

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7024949号

(P7024949)

(45)発行日 令和4年2月24日(2022.2.24)

(24)登録日 令和4年2月15日(2022.2.15)

(51)国際特許分類

F I

D 0 1 F 6/46 (2006.01)

D 0 1 F 6/46

A

D 0 1 F 6/04 (2006.01)

D 0 1 F 6/04

A

請求項の数 27 (全16頁)

(21)出願番号	特願2019-507952(P2019-507952)	(73)特許権者	503220392
(86)(22)出願日	平成29年9月25日(2017.9.25)		ディーエスエム アイピー アセツ ビー・ブイ・
(65)公表番号	特表2019-532188(P2019-532188 A)		DSM IP ASSETS B.V.
(43)公表日	令和1年11月7日(2019.11.7)		オランダ国, 6411 テーイーヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(86)国際出願番号	PCT/EP2017/074199		Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen, Netherlands
(87)国際公開番号	WO2018/060127	(74)代理人	100107456
(87)国際公開日	平成30年4月5日(2018.4.5)		弁理士 池田 成人
審査請求日	令和2年9月25日(2020.9.25)	(74)代理人	100128381
(31)優先権主張番号	16190869.4		弁理士 清水 義憲
(32)優先日	平成28年9月27日(2016.9.27)	(74)代理人	100162352
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 UHMWPE繊維、ヤーンおよびその物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を含むゲル紡糸繊維であって、前記UHMWPEは、少なくとも4dL/gの固有粘度(IV)を有し、かつ全部で1000個の炭素原子毎に少なくとも0.3個の短鎖分岐を含むゲル紡糸繊維において、前記繊維は、100重量部の前記繊維を形成する前記ポリエチレンの量をベースとして0.1~10重量部のカーボンブラックをさらに含むことを特徴とする、ゲル紡糸繊維。

【請求項2】

前記繊維は、100重量部の前記繊維を形成する前記ポリエチレンの量をベースとして、少なくとも0.5重量部、最大で3重量部の前記カーボンブラックを含む、請求項1に記載のゲル紡糸繊維。

【請求項3】

前記UHMWPEは、全部で1000個の炭素原子毎に、少なくとも0.5個且つ2.5個未満の短鎖分岐を含む、請求項1または2に記載のゲル紡糸繊維。

【請求項4】

前記短鎖分岐(SCB)が、前記UHMWPE中のモノマーに由来し、前記モノマーが、少なくとも3個の炭素原子を有するアルファ-オレフィン、5~20個の炭素原子を有する環式オレフィン、および4~20個の炭素原子を有する直鎖状、分岐状または環状のジエンからなる群から選択される、請求項1~3のいずれか一項に記載のゲル紡糸繊維。

【請求項5】

前記SCBが、C₁～C₂₀-ヒドロカルビル基であり、好ましくは、C₁～C₂₀-ヒドロカルビル基が、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルおよびシクロヘキシル、これらの異性体およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載のゲル紡糸繊維。

【請求項6】

前記C₁～C₂₀-ヒドロカルビル基がエチルである、請求項5に記載のゲル紡糸繊維。

【請求項7】

前記UHMWPEが、4～40dL/g、好ましくは、6～30dL/g、最も好ましくは、8～25dL/gのIVを有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のゲル紡糸繊維。

10

【請求項8】

前記カーボンブラックが、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラックおよびサーマルブラック、または任意のこれらの組合せからなる群から選択され、好ましくは、前記カーボンブラックが、ファーンズブラックである、請求項1～7のいずれか一項に記載のゲル紡糸繊維。

【請求項9】

前記カーボンブラックが、ASTM D3849-07(2011)によって測定して、10～200nm、好ましくは、12～100nm、最も好ましくは、14～50nmの平均一次粒径を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載のゲル紡糸繊維。

【請求項10】

前記カーボンブラックが、ASTM D6556-10によって測定して、10～500m²/g、好ましくは、20～400m²/g、最も好ましくは、40～200m²/gのBET表面を有する、請求項1～9のいずれか一項に記載のゲル紡糸繊維。

20

【請求項11】

数n種の、請求項1～10のいずれか一項に記載のゲル紡糸繊維を含むヤーンであって、前記数nは、少なくとも5、好ましくは、少なくとも10、より好ましくは、少なくとも20であり、前記ヤーンは、少なくとも20cN/dtexのテナシティ(T_{en})を有し、70の温度にて600MPaの負荷に供されるとき、前記ヤーンは、最大で1×10⁻⁶s⁻¹のクリープ速度(CR)、および少なくとも50時間のクリープ寿命(CLT)を有し、ここでCRは本明細書の方法セクションで定義される、ヤーン。

30

【請求項12】

少なくとも25cN/dtex、好ましくは、少なくとも28cN/dtex、より好ましくは、少なくとも32cN/dtex、最も好ましくは、少なくとも35cN/dtexのテナシティを有する、請求項11に記載のヤーン。

【請求項13】

前記CR(600MPa、70)が、最大で7×10⁻⁷s⁻¹、好ましくは、最大で5×10⁻⁷s⁻¹、より好ましくは、最大で2×10⁻⁷s⁻¹、最も好ましくは、最大で1×10⁻⁷s⁻¹である、請求項11または12に記載のヤーン。

【請求項14】

少なくとも70時間、好ましくは、少なくとも100時間、より好ましくは、少なくとも150時間、最も好ましくは、少なくとも200時間のCLT(600MPa、70)を有する、請求項11～13のいずれか一項に記載のヤーン。

40

【請求項15】

ISO2578によって100(AE)への672時間の曝露の後で、曝露前の前記ヤーンの前記CLTと少なくとも等しい曝露後のクリープ寿命(CLT-AE)を有し、前記CLTおよびCLT-AEは、600MPaおよび70で測定し、好ましくは、前記CLT-AEが、曝露前の前記ヤーンの前記CLTより少なくとも10%高く、より好ましくは、少なくとも25%高く、さらにより好ましくは、少なくとも50%高く、最も好ましくは、100%高い、請求項11～14のいずれか一項に記載のヤーン。

【請求項16】

50

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の繊維および/または請求項 11 ~ 15 のいずれか一項に記載のヤーンを含む、ロープ、クレーンロープ、係留網ロープ、索類または補強エレメント。

