

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-529464  
(P2017-529464A)

(43) 公表日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>DO6M 11/38 (2006.01)</b>	DO6M 11/38	4LO31
<b>DO1F 6/18 (2006.01)</b>	DO1F 6/18 E	4LO35
<b>DO1F 9/22 (2006.01)</b>	DO1F 9/22	4LO37
<b>DO1D 1/04 (2006.01)</b>	DO1D 1/04 IO1Z	4LO45
<b>DO6M 23/10 (2006.01)</b>	DO6M 23/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-516867 (P2017-516867)	(71) 出願人	503306168 フラウンホーファー・ゲゼルシャフト・ツ ール・フェルデルング・デア・アンゲヴァ ンテン・フォルシュング・エー・ファウ ドイツ連邦共和国、80686 ミュンヘ ン、ハンザストラーセ、27ツェー
(86) (22) 出願日	平成27年9月10日 (2015.9.10)	(74) 代理人	110000475 特許業務法人みのり特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成29年5月26日 (2017.5.26)	(72) 発明者	ハーン, マティアス ドイツ連邦共和国、14552 ミッヒェ ルドルフ、アン デア パーン 2
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/070771	(72) 発明者	リースケ, アンチェ ドイツ連邦共和国、14480 ポツダム 、ドロテア-シュナイダー-シュトラーセ 8
(87) 国際公開番号	WO2016/050479		
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016.4.7)		
(31) 優先権主張番号	102014219708.2		
(32) 優先日	平成26年9月29日 (2014.9.29)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維の熱安定化のための方法、及び当該方法にて安定化された繊維

(57) 【要約】

本発明は、熱的に安定化された熔融紡糸繊維の製造のための方法に関するものであり、当該方法においては、熔融紡糸によって製造されたポリアクリロニトリル(PAN)繊維又はPAN繊維前駆体が、PANに対する溶媒を更に含む水性アルカリ溶液中で処理される。又、本発明は、このような方法に従って製造可能な繊維に関する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶融紡糸されたアクリル繊維の熱安定化のための方法であって、溶融紡糸によって製造されたアクリル繊維又は繊維前駆体が、ポリアクリロニトリルに対する溶媒と水性アルカリ溶液を含む混合物を用いて事前安定化されることを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記混合物が、0.1～60体積%の前記溶媒と、40～99.9体積%の前記水性アルカリ溶液から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記溶媒が、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、水性ナトリウムローダニド (rhodanide) 溶液及びこれらの混合物から成るグループより選ばれたものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

10

## 【請求項 4】

前記の事前安定化が、前記混合物を含む変性浴内において、20～80℃、好ましくは40～65℃の温度で、5秒～2分、好ましくは10秒～60秒の滞留時間内に行われることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記の水性アルカリ溶液が、3～15モル/lの少なくとも1種のアルカリ土類又はアルカリ塩、好ましくはアルカリ水酸化物、特に好ましくは水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムを含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

前記混合物中の前記溶媒と水性アルカリ溶液の割合が、タイター (titre) に応じて調整されることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

炭素繊維の製造において、不活性ガス下、特にアルゴン又は窒素下で、800～1,700℃の温度での酸化安定化及び炭化が、前記の事前安定化の後に続くことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記の酸化安定化が、酸素又は空気含有雰囲気中で、200～350℃の温度にて行われることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

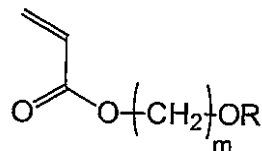
30

## 【請求項 9】

前記の繊維前駆体が、以下の方法：

- i. 95～80モル%のアクリロニトリルと、
- a) 5～20モル%の、一般式 I

## 【化 1】



I

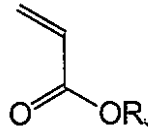
40

上式にて、 $R = C_n H_{2n+1}$  及び  $n = 1 - 8$  及び  $m = 1 - 8$ 、特に  $n = 1 - 4$  及び  $m = 1 - 4$

