(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4820824号
(P4820824)
(45)発行日　平成23年11月24日(2011.11.24)　(24)登録日　平成23年9月9日(2011.9.9)

(51)Int.Cl.　　F I
D02J 1/22 (2006.01)　　D02J 1/22 L
D01F 6/04 (2006.01)　　D01F 6/04 A
D02J 1/22 301Z

請求項の数 13　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2007-536117 (P2007-536117)
(86)(22)出願日　平成17年10月14日 (2005.10.14)
(65)公表番号　特表2008-517167 (P2008-517167A)
(43)公表日　平成20年5月22日 (2008.5.22)
(86)国際出願番号　PCT/EP2005/011172
(87)国際公開番号　WO2006/040190
(87)国際公開日　平成18年4月20日 (2006.4.20)
審査請求日　平成20年9月2日 (2008.9.2)
(31)優先権主張番号　04077833.4
(32)優先日　平成16年10月14日 (2004.10.14)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　503220392
ディーエスエム　アイピー　アセッツ　ビー．ブイ．
オランダ国，　６４１１　ティーイー　ヘーレン，　ヘット　オーバールーン　１
(74)代理人　100094318
弁理士　山田　行一
(74)代理人　100123995
弁理士　野田　雅一
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(72)発明者　ダークス，　クリスティアン，　ヘンリ，　ピーター
ベルギー，　ビー３６５０　ディルセン，　バウツホーフシュトラート　１３
最終頁に続く

(54)【発明の名称】モノフィラメント様製品の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
超高モル質量ポリエチレンから作られた繊維からなる少なくとも１本のストランドを含む前駆体からモノフィラメント様製品を製造する方法であって、ａ）前記前駆体を、前記ポリエチレンの融点範囲内の温度に、隣接する繊維を少なくとも部分的に溶融するのに十分な時間にわたって暴露し、（ｂ）同時に前記前駆体を延伸することを含み、溶融中、前記前駆体を機械的に圧縮する方法。
【請求項２】
前記前駆体は、溝を含む表面を有する少なくとも１つのガイド部材を通過させることによって圧縮される請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記溝は、Ｖ字型である請求項２に記載の方法。
【請求項４】
少なくとも３つのガイド部材が使用される請求項２または３に記載の方法。
【請求項５】
前記ガイド部材の表面もまた、前記ポリエチレンの融点範囲内の温度に制御される請求項２～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記ポリエチレンは、線状で、かつ、１モル％未満のコモノマーを含む請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。

【請求項７】
前記前駆体は、延伸比１．５～１０で延伸される請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記ストランドは、撚りおよび／またはエアー交絡の繊維を含む請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記ポリエチレン繊維は、紡糸仕上げ剤を実質的に含有していない請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
５～１００ｄｔｅｘの範囲の繊度および少なくとも３０ｃＮ／ｄｔｅｘの強度を有する、ＵＨＭＷＰＥ繊維から作られるモノフィラメント様製品。
【請求項１１】
少なくとも４００ｄｔｅｘの繊度および少なくとも１８００サイクルの耐摩耗性（試料を水中に浸漬した直径１．５ｍｍのステンレス鋼製のアイレットに角度９０°で通し、試料に０．５ｋｇの一定荷重をかけて、振動数０．５Ｈｚ、ストローク長２００ｍｍの振動運動を加えることによって、試料を室温で、ピリングが発生するまで摩耗させる手順で測定）を有する、ＵＨＭＷＰＥ繊維から作られるモノフィラメント様製品。
【請求項１２】
請求項１～８のいずれか一項に記載の方法によって得られる、超高モル質量ポリエチレンから作られた少なくとも部分的に溶融している繊維を含み、実質的に非多孔質の超高モル質量ポリエチレンシースを備えたシース－コア構造を有するモノフィラメント様製品。
【請求項１３】
請求項１０～１２のいずれか一項に記載のモノフィラメント様製品を含む、半製品および最終使用製品。
【発明の詳細な説明】
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、超高モル質量ポリエチレンから作られた繊維からなる少なくとも１本のストランドを含む前駆体からモノフィラメント様製品を製造する方法であって、ａ）前駆体を、ポリエチレンの融点範囲内の温度に、隣接する繊維を少なくとも部分的に溶融するのに十分な時間にわたって暴露し、ｂ）同時に前駆体を延伸することを含む方法に関する。
【０００２】
さらに、本発明は、前記方法により得られたモノフィラメント様製品、および、種々の半製品および最終使用製品を製造するための前記モノフィラメント様製品の使用に関する。
【０００３】
そのような方法は欧州特許第０７４０００２　Ｂ１号明細書により知られている。この特許公報には、フィラメント材のヤーンから釣り糸を製造する方法が記載されており、そこでは、ゲル状の紡糸ポリエチレンフィラメントを編むか、撚りをかけるか、または、撚りをかけかつ諸撚りしたヤーンから製造される糸を、１．０１～２．５の延伸比の範囲内で延伸しながら、前記ポリエチレンの融点範囲内の温度に、隣接するフィラメントを少なくとも部分的に溶融するのに十分な時間にわたって暴露する。熱的な分子緩和プロセスによって製品の強度が低下するのを防止するために、伸張力が加わった状態にフィラメントを維持するには、熱暴露中において前駆体にそのような延伸比を適用する必要がある。この方法に使用されているヤーンは、高強度の連続マルチフィラメントヤーンであり、より具体的には、超高モル質量量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）のいわゆるゲル紡糸法により製造されるヤーン、例えばスペクトラ（Ｓｐｅｃｔｒａ）（登録商標）またはダイニーマ（Ｄｙｎｅｅｍａ）（登録商標）の商標で商業的に入手できるヤーンである。欧州特許第０７４０００２Ｂ１号明細書で、このようにして製造されるモノフィラメント様製品は、

依然として好ましい高強度を示しながらも、対応する編んだまたは撚りをかけた糸よりも、ほつれが少なく、表面摩擦抵抗が小さいと記載されている。

【０００４】

国際公開第２００４／０３３７７４　Ａ１号パンフレットでは、ストランドとしてＵＨＭＷＰＥのステープルファイバから製造された紡績ヤーンを含む前駆体に、類似の溶融方法が適用されている。

