

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5995328号
(P5995328)

(45) 発行日 平成28年9月21日(2016.9.21)

(24) 登録日 平成28年9月2日(2016.9.2)

(51) Int.Cl.

D01F 6/80 (2006.01)
C08G 69/32 (2006.01)

F 1

D01F 6/80
C08G 69/32

331

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2013-549574 (P2013-549574)
 (86) (22) 出願日 平成24年1月13日 (2012.1.13)
 (65) 公表番号 特表2014-507569 (P2014-507569A)
 (43) 公表日 平成26年3月27日 (2014.3.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/021267
 (87) 國際公開番号 WO2012/097266
 (87) 國際公開日 平成24年7月19日 (2012.7.19)
 審査請求日 平成27年1月13日 (2015.1.13)
 (31) 優先権主張番号 61/432,346
 (32) 優先日 平成23年1月13日 (2011.1.13)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国デラウエア州19805.
 ウィルミントン. センターロード974.
 ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
 ット・ラン・プラザ
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コポリマー繊維及びコポリマー繊維の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

パラ-フェニレンジアミン、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られるコポリマーを含んでなる糸条であって、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールのモル数とパラ-フェニレンジアミンのモル数との比が、30/70~85/15であり、

前記糸条が、0.1質量%より多く1質量%以下の硫黄含量を有し、前記糸条の加水分解での強度残率が60%より大きい糸条。

【請求項2】

パラ-フェニレンジアミン、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られる糸条を調製する方法であって、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールのモル数とパラ-フェニレンジアミンのモル数との比が、30/70~85/15であり、前記糸条が、0.1質量%より多く1質量%以下の硫黄含量を有し、前記方法が、

a) 前記糸条を無機酸溶媒から紡糸および収集することにより、前記糸条を形成する工程と、

b) 前記糸条を塩基性水溶液で少なくとも5秒間、洗浄する工程とを備え、前記糸条の前記加水分解での強度残率が、60%より大きい方法。

【請求項3】

10

20

パラ - フェニレンジアミン、5(6)-アミノ - 2 - (p - アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られるコポリマーを含んでなるフィラメントから、0.1質量%より多く1質量%以下の硫黄含量を有する糸条を作製する方法であって、

- a) 酸性の糸条を紡糸および収集する工程と、
- b) 別々の工程において、前記酸性の糸条を塩基性溶媒で最初に洗浄して、中和された糸条を形成し、その後前記糸条を熱処理する工程とを備え、

前記糸条の前記加水分解での強度残率が、60%より大きい方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本特許出願は、長期の加水分解安定性を有するイミダゾール官能基を有するモノマーを有意量含有するコポリマーからなる繊維および糸条と、このような繊維および糸条を生成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ここ数十年にわたる高分子化学および技術の躍進は、高性能の高分子繊維の開発を可能としてきた。例えば、剛直棒状および半剛直棒状ポリマーの液晶ポリマー溶液は、液晶ポリマー溶液をドープフィラメントに紡糸して、ドープフィラメントから溶媒を除去し、繊維を洗浄して乾燥し、必要に応じて、乾燥繊維をさらに加熱処理することにより、高強度繊維に形成されることが可能である。高性能の高分子繊維の一例は、パラアラミド繊維、例えば、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)('PPD-T'または'PPTA')である。

20

【0003】

繊維強度は、典型的には、1つもしくは複数のポリマーのパラメーター(組成、分子量、分子間相互作用、骨格、残留溶媒または残留水、高分子配向、およびプロセス履歴を含む)に相関する。例えば、繊維強度は、典型的には、ポリマーの長さ(つまり、分子量)、ポリマー配向、および強い求引性の分子間相互作用の存在と共に増大する。高分子量の剛直棒状ポリマーは、繊維に紡糸できるポリマー溶液('ドープ')を形成するのに有用であるので、分子量を増大することは、典型的に、結果として繊維強度を増大する。

30

【0004】

5(6)-アミノ - 2 - (p - アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、パラ - フェニレンジアミンおよびテレフタロイルジクロリドから得られる繊維は、当技術分野で公知である。塩酸が、重合反応の副産物として生成される。このようなコポリマーから作製される繊維の大部分は、一般的に、さらなる処理をすることなく、重合溶液から直接紡糸されてきた。このようなコポリマーは、例えば商標名Armos(登録商標)およびRusar(登録商標)の下でロシアで製造される高強度繊維の基盤である。ロシア特許出願第2,045,586号明細書を参照のこと。しかしながら、コポリマーは、重合溶媒から単離された後、別の溶媒(典型的には、硫酸)に再び溶解されて、繊維に紡糸されることが可能である。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

これまで、5(6)-アミノ - 2 - (p - アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、パラ - フェニレンジアミンおよびテレフタロイルジクロリドのコポリマーから得られる繊維は、硫酸溶液から紡糸される場合、効果的な中和が非常に難しく、これらの繊維が他のアラミドホモポリマーよりもかなり高い濃度までその硫酸を保持することは、十分理解されていなかった。アラミドホモポリマーのポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の硫酸溶液から作製される繊維は、ホモポリマーが硫酸と結合すると判断できる部位を持たないので、素早くそして容易に中和/洗浄されることが可能であるとする貴重な技術教示が存

50

在する。5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、パラ-フェニレンジアミンおよびテレフタロイルジクロリドのコポリマーは、イミダゾール官能基のため、硫酸をポリマー鎖に実質的に結合させると考えられる複数の部位を有する。従って、典型的なホモポリマー繊維の処理に使用される中和/洗浄の先行技術は、これらのコポリマー繊維には適切ではない。

【0006】

このコポリマー繊維は、長期の加水分解安定性を有する繊維および/または糸条を提供するために、ほぼ全ての硫酸を除去するように、十分な洗浄および中和がされなければならないとさらに考えられている。従って、これらのコポリマー繊維を洗浄および中和する新規の方法が、必要とされる。

10

【0007】

重合溶液から直接コポリマー繊維を作製し、弾道および他のアラミド最終用途に使用される良好な製品を生産する公知のプロセスは、非常に乏しい投資財力ではかなり高価なものである。従って、当技術分野で公知のプロセスと比べて経済性が改善されてかつ長期に渡って優れた物理的特性を有するコポリマー繊維を提供する、一般的な溶媒(例、硫酸)にコポリマーを溶解する製造プロセスに対する必要性が当技術分野に存在する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

