

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5514730号
(P5514730)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日(2014.4.4)

(51) Int.Cl.	F 1
D04H 1/4326 (2012.01)	D04H 1/4326
C08G 77/04 (2006.01)	C08G 77/04
D01D 5/04 (2006.01)	D01D 5/04
D01F 6/76 (2006.01)	D01F 6/76
D04H 1/728 (2012.01)	D04H 1/728

請求項の数 10 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2010-534963 (P2010-534963)
(86) (22) 出願日	平成20年11月20日 (2008.11.20)
(65) 公表番号	特表2011-503387 (P2011-503387A)
(43) 公表日	平成23年1月27日 (2011.1.27)
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/012962
(87) 国際公開番号	W02009/067232
(87) 国際公開日	平成21年5月28日 (2009.5.28)
審査請求日	平成23年11月21日 (2011.11.21)
(31) 優先権主張番号	61/003,793
(32) 優先日	平成19年11月20日 (2007.11.20)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	596012272 ダウ・コーニング・コーポレイション アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード 2200
(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維を含む物品およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.01 μm から 100 μm の平均直径を有する纖維を含む物品であって、前記纖維が、
- (i) 式 :

$$(R_3SiO_{1/2})_w(R_2SiO_{2/2})_x(RSiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z \quad (I)$$

(式中、各 R は、無機基、有機基、およびこれらの組合せの群から選択され、w は 0 から 0.95 であり、x は 0 から 0.95 であり、y は 0 から 1 であり、z は 0 から 0.9 であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、および y + z が 0.1 から 1 である) を有するオルガノポリシロキサンと、(ii) 式 (I) (式中、各 R は、無機基、有機基、およびこれらの組合せの群から選択され、w および x はそれぞれ独立に 0 よりも大きく、 $w + x + y + z = 1$ であり、y + z は 0.1 未満である) を有するオルガノポリシロキサンとのブレンド。

- (iii) 式 (I) (式中、各 R は、無機基、有機基、およびこれらの組合せの群から選択され、w および x はそれぞれ独立に 0 よりも大きく、 $w + x + y + z = 1$ であり、y + z は 0.1 未満である) を有するオルガノポリシロキサン、

- (iv) オルガノポリシロキサン (i) および (ii) の硬化生成物、

- (iv) オルガノポリシロキサン (ii) の硬化生成物、ならびに

- (i)、(ii)、及び (iii) の組合せ

から選択されるオルガノポリシロキサン成分を含む (ただし、前記纖維が、有機ポリマー

10

20

、全有機コポリマー、およびオルガノシロキサン-有機コポリマーを含まず、前記オルガノポリシロキサン成分のガラス転移温度(T_g)が、50から300であることを条件とする)、物品。

【請求項2】

オルガノポリシロキサン(iii)が、少なくとも50,000g/molの数平均分子量(Mn)を有する、請求項1に記載の物品。

【請求項3】

前記纖維が、(iii)オルガノポリシロキサン(i)および(ii)の硬化生成物、または(iv)オルガノポリシロキサン(ii)の硬化生成物を含み、前記硬化生成物(iii)または前記硬化生成物(iv)中の少なくとも1個のRが架橋反応によって生成した部分を表す、請求項1または2に記載の物品。 10

【請求項4】

前記オルガノポリシロキサン成分が、前記纖維中に、前記物品中の前記纖維の全質量に基づいて少なくとも1質量%の量で存在する、請求項1~3のいずれか一項に記載の物品。

【請求項5】

前記纖維が、導電性改良剤成分をさらに含む、請求項1~4のいずれか一項記載の物品。

【請求項6】

前記物品が、前記オルガノポリシロキサン成分を含む組成物のエレクトロスピニングによって形成される不織マットとしてさらに定義される、請求項1~5のいずれか一項に記載の物品。 20

【請求項7】

纖維を含む物品を形成させる方法であって、組成物のエレクトロスピニングにより纖維を形成させる工程を含み、前記組成物が、

- (i)式:

$$(R_3SiO_{1/2})^w (R_2SiO_{2/2})^x (RSiO_{3/2})^y (SiO_{4/2})^z \quad (I)$$

(式中、各Rは、無機基、有機基、およびこれらの組合せの群から選択され、wは0から0.95であり、xは0から0.95であり、yは0から1であり、zは0から0.9であり、 $w+x+y+z=1$ であり、かつ、y+zは0.1から1である)

を有するオルガノポリシロキサンと、(ii)式(I)(式中、各Rは、無機基、有機基、およびこれらの組合せの群から選択され、wおよびxはそれぞれ独立に0よりも大きく、 $w+x+y+z=1$ であり、y+zは0.1未満である)を有するオルガノポリシロキサンとのブレンド。 30

- (ii)式(I)(式中、各Rは、無機基、有機基、およびこれらの組合せの群から選択され、wおよびxはそれぞれ独立に0よりも大きく、 $w+x+y+z=1$ であり。かつ、y+zは0.1未満である)を有するオルガノポリシロキサンの群から選択されるオルガノポリシロキサン成分を含む(ただし、前記組成物が、有機ポリマー、全有機コポリマー、およびオルガノシロキサン-有機コポリマーを含まず、前記オルガノポリシロキサン成分のガラス転移温度(T_g)が、50から300であることを条件とする)、方法。 40

【請求項8】

少なくとも1個のRが架橋可能な官能基を表す、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記組成物がキャリア溶媒をさらに含む、請求項7または8に記載の方法。

【請求項10】

1種または複数種の前記オルガノポリシロキサンが、前記組成物中に、組成物の全質量に基づいて5質量%から95質量%の量で存在する、請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は纖維を含む物品および纖維を含む物品の形成方法に関する。より詳細には、本発明は、ポリマーを含む纖維を含む物品に関する。

【背景技術】

【0002】

不織纖維マットは、その不織纖維マットの形成方法とともに当技術分野で知られている。特に、本出願が主に関係している不織纖維マットは、高分子ナノ纖維またはミクロ纖維、すなわちナノメートルまたはミクロンのオーダーの平均直径を有し、ポリマーから形成される纖維を含む。このような不織纖維マットは、多種多様な潜在的な用途、その中でも例えば、濾過、医療、纖維製品、および触媒用途に起因して、産業界、学界、政府プログラムにおける活発な研究開発のテーマである。

10

【0003】

エレクトロスピニングは、不織纖維マット形成に用いられてきた方法の一つである。エレクトロスピニングは、溶液をシリンジに投入する工程、この溶液をシリンジポンプによりシリンジの先端に押しやる工程、および先端で液滴を形成させる工程を含む。電圧をシリンジに印加して、溶液の帯電ジェットを形成させる。このジェットは、接地コレクターに堆積されるまで、静電反発力により連続的に長く伸ばされ、吹き付けられ、これによって不織纖維マットが形成される。

【0004】

高分子のナノ纖維またはミクロ纖維を含む公知の不織纖維マットは、種々の有機および無機高分子物質から形成されてきた。これらの物質には、ケイ素、二酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、カーボン（例えば、カーボンナノチューブ）、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ホウ素、窒化ホウ素、二酸化チタン、酸化亜鉛、および他の酸化金属および窒化金属、ナイロン（登録商標）⁶およびその誘導体、ポリアルケン、ポリスチレン、ポリスルホン、ならびにポリウレタンが挙げられる。纖維は、ポリエチレンおよび合成親水性高分子（例えば、ポリエチレンオキシドなど）に加えて、親水性生体高分子（例えば、タンパク質、多糖類、コラーゲン、フィブリノーゲン、シルク、およびヒアルロン酸など）から形成されてきた。

20

【0005】

これらの不織纖維マットのぬれ挙動は、種々の商業的用途において重要であり、不織纖維マットの表面のエネルギーまたは化学と、ナノスケールでの表面粗度との両方に依存する。特に、不織纖維マットでの優れた疎水性を達成して、その疎水性により、不織纖維マットを防水および自浄式用途に適するようにすることが一般に望まれている。ある種のコポリマーから形成された高分子纖維を含む不織纖維マットは、優れた疎水性を示したが、そのようなコポリマーは有機高分子を含み、このことにより、多くの用途において不十分である耐火性を示す。このように、纖維製品などの多くの用途で、このような不織纖維マットの耐火性を増加させることが一般に要望されている。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Rosati, D.; Perrin, P.; Navard, P.; Harabagiu, V.; Pinteala, M.; Simionescu, B. C. *Macromolecules*, 1998, 31, 4301

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述の点を考慮すると、これまでまだ達成されたことがない程度に物品の耐火性を増加させながら、物理特性の中でも、優れた疎水性を達成するという要望に基づいた纖維を含む物品が形成される可能性が残されている。このような物品の形成方法を開発する余地も残されている。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

本発明は、纖維を含む物品およびその物品の形成方法を提供する。この纖維は：

(i) 式：

$$(R_3SiO_{1/2})^w (R_2SiO_{2/2})^x (RSiO_{3/2})^y (SiO_{4/2})^z \quad (I)$$

(式中、Rは、無機基、有機基、およびこれらの組合せの群から選択され、wは0から約0.95であり、xは0から約0.95であり、yは0から1であり、zは0から約0.9であり、およびw+x+y+z=1である)

を有するオルガノポリシロキサン、

(ii) 式(I)を有する前記オルガノポリシロキサンの硬化生成物、ならびに

(i) および(ii)の組合せ

の群から選択される(ただし、この纖維が、有機ポリマー、全有機コポリマー、およびオルガノシロキサン 有機コポリマーを含まないことを条件とする)。この物品の形成方法は、組成物から纖維を形成させる工程を含む。纖維を形成させるために用いる組成物は、オルガノポリシロキサン(I)を含む(ただし、この組成物が、有機ポリマー、全有機コポリマー、およびオルガノシロキサン 有機コポリマーを含まないことを条件とする)。

【0009】

オルガノポリシロキサン(I)、(I)の硬化生成物、またはこれらの組合せを含む纖維を含む物品は、優れた疎水性と、まだ達成されたことがない程度に最大化された耐火性とを示し、これによって、物品を、用途の中でもとりわけ防水性纖維製品に理想的なものとする。

本発明のその他の利点は、添付の図面と関連させて考察しながら以下の詳細な記述を参考することによってより深く理解され、その真価が容易に認められるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、エレクトロスピニング方法の概略図である。

【図2】図2は、纖維を含む物品の1000Xに拡大した走査型電子顕微鏡画像である。この纖維は、1)トリクロロメタン/ジメチルホルムアミドの9:1混合物(質量基準)と、2)一般式: RSiO_{3/2}(式中、Rは、フェニル基、メチル基、およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有するオルガノポリシロキサンとを含む組成物であって、37質量%の固形分を有する組成物から形成される。

【図3】図3は、纖維を含む物品の1000Xに拡大した走査型電子顕微鏡画像である。この纖維は、1)トリクロロメタン/ジメチルホルムアミドの9:1混合物(質量基準)と、2)一般式: RSiO_{3/2}(式中、Rは、フェニル基、メチル基、およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有するオルガノポリシロキサンとを含む組成物であって、45質量%の固形分を有する組成物から形成される。