【０００５】

釣り糸は一般に、合成ポリマーから作られるモノフィラメントであり、ベイトキャスティング、スピニングおよびスピンキャスティングに使い勝手のよい丸くて強い構造を有している。そのようなモノフィラメントの糸は、一般に、硬い性質と滑らかな表面を有しており、これにより、釣り糸のリールからの繰り出しが良好になり、投げ込みの際の抵抗を減じるとともに、より遠くへの投げ込みを可能にする。多数のフィラメントを含む編み糸は、糸の末端でほつれる傾向があり、水を含みやすく、ほつれおよびもつれに弱い外部表面を有していて、かつ、水面下で見え過ぎる不透明な外観を有しているので、釣り糸にはあまり適していない。

【０００６】

欧州特許第０７４０００２　Ｂ１号明細書の方法によれば、ポリエチレンマルチフィラメントヤーンから作られた編み糸または撚り糸からモノフィラメント様釣り糸を製造することができ、この糸は編み糸より明らかに優れた点を有している。また、そのような溶融した糸の性能は、例えば溶融押出によりポリアミドから作られた従来のモノフィラメントと比べて、引張強さ（すなわち強度（ｔｅｎａｃｉｔｙ））および剛性が高い点で好ましい。さらに、そのような熱溶融糸は、一般により高い強度を示す点で、結合剤で多数のフィラメントを一緒に結合することによって、例えば、米国特許第５６０１７７５号明細書に記載されているようにＬＤＰＥのような熱可塑性ポリマーを用いる溶融浸含浸工程によって製造したモノフィラメント様製品より優れており、構成繊維の強度が、高分子結合剤の存在によって「希釈」されることはない。

【０００７】

そのような溶融フィラメント糸の欠点は、ピリング性を示す傾向があることであり、例えば、投げ込みや引き寄せの間、ガイド部材に沿って動くことによって、糸が摩擦される結果、表面の溶融フィラメントが離層し、自由になったフィラメント材が、糸上で小さな毛玉へと自ら再配置する。そのようなピリングを示す糸は、投げ込みなどにおいて良好に機能しないことは明らかである。したがって、モノフィラメント様製品は、高い引張特性および結節強さと、良好な耐摩耗性、特にピリングを殆ど示さないという特性を併せ持つ、ＵＨＭＷＰＥから作られた繊維を含む前駆体から製造することが望ましい。

【０００８】

したがって、本発明の目的は、前記欠点を示さないか、または、少なくともその程度が低減された、モノフィラメント様製品を製造する方法を提供することにある。

【０００９】

この目的は、本発明によれば、超高モル質量ポリエチレンから作られた繊維からなる少なくとも１本のストランドを含む前駆体からモノフィラメント様製品を製造する方法であって、ａ）前駆体を、ポリエチレンの融点範囲内の温度に、隣接する繊維を少なくとも部分的に溶融するのに十分な時間にわたって暴露し、（ｂ）同時に前駆体を延伸することを含み、溶融中、前駆体を機械的に圧縮する方法により達成される。

【００１０】

本発明の方法によれば、高強度のモノフィラメント様製品を、ＵＨＭＷＰＥ繊維から作ることができる。この製品は、知られた類似の製品よりも、より滑らかな表面外観と、より良好な耐摩耗性を有しており、例えば、釣り糸として使用している間のピリング傾向が低減される。これにより、釣り糸などとしての使用に非常に適したものとなる。本発明の方法のさらなる利点は、非常に細いモノフィラメント様製品を製造できることである。

【００１１】

本発明の方法で得られるモノフィラメント様製品は、心地よい手触りもしくは感触を有し、取り扱いやすく結ぶのも容易であり、非常に高い結節強さおよび結節強さ効率を示す。本発明の方法では、モノフィラメント様表面外観を有するものの、柔軟性はマルチフィラメントヤーン構造により近い糸を作ることも可能である。そのような製品は、通常、シース－コア構造を有する。すなわち、溶融フィラメントからなる非多孔質のシースと、主としてフィラメントの性質を有するコアとを有する。本発明の方法のさらなる利点は、短いステープルファイバをベースとする前駆体だけでなく、撚りおよび／またはエアー交絡のマルチフィラメントヤーンや、編んだマルチフィラメント前駆体に、高効率で適用できること、並びに、前記シース－コア構造の形成を制御できることである。

【００１２】

本発明の方法では、モノフィラメント様製品は、マルチフィラメント前駆体から作られる。モノフィラメント様製品は、マルチフィラメントヤーンまたはコードよりモノフィラメントに似た外観および感触を有する製品であると理解されるが、実際には、通常約５０マイクロメートル未満、多くは３０マイクロメートル未満の直径を有する多数の連続もしくは短フィラメントから作られる。モノフィラメント様製品は、幅広い範囲、例えば約０．０５～数ミリメートルで変化する直径を有することができる。非円形断面を有する製品では、線密度または繊度が、より適切な単位であろう。モノフィラメント様製品の繊度は、例えば、５ｄｔｅｘから数千ｄｔｅｘにまで変化させることができる。ここでは、前駆体は、超高モル質量ポリエチレンから作られた繊維からなる少なくとも１本のストランド、例えば、繊度２５～２０００ｄｔｅｘの１本またはそれ以上のマルチフィラメントヤーンを含む不定長の物品であると理解され、本発明の方法において原料または出発材料として使用される。適切な前駆体は、例えば、ＵＨＭＷＰＥ繊維を含む多数のストランドを含む、編みコード、諸撚りされかつ撚られたヤーン、コードまたはロープの形態であってもよいが、また、単一ストランドの紡績ヤーンであってもよい。ＵＨＭＷＰＥから作られた繊維からなるストランドは、ヤーンのような繊維状物品であると理解され、連続フィラメントをベースとするマルチフィラメントヤーンも短ステープルファイバから作られる紡績ヤーンも含まれる。前駆体は、ＵＨＭＷＰＥ繊維を主に、すなわち、繊維全量の５０質量％以上含み、好ましくは、ＵＨＭＷＰＥ繊維を少なくとも７０、８０、９０質量％含み、あるいは、実質的にそのような繊維のみから構成されることさえある。これにより高い機械的性能、特に高い強度を有する糸が得られる。