【請求項 17】

弾道学的用途のための多層状の複合物品であって、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の繊維および/または請求項 11 ~ 15 のいずれか一項に記載のヤーンを含有し、好ましくは、前記多層状の複合物品は、防弾衣、ヘルメット、硬質および可撓性シールドパネル、ならびに車両用防護具のためのパネルから選択される、複合物品。

【請求項 18】

釣糸および漁網、接地網、カーゴネットおよびカーテン、凧糸、デンタルフロス、テニスラケットのガット、キャンパス、織布および不織布、帯ひも、電池セパレーター、医療装置、コンデンサー、圧力容器、ホース、アンビリカルケーブル、自動車用装備、動力伝達ベルト、建築構造材料、切断および刺耐性ならびに切開耐性物品、保護手袋、複合スポーツ装備、スキー板、ヘルメット、カヤック、カヌー、自転車および艇殻およびボートスパーク、スピーカーコーン、高性能電気絶縁材、レドーム、帆、ならびにジオテキスタイルからなる群から選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の繊維および/または請求項 11 ~ 15 のいずれか一項に記載のヤーンを含有する製品。

【請求項 19】

a. 100 重量部の繊維を形成するポリエチレンの量をベースとして 0.1 ~ 10 重量部のカーボンブラックを含む高強度の UHMWPE 繊維を提供するステップであって、UHMWPE は、少なくとも 4 dL/g の固有粘度 (IV) を有し、少なくとも 0.3 SCB/1000C のカーボンブラックを含むステップと；

b. 前記繊維を、空気強制循環オープン中で少なくとも 24 時間、少なくとも 50 の温度に曝露させるステップと；

を含む、繊維を含むヤーンのクリーブ寿命を増加させる方法。

【請求項 20】

繊維を製造するためのゲル紡糸プロセスであって、前記プロセスは、少なくとも、

(a) 少なくとも 4 dL/g の固有粘度 (IV) を有し、かつ全部で 1000 個の炭素原子毎に少なくとも 0.3 個の短鎖分岐を含む UHMWPE、100 重量部の前記繊維を形成する前記ポリエチレンの量をベースとして 0.1 ~ 10 重量部のカーボンブラックおよび UHMWPE のための適切な溶媒を含む混合物を調製するステップと；

(b) スピナレットを通して前記溶液を押し出し、前記 UHMWPE、前記カーボンブラック、および UHMWPE のための前記溶媒を含有するゲル繊維を得るステップと；

(c) 溶媒をゲル繊維から除去し、固体繊維を得るステップと；

(d) 前記繊維を、空気強制循環オープン中で少なくとも 24 時間、少なくとも 50 の温度に曝露させるステップと；

を含むゲル紡糸プロセス。

【請求項 21】

曝露温度が、少なくとも 60、より好ましくは、少なくとも 70、さらにより好ましくは、少なくとも 80、最も好ましくは、90 である、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

曝露温度が、少なくとも 60、より好ましくは、少なくとも 70、さらにより好ましくは、少なくとも 80、最も好ましくは、90 である、請求項 20 に記載のプロセス。

【請求項 23】

曝露温度が、140 を超えない、好ましくは 135 を超えない、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 24】

曝露温度が、140 を超えない、好ましくは 135 を超えない、請求項 20 に記載のプロセス。

【請求項 25】

10

20

30

40

50

曝露時間が、少なくとも48時間、より好ましくは、少なくとも168時間、最も好ましくは、少なくとも336時間である、請求項19に記載の方法。

【請求項26】

曝露時間が、少なくとも48時間、より好ましくは、少なくとも168時間、最も好ましくは、少なくとも336時間である、請求項20に記載のプロセス。

【請求項27】

請求項1～10のいずれか一項に記載の繊維の、建築用テキスタイル、ロープ、釣糸、漁網、カーゴネット、ストラップ、海運業および航空機産業における拘束手段、手袋および他の保護的衣類、ならびに医学生物学的用途、例えば、縫合糸およびケーブルにおける、使用。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、短鎖分岐を有する超高分子量ポリエチレンを含むクリープを最適化したゲル紡糸繊維、少なくとも5種のクリープを最適化した繊維を含むヤーン、ならびに前記繊維またはヤーンを含有する様々な製品、例えば、ロープ、ネット、医療装置、布帛、ラミネート、複合物品および弾道耐性物品に関する。

【0002】

今までの数十年の間、多くの研究プロジェクトは、合成ヤーンのクリープ特性を改善することに焦点を当ててきた。これは、このようなヤーンが、軽量および強度が推進要因である広範囲の用途に非常に適しているからである。合成ヤーンの一例は、様々な用途の重量および強度の必要条件にうまく合致するUHMWPEヤーンである。紫外線耐性、化学物質耐性、切断および摩耗耐性、ならびに他の好ましい特性と合わせた、UHMWPEヤーンの殆ど比類のない強度は、これらのヤーンが、ロープ係留網、複合補強材、医療装置、カーゴネットなどにおいて殆ど即時の利用を見出した理由である。

20

【0003】

しかし、UHMWPE繊維およびヤーンは、長期間の用途におけるそれらの最適な利用についての障害として作用する1つの欠点を有し、この欠点は、これらのクリープ挙動と関連する。UHMWPE繊維を使用した系、特に、長期間の負荷下に置かれたそれらの系の究極的な障害の機序は、クリープによる破裂または障害であることが観察された。このような系、特に、長期間または超長期間の使用を意図するものは、したがって、長年、例えば、10年超、および場合によって、それどころか30年超持続するように過剰設計しなければならない。低クリープのUHMWPEヤーン分野における10年の開発は、クリープ速度(CR)を低減させることを目的とし、かつUHMWPE繊維およびヤーンのクリープ寿命(CLT)を増加させることを最近では目的としてきた。

30

【0004】

例えば、国際公開第2009/043598号パンフレットおよび国際公開第2009/043597号パンフレットは、クリープ速度および引張強度(TS)の良好な組合せ、例えば、70にて600MPaの負荷下で測定したような最大で $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ のクリープ速度、および少なくとも4GPaの引張強度を有するUHMWPE繊維を開示している。

40

【0005】

良好なクリープ挙動を有する繊維、およびそれを生産するためのプロセスのより最近の例は、エチルおよびブチル側鎖を含み、かつ70にて600MPaの負荷下で測定して500時間もの長いクリープ寿命、および4.1GPaもの高い引張強度を有するUHMWPEを含む繊維について開示している、国際公開第2012/139934号パンフレットおよび国際公開第2014/187948号パンフレットから公知である。

