

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4769295号
(P4769295)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

| | | | |
|---------------|-----------|---------------|---|
| (51) Int.Cl. | F 1 | | |
| D 0 1 F 6/74 | (2006.01) | D 0 1 F 6/74 | Z |
| D 0 1 D 10/00 | (2006.01) | D 0 1 D 10/00 | A |
| D 0 1 D 10/06 | (2006.01) | D 0 1 D 10/06 | |
| D 0 6 M 10/00 | (2006.01) | D 0 6 M 10/00 | B |
| D 0 6 M 23/00 | (2006.01) | D 0 6 M 23/00 | Z |

請求項の数 10 (全 23 頁)

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-504373 (P2008-504373) |
| (86) (22) 出願日 | 平成18年3月27日 (2006.3.27) |
| (65) 公表番号 | 特表2008-534811 (P2008-534811A) |
| (43) 公表日 | 平成20年8月28日 (2008.8.28) |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2006/011672 |
| (87) 国際公開番号 | W02006/105311 |
| (87) 国際公開日 | 平成18年10月5日 (2006.10.5) |
| 審査請求日 | 平成21年3月27日 (2009.3.27) |
| (31) 優先権主張番号 | 60/665,699 |
| (32) 優先日 | 平成17年3月28日 (2005.3.28) |
| (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、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7 |
| (73) 特許権者 | 507318358 マゼラン・システムズ・インターナショナル・エルエルシー アメリカ合衆国バージニア州23237リ ツチモンド・シエルロード8310 |
| (74) 代理人 | 100082005 弁理士 熊倉 穎男 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紡績マルチフィラメントヤーン中のポリ磷酸に加水分解を融合無しに受けさせる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアレーンアゾール重合体のフィラメントを含む未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンに入っているポリ磷酸に加水分解を受けさせる方法であって、

a) 未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンの中のフィラメントから表面の液体を除去し、そして

b) 前記ヤーンを温度が少なくとも150 の熱表面と接触させてポリ磷酸に加水分解を受けさせるが、ここで、前記フィラメントは実質的に融合していないままである、ことを含んで成る方法。

【請求項 2】

c) 塩基を用いた洗浄を実施することを包含する工程により、前記熱表面と接触させたヤーンからポリ磷酸の加水分解物を除去する段階を更に含む、請求項1の方法。

【請求項 3】

更に、

d) 段階c) で得たヤーンを乾燥させる、段階も含んで成る請求項2記載の方法。

【請求項 4】

前記未乾燥ヤーンの中のフィラメントから表面の液体を除去することが前記ヤーンを少なくとも150 の熱表面と接触させてポリ磷酸に加水分解を受けせる前に乾燥させることを含んで成る請求項1記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンの中のフィラメントから表面の液体を除去する前に前記未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンを水性流体で濯いでおく請求項1記載の方法。

【請求項 6】

前記ヤーンを塩基で洗浄する前および後にそれを水で洗浄する請求項2記載の方法。

【請求項 7】

後で前記ヤーンを揮発性酸で洗浄する請求項2記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリアレーンアゾールがポリピリドアゾールである請求項1記載の方法。 10

【請求項 9】

前記ポリアレーンアゾールがポリベンゾアゾールである請求項1記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリベンゾアゾールがポリベンゾビスオキサゾールである請求項9記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

関連出願に対する相互参照

本出願は、2005年3月28日付けで出願した米国出願番号60/665,699（これは引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）の利点を請求するものである。 20

【0002】

本発明は、一般に、重合体纖維および前記纖維の製造方法に関する。より詳細には、本発明は、ポリ磷酸をとりわけ重合体を含んで成るフィラメントおよび紡績ヤーンから除去する方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