【００１３】

超高分子量ポリエチレンとも呼ばれ、ＵＨＭＷＰＥと略される超高モル質量ポリエチレンは、５ｄｌ／ｇ超の固有粘度（ＩＶ）を有することが好ましい。ＩＶは、ＰＴＣ－１７９法（ハーキュレス・インコーポレーテッド・レビュー（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ　Ｉｎｃ．Ｒｅｖ．）、１９８２年、２９巻４月号）により、溶解時間１６時間、酸化防止剤ＤＢＰＣを２ｇ／ｌ－溶液の量で含有するデカリン中、１３５℃で測定され、異なる濃度での粘度をゼロ濃度に外挿する。固有粘度はモル質量（分子量とも称する）の尺度となり、M_nおよびM_wのような実際のモル質量パラメータよりもより容易に測定することができる。ＩＶとM_wの間には、例えば$M_w = 5.37 \times 10^4 [IV]^{1.37}$（欧州特許出願公開第０５０４９５４　Ａ１号明細書を参照）など、数種類の実験に基づく関係があるが、そのような関係はモル質量分布に大きく依存する。ＵＨＭＷＰＥフィラメントヤーンは、ＵＨＭＷＰＥ溶液を紡糸によりゲル繊維とし、溶媒の部分的もしくは完全な除去の前、除去の間および／または除去の後に、その繊維を延伸することにより調製される。これは、いわゆるゲル紡糸法によるものである。ＵＨＭＷＰＥのゲル紡糸は当業者に周知であり、欧州特許出願公開第０２０５９６０　Ａ号明細書、欧州特許出願公開第０２１３２０８Ａ１号明細書、米国特許第４４１３１１０号明細書、英国特許出願公開第２０４２４１４Ａ号明細書、欧州特許第０２００５４７　Ｂ１号明細書、欧州特許第０４７２１１４Ｂ１号明細書、国際公開第０１／７３１７３　Ａ１号パンフレットおよびアドバンスト・ファイバー・スピニング・テクノロジー（Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｆｉｂｅｒ　Ｓｐｉｎｎｉｎｇ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）、ティー・ナカジマ（Ｔ．Ｎａｋａｊｉｍａ）編、ウッド

ヘッド・パブリッシング・リミテッド（Ｗｏｏｄｈｅａｄ　Ｐｕｂｌ．Ｌｔｄ）（１９９４）、ＩＳＢＮ　１－８５５－７３１８２－７、並びに、これらの中で引用されている文献など、数多くの刊行物に記載されている。ゲル紡糸は、紡糸溶媒に溶解した超高分子量ポリエチレン溶液から少なくとも１本のフィラメントを紡糸する工程、得られたフィラメントを冷却してゲルフィラメントとする工程、ゲルフィラメントから紡糸溶媒を少なくとも部分的に除去する工程、および、紡糸溶媒を除去する前、その間、または、その後に、少なくとも１回の延伸工程でフィラメントを延伸する工程、を少なくとも含むと理解される。ＵＨＭＷＰＥの溶解度と溶液の処理性を考慮すると、ＵＨＭＷＰＥのＩＶは４０ｄｌ／ｇ以下とすることが好ましい。適した紡糸溶媒としては、例えば、パラフィン類、鉱油、ケロシンまたはデカリンが挙げられる。紡糸溶媒は、蒸発、抽出、または、蒸発および抽出手段の組み合わせにより、除去することができる。

【００１４】

本発明の方法は、前駆体を、ＵＨＭＷＰＥの融点範囲内の温度に、隣接する繊維を少なくとも部分的に溶融するのに十分な時間にわたって暴露する工程を含む。この溶融工程の条件は、暴露する温度と時間が、繊維の特に表面層を軟化させ、そして少なくとも部分的に、特に前駆体糸の外表面でそれらの繊維を溶融させるのに十分であるように選択される。ＵＨＭＷＰＥの融点範囲とは、２０℃／ｍｉｎの走査速度を使用するＤＳＣ分析で測定される非配向ポリマーの融点のピークと拘束された高配向のＵＨＭＷＰＥ繊維の融点のピークとの間の温度範囲をいう。ＵＨＭＷＰＥフィラメントでは、通常、融点範囲は１３８～１６２℃であるが、温度は約１５０℃～約１５７℃の範囲とすることが好ましい。前駆体が溶融温度に暴露される滞留時間は広い範囲で変化させることができるが、通常は、約５秒～約１５００秒の範囲である。温度が高くなると溶融工程は加速される傾向にあるが、温度が高すぎたり、あるいは、時間が長すぎたりすると、例えばフィラメントのコア内部での部分的溶融または他の分子緩和効果によって、製品強度が低下するおそれがあるため、そのような温度または時間を適用しないよう注意する必要がある。（段階的に）昇温する温度プロフィールは、そのような温度および溶融の制御に関して有利である。この工程の実施に適した手段としては、正確な温度制御が可能で、延伸手段を有するオーブンが挙げられるが、これは、本発明の方法を実施するための代替手段と同様、当業者には知られている。

【００１５】

溶融工程の間、前駆体の外観は、通常、溶融の程度と前駆体材料の種類に応じて、初期の不透明な外観、例えば白色から、製品の、半透明の、乳白色の、または、実質的に透明でさえある表面外観に変化する。製品の光透過率は、繊維間の溶融の程度が高いほど大きくなる。そのような透光性または光透過率の増加は、水中の釣り糸としての用途にとって明らかな利点である。天然の白色もまた、着色剤の添加によって調節されるようになってきている。

【００１６】

末端のほつれが少なく、表面のピリングが殆どないモノフィラメント様製品のためには、糸の外表面層が少なくとも部分的に溶融すれば十分であり、それは透光性の増大によってわかる。しかしながら、曲げ剛性がより大きく透明度がより高い製品、すなわち、よりモノフィラメント様の特性を有する製品を作るためには、より程度の高い溶融、例えば、前駆体またはストランドのより内部でもフィラメントを結合させることが好ましい。

【００１７】

本発明の方法では、熱溶融の間、フィラメント状前駆体を機械的に圧縮することによって、例えば、前駆体の周囲の表面に力を加えることによって、制御された方法で、実質的に非多孔質の外部溶融表面層を形成することができる。そのような製品は、耐摩耗性が向上し、ピリングのような表層剥離作用の傾向が殆どない、平滑な表面を示す。溶融表面層は、主にフィラメントの特性を依然として有しているコアを囲んでおり、製品により大きな柔軟性を与えている。本発明の方法においては、溶融の程度は、例えば暴露温度および／または暴露時間を変えることによって、および、特に圧縮のために加える力を変えるこ

