、また、そこからポリマー溶液が放出される。一方、任意に加熱される圧縮空気が、紡糸ノズルの側面または周囲に配置された空気ノズルから出される。この空気は、吹込みガス流としてほぼ下方向に向けられ、新たに出されたポリ

50

マー溶液を覆って送出し、繊維ウェブの形成に役立つ。繊維ウェブは、真空チャンバーの上方の接地された多孔質の収集ベルト上に集められる。電気ブロー加工プロセスにより、比較的短い期間で、約 1 g s m を超える、さらには約 40 g s m 以上もの坪量での、商業的な規模および量のナノウェブの形成が可能になる。

【0016】

ナノウェブの処理は、それらが壊れやすいために非常に難しい。この理由のため、ナノウェブを処理しやすくするために、ナノウェブを直接スクリムに付着させることが時として好都合である。したがって、本発明の複合シートは、スクリムをさらに含むことができ、ナノウェブは、フェルトまたは支持スクリムとともにニードルパンチされる前にスクリムに支持される。スクリムは、スクリムに紡糸されたナノ繊維ウェブを集めて組み合わせるためのコレクタ上に配置される。

10

【0017】

スクリムの例としては、メルトブローン不織布、ニードルパンチ不織布またはспанレース不織布などの様々な不織布、織布、編布、紙などが挙げられ、ナノ繊維層をスクリム上に追加することができる限り、限定されずに用いることができる。

【0018】

本発明のナノウェブを形成するのに用いることができるポリマー材料は、特に限定されないが、これらとしては、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエステル、セルロースエーテルおよびエステル、ポリアルキレンスルフィド、ポリアリーレンオキシド、ポリスルホン、変性されたポリスルホンポリマーおよびそれらの混合物などの付加ポリマーおよび縮合ポリマー材料の両方が挙げられる。これらの一般的種類に含まれる好ましい材料としては、ポリ(塩化ビニル)、ポリメチルメタクリレート(および他のアクリル樹脂)、ポリスチレン、およびそれらのコポリマー(A B A 型ブロックコポリマーを含む)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(塩化ビニリデン)、架橋および非架橋形態にある様々な加水分解度(87%~99.5%)のポリビニルアルコールが挙げられる。好ましい付加ポリマーはガラス質である傾向がある(室温より高い $T_g$ )。これは、ポリ塩化ビニルおよびポリメチルメタクリレート、ポリスチレンポリマー組成物あるいは合金の場合であり、あるいはポリフッ化ビニリデンおよびポリビニルアルコール材料では結晶性が低い場合である。ポリアミド縮合ポリマーの1つの好ましい種類は、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン6,6-6,10などのナイロン材料である。本発明のポリマーナノウェブは、メルトブロー加工によって形成され、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブチレンなどのポリオレフィン、ポリ(エチレンテレフタレート)などのポリエステル、および上記のナイロンポリマーなどのポリアミドを含む、メルトブロー加工してナノ繊維にすることが可能な任意の熱可塑性ポリマーを用いることができる。

20

30

【0019】

繊維ポリマーの $T_g$ を低下させるために、当該技術分野において公知の可塑剤を上記の様々なポリマーに添加することが好都合であり得る。好適な可塑剤は、電界紡糸または電気ブロー加工されるポリマー、ならびにナノウェブを組み込むことになる特定の最終用途に応じて決まることになる。例えば、ナイロンポリマーは、水で、または電界紡糸または電気ブロー加工プロセスから残っている残留溶媒でも可塑化され得る。ポリマー $T_g$ を低下させるのに有用であり得る他の当該技術分野において公知の可塑剤としては、限定はされないが、脂肪族グリコール、芳香族スルファミド(sulphanomides)、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル(dihexyl phthalate)、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジドデカニル、およびフタル酸ジフェニルからなる群から選択されるものを含むがこれらに限定されないフタル酸エステルなどが挙げられる。参照により本明細書に援用される「Handbook of Plasticizers」、George Wypych編、2004 Chemtec Publishingには、本発明に用いることができる他のポリマー/可塑剤の組合せが開示されている。

40

【0020】

50

紡糸されたままのナノウェブ（およびスクリム）は、物理的特性の所望の改良を与えるために、ニードリングプロセスの前に圧延され得る。本発明の一実施形態では、紡糸されたままのナノウェブは、2つの型押されていないロール間のニップ内に供給され、2つの型押されていないロールのうち、一方のロールは型押されていない軟質ロールであり、一方のロールは型押されていない硬質ロールであり、ナノウェブのナノ繊維がカレンダーニップに通した際に可塑化された状態にあるように、硬質ロールの温度は、 $T_g$ （ポリマーがガラス質からゴム状の状態に変化する温度として本明細書で定義される） $\sim T_{om}$ （ポリマーの溶融開始の温度として本明細書で定義される）の間の温度に維持される。さらに、不織ウェブを、任意にナノ繊維ポリマーの $T_g \sim$ 最低 $T_{om}$ の間の温度に加熱しながら、延伸することができる。延伸は、ウェブがカレンダーロールにMDまたはCDのいずれかあるいはその両方で供給される前および/または後のいずれかで行うことができる。