いくつかの実施形態において、本発明は、パラ-フェニレンジアミン、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られるコポリマーを含んでなる糸条に関し、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールのモル数とパラ-フェニレンジアミンのモル数との比は、30/70~85/15であり、糸条は、0.1%より多い硫黄含量を有し、糸条の加水分解での強度残率は、60%より大きい。特定の実施形態において、糸条の加水分解での強度残率は、70%より大きい若しくは80%より大きい。いくつかの糸条において、コポリマーのイミダゾール窒素の少なくとも95%は、中和されている。いくつかの実施形態において、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールのモル数とパラ-フェニレンジアミンのモル数との比は、45/55~85/15である。

20

【0009】

30

本発明は、パラ-フェニレンジアミン、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られる糸条を調製するためのプロセスにも関し、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールのモル数とパラ-フェニレンジアミンのモル数との比は、30/70~85/15であり、糸条は、0.1%より多い硫黄含量を有し、そのプロセスは、

a) 無機酸溶媒から糸条を紡糸および収集することにより、糸条を形成する工程と、

b) 糸条を塩基性水溶液で、少なくとも60秒間洗浄する工程とを備え、

糸条の加水分解での強度残率は、60%、70%または80%より大きい。いくつかの実施形態において、(a)パラ-フェニレンジアミン、および5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールと(b)テレフタロイルジクロリドとのモル比は、0.9~1.1である。特定の実施形態において、イミダゾール環の少なくとも20%が、遊離塩基の状態である。いくつかの実施形態において、イミダゾール環の少なくとも50%が、遊離塩基の状態である。いくつかの他の実施形態において、イミダゾール環の少なくとも75%が、遊離塩基の状態である。いくつかの実施形態において、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールのモル数とパラ-フェニレンジアミンのモル数との比は、45/55~85/15である。

40

【0010】

「遊離塩基」とは、イミダゾール環上の窒素が完全にプロトン化していない、つまり、イミダゾール環が、塩形態で存在しないことを意味する。

【0011】

50

好適なひとつの無機酸溶媒は、硫酸である。いくつかの実施形態において、硫酸は、少なくとも 96%、98% または 100% である。

【0012】

いくつかの実施形態において、プロセスは、c) 少なくとも 380 の温度まで糸条を加熱する追加の工程を備える。

【0013】

いくつかのプロセスにおいて、糸条は、糸条を塩基性水溶液に接触させる前および後に、水で洗浄される。いくつかの実施形態において、塩基性水溶液は、水酸化ナトリウムを含んでなる。いくつかの例において、中和溶液は、1リットル当たり 0.01~1.25 モルの塩基、好ましくは 1リットル当たり 0.01~0.5 モルの塩基を含有する水溶液である。

10

【0014】

本発明のなあ別の態様は、パラ-フェニレンジアミン、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られるコポリマーを含んでなるフィラメントから、0.1%より多い硫黄含量を有する糸条を作製するためのプロセスに関し、そのプロセスは、

a) 酸負荷の (acid - loaden) 糸条を紡糸および収集する工程と、
b) 別々の工程において、酸負荷の糸条を塩基性溶液で最初に洗浄して、中和された糸条を形成し、その後その糸条を熱処理する工程とを備え、
糸条の加水分解での強度残率は、60%よりも大きい。

20

【0015】

特定のプロセスにおいて、工程 b) における糸条は、60秒を超える期間、塩基性水溶液で洗浄される。いくつかのプロセスは、c) 少なくとも 380 の温度まで糸条を加熱する工程を追加的に備える。

【0016】

いくつかのプロセスにおいて、塩基性水溶液は、水酸化ナトリウムを含んでなる。

【0017】

工程 b) における糸条は、水酸化ナトリウム溶液での洗浄より前に、水性媒体で最初に洗浄されてもよい。

【0018】

30

特定のプロセスにおいて、洗浄および熱処理は、連続プロセスである。

【0019】

前述の概要と同様に以下の詳細の説明は、添付の図面と共に読む際にさらに理解される。本発明を例証する目的のために、本発明の典型的な実施形態が図面に示される。しかしながら、本発明は、開示された特定の方法、組成、および装置に限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】繊維生成プロセスの概略図である。

【図2】有効なカチオンと硫黄含量とのモル比 ([Na] + 2 [Ca] + [K] - [Cl]) / [S] に対しての繊維の加水分解条件のもとでの強度残率%のプロットを表す。

40

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、本開示の一部を形成する以下の詳細な説明を、添付の図面および実施例と関連して参照することにより、さらに容易に理解されるであろう。本発明は、本明細書に記載されるおよび/または示される具体的な装置、方法、条件もしくはパラメーターに限定されず、本明細書に用いられる専門用語は一例としてのみ特定の実施形態を記載する目的のためのものであり、そして特許請求される本発明を限定することを意図されないことを理解するべきである。

【0022】

添付の請求項を含む本明細書で使用される単数形「a」、「an」および「the」に

50

は、複数形が含まれ、ある特定の数値についての言及は、文脈が特に明らかに指示しない限り、少なくともその特定の値を含む。値の範囲が表される場合、別の実施形態は、1つの特定の値からおよび/または他の特定の値までを含む。同様に、値が先行する「約」を用いて近似値として表される場合、特定の値は、別の実施形態を形成すると理解されるであろう。全て範囲は、包括的であり、そして組み合わせ可能である。任意の変数が、任意の構成要素においてまたは任意の式において、2回以上出現する場合、各々の出現におけるその定義は、全ての他の出現におけるその定義から独立している。置換基および/または変数の組み合わせは、このような組み合わせが結果として安定した化合物となる場合に限り、許容される。

【0023】

10

本発明は、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、パラ-フェニレンジアミンおよびテレフタロイルジクロリドの重合を、NMP/CaCl₂またはDMAC/CaCl₂中で高い固体分濃度(7パーセント以上)で実施し、コポリマーのクラム(crumb)を単離し、単離したコポリマーのクラムを濃硫酸に溶かし、液晶溶液を生成し、溶液を纖維に紡糸するプロセスに関する。「固体分濃度」とは、溶液の総質量(つまり、コポリマー+溶媒の質量)に対するコポリマーの質量の比を意味する。