【図4】図4は、纖維を含む物品の1000Xに拡大した走査型電子顕微鏡画像である。この纖維は、1)トリクロロメタン/ジメチルホルムアミドの9:1混合物(質量基準)と、2)一般式: RSiO_{3/2}(式中、Rは、フェニル基、メチル基、およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有するオルガノポリシロキサンとを含む組成物であって、52質量%の固形分を有する組成物から形成される。

【図5】図5は、纖維を含む物品の1000Xに拡大した走査型電子顕微鏡画像である。この纖維は、1)トリクロロメタン/ジメチルホルムアミドの9:1混合物(質量基準)と、2)一般式: RSiO_{3/2}(式中、Rは、フェニル基、メチル基、およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有するオルガノポリシロキサンとを含む組成物であって、64質量%の固形分を有する組成物から形成される。

【図6】図6は、1)トリクロロメタン/ジメチルホルムアミドの9:1混合物(質量基準)と、2)一般式: RSiO_{3/2}(式中、Rは、フェニル基、メチル基、およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有するオルガノポリシロキサンとを含む組成物の、粘度と質量%固形分との相関を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図7】図7は、纖維を含む物品の2000Xに拡大した走査型電子顕微鏡画像である。この纖維は、1)トリクロロメタン/ジメチルホルムアミドの9:1混合物(質量基準)と、2)一般式： $R SiO_{3/2}$ (式中、Rは、フェニル基、プロピル基、およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有するオルガノポリシロキサンとを含む組成物であって、70質量%の固形分を有する組成物から形成される。

【図8】図8は、1)トリクロロメタン/ジメチルホルムアミドの9:1混合物(質量基準)と、2)一般式： $R SiO_{3/2}$ (式中、Rは、フェニル基、プロピル基、およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有するオルガノポリシロキサンとを含む組成物(固形分70質量%である)から形成される、纖維の横断面の20,000Xに拡大した走査型電子顕微鏡画像である。

【図9】図9は、纖維を含む物品の1000Xに拡大した走査型電子顕微鏡画像である。この纖維は、1)トリクロロメタン/ジメチルホルムアミドの9:1混合物(質量基準)と、2)一般式： $R SiO_{3/2}$ (式中、Rは、フェニル基、プロピル基、およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有するオルガノポリシロキサンとを含む組成物であって、60質量%固形分を有する組成物から形成される。

【図10】図10は、纖維を含む物品の1000Xに拡大した走査型電子顕微鏡画像である。この纖維は、1)トリクロロメタン/ジメチルホルムアミドの9:1混合物(質量基準)と、2)トリメチル末端封鎖MQ樹脂であるオルガノポリシロキサンおよび直鎖状オルガノポリシロキサンである追加のオルガノポリシロキサンの4:1ブレンド(質量比)とを含む組成物であって、50質量%の固形分を有する組成物から形成される。

【発明を実施するための形態】

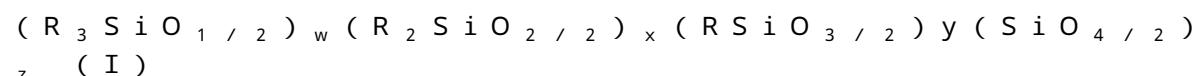
【0011】

本発明の詳細な説明

本発明は、纖維14を含む物品10および物品10の形成方法を提供する。物品10は纖維14だけを含むこともでき、あるいは纖維14と他の要素とを含むこともできる。例えば、纖維14は、織物でも不織でもよく、物品10自体が織物となつても不織マットとなつてもよい。一つの実施態様では、図2~5、7、9、および10で示すように、纖維14および物品10は不織であり、物品10は、不織マットとしてさらに定義される。別の実施態様では(図示せず)、纖維14および物品10は不織であり、物品10は織布ウェブとしてさらに定義される。あるいは物品10は膜(図示せず)であつてもよい。纖維14は、均一であつても不均一であつてもよく、任意表面粗度を有してよい。一つの実施態様では、物品10は基材上のコーティング(図示せず)である。あるいは、物品10は、基材上に堆積された纖維マット(図示せず)を含んでもよい。物品10は、布地、通気性布地、フィルター、またはこれらの組合せであつてもよいこともまた意図している。さらに、物品10は、種々の産業、例えば触媒、フィルター、太陽電池、電気部品、および抗菌剤用途に用いることができる。物品10のその他の潜在的用途として、油と水の分離用または生体医用デバイス用(例えば血管代用デバイス用など)の超疎水性多孔質膜としての使用、および非粘着性通気性を与える熱傷包帯における使用が挙げられる。

【0012】

纖維14はオルガノポリシロキサン成分を含む。このオルガノポリシロキサン成分は、(i)式：



(式中、Rは、無機基、有機基、およびこれらの組合せの群から選択され、wは0から約0.95であり、xは0から約0.95であり、yは0から1であり、zは0から約0.9であり、およびw+x+y+z=1である)を有するオルガノポリシロキサン、

(ii)式(i)の硬化生成物、ならびに

(i)および(ii)の組合せ

から選択される。

式(I)中、下付き文字w、x、y、およびzはモル分率である。下付き文字wは、あ

10

20

30

40

50

るいは0から約0.8、あるいは0から約0.2の値を有し；下付き文字xは、あるいは0から約0.8、あるいは0から約0.5の値を有し；下付き文字yは、あるいは0.3から1、あるいは約0.5から1の値を有し；下付き文字zは、あるいは0から約0.5、あるいは0から約0.1の値を有する。当技術分野では知られているとおり、M単位は一般式：R₃SiO_{1.2}で表され、D単位は一般式：R₂SiO_{2.2}で表され、T単位は一般式：R₁SiO_{3.2}で表され、およびQ単位は一般式：SiO_{4.2}で表される。このように、上記一般式：(I)は、M、D、T、および/またはQ単位を含んでいてよく、このような単位の任意の組合せを含んでいてよいオルガノポリシロキサンを表す。

【0013】

一つの実施態様では、上記式(I)でy+zは約0.1から1である。この実施態様では、したがって、Qおよび/またはT単位が存在し、これによってこのオルガノポリシロキサンが樹脂状成分（すなわち、M単位で末端封鎖された骨格を有し、主にD単位を含む純直鎖状オルガノポリシロキサンとは対照的な、分岐状オルガノポリシロキサン）となることが明らかである。特に、Qおよび/またはT単位は、ほとんどの場合、この実施態様のオルガノポリシロキサンだけから形成され且つ纖維14がその構造を長時間保持できる十分な物理特性を有する纖維14を提供するために十分な量で存在する。纖維14はこの実施態様のオルガノポリシロキサンだけから形成することができるが、以下に詳述するところ、追加のオルガノポリシロキサンを含む追加成分から形成させることは十分に理解されるであろう。一つの具体的実施態様では、オルガノポリシロキサンは、上記式(I)でy=1の場合であるT単位のみを含んでいる。別の具体的実施態様では、オルガノポリシロキサンは、wおよびzの両方が0より大きい場合であるMおよびQ単位のみを含む。当然ながら、オルガノポリシロキサンはM、D、T、およびQ単位の任意の組合せを含むことができる。

【0014】

他の実施態様では、y+zが約0.1未満であり、wおよびxは、それぞれ独立に、0よりも大きい。この実施態様では、オルガノポリシロキサンは、Tおよび/またはQ単位をいずれも全く含まない（この場合、オルガノポリシロキサンは直鎖状MDポリマーである）か、あるいはこのような単位を非常に少ない量で含む。この実施態様では、オルガノポリシロキサンは、少なくとも約50,000g/mol、より典型的には少なくとも100,000g/mol、最も典型的には少なくとも300,000g/molの数平均分子量(Mn)を有して、この実施態様のオルガノポリシロキサンから形成される纖維14がその構造を長時間保持できるような十分な物理特性を有するこの実施態様のオルガノポリシロキサンを提供する。この実施態様において、wおよびxの値に関しては、wは0.003以下であり、より典型的には0.002以下であり、最も典型的には0.001以下であり、xは、典型的には少なくとも0.997、より典型的には少なくとも0.998、最も典型的には少なくとも0.999である。再び、纖維14はこの実施態様のオルガノポリシロキサンだけから形成させることができるが、以下に詳述する追加のオルガノポリシロキサンを含む追加の成分から形成することは十分に理解されるであろう。

【0015】

上記一般式：(I)で、Rは、酸素含有基、酸素を含まない有機基、およびこれらの組合せの群から選択することができる。例えば、Rは、直鎖状または分岐状のC₁からC₁₀のヒドロカルビル基の群から選択される置換基を含んでいてよい。あるいは、Rは、直鎖状または分岐状のC₁からC₁₀の置換されたヒドロカルビル基の群から選択される置換基を含んでいてよい。Rによって表される置換された基は、1個以上の同じであるかまたは異なる置換基を含有することができる（ただし、纖維の形成を妨げない基であることを条件とする）。置換基の例として、以下に限定されないが、F、Cl、Br、I、OH、OR²、OCH₂CH₂OR³、CO₂R³、OC(=O)R²、C(=O)NR³₂（式中、R²は、C₁からC₈のヒドロカルビルであり、R³