【0006】

また、中国特許第102433600号明細書は、UHMWPEヤーンのクリープ耐性を改善させることについて記載している。紡糸プロセスの間の0.5～4.8重量%のカーボンブラックナノ粒子の添加によって、クリープは、80にて500MPaの負荷下で

50

測定し、かつ10⁴秒後に決定して、4.5から3.1~3.9に低減した。

【0007】

従来技術から公知のヤーンは、許容されるクリープ寿命および/またはクリープ速度を有するが、長期間または超長期間の使用を意図する系において用いられるヤーンのクリープ特性、すなわち、10年超またはそれどころか20年超の使用を意図するヤーンのクリープ特性をさらに最適化することが依然として必要とされている。このような超長期間の使用は、ヤーンの老化の促進によってシミュレートしてもよく、それによって、100での672時間の処理は、室温にて約20年に相当する。

【0008】

したがって、本発明の目的は、従来技術から公知のヤーンと比較して、超長期間の使用においてより低いクリープ速度または延長されたクリープ寿命を有する高強度のUHMWPE繊維またはヤーンを提供することであり得る。本発明のさらなる目的は、長期に渡る高温への曝露の後で、良好な引張特性、例えば、引張強度、引張弾性率および/または破断伸びを維持する一方で、改善されたクリープ挙動を有するUHMWPE繊維またはヤーンを提供することであり得る。本発明のまたさらなる目的は、現存するUHMWPE繊維の存続する能力と比較したときに、熱老化の後に延長された存続能力を有する高強度のUHMWPE繊維またはヤーンを提供することであり得る。本明細書において、高温または熱老化への長期に渡る曝露は、これだけに限定されないが、100での672時間のオープン老化であり得る。

【0009】

本発明は、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を含むゲル紡糸繊維を提供し、ここで、UHMWPEは、少なくとも4dL/gの固有粘度(IV)を有し、全部で1000個の炭素原子毎に少なくとも0.3個の短鎖分岐(SCB/1000TC)を含み、繊維は、100重量部の繊維を形成するポリエチレンの量をベースとして0.1~10重量部のカーボンブラックをさらに含む。

【0010】

短鎖分岐状UHMWPE繊維中のカーボンブラックの存在によって、本発明のヤーンのクリープ特性を改善させることができたことが観察され、特に、熱老化の後の長期間の負荷下のその存続能力は最適化し得る。特に、熱老化の後の本発明のUHMWPE繊維のヤーンは、カーボンブラックを有さないヤーンと比較して増加したクリープ寿命を有し、かつ驚いたことに、ヤーンのクリープ寿命およびクリープ速度は、長期に渡る期間の高温への繊維またはヤーンの曝露によって実質的にさらに改善させることができたことが観察された。短鎖分岐状UHMWPEと組み合わせたカーボンブラックのこのような相乗効果は、特に驚くべきことである。それは、この相乗効果がカーボンブラックの公知のUV安定効果と実質的に異なり、かつUHMWPE中の短鎖分岐の存在下でのみ起こるように思われるためである。上昇した温度への曝露の下でのその最適化されたクリープ特性およびその挙動によって、本発明のUHMWPE繊維およびヤーンは、種々の用途、特に、厳しい条件下での持続性の負荷が前記繊維またはヤーンに適用されるそれらの用途において有用であることがまた観察された。長期間および超長期間の用途を意図し、かつ本発明のUHMWPE繊維を含む系または装置の設計は、より複雑でなく、労力を要しないものであり得ることを本発明者らはまた観察した。

【0011】

繊維とは、本明細書において細長いボディー、例えば、長さおよび横断寸法を有するボディーであると理解され、ボディーの長さはその横断寸法より非常により長い。繊維という用語はまた、本明細書において使用する場合、様々な実施形態、例えば、フィラメント、テープ、ストリップおよびリボンを含み得る。繊維は、規則的または不規則的な横断面を有し得る。繊維はまた、連続長さまたは不連続長さを有し得る。好ましくは、繊維は連続長さを有し、このような繊維は、フィラメントとして当技術分野において公知である。不連続繊維また、フェルトまたは紡糸ヤーンに用い得るステーブルファイバーとして当技術分野において公知である。本発明の文脈内で、ヤーンは、複数の繊維を含む細長いボディー

10

20

30

40

50

であることが理解される。本発明は、したがってまた、本発明の繊維を含有するヤーンに関し、ヤーンは、 $5\text{ d t e x} \sim 10000\text{ d t e x}$ 、より好ましくは、 $10\text{ d t e x} \sim 5000\text{ d t e x}$ 、最も好ましくは、 $20\text{ d t e x} \sim 3000\text{ d t e x}$ のタイターを有する。

【0012】

カーボンブラックは、100重量部の繊維を形成するポリエチレンの量をベースとして、少なくとも0.1重量部、好ましくは、少なくとも0.2重量部、より好ましくは、少なくとも0.3重量部、さらにより好ましくは、少なくとも0.4重量部、最も好ましくは、少なくとも0.5重量部の量で繊維中に存在する。好ましくは、前記カーボンブラックの量は、100重量部の繊維を形成するポリエチレンの量をベースとして、最大で10重量部、より好ましくは、最大で8重量部、さらにより好ましくは、最大で6重量部、またさらにより好ましくは、最大で5重量部、最も好ましくは、最大で3重量部である。好ましい実施形態では、カーボンブラックの量は、100重量部の繊維を形成するポリエチレンの量をベースとして、0.3～5重量部、より好ましくは、0.5～3重量部である。

10

【0013】

カーボンブラックとは、本明細書において、少なくとも90重量%、より好ましくは、少なくとも95重量%、最も好ましくは、少なくとも98重量%の炭素を含む組成物であると理解される。このような組成物は市販されており、通常、酸素が低減した石油製品の雰囲気、例えば、気体または液体炭化水素中での燃焼によって生成される。組成物は通常、粒子の形態、殆どの場合、コロイド粒子の形態である。組成物の残りの重量%は、様々な元素、例えば、酸素、硫黄、窒素または塩素、特に、金属、例えば、アンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀、ニッケル、セレン、亜鉛などによって構成し得る。カーボンブラックは好ましくは、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラックおよびサーマルブラック、または任意のこれらの組合せからなる群から選択され、好ましくは、カーボンブラックは、ファーネスブラックである。