とによって、調節することができる。

【００１８】

溶融の程度は、得られた製品に対して、例えば、裸眼、または、光学もしくは電子顕微鏡を使用する目視による表面および／または断面の評価を行うことにより、あるいは、強度または剛性のような機械的特性を測定することによって、測定することができる。その他、欧州特許第０７４０００２　Ｂ１号明細書に記載されているように、例えばマーカーからの着色液体の吸収の量および速度を測定することによっても可能である。溶融の程度は、また、製品に荷重をかけて、例えば金属またはセラミック棒の表面上で摩耗させ、モノフィラメント様製品がその構成フィラメントにばらばらになるか、または、フィラメントの一部の破損の発生によりピリングを示し始めるまでの運動回数を測定する試験からも導き出すことができる。

【００１９】

もし前駆体の表面の周りにある一定の圧縮力が加わると、熱溶融効率が向上し、特に、外層で、より均一なフィラメントの溶融が生ずる。この結果、表面の外観がより滑らかになり、そして、モノフィラメント様製品の耐摩耗性が向上する。また、圧縮力を加えることによって、製品の（断面）形状にも影響を与えることができる。溶融中に、全表面積に実質的に等しい力が加えられると、ほぼ円形の製品が得られやすく、一方、分布が不均一な力であれば、非円形、例えば長円形の断面を有する製品が得られる。

【００２０】

本発明の方法の好ましい実施形態では、前駆体を、表面に溝またはスリットを有する少なくとも１つのガイド部材を通過させることによって、実質的に前駆体の全表面が溝の中で少なくとも１回はその部材に接触し、実質的に前駆体全体の周囲に力が加わるようにして、溶融中に前駆体を圧縮する。溝は、Ｖ字型で、幾分か広がったフィラメント前駆体が容易に入り込むような寸法の上部開口部と、モノフィラメント様製品の所望の寸法と形状を画定するような寸法と形状の溝底部とを有することが好ましい。ガイド部材は、固定された円筒状の棒であってもよいが、好ましくは、自由に回転するホイールもしくはローラ、または、駆動ローラである。糸に加える力は、例えば、糸の張力を変化させることによって、円筒部材の直径を調節することによって、および／または、糸と部材との間の接触表面の長さ（または、接触角）を変化させることによって、調節することができる。当業者であれば、いくらかの実験によって、望ましい組み合わせを見出すことができる。本発明の方法を実施するこの方法のさらなる利点は、溝の形状を選択することにより、モノフィラメント様製品の断面形状を、制御でき、かつ、製造過程で、非常に長尺な製品全体にわたって一定に維持できることである。例えば、底部の丸いＶ字型の溝で、その半径が前駆体および製品の所望の直径に調節されたものを使用すると、円筒状または卵状の製品を製造することができる。しかし、他の形状もまた可能である。溝の角度（実質的に側壁で形成される角度）は、あまり重要でなく、幅広い範囲で変えることができる。適切な角度は、約５０～７０°のようであった。２個以上のガイド部材が使用される場合、溝の寸法もまた、その後に来る部材では異なっていてもよく、例えば、丸い底部の半径は、糸を一層圧縮するように、段階的に減少していてもよい。２個以上の部材によって、より稠度が高い結果が得られることがわかっているが、少なくとも３、４、５、６またはさらには７個もの部材を使用することがより好ましい。奇数のガイド部材を使用すると、糸が部材を通過する前後で実質的に直線の経路をとることができ、このことによりオーブンの設計と操作がより単純になるという利点がある。１つの具体的な好ましい実施形態では、奇数のガイド部材が使用されるが、それらの部材は２つのグループ（部材の数は、例えば３個と２個、４個と３個のように１個異なる）に分けられ、互いに相対的に開および閉の位置へと動く２つのフレーム部品上に設置される。開の位置では、糸は部材の間を容易に通過することができるが、その後閉にすると、糸は全ての部材に接触するようになる。この実施形態では、溶融（および延伸）工程の開始が容易になるが、図１でさらに説明する。

【００２１】

図１（ａ）は、ガイド部材（３）としてローラが糸（１）が自由に通過する開の位置に

装着された２つのフレーム部品（２）を模式的に示し、一方、図１（ｂ）は、糸がローラ表面にある溝でローラに接触した状態にある（半）閉の位置を示す。フレーム部品をより接近させると、ガイド部材（３）との糸（１）の接触長さをさらに増加できることに留意されたい。

【００２２】

また、ガイド部材（の表面）も、製品の溶融の程度および形状をより良く制御するために、例えば、部材を延伸および溶融用の温度制御されたオーブン内に設置することによって、ポリエチレンの融点範囲内の温度に制御することが好ましい。ある特定の実施形態では、部材を、延伸および溶融の温度設定（例えば使用するオーブン）よりもわずかに、例えば１または２度、高い温度とする。この利点は、溶融がより一層効率的になり、明確な溶融外層膜が形成されることである。

【００２３】

本発明の方法の別の実施形態では、前駆体をガイドし、最も小さい部位で、最大でも前駆体の全断面積、例えば全フィラメントの断面積の合計、に等しい表面積を有する開口部を通して引っ張って、前駆体のフィラメントを同時にプレスすることによって、溶融中に前駆体を機械的に圧縮する。適切な開口部の例としては、円錐形のダイ、リングまたは開口部の大きさが減少していく一組のリングが挙げられる。上記の溝付ガイド部材の形状や温度設定などについての好ましい選択は、同様に適用される。しかしながら、開口部を通して前駆体を引っ張ると、スタートアップ、所望の製品の寸法を変えることなどに関して、製造に困難を引き起こすことがある。これらの欠点のいくつかは、少なくとも２つの可動の相補的部品によって形成される開口部を使用し、部品を重ね合わせたときに前駆体フィラメントの一部が捕捉されないよう注意しながら、延伸工程が開始されたときに、囲まれた開口部のみが形成されるようにすることによって、低減できる。

【００２４】

溶融中に機械的に圧縮することを含む上記方法によって得られるモノフィラメント様製品は、光学または電子顕微鏡で見られるように、実質的に非多孔質の表面層を示し、製品の長さ方向にわたって殆ど変化しない断面形状および断面積を有する。適用条件によって、内部のフィラメントは溶融したり溶融しなかったりする。