10

20

30

30

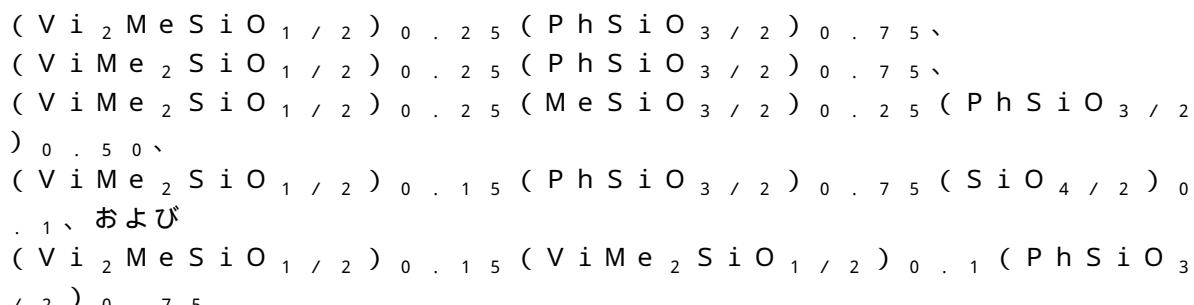
40

50

は、R²またはHである)が挙げられる。あるいは、Rは、芳香族基の群から選択される置換基を含んでいてもよい。当然ながら、Rは、Rとして適すると説明した上記置換基の任意の組合せを含んでいてもよいことは理解されよう。例えば、Rとしては、以下に限定されないが、1から5個の炭素原子(C₁~C₅)の鎖を有する直鎖状および分岐状ヒドロカルビル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、ペンチル、イソブチル、sec-ブチル基など)、炭素およびフッ素原子を有する直鎖状または分岐状のC₁からC₅のヒドロカルビル基、芳香族基(フェニル、ナフチルおよび縮合環システムを含む基)、C₁からC₅のエーテル、C₁からC₅の有機ハロゲン、C₁からC₅の有機アミン、C₁からC₅の有機アルコール、C₁からC₅の有機ケトン、C₁からC₅の有機アルデヒド、C₁からC₅の有機カルボン酸、およびC₁からC₅の有機エステルが挙げられ得る。より典型的には、Rとしては、以下に限定されないが、1から3個の炭素原子(C₁~C₃)の鎖を有する直鎖状および分岐状ヒドロカルビル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、およびイソプロピル)、炭素およびフッ素原子を有する直鎖状または分岐状のC₁からC₃のヒドロカルビル基、フェニル、C₁からC₃の有機ハロゲン、C₁からC₃の有機アミン、C₁からC₃の有機アルコール、C₁からC₃の有機ケトン、C₁からC₃の有機アルデヒド、およびC₁からC₃の有機エステルが挙げられる。一つの具体的な実施態様では、Rは、独立に、芳香族基およびC₁からC₃のヒドロカルビル基の群から選択される、ただし、芳香族基およびC₁からC₃のヒドロカルビル基の両方がオルガノポリシロキサン成分に存在することを条件とする。加えて、式(I)を有するオルガノポリシロキサンの少なくとも1個のRが触媒の存在下で反応して、式(I)を有するオルガノポリシロキサンの硬化生成物を形成することができる架橋性官能基であってよい。このような架橋性官能基の例として、以下に限定されないが、ケイ素結合水素、アルケニル、アルキニル、OH、加水分解性基、アルケニルエーテル、アクリロイルオキシアルキル、置換アクリロイルオキシアルキル、およびエポキシ置換有機基が挙げられる。架橋性基が硬化生成物を形成することができるが、纖維14中に架橋性基が未反応で残存し、後でさらなる反応に使用可能であってもよいことは十分に理解されるであろう。あるいは、纖維14が上記式(I)を有するオルガノポリシロキサンの硬化生成物を含む場合、硬化生成物中の少なくとも1個のRは、架橋反応によって生成した基を表し、この場合においてRは、架橋基に加えて別のオルガノポリシロキサン鎖を表すことができる。

【0016】

本発明の目的に好適な式(I)で表されるオルガノポリシロキサンの一つの例は、一般式: RSiO_{3/2}(式中、Rはフェニル基、メチル基およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有する。本発明の目的に好適な式(I)で表されるオルガノポリシロキサンの別の例は、一般式: RSiO_{3/2}(式中、Rはフェニル基、プロピル基およびこれらの組合せの群から選択される)で表される単位を有する。本発明の目的に好適な式(I)で表されるオルガノポリシロキサンの別の例は、トリメチル末端封鎖MQ樹脂である。式(I)を有するオルガノポリシロキサンの具体例として、以下に限定されないが、以下の式を有するものが挙げられる:



(式中、Meはメチルであり、Viはビニルであり、Phはフェニルであり、括弧の外の下付き数字はモル分率を示す。また先の式において、単位の順序は特定されていない。本発明の目的に好適な式(I)で表されるオルガノポリシロキサンの硬化生成物の例は、ト

10

20

30

40

50

リメチル末端封鎖MQ樹脂とSi-H官能性直鎖状オルガノポリシロキサンとの硬化生成物である。ここで記述するオルガノポリシロキサン成分の製造方法は当技術分野で公知である。

【0017】

オルガノポリシロキサン成分に関する化学式パラメーターに加えて、オルガノポリシロキサン成分は、典型的には、纖維14が形成される温度の60以内の温度では固体または半固体状態である。より典型的には、オルガノポリシロキサン成分は、周辺温度の60

以内で固体または半固体状態である。最も典型的には、オルガノポリシロキサン成分は纖維14が形成される温度付近では固体または半固体状態である。さらに、オルガノポリシロキサン成分は、典型的には少なくとも25、より典型的には約30から約50、最も典型的には約50から約300のガラス転移温度 T_g を有する。オルガノポリシロキサン成分の所望の物理状態を得るために、オルガノポリシロキサン成分は、典型的には、少なくとも約300g/mol、より典型的に約1,000から約2,000,000g/mol、最も典型的には約2,000g/molから約2,000,000g/molの数平均分子量(M_n)を有する。当然ながら、y+zが約0.1未満である実施態様では、オルガノポリシロキサン成分には、上述したとおり、所望の物理状態を得るために、高い M_n 値が求められることが十分に理解されよう。

【0018】

纖維14は、式(I)を有するオルガノポリシロキサンのブレンドを含むことができる。一つの実施態様では、オルガノポリシロキサンのブレンドは、上述した式(I)を有するオルガノポリシロキサンを含む。別の実施態様では、ブレンドは、式： $(R^1_3SiO_{1/2})_w \cdot (R^1_2SiO_{2/2})_x \cdot (II)$ (式中、 R^1 は、無機基、有機基、およびこれらの組合せから選択され、w'およびx'は独立に0より大きく、かつ、 $w' + x' = 1$ である)をさらに満たすオルガノポリシロキサンを含むことができる。実際には、式(II)を有するこの実施態様のオルガノポリシロキサンは、上述した直鎖状MDポリマーと同じでよい直鎖状オルガノポリシロキサンであってよい。しかし、式(II)で、w'は典型的に約0.003から約0.5、より典型的に約0.003から約0.05であり、x'は典型的に約0.5から約0.999、より典型的に約0.95から約0.999であり、この場合この直鎖状オルガノポリシロキサンは「追加の」オルガノポリシロキサンとみなされ、上述の直鎖状MDポリマー(他のオルガノポリシロキサンを含むことなく纖維14に単独で含まれていてよいMDポリマー)とは異なる。あるいは、式(II)で表される追加の直鎖状オルガノポリシロキサンは、約350g/molから約50,000g/mol、より典型的に約5,000から約50,000g/molの分子量を有することによって特徴づけられ得る。 R^1 は、上記式(I)を有するオルガノポリシロキサンのRと同じであっても異なっていてもよい。上記式(I)で表されるオルガノポリシロキサンが直鎖状MDポリマーである場合であっても、式(II)を有する追加のオルガノポリシロキサンが、このオルガノポリシロキサンが分子量 M_n またはw'およびx'の値により区別可能な状態で、なお存在していてよいことを理解されたい。

【0019】

一つの実施態様で、纖維14は、樹脂状成分である式(I)を有するオルガノポリシロキサンと、式(II)を有する直鎖状オルガノポリシロキサンとを含む。一つの具体的な例は、トリメチル末端封鎖MQ樹脂および直鎖状オルガノポリシロキサンの4:1(質量比)ブレンドであり、ここでMQ樹脂および直鎖状オルガノポリシロキサンは未架橋のままである。式(I)を有する樹脂状成分と式(II)を有する直鎖状オルガノポリシロキサンとのブレンドは、特に、優れた機械特性(高降伏応力・引裂きを含む)を有するが、同時に有意に低い弾性率を有する物品10をもたらし、これにより脆弱性が最小化され且つ弾性が最大化された物品10(特に纖維14を含む不織マット)をもたらす。当然ながら、纖維14は、MおよびD単位のみ、MおよびT単位のみ、M、DおよびT単位のみ、MおよびQ単位のみ、M、D、およびQ単位のみ、あるいはM、D、T、およびQ単位のみを含む別々のオルガノポリシロキサンの任意の組合せを含んでいてよいことが理解され

10

20

30

40

50

よう。

【0020】

すべてのオルガノポリシロキサン（オルガノポリシロキサン成分および任意の追加のオルガノポリシロキサンを含む）は、典型的には、物品10中の纖維14の全質量に基づいて少なくとも95質量%、より典型的には約97から約100%の量で、纖維14中に存在する。一つの実施態様では、纖維14は、本質的にオルガノポリシロキサンからなる。典型的には、オルガノポリシロキサン成分（すなわち、式（I）を有するオルガノポリシロキサンおよび／またはそれらの硬化生成物）は、纖維14中に、物品10中の纖維14の全質量に基づいて少なくとも1質量%の量で存在する。

【0021】

本発明は、纖維14が、有機ポリマー、全有機コポリマー、およびオルガノシロキサン有機コポリマーを含まないというただし書に従っている。本明細書で用いる有機ポリマーとは、炭素-炭素結合のみからなる骨格を有するポリマーである。本明細書において用いる用語、ポリマーの「骨格」とは、重合の結果として生成する鎖およびこの鎖に含まれる原子を指す。したがって、有機ホモポリマー、ならびに全有機コポリマーは、本発明の纖維14から特に除外される。加えて、オルガノシロキサン 有機コポリマー、すなわちポリマーの骨格に炭素原子およびシロキサン結合両方を有するものは、本発明の纖維14から除外される。しかし、纖維14は、含まれるポリマー間の架橋で形成された炭素-炭素結合（例えば、Rが架橋反応によって生成した基を表し、少なくとも1個の追加のオルガノポリシロキサン鎖が組み込まれる場合の、オルガノポリシロキサンポリマー鎖間の炭素-炭素結合）を、纖維14中に含まれるポリマーの骨格に炭素-炭素結合が存在しない限り、含むことができることは理解されたい。ポリマー間の架橋部分の炭素-炭素結合の存在は容認される。なぜなら、架橋部分のそのような結合の存在は、纖維14中の有機物含量が低いこと、より具体的にはC-H含量が低いことに起因して、纖維14の耐火性に無視できる影響しか与えないからである。

【0022】

オルガノポリシロキサン成分および追加のオルガノポリシロキサンに加えて、纖維14は、添加剤成分、ならびに／または、上述により説明したオルガノポリシロキサン成分および追加のオルガノポリシロキサン以外の高分子成分をさらに含んでもよい（ただし纖維14は有機ポリマー、全有機コポリマー、およびオルガノシロキサン 有機コポリマーを含まないことを条件とする）。添加剤成分が纖維14中に存在する場合、添加剤成分は、物品10中の纖維14の全質量に基づいて、約0.001から約5.0質量%の量で存在することができる。

【0023】

纖維14に含ませることができると具体的な添加剤成分に関して、有機ポリマー、全有機コポリマー、およびオルガノシロキサン 有機コポリマーが存在しないという上記条件が満たされることを条件として制限は全くないが、纖維14に含ませることができる添加剤成分の一つの例は、導電性改良剤成分である。この導電性改良剤成分は、優れた纖維の形成に貢献し得、特に纖維14がエレクトロスピニング工程（以下にさらに詳述する）によって形成される場合には、纖維14の直径を最小限にすることをさらに可能にする。典型的に、導電性改良剤成分はイオン性化合物を含む。これらの導電性改良剤成分は、一般に、アミン、有機塩、および無機塩、ならびにこれらの組合せの群から選択される。典型的な導電性改良剤として、アミン、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第三級スルホニウム塩、および無機塩と有機クリプタンドとの混合物が挙げられる。より典型的な導電性改良剤として、第四級アンモニウムをベースとした有機塩、以下に限定されないが、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、塩化フェニルトリメチルアンモニウム、塩化フェニルトリエチルアンモニウム、臭化フェニルトリメチルアンモニウム、ヨウ化フェニルトリメチルアンモニウム、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ドデシルトリメチルアンモニウム、塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム、臭化テト