20

【0014】

カーボンブラックは好ましくは、ASTM D3849-07(2011)によって測定して、少なくとも5nm、より好ましくは、少なくとも10nm、最も好ましくは、少なくとも12nmの平均一次粒径を有し、一方、平均一次粒径は、好ましくは、最大で200nm、最も好ましくは、最大で100nm、最も好ましくは、最大で50nmである。特に好ましいのは、10～200nm、好ましくは、12～100nm、最も好ましくは、14～50nmの平均一次粒径を有するカーボンブラックである。特定のサイズを有するか、または好ましい範囲内のカーボンブラックは、ロバストな紡糸プロセスを可能とし、したがって、良好な引張特性を有する繊維およびヤーンを実現することを本発明者らは観察した。

30

【0015】

カーボンブラックは好ましくは、ASTM D6556-10によって測定するように、 $10 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは、 $20 \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは、 $40 \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ でのBET表面を有する。これらの範囲内のBET表面を有するカーボンブラックは、ポリエチレンマトリックス内で容易に分散性であることが観察された。

【0016】

本発明はまた、本発明の繊維を製造するためのゲル紡糸プロセスに関し、前記プロセスは、少なくとも、(a)UHMWPE、カーボンブラックおよびUHMWPEのための適切な溶媒を含む混合物を調製するステップと；(b)スピナレットを通して前記溶液を押し出し、前記UHMWPE、前記カーボンブラック、およびUHMWPEのための前記溶媒を含有するゲル繊維を得るステップと；(c)溶媒をゲル繊維から除去し、固体繊維を得るステップを含む。好ましい実施形態では、ステップ(a)は、ポリエチレン(PE)およびカーボンブラックを含有する混合物を提供するステップ(a1)と；UHMWPE、ステップ(a1)の混合物、ならびにPEおよび第2のUHMWPEの両方のための適切な溶媒を含む溶液を調製するステップ(a2)とを含み、ここで、PEは、UHMWPEより低い分子量を有する。好ましくは、ステップ(a1)の混合物中のカーボンブラック

40

50

の量は、混合物の全重量に対して10重量%~95重量%であり、より好ましくは、前記量は、25重量%~80重量%、最も好ましくは、35重量%~65重量%である。好ましくは、ステップ(a)または(a2)の溶液中のカーボンブラックの量は、溶液の総重量に対して少なくとも0.1重量%、より好ましくは、少なくとも0.2重量%、最も好ましくは、少なくとも0.3重量%である。好ましくは、ステップ(a1)の混合物中のPEは、ステップ(a)または(a2)において使用されるUHMWPEの分子量の最大で50%、より好ましくは、最大で40%、最も好ましくは、最大で30%の分子量を有するPEである。好ましくは、前記PEは、低分子量ポリエチレン、より好ましくは、低密度ポリエチレン(LDPE)である。ゲル紡糸プロセスはまた、延伸ステップを任意選択で含有し、ここで、ゲル繊維および/または固体繊維は、特定の延伸速度で延伸される。ゲル紡糸プロセスは当技術分野において公知であり、例えば、国際公開第2005/066401号パンフレット；国際公開第2008/131925号パンフレット；国際公開第2009/043597号パンフレット；国際公開第2009/124762号パンフレット、および「Advanced Fibre Spinning Technology」, Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 185573 182 7において開示されており、これらの公開資料およびその中で引用されている参考文献は、参照により本明細書に含まれる。

10

【0017】

UHMWPEとは、本発明の状況において、135にてデカリン中の溶液上で測定して、少なくとも4dL/gの固有粘度(IV)を有する超高分子量ポリエチレンであると理解される。好ましくは、IVは、4~40dL/g、より好ましくは、6~30dL/g、最も好ましくは、8~25dL/gであり、最適な機械的特性を有する繊維、ヤーンおよび物体を提供する。

20

【0018】

本発明のUHMWPEは、UHMWPE中に存在するコモノマーに由来する短鎖分岐(SCB)をさらに含み、コモノマーは、好ましくは、少なくとも3個の炭素原子を有するアルファ-オレフィン、5~20個の炭素原子を有する環式オレフィン、および4~20個の炭素原子を有する直鎖状、分岐状または環状のジエンからなる群から選択される。アルファ-オレフィン、3個もしくはそれより多い炭素原子、好ましくは、3~20個の炭素原子を有する末端不飽和を有するオレフィンを指す。好ましいアルファ-オレフィンは、直鎖状モノオレフィン、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1およびデセン-1；分岐状モノオレフィン、例えば、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1および4-メチルペンテン-1；ビニルシクロヘキサンなどを含む。アルファ-オレフィンは、単独で、または2つもしくはそれより多いものの組合せで使用し得る。

30

【0019】

好ましい実施形態では、アルファ-オレフィンは、3~12個の炭素原子を有する。さらにより好ましくは、アルファ-オレフィンは、プロペン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1からなる群から選択される。最も好ましくは、プロペン、ブテン-1、ヘキセン-1は、UHMWPE中のコモノマーとして存在する。本出願人は、これらのアルファ-オレフィンが容易に共重合し得、本発明によるクリープ寿命特性に対して最適化された最も強い効果を示し得ることを見出した。

40

【0020】

UHMWPEは、全部で1000個の炭素原子毎に少なくとも0.3個の短鎖分岐(SCB/1000TC)、より好ましくは、少なくとも0.4SCB/1000TC、最も好ましくは、少なくとも0.5SCB/1000TCを含む。UHMWPEのコモノマー含量は、特に限定されないが、生産の安定性の理由のために、50SCB/1000TC未満、好ましくは、25SCB/1000TC未満をもたらすようなものであり得る。本出願において短鎖分岐とは、共重合されたコモノマーに由来し得る分岐、また他の方法、例えば、不規則的なエチレン組込みによって触媒によって導入される短鎖分岐であると理解

50

される。SCBの測定についてのさらなる詳細を、方法において示す。短鎖分岐のレベルの増加は、UHMWPEを含むヤーンのCLT特性をさらに改善させ得、一方、ゲル紡糸フィラメントの製造は、高すぎるレベルのSCBによって悪影響を与えられ得る。