【００２５】

前駆体で使用される繊維は、線状ポリエチレン、すなわち、炭素原子１００個当たり１つ未満、好ましくは炭素原子３００個当たり１つ未満の側鎖を有し、側鎖または分岐が少なくとも１０個の炭素原子を含有するポリエチレンで作られていることが好ましい。線状ＵＨＭＷＰＥは、アルケンなどのコモノマーを好ましくは１モル％未満、より好ましくは、０．５モル％未満、さらに好ましくは０．３モル％未満含有している。そのような単独重合体を使用する利点は、高い延伸比を適用できることであり、引張特性のより良好な製品が得られる。

【００２６】

繊維は、ＵＨＭＷＰＥポリマーに加えて、このような繊維に通常含まれる、酸化防止剤、紡糸仕上げ剤、熱安定剤、着色剤などの添加剤を、少量、例えば、５質量％未満、含有していてもよい。

【００２７】

前駆体のストランド材料として５～２５ｄｌ／ｇの範囲のＩＶを有するＵＨＭＷＰＥ繊維を選択することが好ましく、より好ましくは６～２０ｄｌ／ｇの範囲であり、さらに好ましくは７～１５ｄｌ／ｇの範囲である。一般には、ＵＨＭＷＰＥのＩＶまたはモル質量が大きくなればなるほど、その繊維で達成可能な機械的強度は大きくなるが、本方法に比較的低いＩＶのＵＨＭＷＰＥフィラメントを使用すると、耐摩耗性がさらに向上した製品が得られることがわかった。これはいわゆるピリング作用の低下である（例えば、釣り糸として使用中に製品表面に見られるフィラメント性の低い材料）。

【００２８】

本発明の方法は、例えば、編み構造、または、諸撚り（もしくは折り畳み）および撚り

構造などの種々の構造を有する前駆体や、エアー交絡マルチフィラメントヤーンの他、短ステープルファイバをベースとする前駆体を用いても実施することができる。連続フィラメントから作られる適切な構造は、例えば、欧州特許第０７４０００２　Ｂ１号明細書に記載されており、適切な紡績ヤーンの組成物および構造は国際公開第２００４／０３３７７４　Ａ１号パンフレットに記載されている。本発明の方法の明確な利点は、非常に良好な性能の製品が、撚りおよび／またはエアー交絡のヤーンを前駆体としたものから、たとえ非常に低繊度のヤーンであっても、製造することができることであり、公知の方法では、そのような前駆体に適用できないか、または、少なくとも性能の低い製品が得られる。編むかまたは紡績したヤーン構造ではなく、むしろ約２００ｄｔｅｘ超の繊度の、撚りおよび／またはエアー交絡の前駆体を使用すると、前駆体およびモノフィラメント様製品が容易にかつ費用効率良く製造することができるという利点がある。低繊度の製品を望むならば、低繊度の前駆体を使用すべきであり、その場合、経済的利益を考慮すると紡績ヤーンをベースとする前駆体が好ましい。

【００２９】

本発明の方法は、前駆体を少なくとも１．０の延伸比（ｄｒａｗ　ｒａｔｉｏ）（伸長比（ｓｔｒｅｔｃｈ　ｒａｔｉｏ）とも称する）で同時に延伸し、そのようにしてフィラメントに張力をかけ、熱分子緩和プロセスの結果として製品強度が低下しないようにすることを含む。特性、特に引張強さ（糸に結び目を作る前および後の双方）をさらに向上させるためには、延伸比を少なくとも１．１、１．５、２．０とすることが好ましく、少なくとも２．５、２．８または３．０とすることがより好ましい。さらに、延伸比を大きくすると、得られる製品の繊度が低下し、製品の柔軟性が増す。ある延伸比を超えると、特性を向上させる効果は横ばいとなるか、または、繊維の部分的な損傷または破断によって、特性が低下することさえある。このように、最大延伸比は、前駆体およびそのフィラメントのタイプに依存し、一般に、最大でも約１０、または、最大でも８もしくは６である。

【００３０】

本発明の方法で得られた製品は、張力をかけた状態を維持しながら冷却することが好ましい。これには、溶融および延伸過程で得られた製品の配向性が、フィラメントのレベルでも分子レベルでも、より良好に保持されるという利点がある。そのような張力は、例えば、本方法の先行工程に続き、製品を巻き取り、包装体とすることによって生じさせることができる。

【００３１】

本発明の方法は、さらに、溶融工程での内部のフィラメント間結合を加速するために、前駆体、または、その中の１本以上のストランドを前処理する先行工程を含むことができる。そのような前処理工程としては、前駆体のある成分またはある組成物によるコーティング、前駆体の洗浄、すなわち紡糸仕上げ剤などの表面成分の洗い落とし、または、高圧プラズマもしくはコロナ処理の適用、あるいは、これらの組み合わせが挙げられる。前駆体は、紡糸仕上げ剤を実質的に含まない（製造過程で紡糸仕上げ剤が使用されていないか、または、存在していた紡糸仕上げ剤が前処理工程で除去されていることを意味する）ＵＨＭＷＰＥ繊維を含むことが好ましい。これには、モノフィラメント様製品の耐摩耗性がさらに向上し、釣り糸として使用したときに観察されるピリングがより少なくなるという利点がある。

【００３２】

別の実施形態においては、前駆体に、有効量の鉱油（例えば、約２５０～７００の平均モル質量を有する熱移動グレードの鉱油）、植物油（例えばココナッツオイル）、または、パラフィンのような、好ましくは非揮発性のポリエチレン用溶剤を、例えばディッピングまたはウェッティングにより塗布することによって、前処理を行う。この前処理工程は、環境条件で行っても、ポリエチレン繊維の融点範囲より低い温度にまで昇温して行ってもよく、さらに、延伸および溶融と同時に行ってもよい。この実施形態の工程の利点は、溶融工程の効率がさらに向上すること、すなわち、同じ条件でより大きな溶融の程度、ま

たは、幾分低い温度で、より短い時間で、または、より小さい圧縮力で、同程度の溶融が達成されることである。油または溶剤は、着色剤または安定剤のような他の添加剤をさらに含有していてもよい。油または溶剤の量は、幅広く、例えばＵＨＭＷＰＥ繊維基準で０．１～２５質量％で変えることができる。医療用途では、全く使用しないか極めて僅かな量を塗布するようにすることが好ましく、釣り糸のような用途では、好ましい量は２～２０質量％であり、より好ましくは５～１５質量％である。