【0024】

5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、パラ-フェニレンジアミンおよびテレフタロイルジクロリドの共重合反応は、当技術分野で公知の手段によって、達成されることができる。例えば、PCT特許出願第2005/054337号パンフレットおよび米国特許出願公開第2010/0029159号明細書を参照のこと。典型的には、酸塩化物と芳香族ジアミンが、アミド極性溶媒(例、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等)中で反応する。いくつかの実施形態において、N-メチル-2-ピロリドンが、好適である。

20

【0025】

いくつかの実施形態において、重合前もしくは重合中に、無機塩の溶解剤(例、塩化リチウムまたは塩化カルシウム等)を適切な量で添加して、アミド極性溶媒中の生成した共重合ポリアミドの溶解度を高める。典型的には、アミド極性溶媒に対して3~10重量%を加える。所望の重合度が達成された後、コポリマーは、未中和のクラムの形態で存在する。「クラム」とは、コポリマーが、剪断された際に特定可能な別個の塊に容易く分離する脆性物質かゲルの形態であることを意味する。未中和のクラムには、コポリマー、重合溶媒、溶解剤および縮合反応の副産物の水と酸(典型的には塩酸(HCL))が含まれる。

30

【0026】

重合反応を完了した後、未中和のクラムは、塩基性無機化合物でありうる、通常は水溶液の形態の、塩基(例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化アンモニウム等)と接触され、HCl副産物の中和反応を実施することが可能である。必要に応じて、塩基性化合物が、有機塩基(例、ジエチルアミンまたはトリプチルアミンまたは他のアミン)であってもよい。典型的には、未中和のコポリマーのクラムは、洗浄により水性塩基と接触し、酸性副産物を塩(一般的に、水酸化ナトリウムが塩基、HClが酸性副産物であるならば、塩化ナトリウム塩)に変え、また、重合溶媒の一部が除去される。必要に応じて、塩基性無機化合物と接触させる前に、未中和のコポリマーのクラムを1回もしくはそれ以上水で最初に洗浄して過剰の重合溶媒を除去してもよい。コポリマーのクラム中の酸性副産物が一旦中和されると、必要ならば、追加の水洗浄を用いて、塩および重合溶媒を除去して、クラムのpHを下げることができる。

40

【0027】

本発明は、また、パラ-フェニレンジアミン、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られるコポリマーのクラムを硫酸に溶かし紡糸溶液を形成することを備えるアラミド糸条を形成す

50

るためのプロセスにも関し、前記紡糸溶液を形成する前に、コポリマーのクラムが中和される。前記コポリマーは、少なくとも 3 d l / g の固有粘度を有し、0.4 モル / K g 未満の滴定酸度を有する。好適な一実施形態において、コポリマーのクラムは、水性塩基で洗浄されることにより、中和される。テレフタロイルジクロリドは、テレフタロイルクロリドとしても知られている。

【0028】

コポリマーは、溶液紡糸を用いて纖維に紡糸されるのが好ましい。一般的に、これは、中和されたコポリマーのクラムを適切な溶媒に溶解して紡糸液（紡糸ドープとしても知られている）を形成することを伴い、好適な溶媒は硫酸である。発明者らは、本明細書に記載される中和されたコポリマーのクラムを使用すると、このような中和されたクラムが溶解プロセスにおいて硫酸と化合される場合に、紡糸ドープの気泡の形成が劇的に低減されることを見出した。コポリマーのクラムが中和されないならば、コポリマー中の塩酸副産物は、硫酸と接触される際に蒸発して、紡糸ドープ中に気泡を形成するだろう。紡糸ドープの溶液粘度は、比較的高いので、溶解する間に形成されるこのような全ての気泡は、紡糸ドープ中に留まりやすく、そしてフィラメントに紡糸される。中和されたコポリマーのクラムは、硫酸に溶解される際に本質的に気泡を提供しないので、均一性にさらに優れたコポリマーのフィラメントおよび纖維を提供すると考えられる、より均一な紡糸溶液を提供する。

【0029】

本明細書に記載のコポリマーを含有する紡糸ドープは、任意の数のプロセスを用いて、ドープフィラメントに紡糸することができる。しかしながら、湿式紡糸および「エアギャップ」紡糸が最もよく知られている。これらの紡糸プロセスのための紡糸口金および浴の一般的な配置は、当技術分野でよく知られており、米国特許第 3,227,793 号明細書、米国特許第 3,414,645 号明細書、米国特許第 3,767,756 号明細書、および米国特許第 5,667,743 号明細書における図面で、高強度ポリマーのためのこのような紡糸プロセスを例証できる。「エアギャップ」紡糸において、紡糸口金は、典型的には纖維を最初にガス（例、空気）中に押出す、そしてフィラメントを形成するのに好適な方法である。

【0030】

中和されたコポリマーのクラムを有する紡糸ドープを生成するのに加えて、最も良好な纖維特性のために、酸性溶媒から纖維を紡糸する製造プロセスは、ドープフィラメントから酸性溶媒を抽出するだけでなく、纖維中のコポリマーと会合または結合するいかなる残留酸をもさらに除去および / または中和する工程を追加的に含むのが望ましいと考えられている。さもないと、纖維中のコポリマーのさらなる潜在的劣化を招き、続いて時間が経つと纖維の機械的特性を低下させる結果となると考えられている。

【0031】

コポリマーの糸条を作製する一つのプロセスを図 1 に示す。ドープ溶液 2 は、コポリマーと硫酸とを含んでおり、典型的には、押出しおよび凝固の後に許容できるフィラメント 6 を形成するポリマーにとって十分に高い濃度のポリマーを含有する。ポリマーがリオトロピック液晶である場合、ドープ 2 中のポリマーの濃度は、液晶ドープを提供するのに十分に高いのが好ましい。ポリマーの濃度は、好ましくは少なくとも約 7 重量パーセント、さらに好ましくは少なくとも約 10 重量パーセント、最も好ましくは少なくとも約 14 重量パーセントである。