【0021】

好ましい実施形態では、本発明の繊維のUHMWPEは、C₁~C₂₀-ヒドロカルビル基であるSCBを含み、好ましくは、C₁~C₂₀-ヒドロカルビル基は、短鎖分岐としてメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルおよびシクロヘキシル、これらの異性体およびこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の状況において、短鎖分岐は、本明細書において20個超の炭素原子を含有する分岐として定義されるが、ポリマー鎖自体の寸法に達し、分岐ポリマー構造をもたらす実質的により長いものであることが多い、長鎖分岐(LCB)と区別される。実質的にLCBを有さないポリマーは一般に、直鎖状ポリマーと称される。好ましくは、UHMWPEは、全部で1000個の炭素原子毎に1個未満の長鎖分岐(LCB)、および好ましくは、全部で5000個の炭素原子毎に1個未満のLCBを有する直鎖状ポリエチレンである。

10

【0022】

本発明はまた、本発明の繊維を含有するヤーンに関し、このようなヤーンは、少なくとも5種、好ましくは、少なくとも10種、最も好ましくは、少なくとも20種の本発明による繊維を含むアセンブリである。好ましくは、本発明によるヤーンは、数n種のゲル紡糸繊維を有し、ここで、数nは、5、好ましくは、10、より好ましくは、20であり、ヤーンは、少なくとも20cN/dtexのテナシティ(T_{en})を有し、70の温度にて600MPaの負荷に供されるとき、前記ヤーンは、最大で1×10⁻⁶s⁻¹のクリープ速度(CR)、および少なくとも50時間のクリープ寿命(CLT)を有する。

20

【0023】

さらなる好ましい実施形態では、本発明のヤーンは、少なくとも25cN/dtex、好ましくは、少なくとも28cN/dtex、より好ましくは、少なくとも32cN/dtex、最も好ましくは、少なくとも35cN/dtexのテナシティを有する。本発明のヤーンのテナシティの上限についての理由は存在せず、それによって、約60cN/dtexまでのテナシティを有するUHMWPEヤーンを現在製造し得る。一般に、このような高強度のゲル紡糸ヤーンはまた、高い引張弾性率、例えば、少なくとも500cN/dtex、好ましくは、少なくとも750cN/dtex、より好ましくは、1000cN/dtex、最も好ましくは、少なくとも1250cN/dtexの引張弾性率を有する。また単純に繊維の強度、テナシティおよびモデュラスと称される引張強度は、ASTM D885Mに基づくもののように公知の方法によって決定することができる。

30

【0024】

カーボンブラックとSCBを有するUHMWPEとを含む本発明による繊維、および特に、長期に渡る温度処理に供された前記繊維のヤーンは、今までに公知である比較できる繊維より低いクリープ速度を示すことを本発明者らは同定した。したがって、本発明の好ましい実施形態は、最大で7×10⁻⁷s⁻¹、好ましくは、最大で5×10⁻⁷s⁻¹、より好ましくは、最大で2×10⁻⁷s⁻¹、最も好ましくは、最大で1×10⁻⁷s⁻¹のCR(600MPa、70)を有する本発明によるヤーンに関する。このようなヤーンは、ヤーンが特に、温暖な気候において長期に渡る引張力に供される用途のために実質的により適切である。

40

【0025】

カーボンブラックとSCBを有するUHMWPEとを含む本発明による繊維、および特に、長期に渡る温度処理に供される前記繊維のヤーンは、今までに公知の比較可能なヤーンより増加したクリープ寿命を示すことを本発明者らはまた同定した。したがって、本発明の好ましい実施形態は、本発明によるヤーンに関し、ここで、ヤーンは、少なくとも70時間、好ましくは、少なくとも100時間、より好ましくは、少なくとも150時間、最も好ましくは、少なくとも200時間のCLT(600MPa、70)を有する。

【0026】

50

さらなる態様において、本発明は、本発明の繊維を含むヤーンに関し、前記ヤーンは、少なくとも672時間の100への曝露の後で、少なくとも80%のクリープ寿命保持を有することを特徴とする。特定の条件は、本明細書の下記の方法セクションにおいて詳述する。好ましくは、前記ヤーンは、少なくとも90%、より好ましくは、少なくとも100%のCLT保持を有する。本発明のヤーンについて、そのCLTは、前記ヤーンが処理されるか、または長期に渡る期間高温に曝露された後で増加を示すことが驚いたことに見出された。したがって、CLT保持という用語は通常、温度曝露の後のヤーンのCLTが、前記ヤーンの最初のCLT、すなわち、温度曝露の前の本発明によるCLTより低いことを暗示するが、前記温度曝露後のCLTが前記最初のCLTより高いことは除外されない。したがって、本発明はまた、672時間の100への曝露の後(AE)で、曝露前のヤーンのCLTと少なくとも等しい曝露後のクリープ寿命(CLT-AE)を有するヤーンに関し、ここで、CLTおよびCLT-AEは、600MPaおよび70で測定し、好ましくは、CLT-AEは、曝露前のヤーンのCLTより少なくとも10%より高く、より好ましくは、少なくとも25%より高く、さらにより好ましくは、少なくとも50%より高く、最も好ましくは、100%より高い。

10

【0027】

本発明による繊維およびヤーンは、少量、一般に、5重量%未満、好ましくは、3重量%未満の通例の添加物、例えば、抗酸化剤、熱安定剤、着色剤、流動促進剤などをさらに含有し得る。UHMWPEは、単一のポリマーグレード、また、例えば、IVもしくはモル質量分布、ならびに/またはコモノマーもしくは側基のタイプおよび数において異なる2種もしくはそれより多い異なるポリエチレングレードの混合物であり得る。

20

【0028】

本発明はまた、

i. 100重量部の繊維を形成するポリエチレンの量をベースとして0.1~10重量部のカーボンブラックを含む高強度のUHMWPE繊維を提供するステップであって、UHMWPEは、少なくとも4dL/gの固有粘度(IV)を有し、少なくとも0.3SCB/1000Cのカーボンブラックを含むステップと；

ii. 前記繊維を、空気強制循環オープン中で少なくとも24時間、少なくとも50の温度に曝露させるステップと

を含む、繊維を含むヤーンのクリープ寿命を増加させる方法に関する。

30

【0029】

好ましい実施形態では、曝露温度は、少なくとも60、より好ましくは、少なくとも70、さらにより好ましくは、少なくとも80、最も好ましくは、90である。別の実施形態では、曝露時間は、少なくとも48時間、より好ましくは、少なくとも168時間、最も好ましくは、少なくとも336時間であり、それによって、最後の2つの実施形態の温度および時間は、任意の組合せで使用し得る。より高い温度およびより長い時間は、得られた処理された繊維のクリープ特性のさらなる改善を実現することが観察されたが、それによって、曝露温度は、好ましくは、140を超えるべきではなく、より好ましくは、135を超えるべきではない。

