

(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2015-519464

(P2015-519464A)

(43) 公表日 平成27年7月9日(2015.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 73/08 (2006.01)	C O 8 G 73/08	4 J O 3 2
C O 8 G 61/12 (2006.01)	C O 8 G 61/12	4 J O 4 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

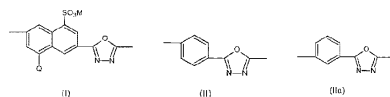
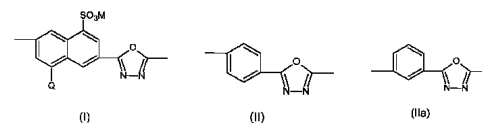
(21) 出願番号 特願2015-517340 (P2015-517340) (86) (22) 出願日 平成25年6月11日 (2013.6.11) (85) 翻訳文提出日 平成27年2月16日 (2015.2.16) (86) 国際出願番号 PCT/US2013/045084 (87) 国際公開番号 W02013/188339 (87) 国際公開日 平成25年12月19日 (2013.12.19) (31) 優先権主張番号 61/660,095 (32) 優先日 平成24年6月15日 (2012.6.15) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023674 イー・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、デラウェア州、ウイلم ントン、マーケット・ストリート 100 7 (74) 代理人 100092093 弁理士 辻居 幸一 (74) 代理人 100082005 弁理士 熊倉 禎男 (74) 代理人 100084663 弁理士 稲田 篤
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン化したナフタレンポリオキサジアゾールポリマー

(57) 【要約】

スルホン化度が高く、且つ、良好な可燃特性を有するスルホン化したナフタレンポリオキサジアゾールポリマーが開示される。ポリマーは、式 (I)、並びに、式 (II) 及び (IIa) のうちの1つ又は両方の繰り返し単位を有する。ポリマーは、繊維などの物品に有用である。



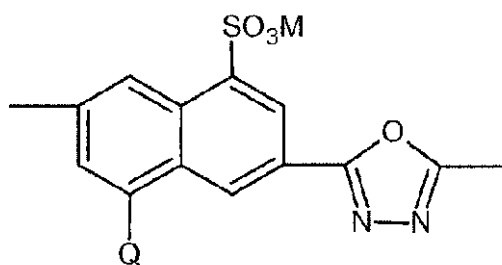
(式中、QはSO₃Mであり、且つ、Mはカチオンである)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

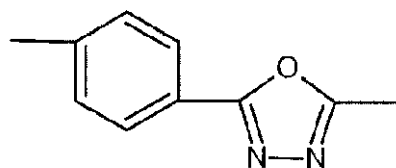
式 (I)、並びに、式 (II) 及び (IIa) のうちの 1 つ又は両方の繰り返し単位を含むポリマー。

【化 1】



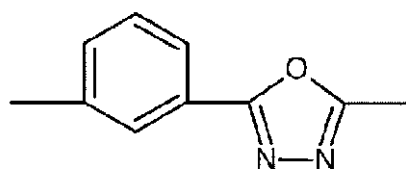
10

(I)



20

(II)



30

(IIa)

(式中、QはSO₃Mであり、且つ、Mは1つ以上のカチオンである)

【請求項 2】

Mは、H、Li、Na、K、又はNH₄、又はそれらの混合物である、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

式 (I) は、約 5 モル % ~ 約 50 モル % で存在し、且つ、式 (II) 及び (IIa) のうちの 1 つ又は両方は、約 50 モル % ~ 約 95 モル % で存在する、請求項 1 に記載のポリマー。

40

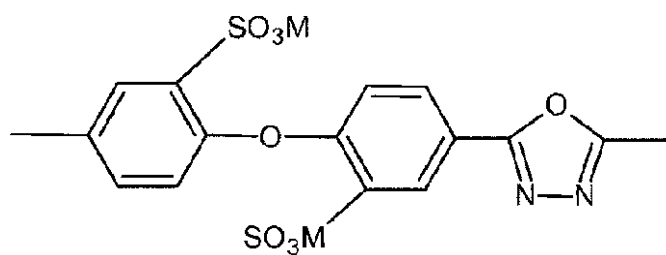
【請求項 4】

式 (I) は、約 10 モル % ~ 約 30 モル % で存在し、且つ、式 (II) 及び (IIa) のうちの 1 つ又は両方は、約 70 モル % ~ 約 90 モル % で存在する、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 5】

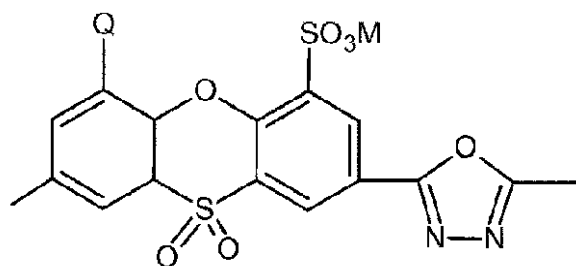
式 (III) 及び式 (IIIa) の繰り返し単位を更に含む、請求項 1 に記載のポリマー。

【化 2】



(III)

10



(IIIa)

20

(式中、Mは1つ以上のカチオンである)

【請求項 6】

式 I I A は、約 0 モル % で存在する、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 7】

式 (I) は、約 5 モル % ~ 約 5 0 モル % で存在し、式 (I I) 及び (I I a) のうちの 1 つ又は両方は、約 5 0 モル % ~ 約 9 5 モル % で存在し、且つ、式 (I I I) は、約 1 モル % ~ 約 5 0 モル % で存在する、請求項 5 に記載のポリマー。

30

【請求項 8】

式 (I) は、約 1 0 モル % ~ 約 3 0 モル % で存在し、式 (I I) 及び (I I a) のうちの 1 つ又は両方は、約 7 0 モル % ~ 約 9 0 モル % で存在し、且つ、式 (I I I) は、約 5 モル % ~ 約 2 0 モル % で存在する、請求項 5 に記載のポリマー。

【請求項 9】

約 2 4 以上の限界酸素指数を有する、請求項 1 に記載のポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本出願は、2012年6月15日付けで出願された米国仮特許出願第61/660095号明細書の優先権の利益を主張するものであり、当該出願のすべての開示内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、スルホン化したナフタレンポリオキサジアゾールポリマー及びこのポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

火災、高温、及び/又は電気アーク等に曝露され得る作業者は、耐熱性布から製造された保護衣及び保護物品を必要とする。保護性能を維持しながらのこれらの保護物品の有効

50

性のいかなる向上も、又はこれらの物品の着心地の良さ、耐久性、及び染色性のいかなる向上も歓迎される。

【 0 0 0 4 】

ポリオキサジアゾールポリマーは、例えば、難燃性繊維などの高性能繊維などの多くの分野において有用である。可燃性を改善する方法の一つは、スルホン化したポリオキサジアゾールポリマーを調製することである。これらの方法は、スルホン化したモノマーの使用及びポストスルホン化を含む。G o m e s らは（米国特許出願公開第 2 0 0 9 8 / 0 3 1 8 1 0 9 号明細書、米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 1 9 3 6 5 2 号明細書、米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 2 0 3 8 7 0 号明細書）、リン酸中で硫酸ヒドラジンと芳香族ジカルボン酸を反応させてモノスルホン化したポリオキサジアゾールコポリマーを形成し、その後、ポリマーをポストスルホン化した。別の方法は、調製したままのポリマーをスルホン化するために、重合の際にオレウムを使用することである。L e e らは（米国特許第 7 , 5 2 8 , 2 1 6 号明細書、及び米国特許第 7 , 5 8 2 , 7 2 1 号明細書）、限られた量のオレウム中で硫酸ヒドラジンと芳香族ジカルボン酸を反応させることによって、ランダムなポリオキサジアゾールコポリマーを調製し、スルホン化したモノマーを使用してスルホン化したランダムなポリオキサジアゾールコポリマーを調製した（米国特許第 7 , 5 2 8 , 2 1 7 号明細書）。

10

【 発 明 の 概 要 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 5 】

難燃性、UV 安定性、染色性などの特性が改善したポリマーを生成するスルホン化度の高いポリオキサジアゾールポリマーを調製する簡便な方法が必要とされている。

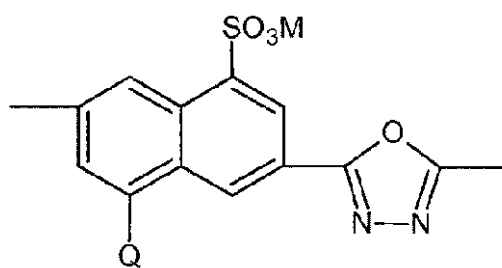
20

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 6 】

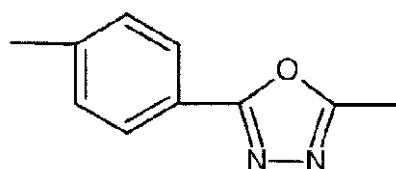
本発明の一態様は、式 (I)、並びに、式 (I I) 及び (I I a) のうちの 1 つ又は両方の繰り返し単位を含むポリマーである。

