

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5096455号
(P5096455)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.	F I
DO 1 D 5/04 (2006.01)	DO 1 D 5/04
DO 4 H 1/728 (2012.01)	DO 4 H 1/728

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-502870 (P2009-502870)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成19年3月22日 (2007.3.22)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2009-531561 (P2009-531561A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成21年9月3日 (2009.9.3)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/007131		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02007/126674		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成19年11月8日 (2007.11.8)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成22年3月18日 (2010.3.18)		7
(31) 優先権主張番号	60/786,632	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成18年3月28日 (2006.3.28)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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】 繊維の溶液紡糸方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種の溶媒に少なくとも1種のポリマーを溶解させた紡糸液を、回転する円錐ノズルを有する回転噴霧器に供給する工程であって、前記ノズルが、窪んだ内側面と前方面吐出縁部とを有する工程と、

前記ノズルの吐出縁部の前方面に向かって前記紡糸液を分配するように、前記窪んだ内側面に沿って前記回転噴霧器から前記紡糸液を放出する工程と、

前記紡糸液から分離された繊維流れを形成する一方、前記溶媒が蒸発して、電場の非存在下でポリマー繊維を生成する工程とを含む繊維形成方法。

【請求項 2】

少なくとも1種の溶媒に少なくとも1種のポリマーを溶解させた紡糸液を、回転する円錐ノズルを有する回転噴霧器に供給する工程であって、前記ノズルが、窪んだ内側面と前方面吐出縁部とを有する工程と、

前記ノズルの吐出縁部の前方面に向かって前記紡糸液を分配するように、前記窪んだ内側面に沿って前記回転噴霧器から前記紡糸液を放出する工程と、

前記紡糸液から分離された繊維流れを形成する一方、前記溶媒が蒸発して電場の存在下でポリマー繊維を生成する工程と

を含む繊維形成方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維および繊維ウェブを形成するための方法に関する。特に、微細繊維を、フィルタ、電池セパレータ、および通気性の医療衣などの選択的バリアの最終用途に有用な繊維ウェブへと作製および収集することが可能である。

【背景技術】

【0002】

成形用流体および電場とともに用いられる回転噴霧器は、目的とする装置をコーティングするために、塗料を霧化するのに有用である。回転噴霧器によって与えられる遠心力により、塗料を霧化させるのに十分なせん断が生成され、成形用流体および電場により、霧化された塗料が目的とする装置に吸い付けられる。この方法は、霧化された液滴を生成するために最適化されている。多過ぎる霧化された液滴が凝集して比較的大きな物体になると欠陥が生じる。先行技術では、霧化された液滴および大きくない物体の作製に向けて教示している。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

微細繊維と、微細繊維から作製された繊維ウェブに対する必要性が高まっている。これらのタイプのウェブは、選択的バリアの最終用途に有用である。現在、微細繊維は、熔融紡糸「海島」断面繊維、スプリット繊維、いくつかのメルトブロー法、および電界紡糸法から作製される。微細繊維および均一な繊維ウェブを作製するための高処理量の方法が必要とされている。

20

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、高速回転噴霧器を使用することによって、微細繊維および均一なウェブを作製するための高処理量の方法を提供する。

【0005】

第1の実施形態では、本発明は、少なくとも1種の溶媒に少なくとも1種のポリマーを溶解させた紡糸液を、回転する円錐ノズルを有する回転噴霧器に供給する工程であって、ノズルが、窪んだ内側面と前方面吐出縁部とを有する工程と、ノズルの吐出縁部の前方面に向かって前記紡糸液を分配するように、窪んだ内側面に沿って回転噴霧器から紡糸液を放出する工程と、紡糸液から分離された繊維流れを形成する一方、溶媒が蒸発して、電場の非存在下でポリマー繊維を生成する工程とを含む繊維形成方法に関する。紡糸液を回転噴霧器から離れる方向に向けるために、成形用流体をノズルの周りに流すことが可能である。繊維をコレクタ上に収集して繊維ウェブを形成することが可能である。