重合体を溶媒に入れることで生じさせた溶液（「重合体ドープ（polymer dope）」と呼ぶ）をダイスまたは紡績口金に通して押し出し加工または紡績してドープフィラメント（dope filament）を生じさせるか或はそれを紡績することによって重合体ドープからいろいろな纖維が製造されている。その後、当該纖維もしくはヤーンがもたらされるように前記溶媒を除去する。ある纖維の製造で用いられる溶媒は溶媒である酸、例えばポリ磷酸（PPA）などである。いろいろな典型的溶媒とは異なり、PPAの除去は一般により困難であるが、その理由は、ある程度はあるが、それが高分子性質を有することによる。また、ヘテロ原子が重合体の中に入っていると、それは、その纖維またはヤーンからポリ磷酸を除去する時に邪魔をする働きをし得る。溶媒である高分子量のPPAを重合体材料から除去する現存方法では、典型的に、PPAを実質的な量で除去する必要がある時に長時間洗浄するか或は滲出の温度を高くする必要がある。 30

【0004】

例えば、ポリベンゾアゾールドープフィラメントを温度が少なくとも約60°の滲出用流体と接触させてポリ磷酸をそれから滲出させる方法が特許文献1に開示されている。 40

【0005】

申し立てによると結果として得る重合体纖維の物性が向上するようにポリベンゾアゾールドープフィラメントを多数回洗浄、典型的にはほぼ室温で多数回洗浄してポリ磷酸を前記フィラメントから洗い流すことで紡績纖維の磷濃度をゆっくり低下させる方法が特許文献2に開示されている。

【0006】

ポリ磷酸を用いて紡績した纖維の物性を更に向上させそして/またはそれから磷を除去することが求められている。本明細書および請求項によって本発明の前記および他の目的がより明らかになるであろう。 50

【特許文献1】Sen他、米国特許第5,393,478号

【特許文献2】Sen他、米国特許第5,525,638号

【0007】

本発明は、一部として、未乾燥紡績マルチフィラメントヤーン (never-dried spun multifilament yarn) に入っているポリ磷酸に加水分解を受けさせる方法に向けたものであり、この方法は、未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンの中のフィラメントから表面の液体を除去しそして前記ヤーンを熱表面と接触させることでポリ磷酸に加水分解を受けさせることを含んで成り、ここで、前記フィラメントは実質的に融合していないままである。

【0008】

10

本発明は、また、一部として、マルチフィラメントヤーンから残存ポリ磷酸を除去する方法にも向けたものであり、この方法は、ポリアレーンアゾール重合体とポリ磷酸が入っている溶液からフィラメントの束を紡績して凝固浴の中に入れ、前記浴から前記フィラメントの束をマルチフィラメントヤーンの形態で取り出し、前記ヤーンの中の前記フィラメントから表面の液体を除去し、前記ヤーンを熱表面と接触させることでポリ磷酸に加水分解を受けさせ、そしてポリ磷酸の加水分解物を前記ヤーンから除去することを含んで成り、ここで、前記フィラメントは実質的に融合していないままである。

【0009】

20

本発明は、また、一部として、ポリアレーンアゾールおよびポリ磷酸を含有して成る未乾燥フィラメントに入っているポリ磷酸に加水分解を受けさせる方法にも向けたものであり、この方法は、前記フィラメントから表面の液体を除去しそして前記フィラメントを熱表面と接触させることでポリ磷酸に加水分解を受けさせることを含んで成る。

【0010】

本発明は、更に、一部として、ポリアレーンアゾール重合体およびポリ磷酸を含有して成る成形品に入っているポリ磷酸に加水分解を受けさせる方法にも向けたものであり、この方法は、前記成形品から表面の液体を除去しそして前記成形品を熱表面と接触させることでポリ磷酸に加水分解を受けさせることを含んで成る。

【0011】

30

具体的態様の詳細な説明

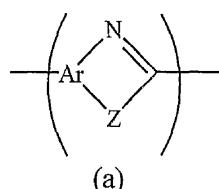
この上および本開示全体に渡って用いる如き下記の用語は、特に明記しない限り、下記の意味を有すると理解する。