【化 1】



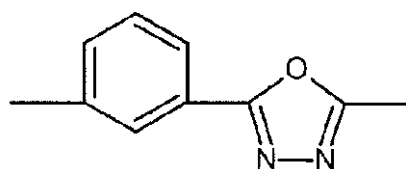
(I)

10



(II)

20



(IIa)

30

(式中、QはH又は SO_3M であり、且つ、Mはカチオンである)

【0007】

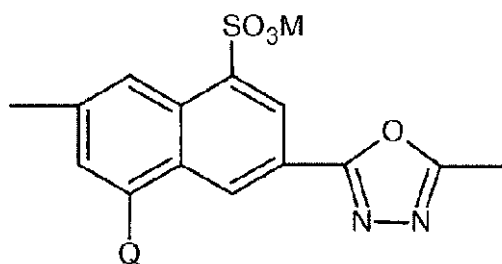
ポリマーは、約24以上の限界酸素指数を有することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

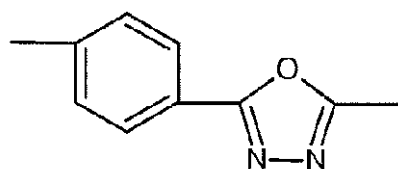
式(I)、並びに、式(II)及び(IIa)のうちの1つ又は両方の繰り返し単位を含むポリマーが開示される。

【化 2】



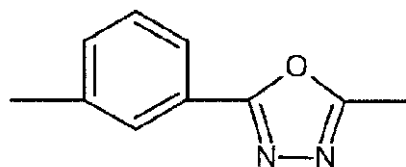
(I)

10



(II)

20



(IIa)

30

(式中、QはH又はSO₃Mであり、且つ、Mはカチオンである)

【0009】

Mは、通常、H、Li、Na、K、又はNH₄などの一価のカチオンである。式(I)は、約1モル%～約100モル%未満、又は約5モル%～約50モル%、又は約5モル%～約35モル%で存在し、且つ、式(II)及び(IIa)のうちの1つ又は両方は、約0モル%～約95モル%、又は約50モル%～約95モル%、又は約65モル%～約95モル%を超えて存在する。別の実施形態においては、式(II)は、約60～約95モル%、又は約70～約90モル%で使用され、且つ、式(IIa)は、約0～約30モル%を超えて、又は約0～約20モル%を超えて使用される。別の実施形態においては、式(II)は存在することはない、又は、式(IIa)は存在することはない。

40

【0010】

Qは、H又はSO₃M、又は混合物であることができる。Qが混合物である場合、Qは、通常、繰り返し単位の約50%～約99%まで、より通常には約70%～約95%又は約85%～約95%でSO₃Mである。一実施形態においては、Qは、繰り返し単位の約90%を超えてSO₃Mである。

【0011】

Mは、形状品への紡績又は形成の、前又は後に、別のMにいつでも変換可能である。MがHである場合、ポリマーは、これらに限定されるものではないが、重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、又は炭酸カリウ

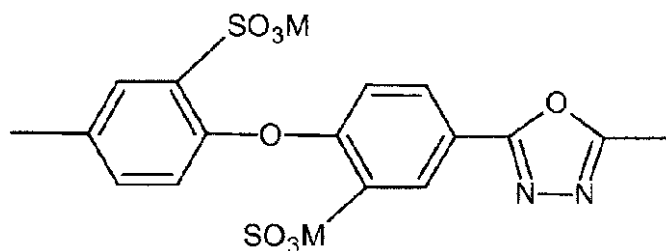
50

ムなどの塩と接触することによって中和されることができる。イオン交換及び／又は中和は、当技術分野において周知のいかなる方法によっても実施可能である。

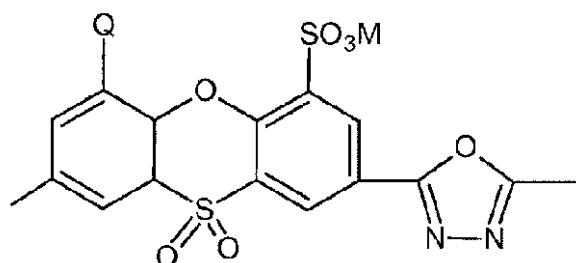
【 0 0 1 2 】

ポリマーは、ポリマー鎖におけるその他の部位の繰り返し単位を更に含むことができる。これらの繰り返し単位は、式 (I I I) 及び式 (I I I a) のうちの 1 つ又は両方を含むことができる。

【 化 3 】



(III)



(IIIa)

(式中、Q は H 又は S O₃ M であり、且つ、M は 1 つ以上のカチオンである)

【 0 0 1 3 】

この実施形態は、その閉環した構造を特徴とする。一実施形態においては、式 (I) は、約 5 モル % ~ 約 5 0 モル %、又は約 5 モル % ~ 約 4 0 モル %、又は約 1 0 モル % ~ 約 3 0 モル % で存在し、且つ、式 (I I) 及び (I I a) のうちの 1 つ又は両方は、約 5 0 モル % ~ 約 9 5 モル %、又は約 6 0 モル % ~ 約 9 5 モル %、又は約 7 0 モル % ~ 約 9 0 モル % で存在し、且つ、式 (I I I) 及び式 (I I I a) のうちの 1 つ又は両方は、約 1 モル % ~ 約 5 0 モル %、又は約 5 モル % ~ 約 3 0 モル %、又は約 5 モル % ~ 約 2 0 モル % で存在する。別の実施形態においては、式 (I I I a) は、約 5 % 未満で存在する。別の実施形態においては、式 (I I) は存在することはない、又は、式 (I I a) は存在することはない。

【 0 0 1 4 】

開示されたポリマーは、少なくとも約 2 重量 %、4 重量 %、又は 6 重量 % の硫黄含有量を有することができる。硫黄の量は、重合前のモノマーのスルホン化、又はポリマーのスルホン化によって増加することができる。

【 0 0 1 5 】

本明細書において開示されるポリマーは、当技術分野における周知のいかなる方法又はプロセスによっても製造可能である。適切な方法の一つは、

a . ヒドラジン、オレウム、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸 (N D A)、場合により

4, 4' - オキシビス (安息香酸) (O B B A)、及び、テレフタル酸とイソフタル酸のうちの1つ又は両方を混ぜ合わせて反応混合物を形成する工程であって、この場合に、オレウムは、ヒドラジンのモル数に基づいて、少なくとも約5モル当量の SO_3 の量で加えられる工程と、

b. スルホン化したコポリオキサジアゾールポリマーを調製するまで、反応混合物を約100 ~ 約180 の温度まで加熱する工程と、

を含む。

又、その他のモノマーは、反応混合物中に存在してもよい。

【0016】

本明細書において記載されるプロセスは、少なくとも約2質量%、4質量%、又は6質量%の硫黄含有量を含むスルホン化したポリオキサジアゾールコポリマーを調製することができる。N D A 及び / 若しくは O B B A、又は、テレフタル酸及びイソフタル酸のうちの1つ又は両方が、重合前に更にスルホン化される更なるプロセス工程、及び / 又は、ポリオキサジアゾールコポリマー生成物がスルホン化されるプロセス工程によって、硫黄の量は増加することができる。このスルホン化は、オレウム、硫酸、又はその他のスルホン化剤との接触などの、最終生成物に悪影響をもたらさない当技術分野において周知のいかなる方法によっても、実施可能である。

【0017】

ヒドラジンは、直接使用可能であるか、又は、固体ヒドラジン塩の形態で使用可能である。適切な固体塩の一つは、硫酸ヒドラジニウムとも称される、硫酸ヒドラジン、 $[\text{N}_2\text{H}_5]^+\text{HSO}_4^-$ である。

【0018】

発煙硫酸としても知られるオレウム、二硫酸、又はピロ硫酸は、硫酸中における三酸化硫黄 (SO_3) の様々な組成の溶液を意味する。通常、約15%又は18%から約30%の、又は、約22%のオレウムが使用され、これは、硫酸中の SO_3 の質量%を意味する。ヒドラジンのモル数に基づいて、オレウムは、少なくとも約4モル当量の SO_3 の量において、又は少なくとも約5モル当量の量において加えられる。

【0019】

使用される試薬の量は、最終ポリマーにおける繰り返し単位の所望のパーセンテージによって決定される。使用されるジカルボン酸の総量に基づいて、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸は、約1モル% ~ 約100モル%未満、又は約5モル% ~ 約50モル%、又は約5モル% ~ 約30モル%での量で使用され、且つ、テレフタル酸とイソフタル酸のうちの1つ又は両方は、約1モル%又は約100モル%未満、又は約50モル% ~ 約99モル%、又は約70モル% ~ 約95モル%の量で使用される。別の実施形態においては、O B B A は、約1モル% ~ 約30モル%、又は約2モル% ~ 約20モル%で存在する。別の実施形態においては、テレフタル酸は、約50 ~ 約95モル%、又は約80 ~ 約90モル%で使用され、且つ、イソフタル酸は、約0 ~ 約30モル%、又は約0 ~ 約20モル%で使用される。別の実施形態においては、テレフタル酸は存在することはなく、又は、イソフタル酸は存在することはない。様々な比のヒドラジンを使用可能であるが、通常、ジカルボン酸 : ヒドラジンの約1 : 1のモル比で使用される。