10

20

30

40

50

ラデシルトリメチルアンモニウム、ヨウ化テトラデシルトリメチルアンモニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、およびヨウ化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムが挙げられる。添加剤成分は、纖維14に存在する場合、物品10中の纖維14の全質量に基づいて約0.0001から約25%、典型的には約0.001から約10%、より典型的には約0.01から約1%の量で存在することができる。

【0024】

本発明による纖維14は、任意の大きさおよび形状であってもよい。本発明の纖維14の走査型電子顕微鏡画像を、図2～5および7～10に示す。典型的には、纖維14は、約0.01ミクロン(μm)から約100μm、より典型的には約0.1μmから約10μm、最も典型的には約0.2μmから約5μmの平均直径を有する。このような纖維14は、ミクロンスケールの直径を有する纖維14(すなわち、少なくとも1ミクロンの直径を有する纖維)と、ナノメートルスケール直径を有する纖維14(すなわち、1μ未満の直径を有する纖維)との両方を包含する「細纖維(fine fiber)」としばしば呼ばれる。纖維14は、一般に、リボン状、長円形、または円形の断面プロファイルを有する。例えば、図8は概ね円形の外形を有する纖維14を示す。図2～4では、纖維14のいくつかの「ビーズ」が図3中の16で観察することができ、これらは多くの用途で許容可能である。ビーズ16の存在、纖維14の断面形状(円形からリボン状までさまざまである)、および纖維直径は、纖維14が形成される以下に詳述する方法の条件の関数である。典型的には、纖維14は、ビーズ16を実質的に含まない。これによって、以下にさらに詳述するように、それから形成された物品10の疎水性の最大化がもたらされる。

【0025】

纖維14は、図4、7、および9中の18で示すとおり、纖維の重なり合ったところで一体に融合してもよいし、あるいは、物理的に別々であって、物品10中で纖維14が単に互いに重なり合っていてもよい。纖維14は、連結される場合、0.01から1000μmの細孔径を有する不織マットを形成することが想定される。種々の実施態様では、この細孔径は、約0.1から約1000μm、典型的には約1.0から約500μm、より典型的には約2.0から約100μm、最も典型的には約2.0から約50μmであってよい。細孔径が均一であっても不均一であってもよいことが理解されるであろう。すなわち、不織マットは、それぞれの領域にまたは領域間にさまざまな細孔径を有するさまざまな領域を含んでいてよい。

【0026】

纖維14を含む物品10は、纖維14の一層以上の厚さを有することができる。したがって、物品10は、少なくとも0.01μmの厚さを有していてよい。より典型的には、物品10は、約1μmから約100μm、より典型的には約25μmから約100μmの厚さを有する。

【0027】

纖維14を含む物品10は、典型的には、優れたレオロジー特性とともに優れた疎水性および優れた耐火性を示す。例えば、物品10、特に纖維14を含む不織マットは、少なくとも約130度、典型的には約130から約175度、より典型的には約140から約160度の水接触角を示す。少なくとも約150度である水接触角を示す纖維14を含む部品10は、一般に、「超疎水性」と呼ばれる。超疎水性材料は、液体流抵抗低減物品10または「自浄式」物品10として有用である。種々の実施態様において、物品10は140から180度、および145から160度の水接触角を示す。不織マット中の定義した狭い直径の纖維14は、低表面エネルギー纖維成分材料と協調して表面の疎水性を実質的に増加させる、ナノまたはミクロンスケールの表面粗度の効果を引き起こす。ケイ素原子に対して低い割合の有機基を有するポリオルガノシロキサンは、19から25(e^r g s / c m²)の範囲のエネルギーを有する低表面エネルギー材料であると考えられる。本発明に照らして、物品10は、纖維14中に有機ポリマー、全有機ポリマー、およびオルガノシロキサン有機コポリマーが存在しないことに起因して、最小化された表面工

10

20

30

40

50

エネルギーを有する。本発明の物品10は、15度以下の水接触角ヒステリシスも示し得る。種々の実施態様で、物品10は、0から15、5から10、8から13、および6から12の水接触角ヒステリシスを示し得る。物品10は、水接触角および/または水接触角ヒステリシスの等方性または異方性の性質も示し得る。

【0028】

纖維14、特に纖維14を含む不織マットの耐火性は、アルミ箔基材上に堆積させた不織マットの材料見本でUL-94V-0垂直燃焼試験法を用いて試験する。このテストでは、不織マットの細長い一片を、炎の上で約10秒間保持する。炎をその後10秒間取り去り、さらに10秒間再び炎を適用する。サンプルは、その間、火災を拡げる熱い滴下物、残炎、および残じん、ならびにサンプルの高方向の燃焼距離について観察される。本発明による纖維14を含む不織マットでは、損傷を受けていない纖維14が、典型的に、燃焼した纖維の下に観測される。この不織マットの不完全燃焼は、難燃性物質の典型的な挙動であり、優れた耐火性とみなされる自己消火性を実証するものである。多くの場合、この不織マットは、UL-94 V-0等級を達成することさえできる。この優れた耐火性は、纖維14中のケイ素原子に対する有機基の割合の低さに起因する。ケイ素原子に対する有機基の割合の低さは、纖維14中に、有機ポリマー、全有機コポリマー、およびオルガノシロキサン 有機コポリマーが存在しないことに起因する。

【0029】

纖維14を含む物品10は、当技術分野で知られている任意の方法によって形成させることができる。いずれの場合も、本方法は、組成物から纖維14を形成する工程を含む。この組成物は、上述した式(I)を有するオルガノポリシロキサンを、式(II)を有する追加のオルガノポリシロキサンを含む任意の追加のオルガノポリシロキサンと共に含む成分を、その他の任意の添加剤と共に含むことができる。このオルガノポリシロキサン成分が、式(I)を有するオルガノポリシロキサンの硬化生成物を含む場合、纖維14を形成するために用いる組成物中の式(I)を有するオルガノポリシロキサンは、架橋性官能基を有することがある。この架橋性官能基は、オルガノポリシロキサン成分中の個々のポリマーを架橋し、またはオルガノポリシロキサン成分中の個々のポリマーと、組成物中に存在するその他のポリマー(例えば式(II)を有する追加のオルガノポリシロキサンなど)とを架橋する、公知の架橋機構により機能することができる。例えば、架橋は、アミノ官能性シランを、纖維14を形成するために用いる組成物に添加することによって達成することができる。あるいは、式(I)中の少なくとも1個のRが、例えばビニル官能性を含むかまたは水素原子であることができ、架橋は、その反応機構次第で、それぞれビニル官能性または水素原子の反応によって達成される。代替的に、あるいは式(I)を有するオルガノポリシロキサン中の架橋性官能基に加えて、追加のオルガノポリシロキサンも、式(I)を有するオルガノポリシロキサンとの架橋を可能にする架橋性官能基を有していてもよい。オルガノポリシロキサン成分が式(I)を有するオルガノポリシロキサンの硬化生成物を含む場合は、式(I)を有するオルガノポリシロキサンの硬化生成物を、纖維14の形成中または形成後に形成させることもできることを理解されたい。

【0030】

一つの実施態様では、纖維14を形成するために用いる組成物は、式(I)を有するオルガノポリシロキサン(または式(I)を有するオルガノポリシロキサンの組合せ)と、任意の追加のオルガノポリシロキサンおよび/または添加剤もしくはその他のポリマー成分とだけを含んでいてよい(但し、当然ながら、組成物は、有機ポリマー、全有機コポリマー、およびオルガノシロキサン 有機コポリマーを含まないことを条件とする)。この実施態様では、組成物を溶解させて、組成物を、纖維14に形成させることができる液体状態にできること、この場合纖維14中の組成物は、黒色固体状態に固化して、纖維14の構造を維持する。

【0031】

別の実施態様では、纖維14を形成するために用いる組成物は、キャリア溶媒を、式(I)を有するオルガノポリシロキサンおよび/または追加のオルガノポリシロキサン、お

10

20

30

40

50

および任意の添加剤および／または纖維14の形成後纖維14中に留まる組成物の固体部分を形成するポリマー成分と共に、さらに含んでいてもよい。この実施態様では、組成物は、オルガノポリシロキサンおよび／または追加のオルガノポリシロキサンならびに任意の添加剤および／または他のポリマー成分の、キャリア溶媒中の分散液として特徴付けられる。このキャリア溶媒の機能は、単に固体部分を運ぶことである。纖維14の形成中に、キャリア溶媒は、纖維14形成に用いる組成物から蒸発し、それにより組成物の固体部分を残す。本発明の目的に好適なキャリア溶媒には、固体部分との均質な分散液または溶液混合物の形成を可能にする任意の溶媒が含まれる。典型的には、キャリア溶媒は、固体部分を分散または溶解することができ、かつ、約25の温度で約1から約760 torrの範囲の蒸気圧を有する。典型的なキャリア溶媒は、(纖維14が形成される温度で)約2から約100の誘電率も有する。適するキャリア溶媒の具体例として、エタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、メタノール、およびジメチルホルムアミドが挙げられる。加えて、水は適するキャリア溶媒である。本発明の目的に好適な、一般的なキャリア溶媒およびそれらの物理特性を表1に示す。キャリア溶媒のブレンドを用いて、固体部分の溶解度、蒸気圧および誘電率の最も好ましい組合せを得ることができる。

【0032】

【表1】

表1.