【0030】

本発明の方法において使用される繊維の好ましい実施形態は、本発明の繊維およびヤーンに関して本明細書の上記で提示されるものである。

40

【0031】

カーボンブラックと、SCBを含むUHMWPEとを含有する本発明の繊維およびヤーンは、このような繊維が通常適用される任意の用途において使用することができる。特に、繊維は、建築用テキスタイル、ロープ、釣糸および漁網、カーゴネット、ストラップ、ならびに海運業および航空機産業における拘束手段、手袋および他の保護的衣類、ならびに医学生物学的用途、例えば、縫合糸およびケーブルにおいて使用することができる。このように、一態様では、本発明は、本発明の繊維またはヤーンを含むロープ、クレーンロープ、係留網ロープ、索類または補強エレメントに関する。

50

【 0 0 3 2 】

さらなる態様において、本発明は、弾道学的用途のための多層状の複合物品に関し、本発明の繊維および/またはヤーンを含有する前記物品、好ましくは、多層状の複合物品は、防弾衣、ヘルメット、硬質および可撓性シールドパネル、ならびに車両用防護具のためのパネルから選択される。

【 0 0 3 3 】

またさらなる態様では、本発明は、本発明による繊維またはヤーンを含有する製品に関し、前記製品は、釣糸および漁網、接地網、カーゴネットおよびカーテン、凧糸、デンタルフロス、テニスラケットのガット、キャンパス、織布および不織布、帯ひも、電池セパレーター、医療装置、コンデンサー、圧力容器、ホース、アンビリカルケーブル、自動車用

10

【 0 0 3 4 】

本明細書の下記で、図を説明する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 5 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の U H M W P E 繊維のクリープ寿命の決定のために使用される配置を示す。

20

【 図 2 】 図 2 は、研究対象のヤーンに特有の、百分率 [%] での伸びに対する対数スケールでのクリープ速度 [1 / s] のプロットを示す。さらなる詳細は、下記のそれぞれの方法において提供する。プロットは、単に例示的なものであり、従来技術または本発明によるヤーンの特性を明示的に表す意図を伴わない。

【 0 0 3 6 】

本発明を下記の実施例および比較実験によってさらに説明するが、最初に、本明細書の上記で使用する様々なパラメーターを決定することにおいて使用される方法を提示する。

【 0 0 3 7 】

[方法]

・ I V : U H M W P E についての固有粘度は、16時間の溶解時間、2 g / l 溶液の量で抗酸化剤として B H T (ブチルヒドロキシトルエン) を伴って、135 にてデカリン中で A S T M D 1 6 0 1 - 9 9 (2 0 0 4) によって決定する。I V は、異なる濃度にて測定した粘度をゼロ濃度にまで外挿することによって得られる。

30

・ d t e x : 繊維のタイター (d t e x) は、100メートルの繊維を秤量することによって測定した。繊維の d t e x は、ミリグラムでの重量を10で割ることによって計算した。

・ 引張特性 : 引張強度 (または強度) および引張弾性率 (またはモデュラス) および破断伸びは、A S T M D 8 8 5 M において特定したように、500 mm の繊維の名目上のゲージ長さ、50 % / 分のクロスヘッド速度、および「 F i b r e G r i p D 5 6 1 8 C 」タイプの I n s t r o n 2 7 1 4 クランプを使用して、マルチフィラメントヤーン上で定義および決定する。測定した応力ひずみ曲線に基づいて、モデュラスは、0 . 3 ~ 1 % ひずみの勾配として決定される。モデュラスおよび強度の計算のために、測定した引張力をタイターで割り、c N / d t e x または N / t e x としてテナシティとして報告する。G P a での値は、0 . 9 7 g / c m ³ の密度を想定して計算する。

40

・ 全部で1000個の炭素毎の短鎖分岐 (S C B / 1 0 0 0 T C) は、NMR技術、およびそれに対して較正したI R 方法によって決定した。一例として、メチル、エチルまたはブチルの短い側鎖の量は、下記のように、プロトン¹ H 液体 - N M R、以下で簡単にするためにNMRによって決定される、U H M W P E によって含有される1000個の炭素原子毎のメチル側基の量と同一である。

- 3 ~ 5 m g の U H M W P E を、1 g の T C E 毎に 0 . 0 4 m g の 2 , 6 - ジ - t e r

50

t - ブチル - パラクレゾール (DBPC) を含有する 800 mg の 1, 1', 2, 2' - テトラクロロエタン - d₂ (TCE) 溶液に加えた。TCE の純度は > 99.5 % であり、DBPC の純度は > 99 % であった。

- UHMWPE 溶液を標準的な 5 mm の NMR チューブ中に入れ、次いで、これをオープン中で温度 140 ° ~ 150 ° で加熱し、その間、UHMWPE が溶解するまで撹拌した。

- NMR スペクトルは、5 mm のインバースプローブヘッドおよび下記のような設定を使用して高磁場 (400 MHz) NMR 分光計で 130 °C にて記録した。10 ~ 15 Hz の試料スピン速度、観測核 - ¹H、ロック核 - ²H、パルス角 90 °、緩和遅延 3.0 秒、スキャンの数は 1000 に設定、スイープ幅 20 ppm、NMR スペクトルについてのデジタル分解能 0.5 未満、得られたスペクトルにおけるポイントの総数 64 k、およびスペクトル線幅拡大 0.3 Hz。

- 化学シフト (ppm) に対する記録したシグナル強度 (任意単位)、以下でスペクトル 1 は、TCE に対応するピークを 5.91 ppm に設定することによって校正した。

- 校正の後、メチル側基の量を決定するために使用される殆ど等しい強度の 2 つのピーク (二重線) は、0.8 ~ 0.9 ppm の ppm 範囲において最も高い。第 1 のピークは、約 0.85 ppm に位置するはずであり、第 2 のピークは、約 0.86 ppm に位置するはずである。

- ピークのデコンボリューションは、ACD/Labs によって生産された標準的な ACD ソフトウェアを使用して行った；

- A1 メチル側基、以下で、メチル側基の量を決定するために使用されるデコンボリューションしたピークの A1、すなわち、A1 = A1 第 1 のピーク + A1 第 2 のピークの面積の正確な決定は、同じソフトウェアでコンピュータ処理した。