30

【0006】

第2の実施形態では、本発明は、少なくとも1種の溶媒に少なくとも1種のポリマーを溶解させた紡糸液を、回転する円錐ノズルを有する回転噴霧器に供給する工程であって、ノズルが、窪んだ内側面と前方面吐出縁部とを有する工程と、ノズルの吐出縁部の前方面に向かって前記紡糸液を分配するように、窪んだ内側面に沿って回転噴霧器から紡糸液を放出する工程と、紡糸液から分離された繊維流れを形成する一方、溶媒が蒸発して電場の存在下でポリマー繊維を生成する工程とを含む繊維形成方法に関する。紡糸液を回転噴霧器から離れる方向に向けるために、成形用流体をノズルの周りに流すことが可能である。繊維をコレクタ上に収集して繊維ウェブを形成することが可能である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明は、回転噴霧器を用いて紡糸液から繊維を形成するための方法に関する。

【0008】

この紡糸液は、少なくとも1種の溶媒に溶解された少なくとも1種のポリマーを含む。蒸発され得る溶媒に溶解することが可能な任意の繊維形成ポリマーを使用することができ

50

る。好適なポリマーとしては、ポリアルキレンオキシド、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレンベースのポリマーおよびコポリマー、ビニルポリマーおよびコポリマー、フルオロポリマー、ポリエステルおよびコポリエステル、ポリウレタン、ポリアルキレン、ポリアミド、ポリアラミド、熱可塑性ポリマー、液晶ポリマー、エンジニアリングポリマー、生分解性ポリマー、バイオベースポリマー、天然ポリマー、ならびにタンパク質ポリマーが挙げられる。この紡糸液は、紡糸液中約1重量%~約90重量%のポリマーというポリマー濃度を有し得る。また、紡糸液の紡糸を助けるために、紡糸液を加熱または冷却することができる。一般に、約10cP~約100,000cPの粘度を有する紡糸液が有用である。

【0009】

図1は、紡糸液から繊維を形成するのに適した回転噴霧器10のノズル部分の図である。紡糸液が、1種以上のポリマーを1種以上の溶媒に溶解させることによって調製される。この紡糸液は、回転噴霧器10を通して軸方向に延在する供給管20を通して送られる。紡糸液の処理量は、約1cc/分~約500cc/分である。紡糸液は、供給管20を出ると、回転する円錐ノズル30と接触するように向けられ、ノズルの前方面吐出縁部34に達するまでノズルの窪んだ内側面32に沿って移動する。円錐ノズル30の回転速度は、約10,000rpm~約100,000rpmである。円錐ノズル30は、本明細書で例示されるような釣鐘形状、カップ形状またはさらに切頭円錐形状を含む、一般に窪んだ内側面を有する任意の円錐様の形状であり得る。ノズルの窪んだ内側面32の形状は、繊維の製造に影響を与え得る。ノズルの窪んだ内側面32の断面は、直線状であってもまたは湾曲していてもよい。ノズルの前方面吐出縁部34の形状もまた、繊維の製造に影響を与え得る。ノズルの前方面吐出縁部34は、尖っていてもまたは丸みを帯びていてもよく、鋸歯状の縁またはギザギザ状の突起(dividing ridge)を含み得る。任意に、円形の分配器40を用いて、紡糸液を供給管20からノズル30の窪んだ内側面32に向けるのを助けることができる。ノズルの回転速度は、紡糸液を、ノズルの窪んだ内側面32に沿って、ノズルの前方面吐出縁部34を越えて推進させて、分離した繊維流れを形成し、この繊維流れを遠心力によって吐出縁部から放出する。同時に、溶媒は、本発明の繊維が形成されるまで蒸発する。繊維をコレクタ(図示せず)上に収集して繊維ウェブを形成することが可能である。

【0010】

任意に、図1は、(矢印によって示される)成形用流体をノズル30の周りに誘導して、紡糸液を回転噴霧器10から離れる方向に向ける成形用流体ハウジング50を示す。成形用流体は気体であり得る。様々な気体を様々な温度で用いて、溶媒蒸発の速度を遅くしたりまたは速めたりして、製造される繊維のタイプに影響を与えることが可能である。このように、成形用気体は、溶媒蒸発の速度を最適化するために加熱または冷却することができる。使用するのに適した気体は空気であるが、繊維の形成に悪影響を与えない任意の他の気体を用いることができる。