キャリア溶媒	分子式	誘電率	蒸気圧、25°C(torr)
トルエン	C ₇ H ₈	2.5	22(20°C)
クロロホルム	CHCl ₃	4.8	~250
テトラヒドロフラン(THF)	C ₄ H ₈ O	7.5	~200
メタノール	CH ₃ OH	32.6	94(20°C)
ジメチルホルムアミド(DMF)	C ₃ H ₇ NO	36.7	~10
水	H ₂ O	80.2	24

【0033】

纖維14の構造および物品10中の纖維14同士の相互作用に影響することがあり得る、一つのプロセス変数は、纖維14を形成するために用いる組成物の固形濃度である。典型的には、纖維14に用いる組成物は、組成物の全質量に基づいて、約1質量%から約10質量%、より典型的には約30%から約95%、最も典型的には約50質量%から約70質量%の固形分を有する。纖維14を形成するために用いる組成物の固形分は、種として、式(I)を有するオルガノポリシロキサンに起因し、式(I)を有するオルガノポリシロキサンは、組成物の全質量に基づいて、典型的に約1%から約100質量%、より典型的には約30%から約95質量%、最も典型的には約50%から約70質量%の量で組成物中に存在する。例えば、一つの具体的実施態様では、纖維14を形成するために用いる組成物は、添加剤またはキャリア溶媒を除外して、式(I)を有するオルガノポリシロキサンのみを含む。この実施態様では、式(I)を有するオルガノポリシロキサンの濃度は事実上100%である。

【0034】

纖維14を形成するために用いる組成物の粘度は、纖維14の構造および物品10中の纖維14同士の相互作用に影響することがあり得る、別の変数である。特に、纖維14を形成するために用いる組成物の粘度は、纖維14中のビーズ形成に影響を与え得る。少ないビーズは向上された疎水性に対応する。典型的には、組成物は、25の定温で5 r p

mの回転速度で稼働する、熱電池およびS C 4 - 3 1スピンドルを備えたブルックフィールド回転ディスク粘度計を用いて、少なくとも20センチストークス、より典型的には約30から約100センチストークス、最も典型的には約40から約75センチストークスの粘度を有する。

【0035】

本発明は、物品10のいかなる特別な製造方法にも限定されないが、纖維14を形成する工程は、組成物のエレクトロスピニングによって纖維14を形成させる工程を含むことができる。エレクトロスピニング工程は、当技術分野で知られている任意の方法により行うことができる。典型的なエレクトロスピニング装置を、図1中の20で示す。当技術分野で知られているように、エレクトロスピニング工程は、纖維14を形成させるために電荷を使用することを含む。典型的には、纖維14を形成するために用いる組成物を、シリンジ22に投入し、その組成物を、シリンジポンプを有するシリンジ22の先端に押しやり、液滴を、シリンジ22の先端24で形成させる。シリンジ22の先端24は、最上板40から伸びている。ポンプは、纖維14を形成するために用いる組成物のシリンジ22の先端24への流速の制御を可能にする。纖維14を形成するために用いる組成物のシリンジ22の先端24への流速は、約0.005ml／分から約0.5ml／分、典型的には約0.005ml／分から0.1ml／分、より典型的には約0.01ml／分から0.1ml／分、最も典型的には0.02ml／分から約0.1ml／分であり得る。一つの具体的実施態様では、シリンジ22の先端24への組成物の流速は、約0.05ml／分であつてよい。

【0036】

その後、液滴は、高圧電場に曝される。高圧電場の非存在下では、液滴は、その表面張力の結果として、半球状にシリンジ22の先端24から射出する。電場を適用すると、球状から円錐形状へのねじれが引き起こされる。液滴形状でのこのねじれについて一般に認められた説明は、液滴内の表面張力が電気力で中和されるということである。組成物の狭い直径のジェット28がこの円錐の先端から放射される。特定のプロセス条件下で、組成物のジェット28は、図1中の30で示される「ホイッピング(吹き付け：w h i p p i n g)」の不安定性の現象を受ける。このホイッピング不安定性により、ジェット28の分岐の繰り返しを生じ、纖維14の網目構造を産出する。纖維14は最終的にはコレクター板36上に集められる。組成物がキャリア溶媒を含む場合、キャリア溶媒は急激にエレクトロスピニング工程中に蒸発し、纖維14を形成するために用いる組成物の固体部分を残す。

【0037】

コレクター板36は、典型的には、固体の導電性材料、例えば以下に限定されないが、アルミニウム、スチール、ニッケル合金、シリコンウエハー、ナイロン(登録商標)布地、およびセルロース(例、紙)などから形成される。コレクター板36は、纖維14のエレクトロスピニングの間、纖維14を通る電子流のためのアースとしての役割を果たす。時間が経つにつれて、コレクター板36上に集められた纖維14の数が増加し、不織繊維マットがコレクター板36上に形成される。あるいは、固体コレクター板36の使用に代えて、纖維14を、電気を通し、オルガノポリシロキサン成分の非溶媒である液体の表面で集め、これによって自立性不織マットを実現することができる。纖維14を集めるために用いることができる液体の一例は、水である。

【0038】

種々の実施態様では、エレクトロスピニング工程は、約10から約100キロボルト(kV)の発電能力を有する直流発電機26からの電気の供給を含む。特に、シリンジ22は電気的に発電機26に接続される。液滴を高圧電場に曝す工程は、典型的には、シリンジ22に電圧を印加し、電流を流す工程を含む。印加電圧は、約5kVから約100kV、典型的には約10kVから約40kV、より典型的には約15kVから約35kV、最も典型的には約20kVから約30kVであり得る。一つの具体例では、印加電圧は、約50

30 kV であり得る。流れる電流は、約 0.01 nA から約 100,000 nA、典型的には約 10 nA から約 1000 nA、より典型的には約 50 nA から約 500 nA、最も典型的には約 75 nA から約 100 nA であり得る。一つの具体例では、電流は約 85 nA である。

【0039】

図 1 で示すように、コレクター板 36 は第一電極としての役割を果たし、第二電極として役割する最上板 40 と組み合わせて用いることができる。最上板 40 とコレクター板 36 とは、典型的には、約 0.001 cm から約 100 cm、典型的には約 20 cm から約 75 cm、より典型的には約 30 cm から約 60 cm、最も典型的には約 40 cm から約 50 cm の距離で、互いに対しても隔たっている。一つの実施態様では、最上板 40 とコレクター板 36 とは約 50 cm の距離で隔たっている。10

【0040】

この方法は、纖維 14 を含む物品 10 のアニーリング工程を含むこともできる。この工程は、当技術分野で知られている任意の方法により達成することができる。一つの実施態様では、このアニーリング工程は、物品 10 中の纖維 14 の疎水性および耐火性を向上させるために用いることができる。アニーリング工程は、纖維 14 を含む物品 10 の加熱する工程を含んでいてよい。典型的には、アニーリング工程を実施するために、纖維 14 を含む物品 10 を、約 20 の周囲温度以上の温度に加熱する。より典型的には、纖維 14 を含む物品 10 を、約 40 から約 400、最も典型的には約 40 から約 200 の温度に加熱する。纖維 14 を含む物品 10 の加熱は、物品 10 内の纖維接合部の融解物の増大、纖維 14 内で化学的または物理的結合の生成（一般に「架橋」と呼ばれる）、纖維 14 の 1 種以上の成分の蒸発、および / または纖維 14 の表面モルホロジーでの変化をもたらすことになる。20

【0041】

纖維 14 の良好な形成は、不織マットが形成されること、および個々の纖維 14 を少なくとも 1000 X 倍率での電子顕微鏡で確認することによって認識することができる。電子顕微鏡下の典型的な不織マットを図 2 ~ 5 および 7 ~ 10 に示す。

【0042】

以下の実施例は本発明を例証するものであり、本発明を制限するものではない。

【実施例】

【0043】

纖維マットを、シリコーン樹脂（すなわち、分岐状シロキサン）を含む、種々のオルガノポリシロキサン成分を含む組成物から形成する。纖維マットは、シリコーン樹脂（すなわち、オルガノポリシロキサン成分）と直鎖状シリコーン（すなわち、追加のオルガノポリシロキサン）とのブレンドを含む組成物からも形成する。

【0044】

実施例 1：MQ 樹脂を含むオルガノポリシロキサン成分から形成された纖維

この実施例で用いたオルガノポリシロキサン成分は、一般式： $(R_3SiO_{1/2})(SiO_{4/2})$ （式中、R はメチル基である）で表される。このオルガノポリシロキサン成分は 200 の T_g および $400 < M_n < 600$ を有する。このオルガノポリシロキサン成分を、クロロホルムおよび DMF の混合物を含むキャリア溶媒に溶解させ、これによって纖維を形成するために用いる無色の均質な組成物を形成させた。キャリア溶媒は、クロロホルムと DMF との質量比 9 : 1 で調製した。組成物の固形分は 50 質量 % であった。この組成物を、エレクトロスピニング装置のシリジンに 0.07 mL / 分の速度にてポンプで送液した。シリジンの先端の液滴を、25 cm の電極ギャップ距離の間の 20 kV の電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約 10 分間集めた。この時点で、エレクトロスピニング停止させた。纖維は、コレクター板上に不織マットを形成した。マットは無色（白色）であった。走査電子顕微鏡（SEM）分析は、直径およそ 10 μm の均一なリボン状の纖維を示した。マット上に置いた水滴の接触角の測定値は、156° であった。304050

【0045】

実施例2：T樹脂を含むオルガノポリシロキサン成分からの纖維

この実施例で用いたオルガノポリシロキサン成分は、一般式： $R SiO_{3/2}$ （式中、R = メチル基またはフェニル基）で表され、 52 の T_g および $2500 < M_w < 3500$ を有する。このオルガノポリシロキサン成分を、クロロホルムおよびDMFの混合物を含むキャリア溶媒に溶解させ、これによって纖維を形成するために用いる無色の均質な組成物を形成させた。キャリア溶媒は、クロロホルムとDMFとの質量比9:1で調製した。組成物の固形分は64質量%であった。この組成物を、エレクトロスピニング装置のシリジに0.1mL/分の速度にてポンプで送液した。シリジの先端の液滴を、25cmの電極ギャップ距離の間の20kVの電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約10分間集めた。この時点で、エレクトロスピニング停止させた。纖維は、コレクター板上に不織マットを形成した。マットは無色（白色）であった。マットのSEM分析は、直径およそ $10\mu m$ の均一なリボン状の纖維を示した。マット上に置いた水滴の接触角の測定値は、 157° であった。

【0046】

実施例3：纖維直径の低減制御

この実施例は、実施例2で記述した同じオルガノポリシロキサン成分を用いた。このオルガノポリシロキサン成分を、クロロホルムおよびDMFの混合物を含むキャリア溶媒に溶解し、これによって纖維を形成するために用いる無色の均質な組成物を形成させた。キャリア溶媒は、クロロホルムとDMFとの質量比4:1で調製した。キャリア溶媒には、塩化テトラブチルアンモニウムも含まれた。この塩化テトラブチルアンモニウムは、導電性改良剤成分であり、キャリア溶媒の質量に基づいて1質量%の量で存在させて、纖維を形成するために用いる組成物の導電性を向上させ、小さい直径を有する纖維を集めるための成分である。この組成物の固形分は、60質量%であった。この組成物を、エレクトロスピニング装置のシリジに0.005mL/分の速度にてポンプで送液した。シリジの先端の液滴を、50cmの電極ギャップ距離の間の30kVの電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約10分間集めた。この時点で、エレクトロスピニング停止させた。纖維は、コレクター板上に不織マットを形成した。マットは無色（白色）であった。マットのSEM分析は、直径分布が $0.5\mu m \sim 1\mu m$ である細纖維を示した。