【0032】

ポリマードープ溶液 2 は、通例組み込まれる添加剤（例、酸化防止剤、潤滑剤、紫外線遮蔽剤、着色剤等）を含有してもよい。

【0033】

ポリマードープ溶液 2 は、典型的には、押出ダイまたは紡糸口金 4 を介して押出または紡糸されて、ドープフィラメント 6 を調製または形成する。紡糸口金 4 は、複数の孔を含むのが好ましい。紡糸口金の孔の数およびそれらの配置は、重要ではないが、経済的な理

10

20

30

40

50

由により、孔の数を最大とするのが望ましい。紡糸口金4は、100または1000、またはそれより多く含むことが可能であり、それらは、円、格子、もしくはその他の所望の配置に配置されてもよい。紡糸口金4は、ドープ溶液2によって著しく劣化されないだろう任意の材料から構成されてもよい。

【0034】

図1の紡糸プロセスは、「エアギャップ」紡糸（「乾式ジェット」湿式紡糸として公知のこともある）を採用する。ドープ溶液2は、紡糸口金4を出て、非常に短い期間、紡糸口金4と凝固浴10の間のギャップ8（空気を含有する必要はないが、典型的に「エアギャップ」と呼ばれる）に入る。ギャップ8は、ドープと凝固も逆反応も誘発しない任意の流体（例、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、または二酸化炭素）を含有してもよい。ドープフィラメント6は、エアギャップ8を横切って進み、直ぐに液体凝固浴に導入される。別の方法として、纖維は、「湿式紡糸」（示されていない）であってよい。湿式紡糸において、紡糸口金は、典型的には纖維を直接凝固浴の液体に押し出し、標準的に紡糸口金は、凝固浴の表面の真下に浸されるまたは位置される。本発明のプロセスで使用される纖維を提供するのに、どちらかの紡糸プロセスを用いてよい。本発明のいくつかの実施形態において、エアギャップ紡糸が、好適である。

【0035】

フィラメント6は、水または水と硫酸の混合液を含有する凝固浴10において、「凝固される」。複数のフィラメントが同時に押出されるならば、凝固工程の前、凝固工程中、もしくは凝固工程後に、複数のフィラメントを連合してマルチフィラメント糸条としてもよい。本明細書で使用される用語「凝固」は、ドープフィラメント6が流動液体であることおよび固相に変わることを必ずしも意味しない。ドープフィラメント6は、十分に低い温度でありますので、凝固浴10に入る前、本質的に非流動である。しかしながら、凝固浴10は、フィラメントの凝固（つまり、ドープ溶液2からほぼ固体のポリマーフィラメント12へのポリマーの転化）を確実にするもしくは完了する。凝固工程中に除去される溶媒（つまり、硫酸）の量は、フィラメント6の凝固浴における滞留時間、浴10の温度、およびそこでの溶媒の濃度に応じて変わりうる。例えば、約23の温度、約1秒の滞留時間で、18重量パーセントのコポリマー／硫酸溶液を用いると、フィラメント6に存在する溶媒の約30パーセントが除去されるだろう。

【0036】

凝固浴の後、纖維は、1つもしくは複数の洗浄浴またはキャビネット14と接触してもよい。洗浄は、纖維を浴中に浸すことによりもしくは纖維に水溶液を噴霧することにより、達成されてもよい。洗浄キャビネットは、典型的には、キャビネットを出る前に糸条が何回も周りを動き横切る1つもしくは複数のロールを含む密閉キャビネットを含んでなる。糸条12は、ロールの周りを動く際に、洗浄流体を噴霧される。洗浄流体は、キャビネットの底に連続的に収集されて、排出される。

【0037】

洗浄流体の温度は、好ましくは30より高い。洗浄流体は、蒸気の形態（スチーム）で適用されてもよいが、液体の形態で使用されるのがさらに便利である。多数の洗浄浴またはキャビネットが用いられるのが好ましい。任意の1つの洗浄浴またはキャビネット14での糸条12の滞留時間は、糸条12中の残留硫黄の所望の濃度に応じて変わるだろう。連続プロセスにおいて、好適な複数の洗浄浴および/またはキャビネットにおける全洗浄プロセスの所要時間は、好ましくは約10分以内、さらに好ましくは約5秒より長い。いくつかの実施形態において、全洗浄プロセスの所要時間は、20秒以上である。いくつかの実施形態において、全洗浄は、400秒以内で達成される。バッチ法において、全洗浄プロセスの所要時間は、時間の幅で、12時間～24時間程度、またはそれ以上である。

【0038】

糸条中の硫酸の中和は、浴またはキャビネット16中で生じうる。いくつかの実施形態において、中和浴またはキャビネットは、1つもしくは複数の洗浄浴またはキャビネット

10

20

30

40

50

の後に続いてよい。纖維を浴内に浸すことによりもしくは纖維に水溶液を噴霧することにより、洗浄が、達成されてもよい。中和は、1つの浴またはキャビネットで生じても、複数の浴またはキャビネットで生じてもよい。いくつかの実施形態において、硫酸不純物の中和に好適な塩基として、NaOH、KOH、Na₂CO₃、NaHCO₃、NH₄OH、Ca(OH)₂、K₂CO₃、KHCO₃、もしくはトリアルキルアミン（好ましくはトリプチルアミン）、他のアミン、もしくはそれらの混合物が挙げられる。一実施形態において、塩基は、水溶性である。いくつかの好適な例において、中和溶液は、1リットル当り0.01~1.25モルの塩基、好ましくは1リットル当り0.01~0.5モルの塩基を含有する水溶液である。カチオンの量も、塩基にさらされる時間および温度、そして洗浄方法に応じて変わる。いくつかの好適な実施形態において、塩基は、NaOHまたはCa(OH)₂である。
10

【0039】

纖維を塩基で処理した後、プロセスは、水または酸を含有する洗浄溶液に糸条を接触させて全てもしくはほぼ全ての過剰の塩基を除去する工程を含んでもよい。この洗浄溶液は、1つもしくは複数の洗浄浴またはキャビネット18において適用されることがある。