【0012】

本発明のフィラメントはポリアレーンアゾール重合体から製造可能である。本明細書で定義する如き「ポリアレーンアゾール」は、隣接する芳香基 (Ar) と縮合している1個の複素芳香環 [これは繰り返し単位構造 (a)] :

【0013】

【化1】



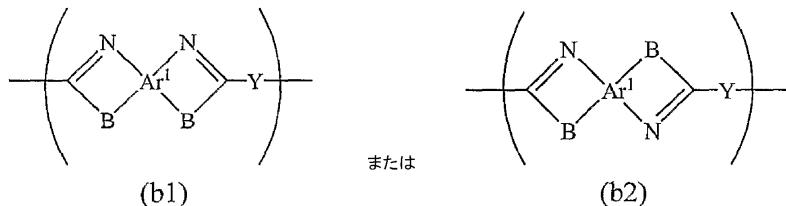
40

【0014】

(ここで、Nは窒素原子であり、そしてZは硫黄、酸素またはNR基であり、ここで、Rは、Nと結合している水素または置換もしくは非置換アルキルもしくはアリールである)で表される]、または各々が共通の芳香基 (Ar¹) と縮合している2個の複素芳香環 [これは繰り返し単位構造 (b₁またはb₂)]:

【0015】

【化 2】



【 0 0 1 6 】

(ここで、Nは窒素原子であり、そしてBは酸素、硫黄またはNR基であり、ここで、Rは、Nと結合している水素または置換もしくは非置換アルキルもしくはアリールである)で表される]のいずれかを有する重合体を指す。構造(a)、(b1)および(b2)で表される繰り返し単位構造の数は決定的ではない。各重合体鎖の繰り返し単位数を好適には10から25,000にする。ポリアレーンアゾール重合体には、ポリベンゾアゾール重合体もしくはポリピリドアゾール重合体もしくは両方が含まれる。特定の態様におけるポリベンゾアゾール重合体にはポリベンゾイミダゾールまたはポリベンゾビスイミダゾール重合体が含まれる。他の特定態様におけるポリピリドアゾール重合体にはポリピリドビスイミダゾールまたはポリピリドイミダゾール重合体が含まれる。好適な特定態様における重合体は、ポリベンゾビスイミダゾールまたはポリピリドビスイミダゾールの種類の重合体である。

10

【 0 0 1 7 】

20

構造（b1）および（b2）におけるYは、芳香、複素芳香、脂肪基または無し、好適には芳香基、より好適には炭素原子が6員の芳香基である。更により好適には、炭素原子が6員の芳香基（Y）は、結合がパラに配向していることに加えて2個のヒドロキシリ置換基を有し、更により好適には2,5-ジヒドロキシ-パラ-フェニレンである。

【 0 0 1 8 】

構造(a)、(b 1)または(b 2)における A_r および A_{r^1} は、各々、芳香もしくは複素芳香基のいずれかを表す。その芳香もしくは複素芳香基は縮合もしくは非縮合多環式系であってもよいが、好適には、単一の6員環である。より好適には、 A_r または A_{r^1} 基は、環系の炭素原子の中の1個が窒素原子に置き換わっている複素芳香であるか、或は A_r または A_{r^1} が含有する環原子は炭素のみであってもよい。更により好適には、 A_r または A_{r^1} 基は複素芳香である。

30

(0 0 1 9)

本明細書で定義する如き「ポリベンゾアゾール」は、A_rまたはA_r¹基が炭素原子が6員の单一芳香環である繰り返し構造(a)、(b1)または(b2)を有するポリアレーンアゾール重合体を指す。好適には、ポリベンゾアゾールは、構造(b1)または(b2)で表される種類の剛体棒状ポリベンゾアゾール、より好適には、6員炭素環式芳香環A_r¹を有する構造(b1)または(b2)で表される剛体棒状ポリベンゾアゾールである。そのような好適なポリベンゾアゾールには、これらに限定するものでないが、ポリベンゾイミダゾール(B=NR)、ポリベンゾチアゾール(B=S)、ポリベンゾオキサゾール(B=O)およびこれらの混合物または共重合体が含まれる。ポリベンゾアゾールがポリベンゾイミダゾールの場合のそれは好適にはポリ(ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスイミダゾール-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チアゾールの場合のそれは好適にはポリ(ベンゾ[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の場合のそれは好適にはポリ(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。