の少なくとも1種のアルコキシアルキルアクリレート、

- b) 0～10モル%の、一般式 II

## 【化 2】



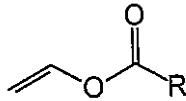
## II

上式にて、 $R = C_n H_{2n+1}$  及び  $n = 1 - 18$ 、  
の少なくとも 1 種のアルキルアクリレート、

10

c) 0 ~ 10 モル%の、一般式 III

## 【化 3】



## III

上式にて、 $R = C_n H_{2n+1}$  及び  $n = 1 - 18$ 、  
の少なくとも 1 種のビニルエステル

20

から選ばれた少なくとも 1 種のコモノマーとの共重合が、少なくとも 1 種の開始剤の存在  
下で行われ、しかも

ii. 前記コポリマーが、押出機出口の位置にある、紡糸に適した少なくとも 1 つのノ  
ズルを有する押出機を用いて紡糸され、モノ又はマルチフィラメントが形成される  
によって製造可能であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記コポリマーが、240 まで、特に 260 まで温度上昇に伴って一定又は減少す  
る溶融粘度を有することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

a) の場合に 8 ~ 12 モル%の前記コモノマーが、及び/又は、b) の場合に 1 ~ 5 モ  
ル%の前記コモノマーが、及び/又は、c) の場合に 1 ~ 5 モル%の前記コモノマーが存  
在していることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の方法。

30

## 【請求項 12】

前記共重合が、沈殿重合、エマルジョン重合及び/又は溶媒中の重合によって行われる  
ことを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記溶媒が、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、  
N - メチルピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、水性ナトリウ  
ムローダニド (rhodanide) 溶液及びこれらの混合物から成るグループより選ばれたもの  
であることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

40

## 【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法に従って熱的に安定化された溶融紡糸繊維  
。

## 【請求項 15】

請求項 7 に記載の方法に従って炭素繊維を生成するために更に加工された、請求項 14  
に記載の繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、熱的に安定化された溶融紡糸繊維の製造のための方法に関するものであり、

50

当該方法においては、溶融紡糸によって製造されたポリアクリロニトリル（PAN）繊維又はPAN繊維前駆体が、PANに対する溶媒を更に含む水性アルカリ溶液中で処理される。又、本発明は、このような方法に従って製造可能な繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

工業的な繊維の分野においてこれまで非常に重要となっている炭素繊維は、個別に製造された前駆体繊維の熱的変換により、従来技術に従って製造される。この前駆体繊維のための原料は、特にPAN（コ）ポリマー（アクリル前駆体）とピッチである。アクリル前駆体繊維は、もっぱらウェット又はドライ紡糸法を経て現在まで商業的に製造されてきた。このような目的のためには、20%以下の濃度のポリマーの溶液が、凝固浴内又は熱蒸気雰囲気の内いずれかで紡糸され、溶媒は繊維の外へ拡散する。このようにして、質的に高価値の前駆体が製造されるが、これらの方法のコストはかなり高い。これにより、一方では、複数の溶媒とその取扱いが必要となり、他方では、溶液紡糸法における処理量が相対的に低くなる。

10

【0003】

ニトリル基の強い分子間及び分子内相互作用のために、PANの融点320は、当該ポリマーの分解温度以上である。このことは、純粋なPANの溶融紡糸ができないことを意味しており、このポリマーは、サーモプラスチックではなく、むしろデュロプラスチックとして振る舞う。しかしながら、同時に、溶融紡糸を用いた前駆体繊維の製造についての可能性は、前駆体製造におけるかなりの費用低減を意味している。なぜなら、溶融紡糸の間の処理量が十分に高く、更に、購入及びリサイクル/処分のためのコストを生じさせる溶媒が必要とされないからである。

20

【0004】

溶融紡糸を用いて加工し易いPANを製造するために数十年間に亘って努力がなされてきた。それゆえ、原則的には、外的な軟化（前記ポリマーと添加物との混合）及び内的な軟化（共重合）によるアプローチが区別されなければならない。両方の場合において、ニトリル基の相互作用が、この際に妨げられ、その結果、前記ポリマーの分解温度以下で溶融が行われる。

【0005】

炭素繊維を形成するための更なる加工の本質的な必要条件は、当該繊維を引き続いて酸化的に安定化できることである。このような加工は、200以上の温度で行われ、第一に引き続いての炭化を可能とする環状構造の生成をもたらす。もちろん、このことは、前記繊維が安定化温度で溶融しない時だけうまくいき、これは解決されるべき更なる課題を示している。なぜなら、安定化温度は、一般に溶融紡糸の間の加工温度よりも高いからである。