【0011】

任意に、本方法に電場を加えることができる。回転噴霧器とコレクタとの間に電位差を加えることができる。回転噴霧器またはコレクタのいずれかを、実質的に接地された他の部品を用いて帯電させることが可能であり、あるいは、それらの間に電位差がある限り、それらの両方を帯電させることが可能である。さらに、電極を回転噴霧器とコレクタとの間に配置することが可能であり、ここで、電極は、電極と回転噴霧器および/またはコレクタとの間に電位差が生じるように帯電される。電場は、約1kV~約150kVの電位差を有する。意外にも、電場は、平均繊維径にほとんど影響を与えないようであるが、より均一な繊維ウェブを生成するように、繊維が分離され、コレクタに向かって移動するのを助ける。

【0012】

本方法により、1,000nm未満およびより好ましくは約100nm~500nmの平均繊維径を有する微細繊維、好ましくは連続繊維を作製することが可能である。この繊

10

20

30

40

50

維をコレクタ上に収集して繊維ウェブにすることが可能である。このコレクタは、自身と回転噴霧器または電極との間に電場を生成するために導電性であり得る。また、このコレクタは、真空装置の使用を可能にして、蒸発された溶媒および任意に成形用気体を繊維から引き離して、繊維ウェブを作製するために繊維をコレクタに固定するのを助けるために、多孔性であってもよい。スクリム上に直接繊維を収集できるようにスクリム材料をコレクタ上に置いて、それによって複合材料を作製することが可能である。例えば、スパンボンド不織布をコレクタ上に置いて、繊維をスパンボンド不織布上に付着させることが可能である。このようにして、複合不織布材料を製造することが可能である。

【0013】

試験方法

10

上記の説明および次の非限定的な実施例では、以下の試験方法を用いて、様々な報告された特徴および特性を測定した。

【0014】

20 mmの平行板が装備されたThermo Rheo Stress 600レオメータで粘度を測定した。23 において0秒⁻¹から1,000秒⁻¹まで連続的にせん断速度を上昇させて4分間にわたってデータを収集し、10秒⁻¹におけるcPで報告した。

【0015】

以下のように繊維径を測定した。各ナノ繊維層試料の5,000倍の倍率における10枚の走査電子顕微鏡(SEM)画像を撮影した。各SEM画像から11個の明らかに区別できるナノ繊維の直径を測定し、報告した。欠陥(すなわち、ナノ繊維の塊、ポリマー液滴、ナノ繊維の交差部分)は含まれていなかった。各試料の平均繊維径を計算し、ナノメートル(nm)で報告した。

20

【実施例】

【0016】

これより、以下の実施例において本発明をより詳細に説明する。

【0017】

実施例1には、電場を用いない、ポリ(エチレンオキシド)連続繊維の作製が記載されている。実施例2には、電場を用いた、ポリ(エチレンオキシド)連続繊維の作製が記載されている。実施例3には、電場を用いた、ポリ(ビニルアルコール)連続繊維の作製が記載されている。

30

【0018】

実施例1

高い電圧、タービン速度および成形用空気制御のための標準Aerobel1回転霧化器ならびに制御エンクロージャ(ITW Automotive Finishing Group製)を用いて連続繊維を作製した。用いられる釣鐘形状のノズルは、ITW Ransburg部品番号LRPM4001-02であった。粘度平均分子量(M_v)が約300,000の、10.0重量%のポリ(エチレンオキシド)の紡糸液、0.1重量%の塩化ナトリウム、および89.9重量%の水を均一になるまで混合し、供給管を通して回転霧化器に送達するためにBinks 83C-220圧力タンクに注ぎ入れた。圧力タンクへの圧力を、一定の15psiに設定した。これにより約2cc/分の流量が生じた。成形用空気を一定の30psiに設定した。軸受空気を一定の95psiに設定した。タービン速度を一定の40,000rpmに設定した。この試験中に電場を用いなかった。ステンレス鋼の板金によって釣鐘形状のノズルから10インチ離れて所定の位置に保持されたReemay不織布収集スクリーン上に繊維を収集した。走査電子顕微鏡法(SEM)を用いて画像から繊維の大きさを測定し、決定したところ、100nm~500nmの範囲であり、平均繊維径が約415nmであった。繊維のSEM画像は図2aに見られる。図2bは、この実施例にしたがってReemayスクリーン上に紡糸された繊維の分布を示すSEM画像である。