【0040】

洗浄および中和後、纖維もしくは糸条12を乾燥機20で乾燥させて、水および他の液体を除去してもよい。1台もしくは複数の乾燥機を使用してもよい。特定の実施形態において、乾燥機は、熱風を用いて纖維を乾燥させる炉であってよい。他の実施形態において、加熱ロールを用いて纖維を加熱してもよい。纖維は、少なくとも約20の温度（しかし約100未満）で、纖維の含水量が、纖維の20重量パーセント以下になるまで、乾燥機内で加熱される。いくつかの実施形態において、纖維は、85以下まで加熱される。いくつかの実施形態において、纖維は、これらの条件下で、纖維の含水量が纖維の14重量パーセント以下まで、加熱される。発明者らは、低温乾燥は纖維強度を改善するのに好適な手段であることを発見した。具体的には、発明者らは、未乾燥糸条が体験した最初の乾燥工程（つまり、加熱ロール、炉内におけるような加熱雰囲気等）は、工業規模で高強度纖維を乾燥させるのに使用される連続プロセスにおいて通常使用されない適度の温度で実施される場合に、最も良好な纖維強度の特性が達成されることを見出した。コポリマー纖維は、水に対してPPD-Tホモポリマーよりも大きい親和力を有すると考えられ、この親和力は、乾燥中のポリマーからの拡散速度を示し、従って、未乾燥糸条が典型的な高い乾燥温度に直接さらされるならば、一般的に大きな熱駆動力を作りだし、乾燥時間を低減し、纖維に修復できないほどの損傷が生じ、結果として劣等な纖維強度となる。いくつかの実施形態において、纖維は、少なくとも約30まで加熱される。いくつかの実施形態において、少なくとも約40まで加熱される。
20

【0041】

乾燥機の滞留時間は、10分未満、好ましくは180秒未満である。乾燥機は、窒素もしくは他の非反応性雰囲気を提供されうる。乾燥工程は、典型的には大気圧で実施される。しかしながら、必要に応じてその工程を減圧下で実施してもよい。一実施形態において、糸条は、少なくとも0.1gpdの張力下で、好ましくは2gpd以上の張力下で乾燥される。
30

【0042】

乾燥工程の後、纖維は、例えば熱硬化装置22内で少なくとも350の温度まで加熱されるのが好ましい。1台もしくは複数の装置を利用してもよい。例えば、このような処理は、引張強さを増大させるおよび/またはフィラメント中の分子の機械的歪みを緩和するために、窒素バージした管状炉22において、実施されてもよい。いくつかの実施形態において、纖維または糸条は、少なくとも400の温度まで加熱される。一実施形態において、フィラメントは、加熱装置を通じて糸条を前進させるのに十分なだけの張力を用いて、1gpd以下の張力下でさらに加熱される。
40

【0043】

いくつかの実施形態において、加熱は、複数工程のプロセスである。例えば、第一工程

50

において、纖維もしくは糸条は、200～360 の温度で、少なくとも0.2 cN/dtex の張力で加熱され、次に纖維もしくは糸条が、370～500 の温度、1 cN/dtex 未満の張力で加熱される第二加熱工程が続く。

【0044】

最終的に、糸条12は、巻き上げ装置24のパッケージに巻き上げられる。ロール、ピン、ガイドおよび／または電動装置26は、プロセスを通して糸条を運ぶのに適切に位置付される。このような装置は、当技術分野でよく知られており、任意の適切な装置を利用してよい。

【0045】

ポリマーの分子量は、典型的には、1種もしくは複数種の希薄溶液の粘度測定によってモニターされ、そしてそれに相関される。従って、相対粘度（「 V_{rel} 」または「 n_{rel} 」もしくは「 n_{inh} 」）および固有粘度（「 V_{inh} 」または「 n_{inh} 」もしくは「 n_{inh} 」）の希薄溶液測定は、典型的に、ポリマー分子量をモニターするために使用される。希薄ポリマー溶液の相対粘度および固有粘度は、以下の式で関連づけられ、

$$V_{inh} = \ln(V_{rel}) / C$$

式中、 \ln は、自然対数関数であり、Cは、ポリマー溶液の濃度である。 V_{rel} は、無単位の比率であり、このように V_{inh} は、濃度の逆数を単位として、典型的にはデシリットル／グラム（「dL/g」）として表される。

【0046】

本発明は、さらに、一部分、本発明のフィラメントまたは糸条を含む布帛と、本発明の布帛を含む物品とに関する。本明細書において目的のために、「布帛」は、任意の製織、製編、または不織構造を意味する。「製織」とは、任意の織布（例、平織、千鳥綾織、斜子織、朱子織、綾織等）を意味する。「製編」とは、1本もしくは複数のエンド、纖維またはマルチフィラメント糸条を交互にループするもしくは交互に編むことにより生成される構造を意味する。「不織」とは、一方向纖維（母材樹脂に含まれるならば）、フェルト等を含む纖維網を意味する。

【0047】

「纖維」は、その長さに垂直なその横断面を横切る幅に対する長さの高い比を有する、相対的に柔軟性の、物質の構成単位を意味する。本明細書において、用語「纖維」は、用語「フィラメント」と相互に交換して使用される。本明細書に記載されるフィラメントの断面は、任意の形状であることが可能であるが、典型的に円形または豆形である。パッケージ内のボビンに紡糸された纖維は、連続纖維と呼ばれる。纖維は、ステーブル纖維と呼ばれる短い長さに切断されることができる。纖維は、フロックと呼ばれるさらに短い長さにさえ切断されることができる。本明細書で使用される用語「糸条」は、フィラメントの束（マルチフィラメント糸条としても知られている）、または複数の纖維を含んでなるトウ、もしくはスパンステーブル糸を含む。糸条は、縫り合わせられるおよび／または撚られることが可能である。

【0048】

試験方法

強度残率による尺度として、加水分解安定性加速試験（Accelerated Hydrolytic Stability）は、以下の方法論を用いて、実施することができる。評価される試料の2つの25メートルのかせを調製した。一方のかせをオートクレーブ内に吊るし、150 で24時間、飽和蒸気で処理する。次に、両方のかせを75 °F (23.0)、55 %の相対湿度で最小24時間コンディショニングする。撚り係数33.7（撚り係数 = 回 / メートル × 平方根（デシテックス） / 100）まで、各かせからの試験片にハンド撚糸機上で撚りを掛け、ASTM D885に記載される方法に従って、破断強さを測定する。蒸気処理した糸条の強度を未処理の糸条の強度で除して、100を乗じて、強度残率（百分率）を見積もる。