【0047】

実施例4：MQ樹脂と直鎖状オルガノポリシロキサンとのブレンドを含むオルガノポリシロキサン成分から形成された纖維

この実施例は、一般式： $(R_3SiO_{1/2})(SiO_{4/2})$ （式中、Rはメチル基である）で表されるMQ樹脂（すなわち、オルガノポリシロキサン）、一般式： $(R_3SiO_{1/2})(R_2SiO_{2/2})$ （式中、Rはメチル基である）で表される高分子量直鎖状オルガノオルガノポリシロキサン、および直鎖状オルガノポリシロキサン（すなわち、追加のオルガノポリシロキサン）のブレンドとを含む組成物を用いる。このMQ樹脂は、実施例1のMQ樹脂と同じ T_g および M_n を有する。直鎖状オルガノポリシロキサンは、約 300cSt の粘度、-50の流动点、および $10,000 < M_n < 13,000$ を有する。このMQ樹脂と直鎖状オルガノポリシロキサンとを含む組成物を、4:1の質量比で混合し、クロロホルムおよびDMFの混合物を含むキャリア溶媒に溶解させ、これによって纖維を形成するために用いる無色の均質な組成物を形成させた。キャリア溶媒は、クロロホルムとDMFとの質量比9:1で調製した。組成物の固形分は50質量%であった。この組成物を、エレクトロスピニング装置のシリジに0.05mL/分の速度にてポンプで送液した。シリジの先端の液滴を、25cmの電極ギャップ距離の間の30kVの電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約10分間集めた。この時点で、エレクトロスピニング停止させた。纖維は、コレクター板上に不織マットを形成した。マットは銀色であった。マットのSEM分析は、直径およそ $10\mu m$ の均一なリボン状の纖維を示した。

【0048】

実施例5：急速な纖維の製造のための処理能力の増大

この実施例で用いるオルガノポリシロキサン成分は、実施例1で用いたオルガノポリシロキサン成分と同一である。このオルガノポリシロキサン成分を、イソプロピルアルコールおよびDMFの混合物を含むキャリア溶媒に溶解させ、これによって纖維を形成するために用いる、かすんだ、無色の均質な組成物を形成させた。キャリア溶媒は、イソプロピルアルコールとDMFとの質量比1:1で調製した。組成物の固形分は50質量%であった。この組成物を、エレクトロスピニング装置のシリンジに1mL/分の速度にてポンプで送液した。シリンジの先端の液滴を、25cmの電極ギャップ距離の間の25kVの電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約10分間集めた。この時点で、エレクトロスピニング停止させた。纖維は、コレクター板上に不織マットを形成した。纖維はコレクター板から樹木状に成長したような外観の、フワフワとした白色マウンド(mound)として急速に堆積した。そのフワフワのSEM分析は、円筒状かつ多孔質の1~10μmの範囲の直径を有する纖維を示した。

【0049】

実施例6：エレクトロスピニング後化学的に架橋され、物理的に融解された纖維

この実施例で纖維を形成するために用いる組成物は、実施例1と同じMQ樹脂を含み、加えて、一般式： $(R_3SiO_{1/2})(R_2SiO_{2/2})$ （式中Rはメチル基である）で表される高分子量直鎖状オルガノオルガノポリシロキサン「ガム」を含む。直鎖状オルガノポリシロキサンは、0.045から0.555の範囲の塑性係数を有する。MQ樹脂および直鎖状オルガノポリシロキサンを、キシレンを含むキャリア溶媒に溶解させた。アミノ官能性シランを、オルガノポリシロキサン成分およびキシレンに、架橋剤として0.5質量%で加え、ストック溶液を生成させた。このストック溶液を、2ブタノンを追加溶媒としてさらに用いて希釈し、これにより纖維形成に用いる組成物を形成させる。

ブタノンの量は組成物の10質量%であった。キシレンの量は組成物の30質量%であった。組成物の固形分は60質量%であった。この組成物を、エレクトロスピニング装置のシリンジに、1mL/分の速度にてポンプで送液した。シリンジの先端の液滴を、20cmの電極ギャップ距離の間の35kVの電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約10分間集めた。この時点で、エレクトロスピニング停止させた。纖維は、コレクター板上に不織マットを形成した。エレクトロスピニングジェットが動き、変化すると、纖維がシリンジの先端とコレクター板との間で蓄積する。得られた纖維マットは乳白色、柔軟、かつ、粘着性であった。纖維マットのSEM分析は、1~15μmの範囲の直径を有する丸い纖維を示した。80にて20分間この纖維を加熱すると、架橋剤が活性化され、纖維内のオルガノポリシロキサン成分内の化学結合が形成された。この化学反応は、乳白色から透明への纖維に視認可能な変化として観察することができた。周囲圧下で加熱すると、主として個別の纖維が得られる一方、真空オープン中で加熱すると、網状構造に接触点での完全な溶着がもたらされた。纖維マットは、触れると粘着性があり、元の状態のままに保たれ、曲げるとコレクター板に接着していた。

【0050】

実施例7：高T_gを有するオルガノポリシロキサン成分から形成された自立性纖維マット

この実施例で用いたオルガノポリシロキサン成分は、一般式： $R_2SiO_{3/2}$ 、（式中、R=フェニル基である）で表され、170の比較的高いT_gおよび2000 < M_w < 4000を有する。このオルガノポリシロキサン成分を、DMFを含むキャリア溶媒に溶解させ、これによって纖維を形成するために用いる無色の均質な組成物を形成させた。組成物の固形分は60質量%であった。この組成物を、エレクトロスピニング装置のシリンジに0.05mL/分の速度にてポンプで送液した。シリンジの先端の液滴を、35cmの電極ギャップ距離の間の30kVの電位差に曝した。纖維を、ガラス皿内に入れた電気接地した水の表面で約10分間集めた。この時点で、エレクトロスピニング停止させた。纖維は、コレクター上に不織マットを形成した。マットはもろく、白色であった。このマ

ットを、水の表面に平行に動かしてマットを取り除くことによって水から回収して、自立性の纖維マットを得た。原子間力顕微鏡および共焦点光顕微鏡は、0.5 μm から 5 μm の範囲の直径を有するリボン状の纖維を示した。

【0051】

実施例 8：反応性樹脂と直鎖状オルガノポリシロキサンとのブレンドを含むオルガノポリシロキサン成分から形成された纖維

この実施例で纖維を形成するために用いた組成物は、実施例 1 と同じ MQ 樹脂を含み、加えて、一般式： $(R_3SiO_{1/2})(R_2SiO_{2/2})$ （式中、R はメチル基または水素原子である）で表される Si-H 官能性直鎖状オルガノオルガノポリシロキサンを含む。この直鎖状オルガノポリシロキサンは、30 cSt の粘度および $2000 < Mn < 6000$ を有する。Si-H 結合は、アルコール、シラノール、酸、塩基、およびその他容易に還元される化合物と化学的反応性である。MQ 樹脂と Si-H 官能性直鎖状オルガノポリシロキサンとの質量比は 9 : 1 であった。この MQ 樹脂および Si-H 官能性直鎖状オルガノポリシロキサンを、イソプロピルアルコールおよび DMF を含むキャリア溶媒に溶解させ、これによって纖維を形成するために用いる無色の均質な組成物を形成させた。キャリア溶媒は、イソプロピルアルコールと DMF との質量比 1 : 1 で調製した。組成物中の MQ 樹脂および Si-H 官能性直鎖状オルガノポリシロキサンの含量は 60 質量 % であった。組成物を、エレクトロスピニング装置のシリングに 1 mL / 分の速度にてポンプで送液した。シリングの先端の液滴を、20 cm の電極ギャップ距離の間の 35 kV の電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約 10 分間集めた。この時点で、エレクトロスピニング停止させた。纖維がコレクター板上にフワフワした、もろいマウンドを形成した。このフワフワした、もろいマウンドの SEM 分析は、1 ~ 10 μm の範囲の直径を有するシリンダー状多孔質纖維を示した。

【0052】

実施例 9：纖維マットの超疎水性の例証

纖維を形成するために用いる所与の組成物において、纖維の形成は接触角の高い値を得ることと相互の関連しており、この高い接触角により、非常に疎水性である表面がもたらされる。図 7 および 8 に、一般式： $RSiO_{3/2}$ （式中、R はフェニル基、プロピル基およびこれらの組合せの群から選択される）で表されるオルガノポリシロキサンを含み、トリクロロメタンおよびジメチルホルムアミドが 9 : 1 の質量比で存在するキャリア溶媒中、固形分 70 質量 % を有する組成物から形成された纖維を示す。組成物は、エレクトロスピニング装置のシリングに 0.05 mL / 分の速度にてポンプで送液した。シリングの先端の液滴を、25 cm の電極ギャップ距離の間の 30 kV の電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約 10 分間集めた、その時点でエレクトロスピニング停止させた。図 7 および 8 で分かるとおり、このように高い固形分で製造した纖維マットは、断面が円形である細纖維を示した。このような種類の纖維でできているマットは、145 / 145° の高い接触角を有した。纖維は、直径が極めて均質であった。纖維を形成するために用いる組成物の固形分を 60 質量 % に低くすると、纖維の形状は明確でなくなった。纖維直径の変動がより多く観察され、低濃度サンプルの断面は得なかつたが、纖維は、シリンダー状ではなく平板状であるように見えた。70 % のサンプルで観察した纖維接合部が、固形分 60 質量 % を有する組成物から形成された纖維マット中ではフィルム状に融解されているように見えた。接触角も、固形分 60 質量 % を有する組成物から形成された纖維マットではより低くなることが記録された（131 / 130°）。このことは、マット内の明確な纖維が表面粗度効果を生じ、それが表面の疎水性を増加することを明らかにしている。

【0053】

図 2 ~ 5 は、纖維を形成するために用いる組成物の固形分と纖維形成との間の関係も例証する。特に、図 2 ~ 5 は、纖維のモルホロジーの典型的な連鎖が、纖維を形成するために用いる組成物であって、一般式： $RSiO_{3/2}$ （式中、R はフェニル基、メチル基およびこれらの組合せの群から選択される）で表されるオルガノポリシロキサンを含み、9

10

20

30

40

50

: 1 の質量比で存在するトリクロロメタンおよびジメチルホルムアミドを含むキャリア溶媒中の組成物の、固形分%の関数として観察された。纖維を形成するために用いる種々の組成物の固形分を変化させた。図2～5は、それぞれ、37%、46%、56%、および64%の固形分を有する組成物から形成された纖維を示す。

【0054】

図2～5で示した纖維マットを形成するために用いる組成物を、エレクトロスピニング装置のシリンジに0.05 mL/分の速度にてポンプで送液した。シリンジの先端の液滴を、25 cmの電極ギャップ距離の間の30 kVの電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約10分間集めた。この時点で、エレクトロスピニング停止させた。纖維がコレクター板上にフワフワした、もろいマウンドを形成した。
10

【0055】

図2に示すように、37%固形分では、わずかな纖維しかはっきりと確認することができなかった。図3に示すように、固形分を46%に増加させると、多くの纖維形成が観察されるが、これらの纖維にビーズが観察される。図4に示すように、56%固形分をさらに増加させると、ほとんど完全なビーズの消失がもたらされ、纖維はでこぼこな端を有している。最後に、64%固形分では、ビーズ化の影響は完全になくなり、滑らかな半ば均一な纖維のみが観察され、これにより、ビーズを有する纖維と比較して高められた疎水性がもたらされる。