30

【0006】

既に述べたように、実際の酸化安定化/炭化に対する溶融紡糸PAN繊維の事前安定化は、溶融紡糸可能なPAN前駆体の状況にて解決が必要とされている非常に重要な問題の1つである。この安定化は、通常は200と300の間の温度範囲にて空気雰囲気下で行われる。上記の溶融紡糸PAN前駆体繊維が、これらの条件下で軟化/溶融して、これにより繊維特性の同時維持を伴った安定を図ることができないことは明らかである。このことは、前記繊維が最初に、紡糸後に溶解できない状態に置かれなければならないことを意味している。

40

【0007】

このような目的のために今日までに文献にて実施可能なものとして示されている唯一の方針は、UV又は電子線照射による完成した繊維の架橋（Mukundan等；Polymer 2006年 47巻：4163-4171頁）であり、これは、追加の感光性モノマーの混合、例えば添加された架橋剤（トリアリルイソシアヌレート又は同等物）による電子線に対する前記ポリマーの第2の増感を必要とする。この方法の欠点は明らかであり、実際に存在しないUV活性モノマーの商業的利用可能性は別にして、得

50

られる炭素繊維の特性にマイナスの作用を有した更なる欠陥が、前記繊維の中に持ち込まれる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ここから出発して、本発明の課題は、紡糸後に繊維が、更なる加工に対して溶融できない状態で存在するよう、溶融紡糸アクリル繊維の熱的安定性を最適化することであった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

このような課題は、請求項1の特徴を有した方法、及び、請求項14の特徴を有した溶融紡糸繊維によって達成される。更なる従属項は、好ましい発展形態を示している。

10

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】説明図と関連して、標準的な非溶融アクリル繊維と、本発明による処理を行う前の溶融可能なアクリル前駆体の貯蔵弾性率の温度依存性が示されている。

【図2】図と関連して、未処理の繊維の貯蔵弾性率の温度依存性が示されている。

【図3】未処理の繊維のIRスペクトルが示されている。

【図4】図と関連して、本発明に従って処理された繊維の貯蔵弾性率の温度依存性が示されている。

20

【図5】本発明に従って処理された繊維のIRスペクトルが示されている。

【図6】42本の繊維でできた未処理のマルチフィラメント（上側）と、本発明に従って処理されたマルチフィラメント（下側）の写真であり、これらは共に、230℃での酸化安定化を受けたものである。未処理のフィラメントの溶融を明らかに認めることができ、処理されたフィラメントは溶融も接着もしていない。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明によると、熱的に安定化された溶融紡糸アクリル繊維の製造のための方法が提供され、当該方法においては、溶融紡糸によって製造された繊維又は繊維前駆体が、PANに対する溶媒、特に、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、水性ナトリウムローダニド（rhodanide）溶液及びこれらの混合物から成るグループより選ばれたものと、水性アルカリ溶液を含む混合物を用いて事前に安定化される。

30

【0012】

驚くべきことに、溶融紡糸により製造された繊維が、このような溶液を用いた処理によって溶融できない状態に変換できることが確かめられた。

【0013】

この際、前記混合物は、0.1～60体積%の前記PAN溶媒と、40～99.9体積%の前記水性アルカリ溶液から成ることが好ましい。

【0014】

前記の事前安定化は、前記混合物を含む変性浴内において、20～80℃、好ましくは40～65℃の温度で、5秒～2分、好ましくは10秒～60秒の滞留時間内に行われることが好ましい。

40

【0015】

好ましくは、前記の水性アルカリ溶液は、3～15モル/lの少なくとも1種のアルカリ又はアルカリ土類水酸化物、好ましくはアルカリ水酸化物、特に好ましくは水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムを含む。