【0049】

糸条の引張強さは、ASTM D885に従って測定され、力 / 単位断面積（ギガパス

10

20

30

40

50

カル (G P a) として)、または力 / 単位質量 / 長さ (グラム / デニールまたはグラム / d t e x) のどちらかで表される、繊維の最大応力または破壊応力である。

【 0 0 5 0 】

固有粘度は、96 w t % の濃度を有する濃硫酸に、ポリマー濃度 (C) 0.5 g / d l 、温度 25 度で、ポリマーを溶かした溶液を用いて測定される。固有粘度は、 $1/n (t_{poly} / t_{solv}) / C$ として算出され、式中、 t_{poly} は、ポリマー溶液の滴下時間であり、 t_{solv} は、純溶媒の滴下時間である。

【 0 0 5 1 】

繊維の含水量は、最初に繊維試料を秤量し、300 で 20 分間、試料を炉に入れた後、直ちに試料を再び秤量することにより、得られた。次に、含水量は、初期の試料重量から乾燥試料の重量を減じて、乾燥試料の重量で割って 100 を掛けて、算出される。

10

【 0 0 5 2 】

硫黄、カルシウム、ナトリウム、カリウムおよびクロリドの X R F 分析は、以下のように測定する。

【 0 0 5 3 】

試料調製 アラミド材料を S P E X X - P r e s s により、10 T の圧力で 1 分間プレスして、直径 13 mm のタブレットにした。

20

【 0 0 5 4 】

X R F 測定 パナリティカル・アクシオス (P a n a l y t i c a l A x i o s) の高精度 (A d v a n c e d) 蛍光 X 線分析装置および 13 mm タブレット用のステンレス鋼の試料ホルダーを用いて、この測定を実施した。

【 0 0 5 5 】

以下の機器設定を適用した。

X 線管： ロジウム

検出器： Ca、K、Cl、Na、S 用フローカウンター

フィルター： なし

コリメーターマスク： 10 mm

媒体： 真空

【 0 0 5 6 】

機器設定は、以下のようにであった。

30

【 0 0 5 7 】

ライ ン	電圧 (kV)	電流 (mA)	2θ 度(°)	バックグラ ンド・オフセ ット(°)	T _p (s)	T _b (s)	結晶	コリメ ーター (μm)	PHD(L L/UL)
Ca-K _α	30	133	113.1612	-1.500	50	20	LiF 200	300	31/62
K-K _α	25	160	136.7514	-1.7102	50	20	LiF 200	300	34/57
Cl-K _α	25	160	92.9500	+/-1.500	50	10	Ge111	300	25/75
S-K _α	25	160	110.7828	-1.4124	50	20	Ge111	300	34/58
Na-K _α	25	160	28.2010	+/-1.500	50	10	PX1	300	25/75

40

【 0 0 5 8 】

量子化の原理により、Na-、S-、Cl-、K- および Ca-K 蛍光強度と公知の濃度の比例関係に基づき検量線が付与され、検量線は、未知の濃度を決定するのに使用される。

【 0 0 5 9 】

糸条中の酸濃度は、滴定により、以下のように決定される。糸条の試料を約 10 グラム

50

量る。蒸留水 250 ml と糸条をステンレス鋼のビーカーに加える。1規定の NaOH 溶液 150 ml をビーカーに加える(添加された NaOH 溶液 (ml) A)(NaOH 溶液の規定度 B)。ビーカーを覆い、フードの内部のホットプレートの上に置き、15 分間煮沸させる。次に、その液体と糸条を室温まで冷却させる。液体から糸条を取り出し、空重量測定したアルミニウム皿に入れ、直ちに糸条試料とアルミニウム皿と一緒に秤量する。(湿潤糸条 + 皿の重量 (g) C)(皿の重量 (g) D) 次に、ビーカー内に残った液体の重量を秤量する。(液体の重量 E) 次に、湿潤糸条試料を真空炉内で一晩中乾燥させた後、乾燥糸条を皿と共に秤量する。(乾燥糸条 + 皿の重量 F)

【0060】

次に、ビーカーに残った液体 10 グラムをフラスコの中に攪拌棒と共に入れて、攪拌する。次に、3滴のブロモチモールブルー (Bromthymol Blue) 指示薬をフラスコに添加する。その次に、0.05 規定の HCl で試料を滴定する。指示薬の色が青から緑 / 黄色に変化するまで、HCl をゆっくりと試料に加える。(0.05 N の HCl の滴定量 G)(HCl 溶液の規定度 H) 以下の式から、糸条中の酸の百分率を算出する。

【数1】

$$\text{糸条中の酸} (\%) = \left[\frac{A \times B}{1000} - \frac{G \times H}{1000} \times \frac{(E + C - F)}{10} \right] / 2 \times 98 / (F - D) \times 100$$

10

20

【実施例】

【0061】

多くの以下の実施例は、本発明の様々な実施形態を例示するために提供され、決して限定するものと理解されるべきではない。特に明記しない限り、全ての部および百分率は重量によるものである。

【0062】

全般

モノマーの、パラ - フェニレンジアミン (PPD)、5(6)-アミノ - 2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール (DAPBI) およびテレフタロイルジクロリド (TCL) を共重合して、コポリマーを作製する。DAPBI / PPD / TLC コポリマーは、70 / 30 の DAPBI / PPD モル比を有し、20 % の固形分濃度で硫酸中に溶かされており、パラ - アラミドホモポリマーに使用されるのと同様なドライジェット湿式紡糸プロセスを用いて、紡糸される。米国特許第 3,767,756 号明細書を参照のこと。糸条は、9 本のフィラメントからなり、各フィラメントは、約 3 デニールの公称線密度を有し、フィラメントコポリマーの固有粘度は、約 4.25 dL/g である。未洗浄の糸条の硫酸含量は、滴定により測定すると、約 50 % である。次に、さらなる試験をするために、多くの 50 メートル試料を個別の管に巻き付ける。