40

【0019】

実施例2

50

電場をかけた以外は実施例 1 と同様に実施例 2 を調製した。高電圧ケーブルを回転霧化器の後部の高電圧ラグに取り付けることによって、回転霧化器に直接電場をかけた。釣鐘形状のノズルへの最も近いグラウンドが Reemay 収集ベルトを裏打ちしているステンレス鋼の板金であるように、大きな Teflon スタンドを用いて回転霧化器をグラウンドから完全に絶縁した。電流制御モードで +50 kV の電源を用いて、電流を 0.02 mA に設定した。約 35 kV の高電圧をかけた。繊維の配置 (lay down) は、被覆範囲が収集領域にわたって非常に均一であった点で実施例 1 よりはるかに良好であった。SEM を用いて画像から繊維の大きさを測定し、決定したところ、100 nm ~ 500 nm の範囲であり、平均繊維径が約 350 nm であった。繊維の SEM 画像は図 3 a に見られる。図 3 b は、この実施例にしたがって Reemay スクリム上に紡糸された繊維の分布を示す SEM 画像である。

10

【0020】

実施例 3

Behr 回転霧化器の 65 mm の「Eco Bell」という鋸歯状の釣鐘形状のノズルを用いて連続繊維を作製した。15 重量%の Evanol 80-18 ポリ(ビニルアルコール)の紡糸液および水を均一になるまで混合し、供給管を通して回転霧化器に送達するために圧力タンクに注ぎ入れた。紡糸液の粘度は、23 において 2,000 cP であった。圧力タンクへの圧力は、一定の圧力に設定され、その結果、流量を測定したところ、17 cc / 分であった。成形用空気を 100 SL / 分に設定した。タービン速度を一定の 50,000 rpm に設定した。回転霧化器に直接電場をかけ、高電圧を 50 kV に設定した。接地されたステンレス鋼の板金によって釣鐘形状のノズルから 21 インチ離れて所定の位置に保持されたスパンボンド/メルトブローン/スパンボンド (SMS) 複合不織布収集スクリーン上に繊維を収集した。SEM を用いて画像から繊維の大きさを測定し、決定したところ、100 nm ~ 600 nm の範囲であり、平均繊維径が 415 nm であった。繊維の SEM 画像は図 4 に見られる。

20

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 少なくとも 1 種の溶媒に少なくとも 1 種のポリマーを溶解させた紡糸液を、回転する円錐ノズルを有する回転噴霧器に供給する工程であって、前記ノズルが、窪んだ内側面と前方面吐出縁部とを有する工程と、

前記ノズルの吐出縁部の前方面に向かって前記紡糸液を分配するように、前記窪んだ内側面に沿って前記回転噴霧器から前記紡糸液を放出する工程と、

30

前記紡糸液から分離された繊維流れを形成する一方、前記溶媒が蒸発して、電場の非存在下でポリマー繊維を生成する工程とを含む繊維形成方法。

2. 前記ポリマーが、ポリアルキレンオキシド、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレンベースのポリマーおよびコポリマー、ビニルポリマーおよびコポリマー、フルオロポリマー、ポリエステルおよびコポリエステル、ポリウレタン、ポリアルキレン、ポリアミド、ポリアラミド、熱可塑性ポリマー、液晶ポリマー、エンジニアリングポリマー、生分解性ポリマー、バイオベースポリマー、天然ポリマー、ならびにタンパク質ポリマーを含む群から選択される上記 1 に記載の方法。