【００３３】

本発明の方法は、さらに、溶融および延伸後に、製品にコーティング組成物を塗布してコーティング層を形成する工程を含むことができる。そのようなコーティング組成物は、その後の操作での製品の取り扱いや加工をより容易にするための一般的な紡糸仕上げ剤、その後にこの製品を含む複合物品を作製する過程での接着力を制御するための化合物または組成物、あるいは、製品の結着性および強度をさらに向上させるバインダー組成物を含んでいてもよい。後者の代表的な例としては、ポリウレタン、または、エチレン－アクリル共重合体のようなポリオレフィンをベースとするバインダー組成物が挙げられる。コーティング組成物は溶液または分散液の形態とすることができる。そのような組成物は、さらに、モノフィラメント様製品の耐摩耗性または耐切断性をさらに向上させる成分を含んでいてもよい。耐切断性を向上させる成分の例には、各種の鉱物粒子またはセラミック粒子のような表面硬度の高い微粒子がある。コーティング組成物は、さらに、着色剤、安定剤などの他の添加剤を含んでいてもよい。

【００３４】

本発明は、また、少なくとも部分的に溶融したＵＨＭＷＰＥ繊維を含むモノフィラメント様製品に関するものであり、製品は本発明の方法により得ることができる。本発明のモノフィラメント様製品は、高い引張強さおよび弾性率と、優れた耐摩耗性を併せ持ち、容易に結ぶことができ、結んだ製品は高い結節強さを示す。この新規なモノフィラメント様製品は、少なくとも部分的に溶融したＵＨＭＷＰＥフィラメントを含む公知のモノフィラメント様製品よりも、高い耐摩耗性を示す。好ましくは、本発明は、少なくとも４００ｄｔｅｘ、好ましくは４００～１０００ｄｔｅｘの範囲の繊度と、少なくとも１８００サイクル、好ましくは少なくとも２０００サイクルまたは２２００サイクルの耐摩耗性（耐ピリング性）とを有する製品に関する。耐摩耗性は、試料を水中に浸漬した直径１．５ｍｍのステンレス鋼製のアイレットに角度９０°で通し、試料に０．５ｋｇの一定荷重をかけて、振動数０．５Ｈｚ、ストローク長（試料が表面上を動く長さ）２００ｍｍの振動運動を加えることによって、試料を室温（２１±２℃）で摩耗させる手順で測定したときの、試料に最初のピリングが生ずるまでのサイクル数で定義される。そのような製品は、また、高い引張強さ、すなわち、少なくとも１５ｃｎ／ｄｔｅｘ、好ましくは少なくとも２０、２５、３０または３５ｃｎ／ｔｄｅｘでさえある引張強度を有する。

【００３５】

特定の実施形態では、モノフィラメント様製品は、シース－コア構造を有する。すなわち、製品は、実質的に非多孔質のＵＨＭＷＰＥのシースまたは外層と、内部が全く溶融していないかまたは殆ど溶融していないＵＨＭＷＰＥフィラメントとを有する。実質的に非多孔質のＵＨＭＷＰＥシースとは、例えば光学または電子顕微鏡で、その部材の表面に孔またはボイドが全く観察されないかまたは殆ど観察されないことを意味すると理解される。

【００３６】

本発明の製品の実質的に非多孔質のＵＨＭＷＰＥシースの相対的な厚さは、広い範囲で変化させてよい。ＵＨＭＷＰＥフィラメントを含むコアに対して相対的に厚いシース層は、柔軟性の低い部材になるが、この作用は一般に製品のサイズすなわち寸法に依存することがわかった。薄い製品は、それ自体柔軟性が高く、したがってシース層の厚さの変化にあまり影響されない。所望の良好な耐摩耗性を示すには、シース層はある最小の厚さを有することが好ましい。シースの適切な最小の厚さは、約２０マイクロメートルのオーダーであることがわかり、好ましくは少なくとも２５ミクロンであるが、しかし、シース層は

さらに厚くてもよい。シースはモノフィラメント様製品の少なくとも約５質量％を形成するが、好ましくは、少なくとも１０、１５、２０、２５または３０質量％である。他方、シースは、より大きな柔軟性のためには、最大でも９５質量％を形成することが好ましく、より好ましくは最大でも９０、８０、７０、６０質量％であり、あるいは、最大でも５０質量％であってさえもよい。直径の小さい製品、例えば、直径が１５０マイクロメートル未満の製品では、非多孔質シースが製品の１００％を構成してもよいが、殆ど溶融していないＵＨＭＷＰＥフィラメントの相対含量が高いものは、製品の強度や結節強さの最適化に有利であることがわかった。

【００３７】

本発明の方法により得られるモノフィラメント様製品は、広い範囲、例えば５～１５０００ｄｔｅｘで変化する、繊度とも称する線密度を有する。公知の方法ではこのような細い製品を作ることができなかったことから、本発明は、また、具体的には、ＵＨＭＷＰＥ繊維から作られる、５～１００ｄｔｅｘの範囲の繊度を有する、モノフィラメント様製品に関する。製品は、編み構造のものよりもむしろ撚りおよび／またはエアー交絡のＵＨＮＷＰＥ繊維から作ることが好ましい。これらの製品の強度は、通常少なくとも２５ｃＮ／ｄｔｅｘであり、好ましくは少なくとも３０、３５、３８またはさらに４０ｃＮ／ｄｔｅｘである。最大強度は本方法では特に限定されず、また、それは前駆体のタイプおよび強さに依存する。ＵＨＭＷＰＥ繊維の理論強さは非常に高いかもしれないが、本方法によれば、５５、６０またはさらに６５ｃＮ／ｄｔｅｘの強度を有する製品が得られる。そのような高強度、低繊度の製品は、縫合糸などの医療デバイスやインプラントの用途に非常に適している。そのような医療用途には、製品は、実質的にＵＨＭＷＰＥからなり、かつ、関係機関によってそのような用途に許可される他の成分は、ほんの僅かな量だけ、例えば、５質量％未満、より好ましくは３質量％未満、含有するものであることが好ましい。

【００３８】

釣り糸もしくは凧糸、または、防護服および防護衣のような用途を考慮すると、モノフィラメント様製品の繊度は１００～２０００ｄｔｅｘが好ましく、２００～１６００ｄｔｅｘまたは４００～１０００ｄｔｅｘがさらにより好ましい。