30

【0063】

実施例 1

管上の未洗浄の糸条試験片 1 つを連続補充される溢れる脱イオン水の浴に、約 20 で 12 時間入れる。次に、管上の糸条試験片を 2.0 wt % の水酸化ナトリウム水溶液 1 リットル (0.5 モル NaOH / リットル) と接触させて 1 時間置く。次に、糸条試験片を連続補充される溢れる脱イオン水の浴に、約 20 で 1 時間入れる。その次に、過剰の液体を糸条から除去し、それを管状炉内において 160 で乾燥させる。そして、糸条を、第一炉において 300 、 4.5 °C / °C で、その後第二炉において 450 、 0.15 °C / °C で、窒素下で熱処理する。カチオンの近似量およびそれらの算出濃度に関するデータを表 1 に示す。有効なポリマーカチオンと硫黄含量とのモル比は、約 1 であり、予想される加水分解での強度残率は、約 70 % である。表において、重量パーセント、百万分率 (ppm)、およびモル / kg は、糸条中の元素に関してである。

40

50

【0064】

比較例 A および B

比較例 A に関して、管上の別の未洗浄の糸条試験片で実施例 1 を繰り返す。しかしながら、2.0 wt % の水酸化ナトリウム水溶液を 0.8 wt % の水酸化ナトリウム水溶液 (0.2 モル NaOH / リットル) と取り替える。この塩基濃度の減少は、糸条に中和力の低下をもたらす。カチオンの近似量およびそれらの算出濃度に関するデータを表 1 に示す。有効なポリマーカチオンと硫黄含量とのモル比は、約 0.1 であり、予想される加水分解での強度残率は、僅か約 40 % である。

【0065】

比較例 B に関して、比較例 A を繰り返すが、しかしながら、0.8 wt % の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、2 回目の水洗浄は、1 時間の洗浄から 8 時間の洗浄に増大する。カチオンの近似量およびそれらの算出濃度に関するデータを表 1 に示す。有効なポリマーカチオンと硫黄含量とのモル比は、比較例 A よりも小さく (約 0.1 未満)、予想される加水分解での強度残率は、僅か約 30 % である。0.8 wt % の水酸化ナトリウム溶液は、十分な中和力を提供せず、処理後の追加の洗浄は、単に水酸化ナトリウムを除去し、コポリマーの遅い中和反応速度を示唆すると考えられる。

【0066】

表 1

	例		
	1	A	B
S (wt %)	1	1.8	1.8
Na (wt %)	0.7	0.2	0.1
Ca (ppm)	35	35	35
K (ppm)	20	20	10
Cl (ppm)	100	100	100
S (モル/kg)	0.3	0.6	0.6
Na (モル/kg)	0.3	0.1	0.04
Ca (モル/kg)	痕跡	痕跡	痕跡
K (モル/kg)	痕跡	痕跡	痕跡
Cl (モル/kg)	痕跡	痕跡	痕跡
[Na]+2[Ca]+[K]-[Cl]/[S]	約 1.0	約 0.1	< 0.1
予想される加水分解での強度残率 (%)	70	40	30

10

20

30

【0067】

実施例 2

実施例 1 を繰り返すが、しかしながら、最初の水洗浄は、12 時間から 8 時間に低減する。有効なポリマーカチオンと硫黄含量とのモル比は、約 0.5 であり、予想される加水分解での強度残率は、1 回目の水洗浄の影響を反映して、実施例 1 よりも小さく約 55 % である。

40

【0068】

実施例 3

実施例 1 を繰り返すが、しかしながら、最初の水洗浄は、12 時間から 16 時間に増大する。有効なポリマーカチオンと硫黄含量とのモル比は、約 2 であり、予想される加水分解での強度残率は、1 回目の水洗浄の影響を反映して、実施例 1 よりも大きく、約 80 % である。

40

【0069】

実施例 4

実施例 1 を繰り返すが、しかしながら、最初の水洗浄は、12 時間から 48 時間に増大

50

し、実施例 1において糸条を 2.0 wt %の水酸化ナトリウム水溶液に 1 時間接触させたのに対して、糸条を 1.0 wt %の水酸化ナトリウム水溶液に 2 時間接触させる。有効なポリマーカチオンと硫黄含量とのモル比は、約 2 であり、予想される加水分解での強度残率は、最終結果に時間および濃度の効果をさらに反映して、実施例 1 よりも大きく、約 80 % である。表 1 および 2 からの結果を図 2 において、グラフで示す。

【0070】

表 2

	実施例		
	2	3	4
S (wt %)	1.8	0.5	0.2
Na (wt %)	0.7	0.7	0.28
Ca (ppm)	35	35	35
K (ppm)	20	20	15
Cl (ppm)	100	100	100
S (モル/kg)	0.6	0.2	0.1
Na (モル/kg)	0.3	0.3	0.1
Ca (モル/kg)	痕跡	痕跡	痕跡
K (モル/kg)	痕跡	痕跡	痕跡
Cl (モル/kg)	痕跡	痕跡	痕跡
[Na]+2[Ca]+[K]-[Cl]/[S]	0.5	1.9	1.9
予想される加水分解での強度残率 (%)	55	80	80

10

20

30

【0071】

実施例 5

連続プロセスにおいて、上記のように糸条を作製するが、しかしながら、各糸条は、270 本のフィラメントを有し、各フィラメントは、3 デニールの線密度を有する。10 台の逐次洗浄モジュールにおいて、凝固した糸条を連続的に洗浄し、各々は、20巻き / モジュールで螺旋状に前進するラップを有する 2 つのロールのセットを有する。モジュール 8 を除いて全てのモジュールは、約 60 ° の水で糸条を洗浄する。モジュール 8 は、2.0 重量パーセントの NaOH 水溶液で糸条を洗浄する。各洗浄モジュールにおける滞留時間は、約 35 秒であり、総洗浄時間は、約 350 秒である。次に、過剰の液体をピン脱水機 (pin dewaterer) を用いて糸条から除去し、炉内の乾燥ロールにおいて 160 ° で、糸条を乾燥させる。次に、第一炉において 300 、 4.5 °C / dtex 、その後第二炉において 450 、 0.15 °C / dtex で、窒素下で糸条を熱処理する。有効なポリマーカチオンと硫黄含量とのモル比は、約 1 であり、予想される加水分解での強度残率は、約 70 % である。