- 1000 個の炭素原子毎のメチル側基の量を、下記のようにコンピュータ処理した。

【数 1】

$$\text{メチル側基} = 2 \times \frac{1000 \times \frac{A1}{3}}{A1 + A2 + A3}$$

- 式中、A2 は、メチル末端基の 3 つのピーク的面積であり、これは 0.8 ~ 0.9 の ppm 範囲において 2 番目に高く、かつメチル側基の第 2 のピークの後に ppm 範囲が増加する方向に位置し、A3 は、UHMWPE 主鎖の CH₂ 基によって与えられるピーク的面積であり、全スペクトルにおいて最も高いピークであり、1.2 ~ 1.4 の ppm 範囲に位置する。

・カーボンブラック含量は、10 分間の 30 °C にて開始し、窒素下で 20 °C / 分の加熱速度を伴って 800 °C に加熱し、800 °C にて酸素に切換え、酸素下で 20 °C / 分の加熱速度を伴って 925 °C に加熱する、繊維試料の熱分析 (TGA) (二連) によって決定した。重量部での繊維中のカーボンブラックの濃度は、概ね 800 °C での酸素下での燃焼の質量損失を、酸素への切換えまでの試料の質量損失で割ることによって計算する。

・平均一次粒径は、ASTM D3849 によって決定した

・BET 表面は、ASTM D6556 - 10 によって決定した。

・クリープ速度 (CR) およびクリープ寿命 (CLT) は、論文「Predicting the Creep Lifetime of HMPE Mooring Rope Applications」、M. P. Vlasblom および R. L. M. Bosman - 2006 年 9 月 15 ~ 21 日にボストン (Boston)、マサチューセッツ (Massachusetts) で開催された MTS / IEEE OCEANS 2006 Boston Conference and Exhibition のプロシーディング、Session Ropes and Tension Members (Wed 1: 15 PM ~ 3: 00 PM) に記載されている方法論によって決定した。より特に、クリープ寿命は、

よりをほどいたヤーン試料、すなわち、約 1500 nm 長さの実質的に平行なフィラメントを有するヤーン上で、図 1 において概略的に表したような装置で決定し得る。ヤーンの端のそれぞれをクランプの軸の周りに数回巻き、次いで、ヤーンの自由端をヤーンのボディに結ぶことによって、ヤーン試料を 2 つのクランプ (101) および (102) の間に滑らないようにクランプ固定した。クランプの間のヤーンの最終長さ (200) は、約 180 mm であった。クランプ固定したヤーン試料は、クランプの 1 つをチャンバーの天井 (501) に付着させ、他のクランプを特定のカウンターウェイト (300) に付着させ、ヤーン上への 600 MPa の負荷をもたらすことによって、温度制御したチャンバー (500) 中に 70 の温度にて入れた。負荷は、ヤーンのタイターを考慮する一方で、付着させたカウンターウェイト (300) の重量を調節することによって達成する。クランプ (101) の位置およびクランプ (102) の位置は、インジケータ (1011) および (1021) の助けによってスケール (600) 上で読むことができる。カウンターウェイトの最初の位置は、ヤーンの長さ (200) が (600) 上で測定したような (101) および (102) の間の距離と等しい位置である。時間内でのヤーンの伸びを、インジケータの位置 (1021) を読み取ることによってスケール (600) 上でフォローした。前記インジケータが 1 mm 進行するのに必要とされる時間を、ヤーンが破壊されるまで、1 mm のそれぞれの伸びについて記録した。

10

【0038】

特定の時間 t におけるヤーンの伸び ε_i [mm] は、本明細書において、その時間 t におけるクランプの間のヤーンの長さ、すなわち、 $L(t)$ と、クランプの間のヤーンの最初の長さ (200) L_0 との間の差異と理解される。したがって、

20

$$\varepsilon_i(t) [\text{mmで}] = L(t) - L_0$$

である。

【0039】

ヤーンの伸び [百分率] は、

【数 2】

$$\varepsilon_i(t) [\%で] = \frac{L(t) - L_0}{L_0} \times 100$$

30

である。

【0040】

クリープ速度 [s⁻¹] は、時間ステップ毎のヤーンの長さにおける変化として定義され、式 (1)

【数 3】

$$\dot{\varepsilon}_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \times \frac{1}{100} \quad (1)$$

40

(式中、 ε_i および ε_{i-1} は、モーメント i および従前のモーメント $i-1$ における伸び [%] であり； t_i および t_{i-1} は、ヤーンがそれぞれ、伸び ε_i および ε_{i-1} に達するのに必要とされる時間 (秒) である) によって決定した。次いで、クリープ速度 [1/s] を、百分率 [%] での伸びに対する対数スケール上でプロットし、例えば、図 2 に示すようなプロット (100) を得た。次いで、図 2 におけるプロットの最小 (1) を決定し、前記最小 (1) 後のその直線状部分 (2) を、プロットの最小 (1) をまた含んだ直線 (3) とフィットさせた。プロット (100) が直線から逸脱し始めた伸び (4) を使用して、その伸びが起きた時間を決定した。この時間は、試験中のヤーンについてのクリープ寿命として考えた。前記伸び (4) は、クリープ寿命の間の伸びとして考えた。

【0041】

50

比較例 C のクリープ特性は、300 MPa の負荷で測定した。このようなより低い負荷は、測定可能なクリープ寿命を得るのに必要であった。

【0042】

[実験]

[UHMWPE の調製]

[UHMWPE a)]

エチル分岐状 UHMWPE のバッチを、国際公開第 2012139934 号パンフレットに記載されている調製によってグレード a) で作製した。国際公開第 2012139934 号パンフレットの重合条件を正確にフォローしたが、それによって、2.5 ml (0.5 mol / L) のみの TEOS を使用した。このプロセスによって生成した UHMWPE は、21 dl / g の IV および 0.6 SCB / 1000 C のエチレン分岐のレベルを有した。

10

【0043】

[UHMWPE 繊維の調製]

UHMWPE 繊維は、添加物を伴い、および伴わずに、国際公開第 2012139934 号パンフレットに記載されているプロセスによって生成した。添加物は、存在する場合、押出機に供給する前に、デカリン中の UHMWPE と一緒に溶解または懸濁させた。

【0044】

[UHMWPE ヤーンの熱処理]

各ヤーンをまた、温度曝露、それに続いてクリープ評価に供した。前記曝露は、ISO 2578 によって、空気強制循環オープン中で繊維を 672 時間 (4 週間) の間 100 の温度に供することからなった。

20

【0045】

[実施例 1]