【0020】

成分は、いかなる順序においても混ぜ合わせることができるが、通常、固体成分は、初めに完全にともに混合され、次いでオレウムと混ぜ合わされる。一実施形態においては、オレウムは、単一の工程において加えられる、即ち、1つのアリコートにおいて加えられる。別の実施形態においては、オレウム及びN D A 及び場合によりO B B A は、その他のジカルボン酸及びヒドラジンを加える前に、ともに混合物されることができる。次いで、混合物を、攪拌又はその他のかき混ぜる手段によって、十分に溶解するまで、通常少なくとも5分間、完全に混合する。この溶解は、室温から約100 までで実施可能である。

【0021】

一実施形態においては、このプロセスは、

10

20

30

40

50

1) ヒドラジン又はその塩、NDA及び場合によりOBBA、及びテレフタル酸及びイソフタル酸のうちの1つ又は両方を混ぜ合わせて前混合物を形成する工程と、

2) 前混合物を少なくとも5分間、撹拌する工程と、

3) ヒドラジンのモル数に基づいて、オレウムを、少なくとも約4モル当量のSO₃の量において、前混合物に加えて反応混合物を形成する工程と、を含む。

【0022】

溶解後、十分なポリマーが形成するまで、混合物は反応に供される。通常、重合反応は、少なくとも約0.5時間、約100～約180、又は約120～約140の温度で実施される。温度は、反応の際、維持、又は増加、又は一定の比で増加させることができる。温度を利用して、最終ポリマーにおけるスルホン化の量及びスルホン化した繰り返し単位の種類を制御することができる。例えば、より多くのスルホン化及び/又は閉環した繰り返し単位が要求される場合、温度は、通常、約120を超えるまで、増加しなければならない。より少ないスルホン化及び/又は閉環した繰り返し単位が要求される場合、温度は、通常、約100を下回るまで、低下しなければならない。

10

【0023】

又、本明細書において記載されるプロセスによって調製したスルホン化したコポリオキサジアゾールポリマー、並びに、それから製造される形状品及び繊維が開示される。

【0024】

本明細書において記載されるポリマーは、フィルム、フィブリド、フロック向けの繊維、及び繊維製品への使用向けの繊維などの形状品に形成されることができる。ポリマーを重合溶媒又はポリマー用の別の溶媒に溶かした溶液を使用して、ポリマーは、溶液紡糸を介して繊維に紡糸されることができる。繊維の紡糸は、当技術分野において周知の通り、乾式紡糸、湿式紡糸、又は乾燥ジェット湿式紡糸（エアギャップ紡糸としても知られる）によって、多孔紡糸口金を介して実施され、マルチフィラメント系条又はトウを生成することができる。

20

【0025】

本明細書に記載の付形物品としては、押し出し成形された又はブロー成形された形状品又はフィルム、成型品等が挙げられる。ドープを平面上に流し込むこと、ドープを押し出し成形機を介して押し出し成形してフィルムを形成すること、又はドープフィルムを押し出し及びブロー成形して押し出しブロー成形されたフィルムを形成することなどの任意の周知の技術によって、フィルムを作製可能である。ドープフィルムの押し出し成形に用いられる通常の技術としては、繊維に使用されるものと同様なプロセスが挙げられ、この場合に、溶液は、紡糸口金又はダイを介してエアギャップに移行し、次いで凝集浴に入る。ドープフィルムの押し出し成形及び配向についてのより詳細な記載は、Pieriniら（米国特許第5,367,042号明細書）、Chenevey（米国特許第4,898,924号明細書）、Harveyら（米国特許第4,939,235号明細書）、及びHarveyら（米国特許第4,963,428号明細書）で見られることができる。通常、調製されたドープフィルムは、好ましくは約250ミル（6.35mm）厚以下であり、より好ましくは大きくとも約100ミル（2.54mm）厚である。

30

40

【0026】

「繊維」は、長さの、長さに垂直な断面積にわたる幅に対する高い比を有する、比較的柔軟性のある、物質の単位として定義される。本明細書においては、用語「繊維」は、用語「フィラメント」又は「エンド(end)」又は「連続フィラメント」と相互に交換して使用される。本明細書に記載のフィラメントの断面は、円形又は豆形などの、任意の形状であることができるが、通常は一般的に丸形であり、且つ、通常は実質的には中空ではなく中身が詰まっている。パッケージにおいてボビンに紡糸された繊維は、連続繊維と称される。繊維は、短繊維と呼ばれる短い長さに切断されることができる。繊維は、フロックと呼ばれる更により短い長さに切断されることができる。系条、マルチフィラメント系条、又はトウは、複数の繊維を含む。系条は、絡み合わされる、及び/又はより合わされ

50

ることができる。

【0027】

「フロック」は、2～25ミリメートル、好ましくは3～7ミリメートルの長さ、及び、3～20マイクロメートル、好ましくは5～14マイクロメートルの直径を有する繊維と定義される。フロックの長さが3ミリメートル未満である場合、フロックからなる紙の強度は、著しく低下し、且つ、フロックの長さが25ミリメートルを超える場合、通常の湿式方法によって、均一な紙ウェブを形成することは困難である。フロックの直径が5マイクロメートル未満である場合、適切な均一性及び再現性で商業的に生産することは困難である可能性があり、且つ、フロックの直径が20マイクロメートルを超える場合、軽い～中程度の坪量の均一な紙を形成することは困難である。フロックは、一般的に、連続紡糸フィラメントを特定の長さの片に切断することによって製造される。

10

【0028】

本明細書において使用される場合、「フィブリド」という用語は、約100～1000マイクロメートルの長さ及び幅、並びに、約0.1～1マイクロメートルに過ぎない厚さを有すると知られる、小さい、フィルム状の、本質的に二次元の粒子の非常に微細化したポリマー生成物を意味する。フィブリドは、溶液の溶媒と混和しない液体の凝固浴にポリマー溶液を流し込むことによって製造される。ポリマー溶液の流し込みは、ポリマーが凝固するにつれて、激しいせん断力及び乱流にかけられる。

【0029】

本明細書において記載されるポリマーから調製されるフィブリド及びフロックを使用して、紙、特に、熱的に安定な紙、又は、その他の高機能紙に比べてより容易にインク又は染色物を受け付けることができる紙を形成することができる。本明細書において用いられる場合、紙という用語は、その通常の意味において用いられ、且つ、従来の製紙法並びに装置及びプロセスを使用して調製されることができる。繊維状の材料、即ち、フィブリド及びフロックは、ともにスラリー化されて、ミックスを形成することができ、このミックスは、長網抄紙機において、又は、作成スクリーンを含むハンドシートの型で手動によってなどで、紙に変換される。繊維を紙に形成するプロセスに関しては、Grossの米国特許第3,756,908号明細書及びHeslerらの米国特許第5,026,456号明細書を参照することができる。必要に応じて、いったん紙が形成されれば、それは、ロールから高温及び高圧の2つの加熱カレンダーロール間でカレンダー加工され、紙の結合強度を上げる。又、カレンダー加工は、印刷のための平滑な表面を紙に提供する。同一又は異なる組成のいくつかの層を、形成及び/又はカレンダー加工中にともに組み合わせることで最終紙構造体にするることができる。一実施形態においては、この紙は、95:5～10:90の紙組成物におけるフィブリド対フロックの重量比を有する。好ましい一実施形態においては、この紙は、60:40～10:90の紙組成物におけるフィブリド対フロックの重量比を有する。

20

30

【0030】

この紙は、高温タグ、ラベル、及びセキュリティペーパー用の印刷可能な材料として有用である。又、この紙は、プリント配線盤などの材料中の構成要素として、又は、モーター、変圧器、及びその他の電力設備での使用のための電気絶縁材料などの、誘電特性が有用である場合に使用することができる。これらの用途では、この紙は、必要に応じて、単独で、又は含浸樹脂ありかなしかのどちらかでラミネート構造体に、使用することができる。別の実施形態においては、この紙は、ワイヤー及び導体用の電気絶縁性ラッピングとして使用される。ワイヤー又は導体は、ワイヤー又は導体の螺旋状重複ラッピングのように、完全にラップされ得るか、又は正方形導体の場合のように導体の一部のみか又は1つ以上の面をラップされ得る。ラッピングの量は用途によって決定され、必要に応じて、紙の多層をラッピングに使用することができる。別の実施形態においては、又、この紙は、コア構造体又はハニカムなどの構造材料における構成要素として使用することができる。例えば、この紙の1つ以上の層が、ハニカム構造体のセルを形成するための主要材料として使用されてもよい。或いは、紙の1つ以上の層がハニカムセル又はその他のコア材料を