【0056】

実施例10：纖維を形成させるために用いる組成物および粘度と纖維形成との関係
図6では、纖維を形成するために用いる組成物の粘度の非線形增加が、組成物中の固形分が増加するに従って観察される。図6中のデータ点は、図2～5に示し、かつ実施例10で記述した不織マットを形成するために用いた組成物に、少なくとも一部は相当している。図6中のデータと図2～5の画像とを比較すると、纖維形成が纖維を形成するために用いる組成物の粘度に相関しており、組成物の理想的な粘度が、粘度が、固形分と共に非線形的に増加する点で表されることを示している。いかなる特異な理論にも拘束されないが、纖維形成は、反発力、具体的には表面張力、電場、および溶液粘度による影響を受けると考えられる。一旦纖維が引かれると、その後、表面張力が纖維を液滴に引き戻す役割を果たす（特に図2～4において多くの纖維に見られるビーズ化は、十分に引かれた纖維と液滴との間の中間状態である）。このビーズ／液滴形成プロセスにおける液体の流れの速さは、纖維を形成するために用いる組成物の粘度の増加とともに減少する。纖維形成への固形分の影響との関連で上述したように、滑らかな半ば均一な纖維が、ビーズを有する纖維と比較して、高められた疎水性を提供する。
30

【0057】

実施例11：種々の纖維マットの難燃性

耐火性に関して纖維マットを分類する目的のために、纖維マットを種々の組成物から形成した。本発明に従っていない組成物から形成させた纖維マットの2つの比較例も含めた。一つの比較例では、纖維マットを、ポリ(スチレンコジメチルシロキサン)ジブロックコポリマーを含む組成物から調製した。このポリ(スチレンコジメチルシロキサン)ジブロックコポリマーは、Rosati, D.; Perrin, P.; Navar, P.; Harabagiu, V.; Pinteala, M.; Simionescu, B. C. Macromolecules, 1998, 31, 4301の図1；およびPantazis, D.; Chalaris, I.; Hadjichristidis, N. Macromolecules, 2003, 36, 3783に開示されているとおり、スチレン、その後ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D₃)の、逐次的制御アニオン重合によって合成した。すべての操作は、真空ポンプおよび乾燥室素またはアルゴン下で操作するシュレンク(Schlenk)ラインで行った。ポリ(スチレンコジメチルシロキサン)ジブロックコポリマーの21質量%組成物を、テトラヒドロフラン(THF)：ジメチルホルムアミド(DMF)(Aldrich)の3:1質
40

10

20

30

40

50

量混合物を含むキャリア溶媒に溶解させることによって調製した。キャリア溶媒中のこのポリ(スチレンコジメチルシロキサン)ジブロックコポリマーを含む組成物は、乳白色、ゲル状であり、20の室温で安定(保管中さらなる固化または沈殿が起こらなかつた)であった。この組成物を、Shin, Y.M.; Hohman, M.M.; Brechner, M.P.; Rutledge, G.C. Polymer 2001, 42, 9955に記載のとおりの平行板設定を用いてエレクトロスピニングした。電位差、溶液流速、最上板からシリングの先端の突出、および毛細管先端とコレクター板との間の距離は、エレクトロスピニングが安定かつ乾燥したナノ纖維が得られるように調整した。上述したパラメーターについての具体的数値を下記の表2に示す。

【0058】

10

【表2】

表2.

流速	先端の突出	先端からコレクターまでの距離	電圧
0.05ml/分	2cm	50cm	30KV

【0059】

別の比較例では、纖維マットを、直鎖状シリコーンとポリエーテルイミドとのコポリマーを含む組成物から形成させる。直鎖状シリコーン/ポリエーテルイミドコポリマーは、Gelbst社、米国ペンシルベニア州モーリスヴィルから市販されている。直鎖状シリコーン/ポリエーテルイミドコポリマーの報告されている T_g は168である。ジメチルホルムアミドキャリア溶媒中22質量%の直鎖状シリコーン/ポリエーテルイミドコポリマーを含む組成物を準備した。この組成物を、エレクトロスピニング装置のシリングに0.03mL/分の速度にてポンプで送液した。シリングの先端の液滴を、30cmの電極ギャップ距離の間の28kVの電位差に曝した。纖維を、アルミニウム箔から形成されたコレクター板の表面に、約10分間集めた。この時点でエレクトロスピニング停止させた。得られた纖維マットのSEM分析は、0.2μmから1.5μmの直径範囲の纖維を示した。

20

【0060】

30

実施例1、2、および4とともに比較例に関する耐火試験の結果を表3に示す。

【0061】

【表3】

表3.

繊維マット リファレンス	滴下物	残炎	残じん	燃焼率	分類
ポリ(スチレン-コ-ジメチルシロキサン)ジブロックコポリマー(比較例)	なし	なし	なし	8/10サンプル	未達
直鎖状シリコーン/ポリエーテルイミドコポリマー(比較例)	なし	なし	なし	0/10サンプル	UL94 V-O
実施例1	なし	なし	なし	2/10サンプル	未達
実施例2	なし	なし	なし	0/10サンプル	UL94 V-O
実施例4	なし	なし	なし	2/10サンプル	未達

40

50

【 0 0 6 2 】

表3に示すように、纖維マットが高有機含量を有するポリ(スチレンコジメチルシリコサン)ジブロックコポリマーを含む組成物から形成された比較例は、低い耐火性を示した。纖維マットが直鎖状シリコーン/ポリエーテルイミドコポリマーを含む組成物から形成された比較例は、ポリ(スチレンコジメチルシリコサン)ジブロックコポリマーを用いた比較例よりも良好な耐火性を示している。しかし、ポリエーテルイミドがUL94 V-0に分類される難燃性有機高分子であることは知られており；直鎖状シリコーンのポリエーテルイミドへの添加がポリマーの可燃性を増大しないと考えられる。UL94

V-0分類は、纖維マットがMQ樹脂を含む組成物から形成された二つのサンプル(実施例1および4)については達成されなかつたが、これらのサンプル上では、損傷を受けていない纖維が燃焼した纖維の下で観察された。これらのサンプルの不完全燃焼は、耐火性材料の典型的な挙動である自己消火性を実証している。10

【 0 0 6 3 】

本発明を、実例によって記述してきたが、用いた用語は限定的ではなくむしろ描寫的な性質を帯びることを意図していることを理解されたい。明らかに、本発明の多くの変更および変形が、上述した教示を踏まえると可能である。よって、特許請求の範囲内において、具体的に記述した方法とは別の方法で本発明を実施することができる事が理解されるべきである。

【図1】

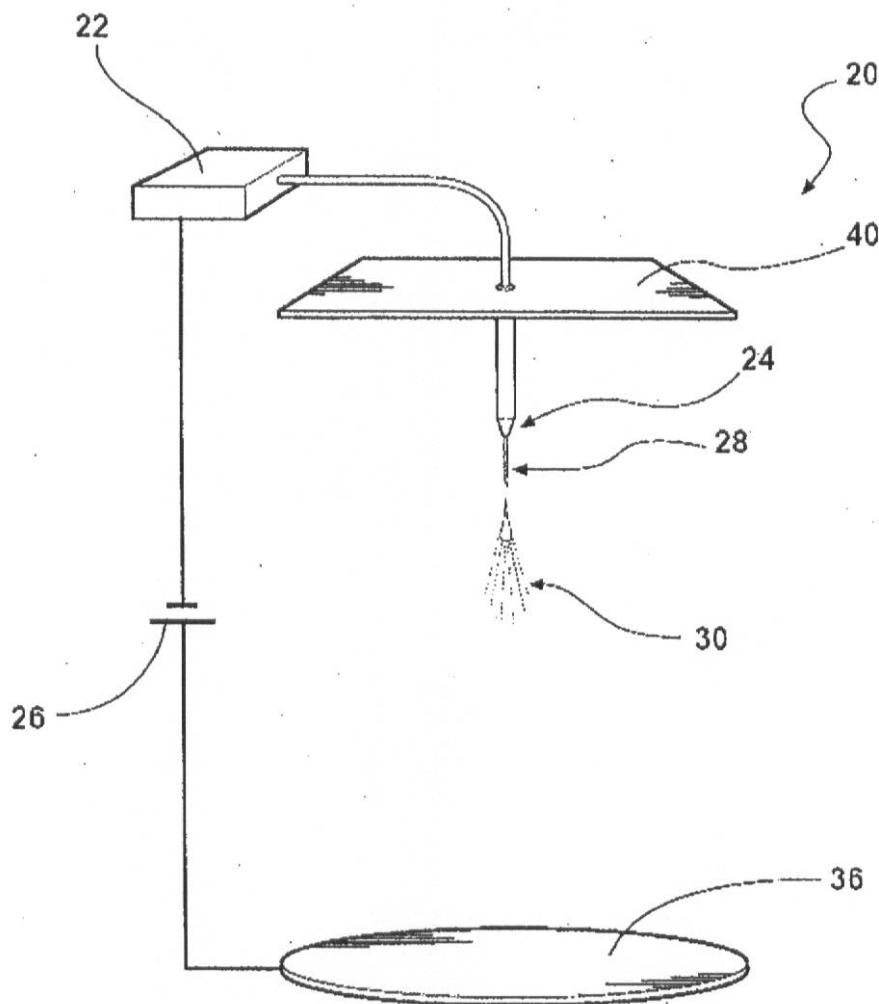
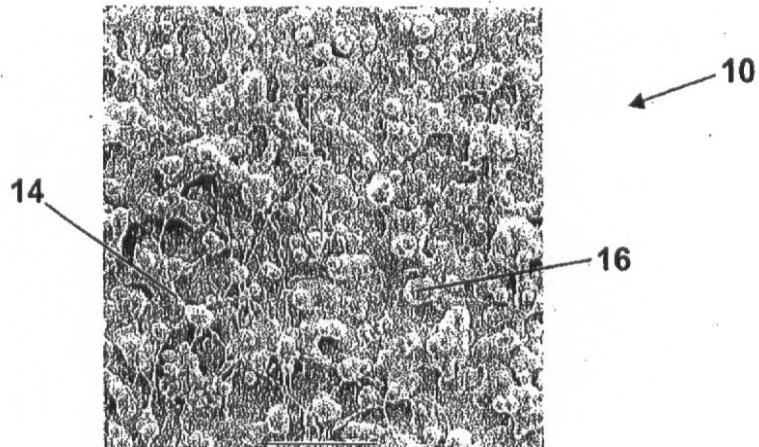
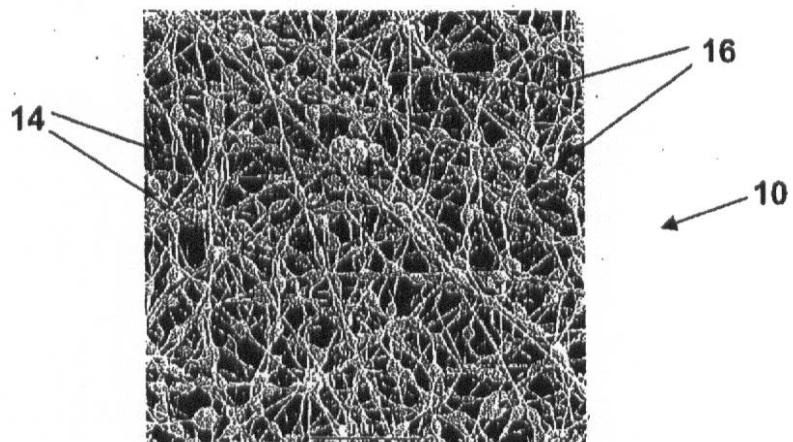