【0016】

前記混合物中のPAN溶媒と水性アルカリ溶液の割合は、対応する繊維のタイター（titre）に応じて調整されることが好ましい。

【0017】

50

好ましくは、酸化安定化が、前記の事前安定化の後に続く。この際、前記の酸化安定化は、酸素又は空気含有雰囲気中で、200～350の温度にて行われることが好ましい。

【0018】

本発明によると、前記繊維は、好ましくは、炭素繊維、ポリアクリロニトリルのコポリマーから成る又はこれを本質的に含む繊維前駆体である。

【0019】

この際、前記の繊維前駆体は、以下の方法：

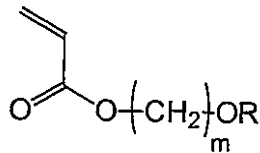
i. 95～80モル%のアクリロニトリルと、

a) 5～20モル%の、一般式 I

10

【0020】

【化1】



I

【0021】

20

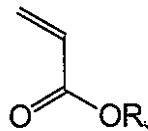
上式にて、 $R = C_n H_{2n+1}$  及び  $n = 1 - 8$  及び  $m = 1 - 8$ 、特に  $n = 1 - 4$  及び  $m = 1 - 4$

の少なくとも1種のアロキシアシルアクリレート、

b) 0～10モル%の、一般式 II

【0022】

【化2】



II

30

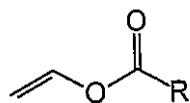
【0023】

上式にて、 $R = C_n H_{2n+1}$  及び  $n = 1 - 18$ 、の少なくとも1種のアシルアクリレート、

c) 0～10モル%の、一般式 III

【0024】

【化3】



III

40

【0025】

上式にて、 $R = C_n H_{2n+1}$  及び  $n = 1 - 18$ 、の少なくとも1種のビニルエステル

から選ばれた少なくとも1種のコモノマーとの共重合が、少なくとも1種の開始剤の存在下で行われ、しかも

50

i i . 前記コポリマーが、押出機出口の位置にある、紡糸に適した少なくとも1つのノズルを有する押出機を用いて紡糸され、モノ又はマルチフィラメントが形成されることによって製造可能であることが好ましい。

【0026】

前記コポリマーは、240℃まで、特に260℃まで温度上昇に伴って一定を保つ又は減少する溶融粘度を有することが好ましい。

【0027】

更に、a)の場合に8~12モル%の前記モノマーが、及び/又は、b)の場合に1~5モル%の前記モノマーが、及び/又は、c)の場合に1~5モル%の前記モノマーが存在していることが好ましい。

10

【0028】

この際、前記共重合は、好ましくは沈殿重合、エマルジョン重合及び/又は溶媒中の重合によって行われてもよい。

【0029】

前記溶媒は、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、水性ナトリウムロダニド(rhodanide)溶液及びこれらの混合物から成るグループより選ばれたものであることが好ましい。

【0030】

本発明によると、前記の方法に従って製造可能な繊維も同様に提供される。この際、これは特に炭素繊維に関係する。

20

【0031】

本発明による対象は、以下に続く実施例及び図面を参照して更に詳しく説明されるが、これらは、本発明の対象が、ここに示された特定の実施例に限定されないことを意図するものである。

【0032】

前記処理の効果は、以下の試験を用いて説明される。

【0033】

1. 前記繊維の結合：

約500mgの繊維短断片をアルミニウム箔の間に置き、約100gの重量負荷を加えて種々の温度にて各10分間、乾燥室内で保温する。どの温度から、繊維によってアルミニウム箔の接合が生じたかを記録する。この温度が、軟化又は溶融温度に相当する。

30

【0034】

2. 溶融テーブル顕微鏡検査：

前記繊維の熱的挙動を、溶融テーブル顕微鏡にて観察する。繊維の溶融が認められたかどうかを記録する。

【0035】

3. 前記繊維の溶解性：

約500mgの繊維短断片を10mlのDMSO中に貯蔵し、何時間後に繊維が溶解したかを記録する。このような試験方法により、架橋が検出される。

40

【0036】

4. 動的機械分析(DMA)：

10cmの長さの繊維の貯蔵弾性率が、温度の関数として測定される。図2及び4は、曲線の基本コースを表している。変性されていないPAN(溶融可能でない)は、約140℃までの温度により貯蔵弾性率の損失を示し、その後、繊維の機械的安定性を確実にする一定の残留貯蔵弾性率が維持される。処理されなかった溶融可能なPANは、約80℃までの貯蔵弾性率の損失を示し、この温度にて、この弾性率は0にまで減少した。80℃以上では、繊維が柔らかいために、もはや機械的に負荷をかけることができず、引き裂くことはできない(図1参照)。