40

50

カバーするか又はそれと向かい合うためのシートに使用されてもよい。好ましくは、これらの紙及び／又は構造体は、フェノール、エポキシ、ポリイミド又はその他の樹脂などの樹脂で含浸される。しかしながら、いくつかの場合には、この紙はいかなる樹脂含浸もなしに有用であることができる。

【0031】

繊維は、いかなる数のプロセスをも使用して、溶液から紡糸することができるが、湿式紡糸及びエアギャップ紡糸が最もよく知られている。湿式紡糸において、紡糸口金は、繊維を直接凝固浴の液体に押し出し、通常、紡糸口金は、凝固浴の表面の真下に浸される又は位置される。エアギャップ紡糸（「乾式ジェット」湿式紡糸としても周知である場合がある）においては、紡糸口金は、繊維を最初に、非常に短い期間、空気などのガス中に押し出し、次いで、繊維は、直ぐに液体凝固浴に導入される。通常、紡糸口金は、凝固浴の表面の真上に位置され、紡糸口金の面と凝固浴の表面との間に、「エアギャップ」を生成する。紡糸口金及び浴の一般的な配置は、当技術分野で周知であり、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、及び米国特許第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示している。

10

【0032】

「乾式紡糸」は、溶液を気体雰囲気中有する加熱されたチャンバーに押し出して、溶媒を除去し、固体のフィラメントを残すことによって、フィラメントを作製するプロセスを意味する。溶液は、溶媒中に繊維を形成するポリマーを含み、1つ以上の紡糸口金孔を介して連続した流れにて押し出され、ポリマー分子を配向させる。これは、ポリマー溶液を押し出して液体の沈殿媒体又は凝集媒体にして、ポリマーフィラメントを再生する、「湿式紡糸」又は「エアギャップ紡糸」とは異なる。換言すれば、乾式紡糸では、気体が主要な溶媒抽出媒体であり、且つ、湿式紡糸では、液体が主要な溶媒抽出媒体である。乾式紡糸では、固体のフィラメントの形成の後、フィラメントを液体で処理して、フィラメントを冷却するか、又はフィラメントを洗浄して、更に残留溶媒を抽出することができる。

20

【0033】

次いで紡糸後に、従来の技術を使用して必要に応じて、マルチフィラメント糸条又はトウにおける繊維を処理し、繊維を中和、洗浄、乾燥、又は熱処理して、安定且つ有用な繊維を製造することができる。本明細書に記載のポリマーから形成される繊維は、様々な用途に有用である。不純物に変色させる場合があるが、これらの繊維は、無色であるか、又は無色～白色であり、且つ、ポリマーは、約24以上、又は約26以上、又は約28以上の限界酸素指数（LOI）を有することから、難燃性繊維として特に有用である。

30

【0034】

一実施形態においては、繊維は、0.003' '又は0.008' 'の直径を有する5～50の孔を備える紡糸口金を使用して、3～25質量%のポリマーの濃度範囲にある硫酸溶液から紡糸されることができる。紡糸溶液の体積流速は、通常0.3～2mL/分である。次いで、繊維は、室温の、又は高温の、又は副周囲温度の、0～70質量%の硫酸を含有する溶液、飽和塩溶液、又は塩基性水溶液で満たされた凝固浴に直接押し出される。

40

【0035】

開口部の数、大きさ、形状、及び構成は、所望の繊維製品を達成するために変動されることができる。押し出されたドープは、非凝集流動層を事前に通過するかしないかにかかわらず、移送されて凝集浴に入る。非凝集流動層は、一般的に空気であるが、ドープに対して非凝集剤である任意のその他の不活性気体又は液体であることができる。

【0036】

繊維及び／又はフィルムは、紡糸溶液、ドープ、又は凝集浴に加えられる、又は、紡糸プロセスの間又は後に繊維に被覆される、染料、色素、抗酸化剤、艶消し剤、静電防止剤、及び紫外線安定剤などの通常の添加剤を含有することができる。繊維は、良好な染色性を、特にカチオン染料で示すであろう。

50

【 0 0 3 7 】

塩基性又はカチオン染料は、水溶性であり、且つ、アニオン及び着色したカチオンに解離する。カチオンは、ポリマーマスターバッチにおけるスルホン基のために強い親和性を有し、塩を形成する。

【 0 0 3 8 】

前述で開示されたプロセスにより調製されるスルホン化したポリオキサジアゾールコポリマーは、形状品に形成される前又は後に中和されることができ、その結果、Hのカチオンは、別のカチオン、通常、Li、Na、K、又はNH₄などの一価のカチオンによって置き換えられる。これは、スルホン化したポリオキサジアゾールコポリマーを、中和剤、通常、重炭酸ナトリウムなどの塩基性塩又はその他のイオン交換剤と接触させることによって実施される。

10

【 0 0 3 9 】

本明細書において使用される場合、用語「短繊維」は、所望の長さに切断される又は牽切される繊維、又は、フィラメントと比較した際、長さの、長さに垂直な断面積の幅に対する低い比を有する天然に存在する又は作製された繊維を意味する。人工短繊維は、綿、紡毛、又は梳毛の糸条の紡績装置における加工に適切な長さに切断又は作製される。短繊維は、(a)実質的に均一な長さ、(b)可変の又はランダムな長さを有することができ、又は、(c)短繊維の一部分は、実質的に均一な長さを有し、且つ、もう一方の一部分における短繊維は、異なる長さを有し、ともに混合されたこれら一部分における短繊維は、実質的に均一な分布を形成する。

20

【 0 0 4 0 】

いくつかの実施形態においては、適切な短繊維は、約0.25センチメートル(0.1インチ)~約30センチメートル(12インチ)の長さを有する。いくつかの実施形態においては、短繊維の長さは、約1センチメートル(0.39インチ)~約20センチメートル(8インチ)である。いくつかの好ましい実施形態においては、短繊維プロセスによって作製された短繊維は、約1センチメートル(0.39インチ)~約6センチメートル(2.4インチ)の短繊維長を有する。

【 0 0 4 1 】

短繊維は、いかなるプロセスによっても作製可能である。例えば、短繊維は、回転カッター又はギロチンカッターを使用して、連続したストレート繊維から切断されることができ、ストレート(即ち、波形でない)短繊維をもたらす、又は更には、好ましくはセンチメートル当たり8つ以下の波形からなる波形(又は反復する屈曲)頻度を備える、短繊維の長さに沿って鋸歯形の波形を有する波形の連続繊維から切断されることができる。

30

【 0 0 4 2 】

又、短繊維は、連続繊維を牽切することによって形成されて、波形として作用する変形部を備える短繊維をもたらすことができる。牽切短繊維は、所定の距離である切断ゾーンを1つ以上有する牽切操作において、連続フィラメントのトウ又は束を切断することによって作製され、切断ゾーンの調整によって制御された平均切断長を有する繊維のランダムな可変の部分の生成することができる。

【 0 0 4 3 】

紡績短繊維糸条は、当技術分野において周知である従来の長短繊維リング精紡プロセスを使用して、短繊維から作製可能である。短繊維の、綿系の紡績の場合、通常、約1.9~5.7センチメートル(0.75~2.25インチ)の繊維長が使用される。長繊維の、梳毛又は紡毛系の紡績の場合、通常、約16.5センチメートル(6.5インチ)までの繊維が使用される。しかしながら、又、エアジェット紡績、オープンエンド紡績、及び短繊維を使用可能な糸条に変換する多くのその他の種類の紡績を使用して、糸条を紡績することができるので、これは、リング精紡に限定することを意図するものではない。

40

【 0 0 4 4 】

又、紡績短繊維糸条は、牽切トウ-トップ繊維プロセスを使用して牽切することによって、直接作製可能である。通常、従来の牽切プロセスによって形成される糸条における短

50

繊維は、約 18 センチメートル（7 インチ）までの長さを有する。しかしながら又、牽切によって作製される紡績短繊維系条は、例えば PCT 特許出願第 0077283 号パンフレットに記載のプロセスを介して、約 50 センチメートル（20 インチ）までの最大長を備える短繊維を有することができる。牽切プロセスは、ある程度の波形を与えて繊維にするので、牽切短繊維は、通常、波形を必要とすることはない。

【0045】

又、短繊維は、連続繊維を牽切することによって形成されて、波形として作用する変形部を備える短繊維をもたらしことができる。牽切短繊維は、所定の距離である切断ゾーンを 1 つ以上有する牽切操作において、連続フィラメントのトウ又は束を切断することによって作製され、切断ゾーンの調整によって制御された平均切断長を有する繊維のランダムな可変の部分の生成することができる。