40

3. 前記紡糸液が、約 1 重量%のポリマーから約 90 重量%のポリマーの、溶媒に溶解されたポリマーの濃度を有する上記 1 に記載の方法。

4. 前記紡糸液が加熱または冷却可能である上記 1 に記載の方法。

5. 前記紡糸液が約 10 cP ~ 約 100,000 cP の粘度を有する上記 1 に記載の方法。

6. 前記紡糸液が約 1 cc / 分 ~ 約 500 cc / 分の処理量で供給される上記 1 に記載の方法。

7. 前記ノズルの回転速度が約 10,000 rpm ~ 約 100,000 rpm である上記 1 に記載の方法。

8. 前記繊維が約 1,000 nm 未満の平均繊維径を有する上記 1 に記載の方法。

50

9. 前記平均繊維径が約 1 0 0 n m ~ 約 5 0 0 n m である上記 8 に記載の方法。
10. 前記紡糸液を前記回転噴霧器から離れる方向に向けるために前記ノズルの周りに成形用流体を流す工程をさらに含む上記 1 に記載の方法。
11. 前記成形用流体が気体を含む上記 1 0 に記載の方法。
12. 前記気体が空気である上記 1 1 に記載の方法。
13. コレクタ上に前記繊維を収集して、繊維ウェブを形成する工程をさらに含む上記 1 に記載の方法。
14. 前記コレクタに真空をかけて前記繊維を前記コレクタ上に引き付けて、繊維ウェブを形成する工程をさらに含む上記 1 3 に記載の方法。
15. 少なくとも 1 種の溶媒に少なくとも 1 種のポリマーを溶解させた紡糸液を、回転する円錐ノズルを有する回転噴霧器に供給する工程であって、前記ノズルが、窪んだ内側面と前方面吐出縁部とを有する工程と、
前記ノズルの吐出縁部の前方面に向かって前記紡糸液を分配するように、前記窪んだ内側面に沿って前記回転噴霧器から前記紡糸液を放出する工程と、
前記紡糸液から分離された繊維流れを形成する一方、前記溶媒が蒸発して電場の存在下でポリマー繊維を生成する工程と
を含む繊維形成方法。
16. 前記ポリマーが、ポリアルキレンオキシド、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレンベースのポリマーおよびコポリマー、ビニルポリマーおよびコポリマー、フルオロポリマー、ポリエステルおよびコポリエステル、ポリウレタン、ポリアルキレン、ポリアミド、ポリアラミド、熱可塑性ポリマー、液晶ポリマー、エンジニアリングポリマー、生分解性ポリマー、バイオベースポリマー、天然ポリマー、ならびにタンパク質ポリマーを含む群から選択される上記 1 5 に記載の方法。
17. 前記紡糸液が、約 1 重量%のポリマーから約 9 0 重量%のポリマーの、溶媒に溶解されたポリマーの濃度を有する上記 1 5 に記載の方法。
18. 前記紡糸液が加熱または冷却可能である上記 1 5 に記載の方法。
19. 前記紡糸液が約 1 0 c P ~ 約 1 0 0 , 0 0 0 c P の粘度を有する上記 1 5 に記載の方法。
20. 前記紡糸液が約 1 c c / 分 ~ 約 5 0 0 c c / 分の処理量で供給される上記 1 5 に記載の方法。
21. 前記ノズルの回転速度が約 1 0 , 0 0 0 r p m ~ 約 1 0 0 , 0 0 0 r p m である上記 1 5 に記載の方法。
22. 前記繊維が約 1 , 0 0 0 n m 未満の平均繊維径を有する上記 1 5 に記載の方法。
23. 前記平均繊維径が約 1 0 0 n m ~ 約 5 0 0 n m である上記 2 2 に記載の方法。
24. 前記電場が約 1 k V ~ 約 1 5 0 k V の電位差を有する上記 1 5 に記載の方法。
25. 前記紡糸液を前記回転噴霧器から離れる方向に向けるために前記ノズルの周りに成形用流体を流す工程をさらに含む上記 1 5 に記載の方法。
26. 前記成形用流体が気体を含む上記 2 5 に記載の方法。
27. 前記気体が空気である上記 2 6 に記載の方法。
28. コレクタ上に前記繊維を収集して繊維ウェブを形成する工程をさらに含む上記 1 5 に記載の方法。
29. 前記コレクタに真空をかけて前記繊維を前記コレクタ上に引き付けて、繊維ウェブを形成する工程をさらに含む上記 2 8 に記載の方法。
30. 電位差が前記回転噴霧器と前記コレクタとの間で維持される上記 2 8 に記載の方法。
31. 電位差が、前記回転噴霧器と、前記回転噴霧器と前記コレクタとの間に配置される電極との間で維持される上記 2 8 に記載の方法。
32. 電位差が、前記コレクタと、前記回転噴霧器と前記コレクタとの間に配置される電極との間で維持される上記 2 8 に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図 1】本発明に使用するのに適した繊維を形成するための回転噴霧器のノズル部分の図である。