【実施例】

50

## 【0037】

比較例

未処理の熔融紡糸繊維

10%のメトキシエチルアクリレートを含み、分子量が15,000g/molで、単繊維タイターが0.82texであるPANコポリマーから成る未処理の熔融紡糸繊維を試験した。

## 【0038】

この際、接合試験において、80 から前記繊維が接合することが示された。熔融テーブル顕微鏡では、185 での完全な熔融を観察することができた。前記溶解性試験において、前記繊維は2分以内に完全に溶解された。DMAにおいて、100 まで前記弾性率は減少して0になる(図2参照)。

10

## 【0039】

IRスペクトル(図3)から、2,240 $\text{cm}^{-1}$ でのニトリル基と同様に、1,730 $\text{cm}^{-1}$ でのエステル基が明らかに認められる。更なる特徴的なバンドは存在しない。

## 【0040】

実施例

本発明により処理された熔融紡糸繊維

10%のメトキシエチルアクリレートを含み、分子量が15,000g/molで、単繊維タイターが0.82texであるコポリマーから成る、本発明に従って処理された熔融紡糸繊維を試験した。前記の比較例に記載された繊維を、このような目的のために、50%のDMSOと50%の4.5M水性KOHの組成から成る変性浴中に、60秒間、70 にて置いた。この繊維は赤茶色に変色する。引き続いて、これを中性に洗浄し、真空中で50 にて乾燥させる。

20

## 【0041】

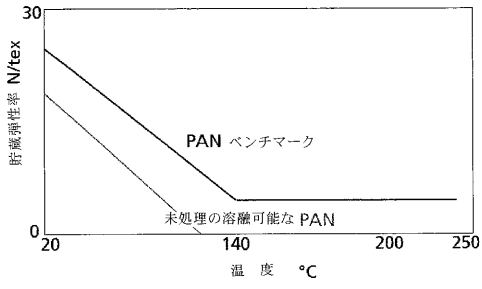
接合試験において、前記繊維が230 の温度にまで接合しないことが示された。熔融テーブル顕微鏡では、250 まで繊維の熔融が観察されなかったが、繊維の色は、赤味がかった色から赤茶色を経て黒色に変化した。前記溶解性試験の結果から、前記繊維は24時間後、完全に維持される。DMAにおいて、前記弾性率は250 まで減少するが、この温度であっても0以上の値をまだ有している(図4参照)。

## 【0042】

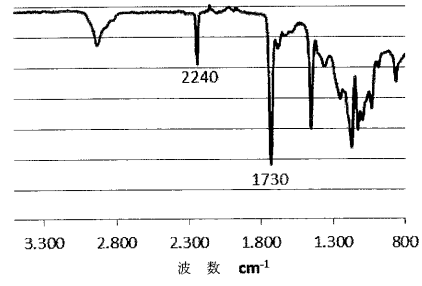
IRスペクトル(図5)から、図3におけるIRスペクトルと比較して、1,730 $\text{cm}^{-1}$ でのエステル基のバンドの強度がかなり減少する一方で、ニトリル基のバンドの強度は、2,240 $\text{cm}^{-1}$ の位置において一定となった。更に、図5には、PAN伝導体構造の生成によるとされるバンドが1,570 $\text{cm}^{-1}$ の位置に出現している。