10

【0046】

用語、連続フィラメントは、比較的小さい直径を有する柔軟性のある繊維を意味し、その長さは、短繊維に適用されるものより長い。連続フィラメント繊維、及び連続フィラメントのマルチフィラメント系条は、当業者に周知のプロセスによって作製可能である。

【0047】

多くの種類の繊維が、繊維製品の短繊維として使用可能である。いくつかの実施形態においては、アラミド繊維が、繊維製品の短繊維としてブレンド物に使用可能である。いくつかの好ましい実施形態においては、メタ - アラミド繊維が、繊維製品の短繊維としてブレンド物に使用可能である。アラミドとは、アミド（-CONH-）結合の少なくとも 85 % が 2 つの芳香環に直接結合しているポリアミドを意味する。メタ - アラミドは、ポリマー鎖におけるメタ配置又はメタ配向した結合を含むポリアミドである。メタ - アラミド繊維は、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) の Nomex (登録商標) の商品名で現在入手可能である。アラミドとともに添加物を使用することができ、実際、10 質量%と同量までのその他のポリマー材料をアラミドとブレンドできること、又はアラミドのジアミンを 10 % と同量のその他のジアミンで置き換えられた、又はアラミドの二酸塩化物を 10 % と同量のその他の二酸塩化物で置き換えられたコポリマーを使用することが判明した。いくつかの実施形態においては、好ましいメタ - アラミド繊維は、ポリ（メタ - フェニレンイソフタルアミド）（MPDI）である。この繊維は、いかなる数のプロセスをも使用して、乾式又は湿式紡糸によって紡糸することができる。米国特許第 3,063,966 号明細書及び米国特許第 5,667,743 号明細書は、有用なプロセスを例示している。

20

30

【0048】

いくつかの実施形態においては、パラ - アラミド繊維は、炎強化を増加させ熱収縮を減少させるために、ブレンドにおける織物短繊維として使用可能である。パラ - アラミド繊維は、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) の Kevlar (登録商標)、及び、帝人株式会社（日本、東京）の Twaron (登録商標) の商品名で現在入手可能である。本明細書における目的において、帝人株式会社（日本、東京）から入手可能であり、コポリ（p - フェニレン / 3,4 - ジフェニルエステルテレフタルアミド）から製造される Technora (登録商標) 繊維は、パラ - アラミド繊維であると考えられる。

40

【0049】

いくつかの実施形態においては、ポリアゾール繊維は、ブレンドにおける織物繊維として使用可能である。例えば、適切なポリアゾールは、ポリベンゾアゾール、ポリピリダゾール等を含み、ホモポリマー又はコポリマーであることができる。ポリアゾールとともに添加剤を使用することができ、10 質量%と同量までのその他のポリマー材料を、ポリアゾールとブレンドすることができる。又、ポリアゾールのモノマーを 10 % 以上と同量のその他のモノマーで置き換えられたコポリマーを使用することができる。適切なポリアゾールのホモポリマー及びコポリマーは、米国特許第 4,533,693 号明細書（198

50

5年8月6日付け、Wolfeら）、米国特許第4,703,103号明細書（1987年10月27日付け、Wolfeら）、米国特許第5,089,591号明細書（1992年2月18日付け、Gregoryら）、米国特許第4,772,678号明細書（1988年9月20日付け、Sybertら）、米国特許第4,847,350号明細書（1992年8月11日付け、Harrisら）、及び米国特許第5,276,128号明細書（1994年1月4日付け、Rosenbergら）に記載されているものなどの、周知の手順によって製造可能である。

【0050】

いくつかの実施形態においては、好ましいポリベンゾアゾールは、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンキソチアゾール、及びポリベンゾオキサゾールである。ポリベンゾアゾールがポリベンゾイミダゾールである場合、ポリベンゾイミダゾールは、好ましくはPBIと称されるポリ[5,5'-ビ-1H-ベンゾイミダゾール]-2,2'-ジイル-1,3-フェニレンである。ポリベンゾアゾールがポリベンキソチアゾールである場合、ポリベンキソチアゾールは、好ましくはポリベンキソビスチアゾールであり、より好ましくはPBTと称されるポリ(ベンキソ[1,2-d:4,5-d']ビスチアゾール-2,6-ジイル-1,4-フェニレンである。ポリベンゾアゾールがポリベンゾオキサゾールである場合、ポリベンゾオキサゾールは、好ましくはポリベンゾビスオキサゾールであり、より好ましくはPBOと称されるポリ(ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール-2,6-ジイル-1,4-フェニレンである。いくつかの実施形態においては、好ましいポリピリダゾールは、ポリ(ピリドビスイミダゾール)、ポリ(ピリドビスチアゾール)、及びポリ(ピリドビスオキサゾール)を含む、剛直棒状ポリピリドビスアゾールである。好ましいポリ(ピリドビスオキサゾール)は、PIPDと称されるポリ(1,4-(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン-2,6-ピリド[2,3-d:5,6-d']ビスイミダゾールである。適切なポリピリドビスアゾールは、米国特許第5,674,969号明細書に記載されているものなどの、周知の手順によって製造可能である。

【0051】

いくつかの実施形態においては、モダクリル繊維が使用可能である。本発明に使用される好ましいモダクリル繊維は、塩化ビニリデンと組み合わせられたアクリロニトリルのコポリマーである。このコポリマーは、加えて、難燃性を改善するために酸化アンチモン又は複数の酸化アンチモンを有することができる。このような有用なモダクリル繊維としては、2質量%の三酸化アンチモンを有する米国特許第3,193,602号明細書に記載の繊維、少なくとも2質量%、好ましくは8質量%以下の量で存在する様々な酸化アンチモンを用いて製造される米国特許第3,748,302号明細書に記載の繊維、及び8~40質量%のアンチモン化合物を有する米国特許第5,208,105号明細書、及び米国特許第5,506,042号明細書に記載の繊維が挙げられるが、これらに限定されるものでない。好ましいモダクリル繊維は、様々な形態で、株式会社カネカ（日本）から市販されており、いくつかは酸化アンチモンを含有しないが、Protex Cなどのその他のものは10~15質量%のそれらの化合物を含有すると言われている。

【0052】

いくつかの好ましい実施形態においては、様々な種類の短繊維が短繊維ブレンドとして存在する。繊維ブレンドとは、いかなる方法においても2つ以上の短繊維種の組み合わせを意味する。好ましくは、短繊維ブレンドは、ブレンド中の様々な短繊維が繊維の比較的均一な混合物を形成することを意味する、「緊密ブレンド」である。いくつかの実施形態においては、2つ以上の短繊維種は、様々な短繊維が短繊維系条の束に均一に分布されるように系条が紡績される前に又は紡績されている間にブレンドされる。

【0053】

布地は紡績短繊維系条から製造することができ、且つ、織布又は編布を含むことができるが、これらに限定されるものではない。一般的な布地の設計及び構成は、当業者にとって周知である。「織」布とは、平織、千鳥綾織、斜子織、朱子織、綾織等などの任意の織布を生成するために、縦系又は縦方向の系条、及び、横系又は横方向の系条を互いに織り

10

20

30

40

50

合わせることによって、織機にて通常形成される布地を意味する。平織及び綾織は、業界で使用される最も一般的な織り方であると考えられ、多くの実施形態において好ましい。

【0054】

「編」布とは、針を使用して糸条ループを結び合わせることによって通常形成される布地を意味する。多くの例において、製編された布地を製造するために、紡績短繊維糸条は、糸条を布地に変換する編み機に送られる。必要に応じて、多数のエンド又は糸条が、撚りをかけられ又はかけられずに編み機に供給されることができ、即ち、糸条の束、又は合撚糸条の束は、編み機にともに送られ、従来の技術を使用して、製編されて布地になるか、又は手袋などの衣料品に直接なることができる。いくつかの実施形態においては、繊維の緊密なブレンドを有する1つ以上の紡績短繊維糸条とともに、1つ以上のその他の短繊維糸条又は連続フィラメント糸条をともに送ることによって、製編された布地に機能性を付与することが望ましい。編物の締りは、いかなる特定の要求をも満たすように調整可能である。保護用衣服における特性の非常に有効な組合せは、例えば、単一のジャージ編み及びテリー編み模様などで見出されている。

10

【0055】

いくつかの特に有用な実施形態においては、紡績短繊維糸条は、難燃性衣類を製造するために使用することができる。いくつかの実施形態においては、衣類は、紡績短繊維糸条から製造された保護布の本質的に1つの層を有することができる。こうしたタイプの例示的な衣類としては、消防士用の又は軍人用のジャンプスーツ及びカバーオールが挙げられる。こうしたスーツは、通常、消防士被服上に使用され、森林火災と戦うべき区域へパラシュートで降りるために使用することができる。その他の衣類としては、極度の熱事象が起こる可能性がある化学処理工業又は工業電気/用役などの状況で着用することができるズボン、シャツ、手袋、袖などを挙げることができる。いくつかの好ましい実施形態においては、布地は、オンス/平方ヤード当たり少なくとも0.8カロリー/平方センチメートルの耐アーク性を有する。