次に、本発明の態様を示す。

1. パラ - フェニレンジアミン、5(6) - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られるコポリマーを含んでなる糸条であって、5(6) - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンゾイミダゾールのモル数とパラ - フェニレンジアミンのモル数との比が、30 / 70 ~ 85 / 15 であり、

40

前記糸条が、0.1 % より多い硫黄含量を有し、

前記糸条の加水分解での強度残率が 60 % より大きい糸条。

2. 5(6) - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンゾイミダゾールのモル数とパラ - フェニレンジアミンのモル数との前記比が、45 / 55 ~ 85 / 15 である上記 1 に記載の糸条。

3. フィラメントの前記加水分解での強度残率が、70 % より大きい上記 1 または 2 に記

50

載の糸条。

4. 前記フィラメントの前記加水分解での強度残率が、80%より大きい上記3に記載の糸条。

5. イミダゾール窒素の少なくとも20%が、遊離塩基の状態である上記1または2に記載の糸条。

6. パラ-フェニレンジアミン、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られる糸条を調製する方法であって、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールのモル数とパラ-フェニレンジアミンのモル数との比が、30/70~85/15であり、前記糸条が、0.1%より多い硫黄含量を有し、前記方法が、

10

a) 前記糸条を無機酸溶媒から紡糸および収集することにより、前記糸条を形成する工程と、

b) 前記糸条を塩基性水溶液で少なくとも5秒間、洗浄する工程とを備え、前記糸条の前記加水分解での強度残率が、60%より大きい方法。

7. 5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールのモル数とパラ-フェニレンジアミンのモル数との前記比が、45/55~85/15である上記6に記載の方法。

8. 前記糸条の前記加水分解での強度残率が、70%より大きい上記6または7に記載の方法。

9. 前記糸条の前記加水分解での強度残率が、80%より大きい上記8に記載の方法。

20

10. (a) パラ-フェニレンジアミン、および5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールと(b) テレフタロイルジクロリドとのモル比が、0.9~1.1である上記6~9のいずれか一項に記載の方法。

11. 追加的に

c) 前記糸条を少なくとも380の温度まで加熱する工程を備える上記6~10のいずれか一項に記載の方法。

12. 前記イミダゾール環の少なくとも20%が、遊離塩基の状態である上記6~11のいずれか一項に記載の方法。

13. 前記糸条を前記塩基性水溶液に接触させる前および後に、前記糸条を水で洗浄することをさらに備える上記6~12のいずれか一項に記載の方法。

30

14. 前記塩基性水溶液が、水酸化ナトリウムを含んでなる上記6~13のいずれか一項に記載の方法。

15. 前記塩基性水溶液が、水1リットル当り0.01~1.25モルの塩基の濃度を有する上記6~14のいずれか一項に記載の方法。

16. パラ-フェニレンジアミン、5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、およびテレフタロイルジクロリドの共重合から得られるコポリマーを含んでなるフィラメントから、0.1%より多い硫黄含量を有する糸条を作製する方法であって、

a) 酸負荷の糸条を紡糸および収集する工程と、

b) 別々の工程において、前記酸負荷の糸条を塩基性溶媒で最初に洗浄して、中和された糸条を形成し、その後前記糸条を熱処理する工程とを備え、

前記糸条の前記加水分解での強度残率が、60%より大きい方法。

17. 工程b)における前記糸条が、前記塩基性水溶液と水で、5秒より長い総時間で、洗浄される上記16に記載の方法。

18. 前記塩基性水溶液が、水酸化ナトリウムを含んでなる上記16または17に記載の方法。

19. 追加的に

c) 前記糸条を少なくとも380の温度まで加熱する工程を備える上記16~18のいずれか一項に記載の方法。

20. 工程b)における前記糸条が、水酸化ナトリウム溶液での洗浄に先だって、水性媒

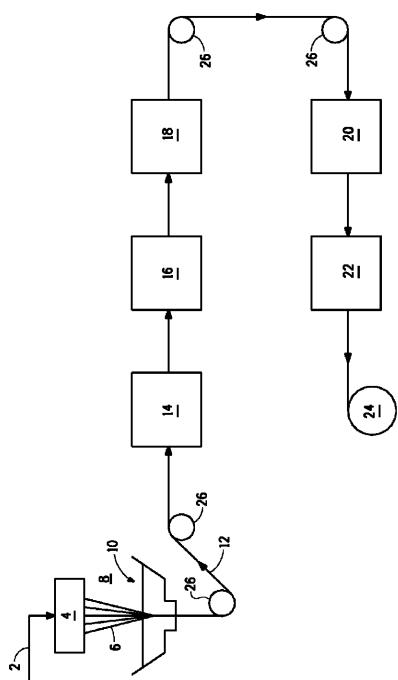
40

50

体で最初に洗浄される上記 16 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

21. 前記洗浄および熱処理が、連続プロセスである上記 16 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

【図 1】



【図 2】

FIG. 1

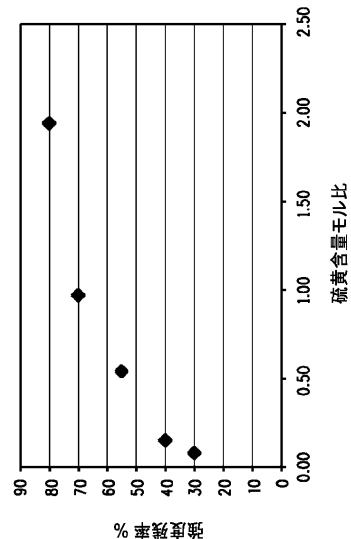


FIG. 2

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 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 ノフ ウォーレン フランシス

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23220 リッチモンド サウス パイン ストリート 3
27

(72)発明者 ニュートン クリストファー ウィリアム

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23221 リッチモンド エルウッド アヴェニュー 37
13

審査官 久保田 葵

(56)参考文献 特表2010-510394 (JP, A)

特開2005-206818 (JP, A)

国際公開第2008/061668 (WO, A1)

特開2010-180493 (JP, A)

特開2010-229582 (JP, A)

特表2014-507566 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 1/00-6/96, 9/00-9/04

C08G 69/32