【図 2 a】本発明の方法にしたがって、電場を用いずに作製されたポリ（エチレンオキシド）繊維の走査電子顕微鏡写真である。

【図 2 b】収集スクリム上に分布されたときの、図 2 a の繊維の走査電子顕微鏡写真である。

【図 3 a】本発明の方法にしたがって、電場を用いて作製されたポリ（エチレンオキシド）繊維の走査電子顕微鏡写真である。

【図 3 b】収集スクリム上に分布されたときの、図 2 a の繊維の走査電子顕微鏡写真である。

10

【図 4】本発明の方法にしたがって、電場を用いて作製されたポリ（ビニルアルコール）繊維の走査電子顕微鏡写真である。

【図 1】

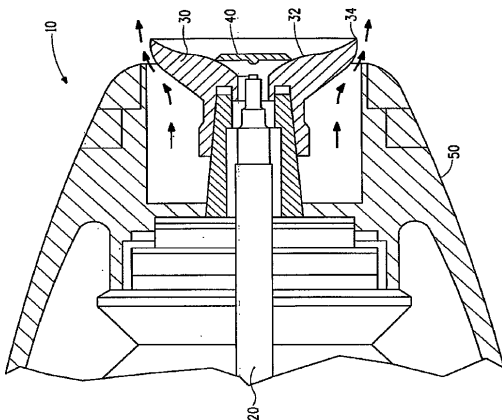


FIG. 1

【図 2 B】

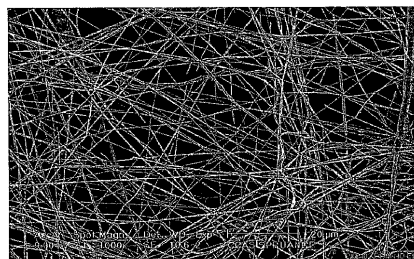


FIG. 2B

【図 3 A】

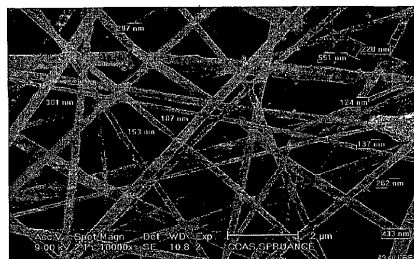


FIG. 3A

【図 2 A】

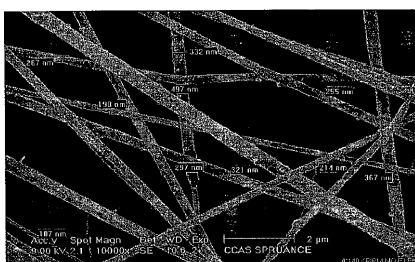


FIG. 2A

【図 3 B】

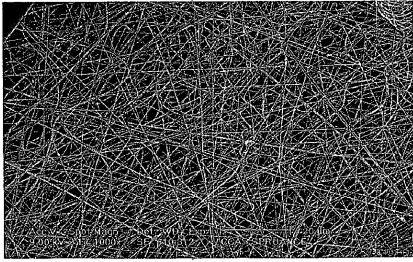


FIG. 3B

【図 4】

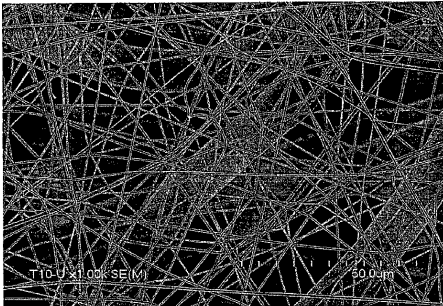


FIG. 4

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 100114007
弁理士 平山 孝二
- (72)発明者 マーシャル ラリー アール
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 8 3 8 チェスターフィールド ローレル コーヴ レー
ン 1 1 3 1 8
- (72)発明者 アルマントルー ジャック ユージーン
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 2 3 5 リッチモンド チェルトナム ドライブ 7 4 1
5
- (72)発明者 フアン タオ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 3 3 5 ダウニングタウン ウィリアムバーグ ブール
ヴァード 8 9 4
- (72)発明者 ムーア ジョン アール
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 4 4 6 ランスデイル マスケット サークル 2 7
- (72)発明者 プファイフェンバーガー ニール
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 7 2 0 1 チャンバーズバーグ ロック ロード 1 7 2
2

審査官 横田 晃一

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 4 / 0 9 0 2 0 6 (W O , A 1)
国際公開第2 0 0 5 / 0 6 1 7 6 3 (W O , A 1)
特開昭4 9 - 1 1 0 9 2 4 (J P , A)
特公昭4 8 - 0 2 5 0 0 3 (J P , B 1)
特開2 0 0 0 - 2 0 2 3 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D01D 1/00- 13/02

D04H 1/00- 18/04