20

【0056】

一実施形態においては、高分子短繊維と織物短繊維の繊維混合物が、繊維の緊密なブレンドを製造することによって形成される。必要に応じて、短繊維のこの比較的均一な混合物中でその他の短繊維を組み合わせることができる。ブレンドすることは、当技術分野における周知のいかなる数の方法によっても達成可能であり、この方法は、連続フィラメントのいくつかのボビンをクリール(creele)し、同時に2種類以上のフィラメントを切断して切断短繊維のブレンドを形成するプロセス、又は、様々な短繊維を開俵し、次いで開織機、ブレンダー、カードにて、様々な繊維を開織しブレンドすることを伴うプロセス、又は、カードにおいて繊維の混合物のスライバーを形成するなど、様々な短繊維のスライバーを形成し、次いで更に加工されて混合物を形成するプロセスを含む。様々な種類の異なる繊維が、ブレンドの全体に渡って比較的均一に分布する限り、緊密な繊維のブレンドを製造するその他のプロセスが可能である。糸条がブレンドから形成される場合、糸条は又、短繊維の比較的均一な混合物を有する。一般的に、最も好ましい実施形態においては、短繊維の不十分な開織による繊維の結び目又はスラブ、及びその他の主要な欠陥が、最終的な布地の品質を損なう量で存在することがないように、個々の短繊維は、有用な布地を製造するために繊維加工において通常である程度に、開織されるか又は分けられる。

30

40

【0057】

好ましいプロセスにおいては、更なる官能性を得るために必要に応じて、緊密な短繊維のブレンドは、任意のその他の短繊維とともに、開俵より得られた短繊維を最初とともに混ぜ合わせるによって製造される。次いで、繊維のブレンドは、カード機を使用してスライバーに形成される。カード機は、繊維を分けて、配列及び供給し、カード掛けされたスライバーとして一般的に知られる、実質的な撚りを伴わないゆるく結集した繊維の連続した房にするために、繊維産業において一般的に使用される。カード掛けされたスライバーは、これに限定されるものではないが、通常、2工程の延伸プロセスによって、延伸

50

されたスライバーに加工される。

【0058】

次いで、紡績短繊維系条は、オープンエンド紡績及びリング精紡などの従来の綿系又は短繊維の紡績プロセスを含む技術、又は、空気を使用して短繊維を撚り合わせて系条にする、Murataエアジェット紡績などのより高速の空気紡績技術を使用して、延伸されたスライバーから形成される。又、紡績系条の形成は、従来の紡毛系のプロセス又は梳毛若しくは半梳毛のリング精紡若しくは牽切紡績などの長繊維のプロセスを使用することによって達成可能である。加工系に関わらず、リング精紡は、紡績短繊維系条を製造する一般的な好ましい方法である。

【実施例】

【0059】

特に明記しない限り、実施例はすべて、以下の手順を使用して調製した。試薬の比は、モル比として与えられる。オレウムは、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) より入手した。テレフタル酸 (TA)、イソフタル酸 (IA)、4,4'-オキシビス (安息香酸) (OBBA)、2,6-ナフタレンジカルボン酸 (NDA)、メタンスルホン酸、ポリリン酸、及び d_6 -ジメチルスルホキシドは、Sigma-Aldrich (登録商標) より入手した。硫酸ヒドラジンは、Acros Organics より入手した。硫酸及び重炭酸ナトリウムは、EMD Chemicals, Inc. より入手した。2,6-ナフタレンジカルボン酸 (NDA) は、Novolyte Technologies より入手した。

【0060】

一般重合手順

特に特定されない限り、特定されるように、モノマーの比を変動させるとともに、以下の一般重合手順をそれぞれの実施例において使用した。ガラスのメカニカルスターラー、窒素注入口、及び試薬添加口を備える乾燥した100mLガラス反応器に、固体硫酸ヒドラジン (0.015モル、1モル当量)、及び合計で1モル当量となる量のジカルボン酸を加えた。ジカルボン酸：硫酸ヒドラジンのモル比は、特に特定されない限り、1:1であった。ジカルボン酸それぞれの特定のモル比は、各実施例において特定されている。固体成分を、窒素下にて15分間完全にとともにブレンドした。特に特定しない限り、このブレンドした固体の混合物に、撹拌しながら、室温で、28.5gの18.7%オレウム (発煙硫酸、18.7質量%の遊離 SO_3 含有量) (4.4モル比) を加えた。反応のケトルを完全に密閉し、漏れがないようにし (撹拌軸を含む)、気相成分がケトルから逃れるのを防止する。混合物を、数分間、室温で、機械的に撹拌する (250RPM)。次いで、混合物を、約30分の時間に渡り、130℃まで加熱する。通常のコポリマー重合を、130℃で4時間進行させた。重合の間、重合溶液の粘性があまりに高くなる場合、しばしば、撹拌速度を低下させるか又は停止させた。

【0061】

いくつかの実施例においては、予め反応したNDAを使用する。2,6-NDAを18.7%オレウムに溶解し、反応を130℃で6.5時間進行させた。反応器に、前述の同一比にて、硫酸ヒドラジン及びその他のジカルボン酸を投入した。次いで、スルホン化した2,6-NDAの混合物を加えた。混合物は、反応混合物に取り込まれなかった多くの固体の塊を含んだ。重合を130℃で4時間進行させた。

【0062】

一般繊維形成手順

2つの方法を使用して繊維を調製した。

【0063】

ポリマー反応混合物を、硫酸 (95~98%) で希釈した。凝固した繊維が引き離されないことを保証する速度で回転させながら、溶液粘度が、細い連続した流れが水を含むブレンドャーの中に落ちることができるのに十分な高さであるように、十分な硫酸を加えた。

このプロセスの最適化を、それぞれの重合において実施した。繊維を凝固するために、ゴム隔膜を、ブレンダーのブレードの上部に加えて、これによって、繊維が絡み付き収集できることを可能にした。次いで、繊維を、ガラスバイアルに対して、通常は手によって巻き取り、水で洗浄し、次いで完全に中和されるまで、希釈した重炭酸ナトリウムに浸漬した。次いで、繊維を洗浄し水に浸漬させ、いかなる残留重炭酸ナトリウムも除去した。繊維は、周囲条件において乾燥させた。いくつかの実施例においては、メタンスルホン酸におけるサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によって分子量を決定するために、繊維の試料を室温で高真空下にて乾燥させた。

【0064】

繊維を、6～9質量%ポリマーの濃度範囲の硫酸溶液から紡糸した。溶液を、0.003''又は0.008''の直径を有する5～20の孔を備える紡糸口金を介してギヤポンプによって供給した。紡糸溶液の体積流速は、0.2～2mL/分であった。繊維を、直接、0～70質量%硫酸の室温の溶液で満たされた凝固浴中に押し出した。セラミックのガイドを通して、凝固浴から室温水の洗浄浴に入り、繊維が現れた。洗浄浴において、繊維を、2つの速度制御された駆動ロールに巻き付け、次いで50～600%に延伸した。3つの巻き付けは、通常、これらのロールそれぞれに巻いて行った。繊維をフェノール樹脂のコアに巻き付けた。次いで、巻き付けた繊維ボビンを一連のバッチ工程において、0.5質量%の重炭酸ナトリウム又は水酸化ナトリウム溶液において中和し、脱イオン水で洗浄し、室温で空気乾燥した。

10

【0065】

20

一般キャストフィルム調製手順

ガラス板に対して流し込みを可能にし、均一なフィルムを得ることができるであろう粘度が得られるまで、重合溶液を硫酸(95～98%)で希釈した。この粘度は、通常、繊維を凝固するのに必要な粘度未満であった。ポリマー及びガラス板を、フィルムを凝固するために、水浴に浸漬させた。完全に中和されるまで、凝固したフィルムを水で洗浄し、次いで希釈した重炭酸ナトリウムに浸漬させた。次いで、フィルムを洗浄し水に浸漬させ、いかなる残留重炭酸ナトリウムも除去した。感触によって大部分乾燥するまで、フィルムを、紙タオルの間で様々な程度の圧力にて繰り返し押圧した。次いで、フィルムを、アルミニウムホイルシートの上に置き、5分間、10,000lbで押圧した。得られたフィルムを、24時間、室温で、高真空にて乾燥した。

30

【0066】

LOI測定

限界酸素指数(LOI)は、ASTM G125/D2863の条件下で最初は室温で材料の火炎燃焼をちょうど起こす酸素と窒素との混合物中において、体積%として表される酸素の最低濃度である。試料の迅速なスクリーニングを可能にするために、LOIを、改変したASTM法(ASTM D2863)を使用して測定した。LOI装置に挿入されガラス煙突で覆われた試料ホルダーに、フィルムを載置した。ガラス煙突内の酸素含有量を、デジタル的に制御した。フィルムは炎に曝露され、試料が燃焼するまで、煙突の酸素レベルは増加した。任意の所定の試料のLOIを、ロウソク状の燃焼が継続可能である地点において測定した。