10

#### 【0021】

本発明のニードルパンチ方法において、ニードルパンチ操作に用いられる針の直径は、ナノウェブのナノ繊維の平均直径の少なくとも500倍、および好ましくはナノ繊維の平均直径の少なくとも1000倍である。

#### 【0022】

本発明の方法によれば、粗繊維と細繊維とを混ぜる（intermingling）（これは先行技術により針打ちされた繊維構造に典型的である）よりむしろ、針で穿孔されているのが硬いシートであるかのように、粗繊維を優先的にナノウェブ構造に押し通す。粗繊維を粗繊維ウェブに固定したまま、粗繊維がナノウェブの表面を越えて突出するようにその長さの一部をナノウェブに押し通す。粗繊維は、針によってナノウェブに開けられた孔を埋める働きをすることにより、細繊維ウェブの細孔構造に対するニードリングの衝撃を低減する。このようにして、結合された複合シートの平均細孔径は、ニードルパンチの前のナノウェブおよび粗繊維ウェブの平均細孔径以下になり得る。

20

#### 【0023】

本発明において、ニードリングの量は制限されない。しかしながら、他のニードリング操作と同様に、所望の細孔構造およびナノウェブと粗繊維ウェブとの間の結合量を与えるために、多くの要因を最適化しなければならない。それらの要因としては、針のサイズおよびタイプ、ニードリングの量、ニードリングの深さ、繊維のタイプ、長さ、デニールおよびウェブ密度の観点からの適切な粗繊維の選択が挙げられる。

30

#### 【0024】

本発明の方法は、熱間圧延または炉における加熱によるなど、ニードルパンチ後に複合シートを熱処理する工程をさらに含み得る。

#### 【実施例】

#### 【0025】

##### 実施例1

ギ酸中のポリアミド-6,6の24%溶液を、国際公開第03/080905号パンフレットに記載のような電気ブロー加工によって紡糸してナノウェブにした。数平均繊維直径は約422nmであった。ナノウェブの公称坪量は28.5グラム/平方メートル（gsm）であり、厚さは60ミクロンであった。

40

#### 【0026】

約2オンス/平方ヤードの坪量を有する、80%のKevlar（登録商標）繊維および20%のポリエステル繊維でできた4層のバックング材料を、手動のニードル織機を用いて、平方インチ当たり様々な貫通レベルで、ポリアミドナノウェブにニードリングした。織機の針は、38ゲージ（直径0.5mm）（これはナノウェブの平均繊維直径の約1185倍である）であった。次に、PMI（Porous Materials Incorporated）製の標準キャピラリーフローポロメトリー装置を用いて、細孔構造について測定を行った。

#### 【0027】

任意選択による圧延を、ハンドシート（hand sheet）積層体試料を2つの銅

50

製のロールカレンダーニップへ送出することによって行った。カレンダーを、0.045 インチの間隙、850ポンド/リニアインチのニップ圧に設定し、室温で操作した。

【0028】

表 1

試料	材料の構成	ニードリング の程度	最小細孔径 (ミクロン)	最大細孔径 (ミクロン)	平均流細孔径 (ミクロン)
A	単一の バックング層	なし	4.321	246.5	46.5
B	4層の バックング	800 p p s i	1.3794	455.0	29.0
C	4層のバ ックング + ナノウェブ	なし	0.7708	14.5	5.9
D	4層の バックング + ナノウェブ	200 p p s i	0.6617	216.9	5.3
E	4層の バックング + ナノウェブ	800 p p s i 圧延	0.957	110.8	15.4

10

20

【0029】

粗繊維のみからできた材料の平均流孔径が所望の複合シート材料の小孔層の条件を満たすのに必要な直径より十分大きいことが、試料AおよびBから分かる。ニードリングなしで粗繊維および細繊維材料を単に積層すると(試料C)、細繊維材料によって与えられる細孔構造が形成される。試料Dは、ニードリングしたにもかかわらず、結合されていない複合体の平均流孔径が実質的に維持され得ることを示している。しかしながら、細繊維材料を用いない場合に見られるほどではないが、最大孔径が増加されたことに留意されたい。試料Eは、さらなるニードリングにより、平均流孔径が増加し始めることを示している。しかしながら、材料の圧延は、最大孔径をうまく抑える。

30

【0030】

実施例1は、予想に反して、粗繊維材料用のサイズの針を用いて、ナノウェブの細孔構造に悪影響を与えず、かつフェルトの目を緊密にするのに緻密なニードリングを必要とせずに、ナノウェブを粗繊維の1つまたは複数のウェブに積層することができることを示している。