Fig. 1

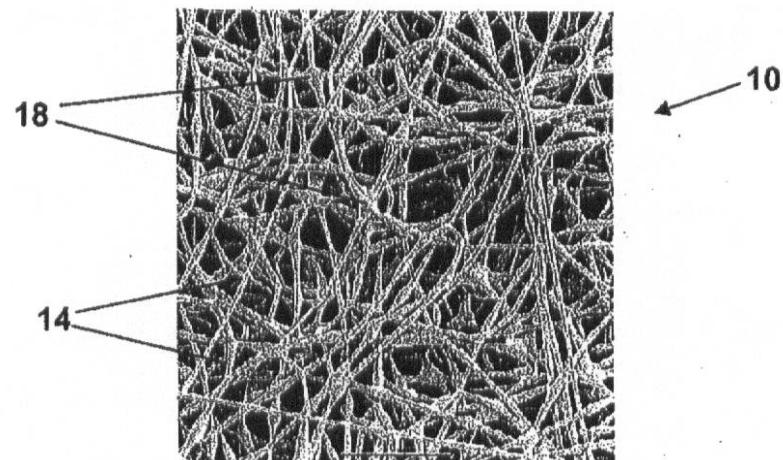
【図2】

Fig. 2

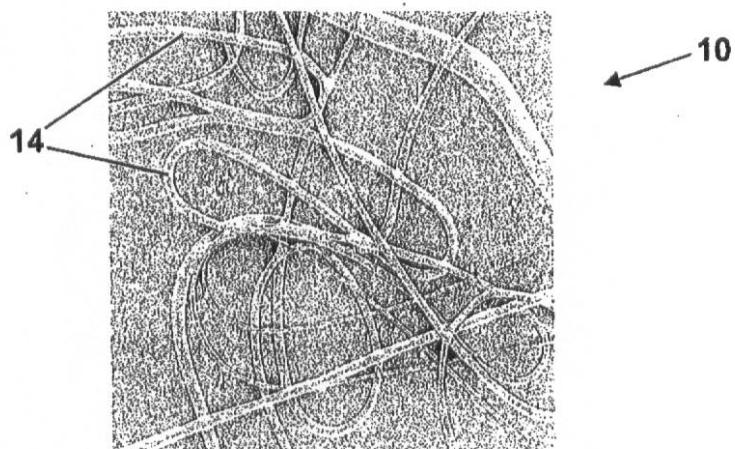
【図3】

Fig. 3

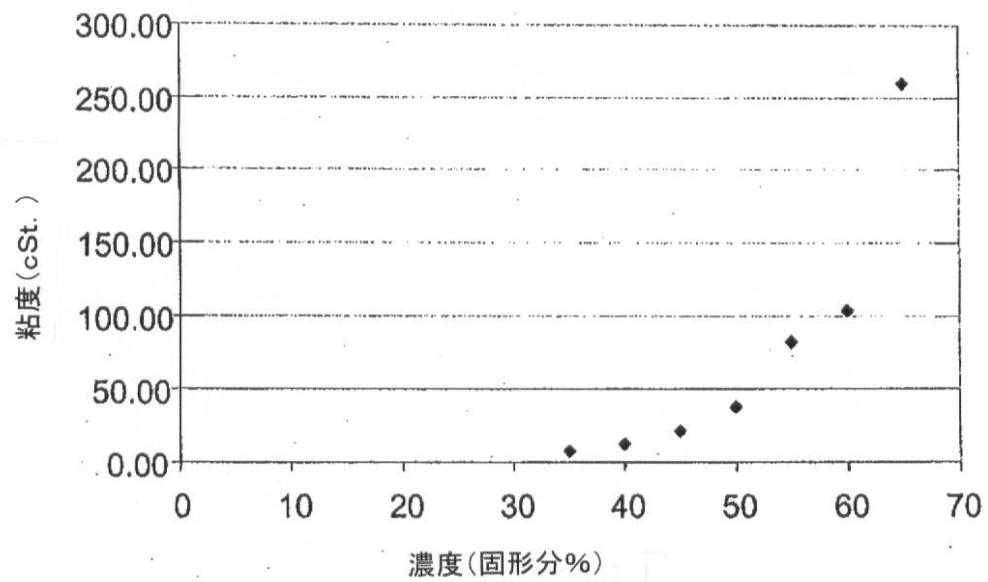
【図4】

Fig. 4

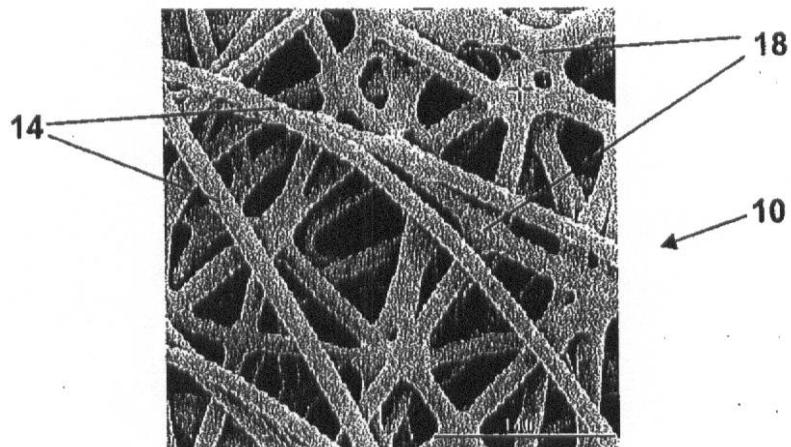
【図5】

Fig. 5

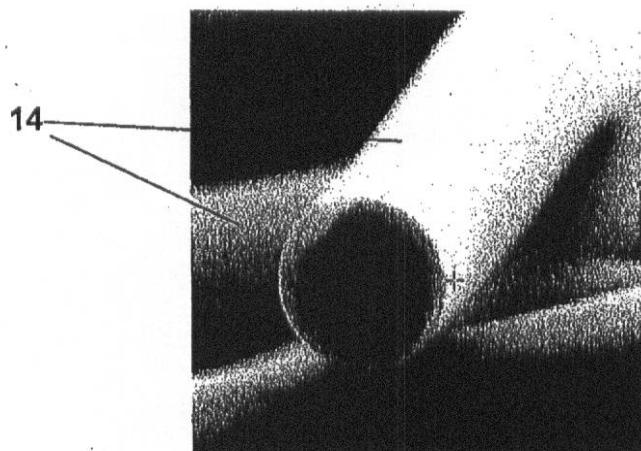
【図6】

Fig. 6

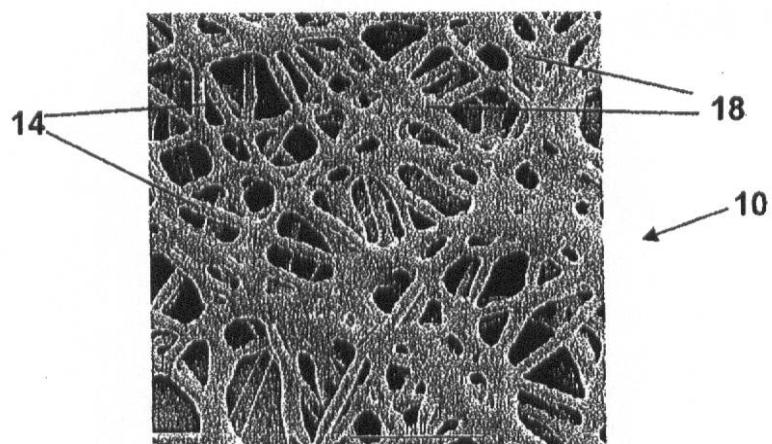
【図7】

Fig. 7

【図8】

Fig. 8

【図9】

Fig. 9

【図10】

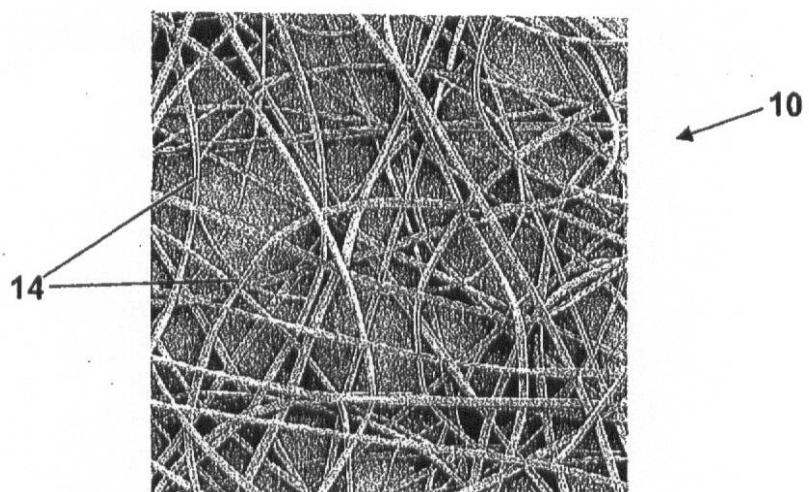


Fig. 10

フロントページの続き

(72)発明者 アネタ・クラーク

アメリカ合衆国・ミシガン・48706・ベイ・シティー・リサ・ドライヴ・5388

(72)発明者 ランダル・ヒル

アメリカ合衆国・マサチューセッツ・02140・ケンブリッジ・ケンブロッジパーク・ドライブ
・30

(72)発明者 ランドール・シュミット

アメリカ合衆国・ミシガン・48642・ミッドランド・ハニーサックル・サークル・813

(72)発明者 スティーヴン・スノー

アメリカ合衆国・ミシガン・48657・サンフォード・ビーチ・ストリート・42

審査官 前田 知也

(56)参考文献 特公平07-000866(JP, B2)

特開2004-211216(JP, A)

特開2006-283240(JP, A)

国際公開第2005/100654(WO, A1)

特開2008-081920(JP, A)

国際公開第2006/099107(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D04H1/00-18/04

D01F1/00-6/96

D01F9/00-9/04

D01D1/00-13/02