40

【0067】

実施例1～23

実施例	TA	NDA	OBBA	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn	LOI	オレウム濃度	注記
1	80	10	10	31800	52800	1.66	32	18.7%	Aldrich NDA
2	80	10	10	30700	56200	1.83	32	18.7%	Aldrich NDA
3	90	10	0	30900	61500	1.99	<27	18.7%	Aldrich NDA
4	85	15	0	32500	56900	1.75	27	18.7%	Aldrich NDA
5	90	5	5	32700	60800	1.86	27	18.7%	Aldrich NDA
6	80	20	0	31000	54600	1.76	29	18.7%	Aldrich NDA
7	70	30	0	21900	45300	2.07	33	18.7%	Aldrich NDA
8	84	16	0	—	—	—	26.5	22%	Aldrich NDA
9	83	17	0	—	—	—	26.5	22%	Aldrich NDA
10	82	18	0	—	—	—	29	22%	Aldrich NDA
11	81	19	0	—	—	—	28	22%	Aldrich NDA
12	85	15	0	28300	56800	2.01	25.5	22%	Aldrich NDA
13	80	20	0	—	—	—	28	22%	Novolyte NDA
14	79	21	0	—	—	—	29	22%	Novolyte NDA
⁽¹⁾ 15	75	25	0	14946	44537	2.98	25	—	Novolyte NDA PPA/P ₂ O ₅
16	81.5	18.5	0	28895	55094	1.91	27.5	22%	Novolyte NDA
⁽²⁾ 17	81.5	18.5	0	32027	62591	1.95	27.5	22%	Novolyte NDA
⁽³⁾ 18	81.5	18.5	0	23653	47218	2	27.5	22%	Novolyte NDA
⁽⁴⁾ 19	81.5	18.5	0	23530	40585	1.72	27.5	22%	Novolyte NDA
20	80	20	0	23398	48472	2.07	—	22%	Novolyte NDA
21	80	20	0	24501	44644	1.82	—	22%	Novolyte NDA
⁽⁵⁾ 22	85	15	0	—	—	—	—	18.7%	粘度において 変化なし、モノ マーは完全に 溶解せず
⁽⁶⁾ 23	80	10	10 (IA)	22900	53400	2.34	25.5	30%	

10

20

30

(1) 比較例。オレウムはポリリン酸と置き換えられ、且つ、硫酸はリン酸と置き換えられた。

(2) 比較例。反応温度は、一般手順に記載されるように、130 の代わりに、140 に増加した。その他の全ての仕様は、同一である。

(3) 比較例。反応温度は、一般手順に記載されるように、130 の代わりに、150 に増加した。その他の全ての仕様は、同一である。

40

(4) 比較例。反応温度は、一般手順に記載されるように、130 の代わりに、160 に増加した。その他の全ての仕様は、同一である。

(5) 予め反応した(スルホン化した)2,6-NDAを使用した。

(6) イソフタル酸: IA。5モル当量のオレウムを使用した。

【0068】

実施例24

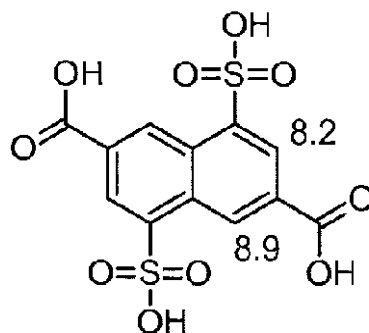
2,6-ナフタレンジカルボン酸のスルホン化の証明

2,6-ナフタレンジカルボン酸(0.5053g、Aldrich 99%)を、27.9gの18.7%オレウムに加えた。材料を、130 まで加熱し、30分間、磁気棒によって攪拌し反応させた。反応の加熱を停止し、反応を室温まで冷却した。¹H N M

50

R スペクトル及び LC / MS を実施し、所望のスルホン化した生成物が形成したことを示す。モノスルホン化したスルホン生成物の飽和溶液を、化学シフト指示物である微量の 3 - トリメチルシリルプロピオン酸 - d₄ ナトリウムを含む重水中で調製した。溶液を NMR プローブに挿入した。文献を比較することによって、主要なジスルホン化した生成物の ¹H の共鳴を帰属することができた。¹H の帰属 (0 . 0 0 p p m での化学シフト指示物に対する p p m における) を以下に示す。

【化 4】



10

【 0 0 6 9 】

元素分析を、実施例 1 2 から調製した試料に対して実施し、 5 5 . 5 6 % C、 2 . 9 5 % H、 1 4 . 8 8 % N、 1 7 . 7 1 % O、及び 2 . 2 1 % S であった。すべての結果を以下に示す。

20

【 0 0 7 0 】

	% C	% H	% N	% O	% S
POD-NDA (85:15)	55.56	2.95	14.88	17.71	2.21
POD-NDA (85:15ジスルホン化及び93%の元素回収と仮定して)	51.84	2.75	13.88	16.53	2.06
POD-NDA (85:15モノスルホン化及び93%の元素回収と仮定して)	48.37	2.57	12.96	15.42	1.92

30

【 0 0 7 1 】

実施例 2 5

繊維形成

繊維を、以下の手順を用いて、実施例 1 のポリマーから製造した。繊維を、 7 . 2 質量 % (1 5 モル % N D A) P O D コポリマーの濃度を有する硫酸溶液から紡糸した。溶液を、 0 . 0 0 5 ' ' の直径を有する 1 0 の孔を備える紡糸口金を介してギヤポンプによって供給した。紡糸溶液の体積流速は、 1 . 8 m L / 分であった。繊維を、直接、 5 6 質量 % 硫酸の室温の溶液で満たされた凝固浴中に押し出した。セラミックのガイドを通して、凝固浴から p H 約 1 2 . 0 に維持された室温の水酸化ナトリウム水溶液の洗浄浴に入り、繊維が現れた。洗浄浴において、繊維を、 2 つの速度制御された駆動ロールに巻き付け、次いで 4 0 0 % に延伸した。3 つの巻き付けは、通常、それぞれのロールに巻いて行った。繊維をフェノール樹脂のコアに巻き付けた。次いで、巻き付けた繊維ボビンを、一連のバッチ工程において、脱イオン水で洗浄し、室温で空気乾燥した。

40

【 0 0 7 2 】

繊維を、以下の手順を用いて、実施例 2 のポリマーから製造した。繊維を、 7 . 8 質量 % (2 0 モル % N D A) P O D コポリマーの濃度を有する硫酸溶液から紡糸した。溶液を、 0 . 0 0 5 ' ' の直径を有する 2 0 の孔を備える紡糸口金を介してギヤポンプによって供給した。紡糸溶液の体積流速は、 1 . 8 m L / 分であった。繊維を、直接、 5 8 質量 % 硫酸の室温の溶液で満たされた凝固浴中に押し出した。セラミックのガイドを通して、凝

50

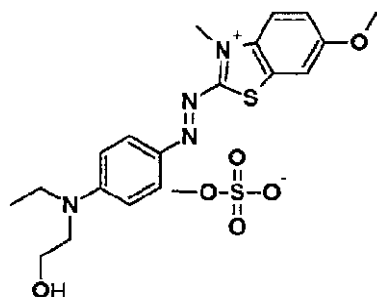
固浴から pH 約 12.0 に維持された室温の水酸化ナトリウム水溶液の洗浄浴に入り、繊維が現れた。洗浄浴において、繊維を、2つの速度制御された駆動ロールに巻き付け、次いで340%に延伸した。3つの巻き付けは、通常、それぞれのロールに巻いて行った。繊維をフェノール樹脂のコアに巻き付けた。次いで、巻き付けた繊維ボビンを、一連のバッチ工程において、脱イオン水で洗浄し、室温で空気乾燥した。