40

【 0 0 2 0 】

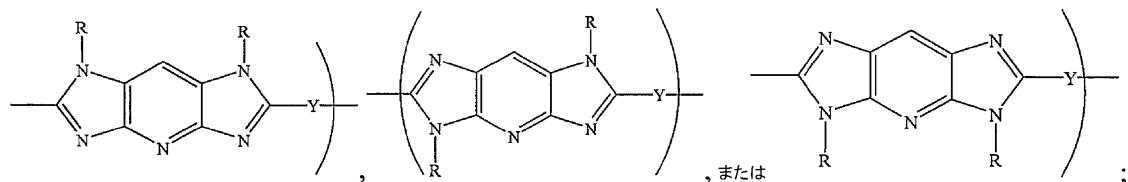
本明細書で定義する如き「ポリピリドアゾール」は、A_r または A_r⁻¹ 基が炭素原子を 5 個と窒素原子を 1 個有する 6 員の単一芳香環である繰り返し構造 (a)、(b1) または (b2) を有するポリアレーンアゾール重合体を指す。好適には、そのようなポリピリ

50

ドアゾールは、構造 (b1) または (b2) で表される種類の剛体棒状ポリピリドアゾール、より好適には、6員複素環式芳香環Ar¹を有する構造 (b1) または (b2) で表される剛体棒状ポリピリドアゾールである。そのようなより好適なポリピリドアゾールには、これらに限定するものでないが、ポリピリドビスイミダゾール (B = NR)、ポリピリドビスチアゾール (B = S)、ポリピリドビスオキサゾール (B = O) およびこれらの混合物または共重合体が含まれる。更により好適なポリピリドアゾールは構造：

【0021】

【化3】



10

【0022】

[ここで、Nは窒素原子であり、Rは、Nと結合している水素または置換もしくは非置換アルキルもしくはアリールであり、好適にはRはHであり、そしてYはこの上で定義した通りである]

で表されるポリピリドビスイミダゾール (B = NR) である。そのような構造で表される繰り返し構造もしくは単位の数は決定的ではない。各重合体鎖の繰り返し単位数を好適には10から25,000にする。

20

【0023】

ポリベンゾアゾール (PBZ) またはポリピリドアゾール重合体を用いて本発明のフィラメントを生じさせる。本明細書の目的で、用語「フィラメント」または「繊維」は、長さ方向に垂直な断面領域を横切る幅に対する長さの比率が高い相対的に柔軟で巨視的に均一な素地を指す。そのフィラメントの断面形状は如何なる形状であってもよいが、典型的には円形である。

【0024】

本明細書で定義する如き「ヤーン」は、連続ストランド（これは織り、編み、ひだつけまたは編み組などで使用可能であり、ここで、繊維はこの上で定義した通りである）が生じるようにある程度の撚りまたは交絡有り無しに一緒に撚ったか、束にしたか或は組み立てた多数のフィラメントを指す。

30

【0025】

本明細書の目的で、「ファブリック」は、織り、編みまたは不織構造物のいずれかを指す。「織り」は、ファブリックの織り方、例えば平織り、カラス足 (crownfoot) 織り、バスケット織り、サテン織り、あや織りなどのいずれかを意味する。「編み」は、1個以上の末端部、繊維またはマルチフィラメントヤーンのインターリーピング (interlooping) またはインターメッシング (intermeshing) で生じさせた構造物を意味する。「不織」は、繊維の網状組織を意味し、それには一方向繊維、フェルトなどが含まれる。