調製した UHMWPE a) から、120 のフィラメントを含むヤーン 1 を、UHMWPE をベースとして約 1.0 重量% のカーボンブラック粉末 (Printex (登録商標) F アルファ、平均一次粒径 20 nm、BET - 表面積 105 m² / g、Orion、Germany から供給) を添加して紡糸した。ヤーンの一部を 672 時間の間に 100 に曝露させた。それぞれ、実施例 1 A および 1 B の物理的特性を、表 1 において報告する。得られたヤーンのクリープ特性 (70 、 600 MPa の負荷下) を測定してきたが、表 2 において報告する。

30

【0046】

[比較実験 A および B]

これらの実験は、安定剤として BASF によって供給されている Tinuvin (登録商標) 765 (ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート) の UHMWPE に基づいて 0.6 重量% の添加を伴って、および伴わずに、UHMWPE a) を紡糸することによって、それぞれ、HALS 安定剤を伴って、および伴わずに、国際公開第 2014 / 187948 号パンフレットの 2 つのヤーン (実施例 1 および比較実験 A) を再生する。得られたヤーン A 1 および B 2、ならびに熱曝露されたヤーン A 2 および B 2 の特性を、下記の表 1 および 2 において報告する。

40

【0047】

[比較実験 C]

この実験は、国際公開第 2013139784 号パンフレットにおいて例示されており、かつ約 1.3 重量% のカーボンブラックの添加を伴って、19 dl / g の IV および 0.05 個のメチル鎖分岐 / 1000 C を有する UHMWPE から生成したヤーンを再生する。得られたヤーン C 1 および熱曝露されたヤーン C 2 の特性を、下記の表 1 および 2 において報告する。クリープ特性を、予想されるより低いクリープ性能を考慮して、70 にて 300 MPa の負荷下で評価した。

【0048】

50

【表 1】

表1

ヤーン試料	曝露 100°C	添加物の		TS [cN/dtex]	E-mod [cN/dtex]	伸び [%]
		[wt%]	タイプ			
実施例1A	0 h	0.85	カーボンブラック	38.8	1204	3.6
実施例1B	672 h	0.85	カーボンブラック	36.4	1106	3.5
比較例A1	0 h	-	-	33.6	920	4.17
比較例A2	672 h	-	-	22.1	862	2.96
比較例B1	0 h	0.5	Tinuvin® 765	34.5	926	4.3
比較例B2	672 h	0.5	Tinuvin® 765	34.8	931	4.2
比較例C1	0 h	1.1	カーボンブラック	41.1	1431	4.0
比較例C2	672 h	1.1	カーボンブラック	36.6	1407	2.9

10

【 0 0 4 9 】

【表 2】

表2

ヤーン試料	曝露 100°C	クリープ条件	CR s ⁻¹	伸び [%]	CLT [時間]
実施例1B	672 h	70°C / 600 MPa	3.9×10^{-8}	10	448
比較例A1	0 h	70°C / 600 MPa	4.2×10^{-7}	24	102
比較例A2	672 h	70°C / 600 MPa	1.1×10^{-5}	3	1
比較例B1	0 h	70°C / 600 MPa	3.9×10^{-7}	24	99
比較例B2	672 h	70°C / 600 MPa	3.3×10^{-7}	13	73
比較例C1	0 h	70°C / 300 MPa	3.5×10^{-7}	36	164
比較例C2	672 h	70°C / 300 MPa	2.0×10^{-7}	16	153

20

30

40

50

【 図面 】

【 図 1 】

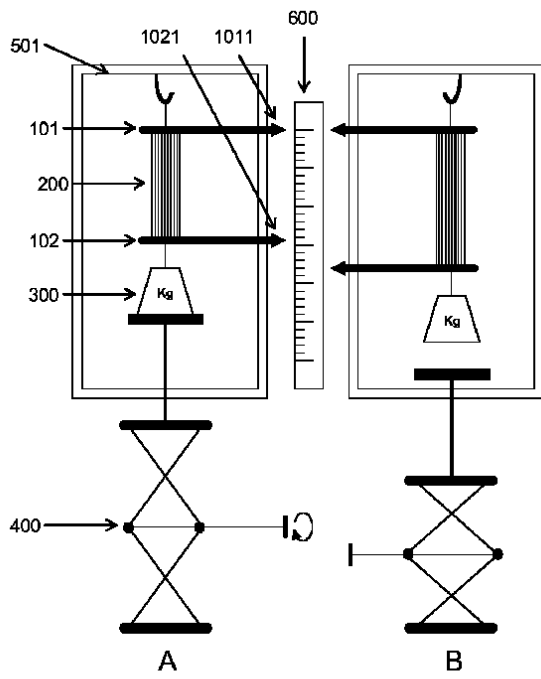


Figure 1

【 図 2 】

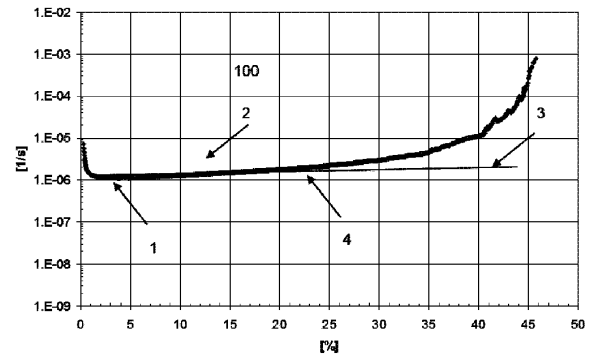


Figure 2

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 プラスブロム, マルティン, ピーテル
 オランダ, 6100 エーエー エヒト, ポスト オフィス ボックス 4
- (72)発明者 ドリーマン, ヨハンネス, ハブリエル, マリエ
 オランダ, 6100 エーエー エヒト, ポスト オフィス ボックス 4
- (72)発明者 ハイスマン, ピーテル
 オランダ, 6100 エーエー エヒト, ポスト オフィス ボックス 4
- 審査官 斎藤 克也
- (56)参考文献 特表2015-515554(JP,A)
 中国特許出願公開第102433600(CN,A)
 特表2016-524658(JP,A)
 特表2007-522351(JP,A)
 特表2010-540792(JP,A)
 特開平11-021721(JP,A)
 特開2007-277763(JP,A)
 特表2013-525622(JP,A)
 特表2014-510851(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| D01F | 6/04 |
| D01F | 6/06 |
| D01F | 6/30 |
| D01F | 6/46 |