【0073】

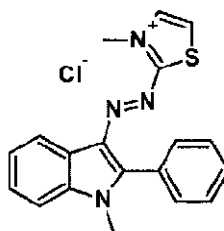
キャリアを使用した染料試験

下記の方法を使用して、以下の染料を個別に試験した。

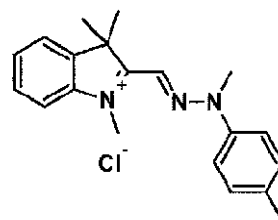
【化5】



ペーシックブルー#41



ペーシックレッド#29



ペーシックイエロー#29

10

20

【0074】

還流冷却器を備えた250mlの丸底フラスコに、POD-NDA系糸(30~50mg)と、MERPOL(登録商標)HCS(1滴の0.1質量%溶液、約0.03g)、ベンジルアルコール(1.65g)、及び脱イオン水(53.39g)の溶液を加えた。混合物を、15分間、46のアルミニウム丸底加熱ブロックにおいて加熱した。次に、塩基性染料(0.003~0.005g)、ベンジルアルコール(0.301g)、及び脱イオン水(9.80g)の溶液をフラスコに加えた。混合物を、酢酸(1滴の0.85質量%)を加える前に、46で10分間加熱した。混合物を、15分間、70まで、次いで、60分間、100~130まで更に加熱し、加熱が上昇するまでを約5~10分要した。次に、繊維をフラスコに残して、溶液を除去した。次いで、繊維を、熱した脱イオン水(約70)で洗浄し、再び室温の脱イオン水で洗浄した。フラスコに、MERPOL(登録商標)HCS(0.061gの0.1質量%溶液)及び脱イオン水(50g)の溶液を加え、次いで、フラスコを、20分間、70で加熱した。次いで、繊維を、順次、熱した脱イオン水(約70)及び室温の脱イオン水で洗浄した。繊維を、Sontara(登録商標)SPS(商標)タオルに巻き付け乾燥させた。繊維を断面において分析した。画像は、各染料の繊維のコアへの分布を示す。(より低い濃度の染料で染色された繊維は、染料のコアへの浸透を示すが、鞘の周囲において染料の欠如を示しており、より高い濃度の染料で染色された繊維は、均一な染料の浸透を示した。)

30

【0075】

キャリアを使用しない染料試験

還流冷却器を備えた250mlの丸底フラスコに、POD-NDA系糸(30~50mg)と、MERPOL(登録商標)HCS(1滴の0.1質量%溶液、約0.03g)、ベンジルアルコール(1.65g)、及び脱イオン水(53.39g)の溶液を加えた。混合物を、15分間、46のアルミニウム丸底加熱ブロックにおいて加熱した。次に、塩基性染料(0.003~0.005g)、及び脱イオン水(9.80g)の溶液をフラスコに加えた。混合物を、酢酸(1滴の0.85質量%)を加える前に、46で10分間加熱した。混合物を、15分間、70まで、次いで、60分間、100~130まで更に加熱し、加熱が上昇するまでを約5~10分要した。次に、繊維をフラスコに残して、溶液を除去した。次いで、繊維を、熱した脱イオン水(約70)で洗浄し、再び室温の脱イオン水で洗浄した。フラスコに、MERPOL(登録商標)HCS(0.061

40

50

g の 0.1 質量% 溶液) 及び脱イオン水 (50 g) の溶液を加え、次いで、フラスコを、20 分間、70 で加熱した。次いで、繊維を、順次、熱した脱イオン水 (約 70) 及び室温の脱イオン水で洗浄した。繊維を、Sontara (登録商標) SPS (商標) タオルに巻き付け乾燥させた。繊維を断面において分析した。画像は、各染料の繊維のコアへの分布を示す。(より低い濃度の染料で染色された繊維は、染料のコアへの浸透を示すが、鞘の周囲において染料の欠如を示しており、より高い濃度の染料で染色された繊維は、均一な染料の浸透を示した。)

【0076】

キャリアを使用しない低い温度における染料試験

還流冷却器を備えた 250 ml の丸底フラスコに、POD - NDA 糸条 (30 ~ 50 mg) と、MERPOL (登録商標) HCS (1 滴の 0.1 質量% 溶液、約 0.03 g)、ベンジルアルコール (1.65 g)、及び脱イオン水 (53.39 g) の溶液を加えた。混合物を、15 分間、46 のアルミニウム丸底加熱ブロックにおいて加熱した。次に、塩基性染料 (0.003 ~ 0.005 g)、及び脱イオン水 (9.80 g) の溶液をフラスコに加えた。混合物を、酢酸 (1 滴の 0.85 質量%) を加える前に、46 で 10 分間加熱した。混合物を、15 分間、70 まで、次いで、60 分間、25 ~ 100 まで更に加熱し、加熱が上昇するまでを約 5 ~ 10 分要した。次に、繊維をフラスコに残して、溶液を除去した。次いで、繊維を、熱した脱イオン水 (約 70) で洗浄し、再び室温の脱イオン水で洗浄した。フラスコに、MERPOL (登録商標) HCS (0.061 g の 0.1 質量% 溶液) 及び脱イオン水 (50 g) の溶液を加え、次いで、フラスコを、20 分間、70 で加熱した。次いで、繊維を、順次、熱した脱イオン水 (約 70) 及び室温の脱イオン水で洗浄した。繊維を、Sontara (登録商標) SPS (商標) タオルに巻き付け乾燥させた。繊維を断面において分析した。画像は、各染料の繊維のコアへの分布を示す。(より低い濃度の染料で染色された繊維は、染料のコアへの浸透を示すが、鞘の周囲において染料の欠如を示しており、より高い濃度の染料で染色された繊維は、均一な染料の浸透を示した。)

【0077】

繊維 UV 安定性

次いで、POD - NDA 糸条を、単一フィラメントに分離し板紙のフレームに載置して光に完全に曝露させた。板紙のフレームを、キセノンアークチャンバーの中に入れ、AA TCC 16E: 耐光堅牢度標準試験に従い、96 時間、試験を行った。フィラメントを、18 時間、華氏 70 度及び 60 % の湿度で調整した。

【0078】

繊維特性分析

デニールを、TEXTTECHNO Vibromat を使用して測定した。試料を、9 cm の部分に切り、およそのデニールを必要に応じて重量で計算した (1 デニール = 1 g / 9000 m)。このおよそのデニールを、Vibromat に適切なバランス重量を決定するようにプログラムした。デニールを、TEXTTECHNO vibromat ソフトウェアによって決定し、分析を 5 ~ 6 回繰り返した。

【0079】

次いで、物理的な測定値を、ASTM 試験 D3822 - 07 を用いて決定し、引張り強さ及び破断伸度 (最大) を得た。ASTM 試験 D3822 - 07 を用いて、1 インチのゲージ長を使用して繊維を破断伸度 (最大) 及び引張り強さについて分析した。試料を、0.1 又は 0.6 インチ / 分クロスヘッド速度及び 500 g セルを使用して分析した。クロスヘッド速度を、%EB (< 8 ~ 10 % の場合に 0.1 インチ / 分を使用し、> 10 % の場合に 0.6 インチ / 分を使用した) によって決定した。データを、Bluehill ソフトウェアを用いて分析し、分析を 5 ~ 6 回繰り返した。

【0080】

結果を以下に示す。

【0081】

実施例	デニール	試験後のデニール	引張り強さ (gf/d)	試験後の引張り強さ (gf/d)	伸度 (%)	試験後の伸度 (%)
⁽¹⁾ Nomex Bright	1.6	1.7	3.5	1.2	43.7	7.7
1	2.8	2.7	3.4	1.6	14.8	5.1
2	2.1	2.3	2.8	1.04	17.3	3.7

(1) 比較例

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/045084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G73/08 C08G75/20
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 582 721 B2 (LEE KIU-SEUNG [US] ET AL) 1 September 2009 (2009-09-01) cited in the application claims 1,2,11	1-9
A	----- GOMES ET AL: "Single-step synthesis of sulfonated polyoxadiazoles and their use as proton conducting membranes", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 175, no. 1, 26 November 2007 (2007-11-26), pages 49-59, XP022361608, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2007.09.090 page 50, scheme 1 -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

20 August 2013

Date of mailing of the international search report

30/08/2013

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

Barrère, Matthieu

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/045084

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 7582721	B2	01-09-2009	BR P10710332 A2	09-08-2011
			CA 2648733 A1	22-11-2007
			CN 101437871 A	20-05-2009
			EP 2013262 A2	14-01-2009
			JP 5036806 B2	26-09-2012
			JP 2009535481 A	01-10-2009
			KR 20090008427 A	21-01-2009
			US 2007255037 A1	01-11-2007
			WO 2007133408 A2	22-11-2007

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, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(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 ブラウン ピーター エイ

アメリカ合衆国 デラウェア州 19806 ウィルミントン ノース ハリソン ストリート
1300 アpartment エイ - 401

(72)発明者 チャン ジャスティン ダブリュ

アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン ハンプトン ドライヴ 330

(72)発明者 コブ マイケル ダブリュ

アメリカ合衆国 デラウェア州 19810 ウィルミントン イースト サットン プレイス
107

(72)発明者 ウィリアムズ シャルレーン ルネ

アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン グレイリン ロード 1020

Fターム(参考) 4J032 CA04 CA12 CA53 CA61 CB04 CB05 CC01 CE05 CE16 CE17

CE22 CE24 CF05 CG09

4J043 PA01 PA04 PA05 PA08 PC185 PC186 QB48 QB59 RA53 SA24

SA82 SB01 TA01 TA12 TA75 TB03 TB04 UA122 UA132 UA262

UB122 VA022 VA062 XA03 XA06 XA19 XB13 XB27 ZA12 ZA13

ZA60 ZB04