【００３９】

本発明は、さらに、釣り糸、凧糸、縫合糸、種々の布、コードおよびロープ、複合ヤーンのような、各種の半製品および各種の最終使用製品を製造するための、本発明のモノフィラメント様製品の使用、および、例えば耐切断性製品におけるそれらの使用に関する。

【００４０】

本発明は、また、本発明のモノフィラメント様製品を含む半製品および最終使用製品に関する。

【００４１】

ここで、以下の実験により本発明をさらに詳しく説明する。

【００４２】

比較実験Ａ

前駆体（原料）材料として、６本のゲル紡糸マルチフィラメントＵＨＭＷＰＥヤーンから作られた、ヤーン繊度２２４ｄｔｅｘ、引張強さ３９ｃＮ／ｄｔｅｘ、引張弾性率１２５０ｃＮ／ｄｔｅｘ、時計方向の撚り４００回／ｍの、撚りおよび諸撚り構造のものを使用した。

【００４３】

前処理工程として前駆体を液体パラフィンの浴に通し、不織布の間を通すことによって過剰の油をふき取った。この工程による質量の増加を測定することによって、パラフィン含量を算出したところ、約１２質量％であった。その後、前駆体を、１５３．８℃の定温に維持したオーブン中の第１の駆動ローラセット上に、２ｍ／ｍｉｎの一定の速度で誘導した。オーブンの出口で、糸を第２の駆動ローラセット上に誘導した。第２のローラ群の速度は４．４２ｍ／ｍｉｎであり、オーブン中での延伸速度は約０．８$ｍｉｎ^{-1}$であった。

【００４４】
得られた糸は幾分半透明であり、指の間でこすっている間モノフィラメントとしての完全性を示した。糸の断面を作り、光学顕微鏡で調べた。糸の表面は、やや不規則であるように見え、また断面寸法も糸の長さ方向にわたってやや変化しており、平均直径は約０．３ｍｍであった。モノフィラメントに見えるが、個々の元のフィラメントは、なお明瞭に認められる。
【００４５】
引張強さ（または、強さ）、引張弾性率（モジュラスともいう）および破断伸び（ｅａｂ）は、５００ｍｍの公称ゲージ長の繊維、５０％／ｍｉｎのクロスヘッド速度およびインストロン（Ｉｎｓｔｒｏｎ）２７１４クランプを使用するＡＳＴＭ　Ｄ８８５Ｍに規定されるように、マルチフィラメントヤーンおよびモノフィラメント様製品について、定義され、かつ、測定される。強さは、測定した引張力を、１０ｍ（または、他の長さ）の繊維を秤量することによって求められる繊度で除すことによって算出される。伸びは、破断点で測定した伸びであり、試料を固定した後の元の長さに対する％で表示する。
【００４６】
耐磨耗性は、組織内で開発した手順に従い、セラミック表面上での振動運動によって試料を摩耗させ、試料が破損する（破断する）までのサイクル数を測定して、求めた。示された数値は少なくとも５回の試験の平均である。
【００４７】
引張および磨耗試験の結果を表１に示す。
【００４８】
実施例１
実験は、比較実験Ａとほぼ同様に行った。ただし、前駆体は、６本の同じマルチフィラメントヤーンを含む撚りおよび諸撚り構造で、時計方向に２７０回／ｍの撚りを有するものとし、溶融過程で前駆体に追加の圧力を加えた。前駆体を、１５３．５℃の定温に維持したオーブン中の第１の駆動ローラセット上に、６ｍ／ｍｉｎの一定の速度で誘導した。オーブンの出口で、糸を第２の駆動ローラセット上に、１２．６５ｍ／ｍｉｎの一定の速度で誘導し、延伸速度を約０．８min^{-1}とした。オーブン内で、前駆体を２個の自由に回転する直径２０ｍｍの円筒状の金属製ローラ（それぞれ表面に、周方向の半径０．２ｍｍの丸底のＶ字型の溝を有する）上を通過させ、前駆体糸を溝内で各ローラとその円周の約半分の長さ接触させた。
【００４９】
測定されたパラフィン含量は約１１質量％であり、溶融糸の直径は０．２９ｍｍであった。光学顕微鏡で調べた断面は、ほぼ円形で、糸の長さ方向にわたってほぼ一定であった。約３０～４０ミクロンの外層では、フィラメント間の境界は明瞭でなかったが、内部では元のフィラメントを明瞭に見ることができ、これは外層内のフィラメント間の溶融の程度が高いものであったことを示している。光学顕微鏡で糸の表面を調べたが、観察される孔隙はなかった。
【００５０】
スポーツフィッシングを模擬した実験の間、ピリングは８時間を越えた後に観察されただけであったのに対し、比較実験で作られた試料では数時間後にすでにピリングが観察された。
【００５１】
他の試験結果を表１に示すが、引張特性が向上し、耐磨耗性が顕著に増大したことを示している。
【００５２】

【表１】

表１

実験	*平均直径*	*引張特性*			*耐摩耗性*
		強さ	*弾性率*	*伸び*	
	(mm)	*(cN/dtex)*	*(cN/dtex)*	*(%)*	*(サイクル数)*
比較実験Ａ	0.30	20.4	1160	2.0	6000
実施例１	0.29	25.2	1275	2.3	127000

【００５３】

比較実験Ｂ

前駆体材料として、繊度４４０ｄｔｅｘ、強度１４ｃＮ／ｄｔｅｘ、時計方向の撚り２２３回／ｍの４本のゲル紡糸ＵＨＭＷＰＥマルチフィラメントヤーンから作られた、撚りおよび諸撚り構造のものを使用した。

【００５４】

前処理工程として前駆体を液体パラフィンの浴に通し、不織布の間を通すことによって過剰の油をふき取った。この工程による質量の増加を測定することによって、パラフィン含量を算出したところ、約１３質量％であった。その後、前駆体を、各オーブン前後で駆動ローラセットを用い、それぞれ１５１、１５２および１５３．２℃の定温に維持された３つの連続するオーブンに通した。一連のローラの速度は、それぞれ３．１、５．９、８．２および１０．５ｍ／ｍｉｎであり、オーブン中の延伸速度は、それぞれ約０．８、０．６および０．６min^{-1}であった。したがって、適用されたトータルの延伸比は、３．４であった。