30

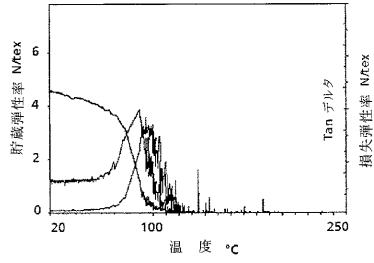
【図 1】



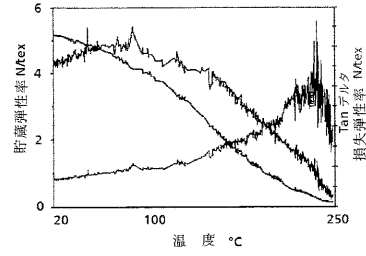
【図 3】



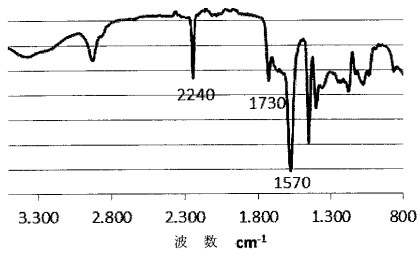
【図 2】



【図 4】



【図 5】



【図 6】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/070771
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. D01D5/088 D01F6/18 D01F9/22 D06M11/38 D06M13/248 D01D5/08 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D01D D01F D06M  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 26 03 029 A1 (HOECHST AG) 4 August 1977 (1977-08-04) page 6, line 20 - page 8, line 6; claims 1,4-6; examples 1-5 -----	1-15
X	US 5 168 004 A (DAUMIT GENE P [US] ET AL) 1 December 1992 (1992-12-01) figure 1; examples I,II -----	14,15
A	US 2013/133819 A1 (CHOI YOUNG-HO [KR] ET AL) 30 May 2013 (2013-05-30) paragraphs [0026] - [0033]; example 1 -----	1-13
X	US 2013/133819 A1 (CHOI YOUNG-HO [KR] ET AL) 30 May 2013 (2013-05-30) paragraphs [0026] - [0033]; example 1 -----	14,15
A	GB 1 540 905 A (MONSANTO CO) 21 February 1979 (1979-02-21) page 1, lines 61-92; claim 1; examples I-IV -----	1-13
A	GB 1 540 905 A (MONSANTO CO) 21 February 1979 (1979-02-21) page 1, lines 61-92; claim 1; examples I-IV -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 November 2015		10/11/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Malik, Jan

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/070771

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2603029	A1	04-08-1977	NONE
-----			
US 5168004	A	01-12-1992	NONE
-----			
US 2013133819	A1	30-05-2013	DE 102012202809 A1 06-06-2013 KR 20130060465 A 10-06-2013 US 2013133819 A1 30-05-2013
-----			
GB 1540905	A	21-02-1979	DE 2653851 A1 02-06-1977 GB 1540905 A 21-02-1979 IT 1070020 B 25-03-1985 JP S5266800 A 02-06-1977
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/070771

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV. D01D5/088 D01F6/18 D01F9/22 D06M11/38 D06M13/248 D01D5/08		
ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) D01D D01F D06M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	
	Betr. Anspruch Nr.	
A	DE 26 03 029 A1 (HOECHST AG) 4. August 1977 (1977-08-04) Seite 6, Zeile 20 - Seite 8, Zeile 6; Ansprüche 1,4-6; Beispiele 1-5 -----	1-15
X	US 5 168 004 A (DAUMIT GENE P [US] ET AL) 1. Dezember 1992 (1992-12-01) Abbildung 1; Beispiele I,II -----	14,15
A		1-13
X	US 2013/133819 A1 (CHOI YOUNG-HO [KR] ET AL) 30. Mai 2013 (2013-05-30) Absätze [0026] - [0033]; Beispiel 1 -----	14,15
A		1-13
A	GB 1 540 905 A (MONSANTO CO) 21. Februar 1979 (1979-02-21) Seite 1, Zeilen 61-92; Anspruch 1; Beispiele I-IV -----	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
3. November 2015	10/11/2015	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Malik, Jan	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/070771

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2603029	A1	04-08-1977	KEINE
-----			
US 5168004	A	01-12-1992	KEINE
-----			
US 2013133819	A1	30-05-2013	DE 102012202809 A1 06-06-2013 KR 20130060465 A 10-06-2013 US 2013133819 A1 30-05-2013
-----			
GB 1540905	A	21-02-1979	DE 2653851 A1 02-06-1977 GB 1540905 A 21-02-1979 IT 1070020 B 25-03-1985 JP S5266800 A 02-06-1977
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

## (72)発明者 ニュープ, マッツ

ドイツ連邦共和国、 1 4 4 6 9 ポツダム、 カイザー フリードリッヒ シュトラーセ 1 2 4

Fターム(参考) 4L031 AA17 AB01 BA11 CA01 DA17

4L035 AA05 BB31 EE20 GG03 GG04 GG06 LB01

4L037 CS03 PC11 PS02

4L045 AA05 BA01 CB08