【0031】

実施例2

国際公開第03/080905号パンフレットに記載の方法を用いて、10gsmの坪量を有するナノウェブを、ポリアミド-6,6から33.9gsmのポリエステルスパンレース(Sontara(登録商標)、DuPont(Wilmington, DE))へと紡糸した。平均繊維直径は400nmであった。このナノウェブを、ニードルパンチによって、14オンスの部分的に固化されたポリエステルフェルト(Southern Felt)に結合した。

40

【0032】

ニードルパンチは、フェルトおよびスクрим+ナノウェブ構造を、ナノウェブがフェルトに対して内側になるように組み合わせる工程と、フェルト側からニードルパンチする工程とを含んでいた。線速度は1.5メートル/分であった。インチ当たりの貫通(PPI)の数は383であった。積層体の透気性は、32立法フィート/分(cfm)であった。

50

## 【0033】

## 実施例3

国際公開第03/080905号パンフレットに記載の方法を用いて、5 g s mの坪量を有するナノウェブを、ポリアミド - 6,6 から33.9 g s mのポリエステルスパンレース (Sontara (登録商標)) へと紡糸した。平均繊維直径は400 nmであった。このナノウェブを、ニードルパンチによって、14 オンスの部分的に固化されたポリエステルフェルト (Southern Felt) に結合した。

## 【0034】

ニードルパンチは、フェルトおよびスクリム+ナノウェブ構造を、ナノウェブがフェルトに対して内側になるように組み合わせる工程と、フェルト側からニードルパンチする工程とを含んでいた。線速度は1.5メートル/分であった。インチ当たりの貫通 (PPI) の数は383であった。積層体の透気性は、37 立法フィート/分 (cfm) であった。

10

## 【0035】

## 実施例4

国際公開第03/080905号パンフレットに記載の方法を用いて、10 g s mの坪量を有するナノウェブを、ポリアミド - 6,6 から33.9 g s mのポリエステルスパンレース (Sontara (登録商標)) へと紡糸した。平均繊維直径は400 nmであった。このナノウェブを、ニードルパンチによって、14 オンスの完全に固化されたポリエステルフェルト (Southern Felt) に結合した。

20

## 【0036】

ニードルパンチは、フェルトおよびスクリム+ナノウェブ構造を、ナノウェブがフェルトに対して内側になるように組み合わせる工程と、フェルト側からニードルパンチする工程とを含んでいた。線速度は1.5メートル/分であった。インチ当たりの貫通 (PPI) の数は383であった。積層体の透気性は26.1 立法フィート/分 (cfm) であった。

次に、本発明の態様を示す。

1. 1ミクロンより大きい繊維直径を有する繊維の第2のウェブに結合された、1ミクロン以下の繊維直径を有するポリマー繊維の第1のウェブを含む複合シートであって、前記第2のウェブの繊維の一部が、多数の不連続領域においてポリマー繊維の前記第1のウェブを通して突出する複合シート。

30

2. 前記第1および第2のウェブがニードルパンチによって結合される上記1に記載の複合シート。

3. 前記複合シートの平均孔径が、結合前の前記第1および第2のウェブを合わせたものの平均孔径以下である上記1に記載の複合シート。

4. 前記第1のウェブが少なくとも5 g s mの坪量を有する上記1に記載の複合シート。

5. 前記第1のウェブと前記第2のウェブとの間に配置されたスクリムをさらに含む上記1に記載の複合シート。

6. 前記第1のウェブがスクリムと前記第2のウェブとの間にあるように配置されたスクリムをさらに含む上記1に記載の複合シート。

40

7. ポリマーナノウェブをフェルトに結合して、複合シートを形成する方法であって、前記ナノウェブおよび前記フェルトを対面する関係で提供する工程と、一部の繊維が前記フェルトから前記ナノウェブを通して突出するように、前記フェルトを前記ナノウェブにニードルパンチする工程とを含む方法。

8. 前記複合シートを熱処理する工程をさらに含む上記7に記載の方法。

9. 前記熱処理が熱間圧延または炉における加熱を含む上記8に記載の方法。

10. 熱処理が、前記ナノウェブのポリマーのガラス転移温度前後で行われる上記8に記載の方法。

11. 前記ニードルパンチの針が、前記ナノウェブの繊維の平均直径の少なくとも500倍の直径を有する上記7に記載の方法。

50

12. 前記ニードルパンチの針が、前記ナノウェブの繊維の平均直径の少なくとも 1 0 0 0 倍の直径を有する上記 7 に記載の方法。
13. 前記熱処理の方法が圧延である上記 9 に記載の方法。



---

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 シモンズ グレン イー

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19311 アボンデール ファーンウッド ドライブ 1  
39

(72)発明者 コーリ アニル

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23113 ミッドロージャン ソーニー コート 1411  
2

審査官 家城 雅美

(56)参考文献 特開2005-256267(JP,A)

特開2001-279570(JP,A)

特開平08-172946(JP,A)

特開2007-002350(JP,A)

特開2005-043779(JP,A)

国際公開第2006/016601(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D04H1/00-18/04

B32B1/00-43/00