【００５５】

この例における耐磨耗性または耐ピリング性を、組織内で開発した手順に従い、試料を水中に浸漬した直径１．５ｍｍのステンレス鋼製のアイレットに角度９０°で通し、試料に０．５ｋｇの一定荷重をかけて、振動数０．５Ｈｚ、ストローク長（試料が表面上を動く長さ）２００ｍｍの振動運動を加えることによって、試料を室温（２１±２℃）で摩耗させ、試料に最初のピリングが生ずるまでのサイクル数を測定して、求めた。示された数値は少なくとも５回の試験の平均である。

【００５６】

引張および磨耗性試験の結果を表２に示す。結節効率（または結節強さ残率）は、糸にパロマーノット（Ｐａｌｏｍａｒ　ｋｎｏｔ）を形成した後に測定された強さの引張強さに対する相対値である。

【００５７】

実施例２

実験は、比較実験Ｂとほぼ同様に行った。ただし、糸を５個の自由に回転する直径２３ｍｍの円筒状の金属製ローラ（それぞれ表面に、周方向の半径０．２ｍｍの丸底のＶ字型の溝を有する）のセットを通過させ、糸を溝内で最初と最後のローラには円周の約１／４の長さ、２～４番目のローラには円周の約半分の長さ接触させることによって、前駆体に溶融過程で追加の機械的圧力を加えた（ローラのセットは３番目のオーブン内に設置した）。

【００５８】

測定されたパラフィン含量は約１３質量％であった。光学顕微鏡で調べた断面は、ほぼ円形（直径約０．２５ｍｍ）で、糸の長さ方向にわたってほぼ一定であった。光学顕微鏡で糸の表面を調べたが、観察される孔隙はなく、非常に規則的な滑らかな表面が見られた。

【００５９】

さらに比較のために、市販の「溶融」モノフィラメント様釣り糸の２種についても試験

した。比較実験Ｃは、ファイアーライン（ＦｉｒｅＬｉｎｅ）（登録商標）１４＃テスト（６．３ｋｇ／６ｌｂ）という銘柄の製品である。これはまた、欧州特許第０７４０００２　Ｂ１号明細書で知られた方法により、ＵＨＭＷＰＥ繊維から作られた編み構造を熱溶融して作られた製品で、直径は約０．２５ｍｍである。スパイダーワイヤー・フュージョン（Ｓｐｉｄｅｒｗｉｒｅ　ＦＵＳＩＯＮ）１４＃テスト（６．４ｋｇ／６ｌｂ）として販売されている製品は、ポリエチレンを含浸／コーティング（製品に対して約５１質量％）した、撚りＵＨＭＷＰＥフィラメントを含んでいるようであり、直径は約０．２８ｍｍである（比較実験Ｄ）。

【００６０】

試料の手および目視による評価では、実施例２が、最も滑らかな外観、手触りおよび感触を有する糸であった。

【００６１】

他の試験結果を表２に示すが、引張特性が高く、摩耗で生じるピリングに対する耐性が顕著に増大したことを示している。また、結節強さ残率が他の製品より高い。

【００６２】

【表２】

表２

実験	*繊度*	*強度*	*結束効率*	*耐ピリング性*
	(dtex)	*(cN/dtex)*	*(%)*	*（サイクル数）*
比較実験Ｂ	553	30.0	61.2	680
実施例２	592	31.6	76.3	2300
比較実験Ｃ	576	31.2	57.0	1420
比較実験Ｄ	787	11.4	62.6	1470

【００６３】

実施例３

紡糸仕上げ剤を含まず、表３に示す特性を有する出発ＵＨＭＷＰＥヤーンを、国際公開第２００５／０６６４０１　Ａ１号パンフレットに記載のゲル紡糸法で作り、撚りをかけて前駆体ヤーンを作製した。

【００６４】

実施例２の手順と同様に、この前駆体ヤーンを溶融してモノフィラメント様製品としたが、パラフィンの前処理は行わず、オーブンでの延伸比を１．５（１５３．６℃で）とした。溝付ローラのセットを使用しない場合、寸法および溶融程度が様々なテープ様製品は作ることができるが、そのような丸いモノフィラメント糸を確実に作ることは可能でないようであった。

【００６５】

得られた製品は非常に細く、滑らかで、裸眼では殆ど見えない程度に半透明であった。指で擦ったり、または角の上で動かしてもフィラメントの層剥離を起こらなかった。引張試験の結果を表３に示す。知る限りにおいて、この製品は今まで作られた中で最も強いモノフィラメント（このサイズで）である。

【００６６】

【表３】

表３

試料	*繊度*	*強度*	*弾性率*	*破断伸び*
	(dtex)	*(cN/dtex)*	*(cN/dtex)*	*(%)*
出発ヤーン	25	42.7	1431	3.58
前駆体ヤーン	28	38.8	1225	3.45
実施例３	19	50.2	1628	3.61

【図面の簡単な説明】

【００６７】

【図１ａ】ガイド部材（３）としてローラが糸（１）が自由に通過する開の位置に装着された２つのフレーム部品（２）を模式的に示す。

【図１ｂ】糸がローラ表面にある溝でローラに接触した状態にある（半）閉の位置を示す。

【図１（ａ）】

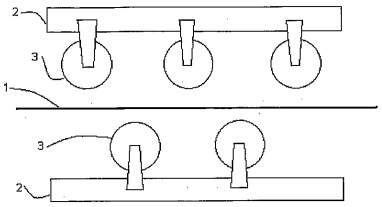


Fig. 1 (a)

【図１（ｂ）】

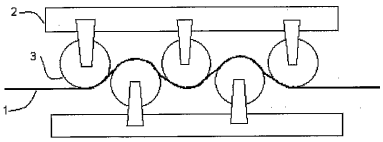


Fig. 1 (b)

フロントページの続き

(72)発明者　シメリンク，　ヨセフ，　アーノルド，　ポール，　マリア
オランダ，　エヌエル－６１３７　エーエイチ　シッタード，　セシリアシュトラート　１５

審査官　斎藤　克也

(56)参考文献　特開平０９－０９８６９８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３３９１８４（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０７６１４９（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５１７９９２（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５２２３５１（ＪＰ，Ａ）
特表２００３－５２８９９４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第００／０２４８１１（WO，Ａ１）
米国特許第０６１８３８３４（ＵＳ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
D02G　1/00　-　3/48
D02J　1/00　-　13/00