40

【0026】

本明細書で定義する如き「凝固浴」は、ドープフィラメントを凝固させる媒体を指す。その浴には液体、典型的にはアルコール、水、酸水溶液または他の水性液混合物が入っている。その浴液は好適には水または磷酸水溶液であるが、その液体は、PPAの加水分解を補助し得る水もしくは他の成分を与える何かであってもよい。

【0027】

いくつかの態様において、より好適な剛体棒状ポリピリドアゾールには、これらに限定するものでないが、ポリピリドビスイミダゾールのホモ重合体および共重合体、例えば米国特許第5,674,969号 (Shikema他、1997年10月7日) に記述されているそれらが含まれる。そのようなある種の典型的なポリピリドビスイミダゾールは

50

、ホモ重合体であるポリ(1,4-(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン-2,6-ジイミダゾ[4,5-b:4',5'-e]ピリジニレン)である。

【0028】

本発明で用いるポリアレーンアゾール重合体は、剛体棒状構造、半剛体棒状構造または柔軟なコイル構造、好適には剛体棒状構造に関連した特性を示し得る。この種類の剛体棒状重合体が構造(b1)または(b2)で表される場合、それは好適には芳香基Ar¹と縮合している2個のアゾール基を有する。

【0029】

本発明で用いるに有用な適切なポリアレーンアゾールにはホモ重合体および共重合体が含まれる。そのポリアレーンアゾールと一緒に混合可能な他の重合体材料の量は約25重量パーセント以下である。また、主要なポリアレーンアゾールの単量体の代わりに他のポリアレーンアゾール単量体もしくは他の単量体が約25パーセント以上入っている共重合体を用いることも可能である。適切なポリアレーンアゾールホモ重合体および共重合体の製造は公知手順を用いて実施可能であり、例えば米国特許第4,533,693号(Wolfe他、1985年8月6日)、米国特許第4,703,103号(Wolfe他、1987年10月27日)、米国特許第5,089,591号(Gregory他、1992年2月18日)、米国特許第4,772,678号(Sybert他、1988年9月20日)、米国特許第4,847,350号(Harris他、1992年8月11日)、米国特許第5,276,128号(Rosenberg他、1994年1月4日)および米国特許第5,674,969号(Sikkema他、1997年10月7日)などに記述されている手順を用いて実施可能である。また、そのようなポリアレーンアゾールに添加剤、例えば抗酸化剤、滑剤、紫外線遮断剤、着色剤などを所望量で混合することも可能である。

【0030】

本発明は、一般に、ポリアレーンアゾールフィラメント、より詳細にはポリベンゾアゾール(PBZ)フィラメントまたはポリピリドアゾールフィラメント、そしてそのようなフィラメントの製造方法に向けたものである。本発明は、更に、本発明のフィラメントを組み込んだヤーン、ファブリックおよび製品、そしてそのようなヤーン、ファブリックおよび製品を製造する方法にも関する。

【0031】

いずれかの変項がいずれかの成分またはいずれかの式の中に2回以上存在する場合、各存在におけるその定義は他の全ての存在における定義から独立している。置換基および/または変項の組み合わせが許されるのはそのような組み合わせの結果として安定な化合物がもたらされる場合のみである。

【0032】

従って、特定の態様において、本発明は、未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンに入っているポリ磷酸に加水分解を受けさせる方法に向けたものであり、この方法は、未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンの中のフィラメントから表面の液体を除去しそして前記ヤーンを熱表面と接触させることでポリ磷酸に加水分解を受けさせることを含んで成り、ここで、前記フィラメントは実質的に融合していないままである。未乾燥ヤーンのフィラメントから表面の液体を除去する時、これはかなり多数の方法、例えば空気乾燥、水噴霧、真空乾燥、および表面の液体を除去する時の補助で熱を用いる方法などで達成可能である。いくつかの態様では、前記フィラメントを乾燥させることで表面の液体を除去する。そのように表面の液体を除去する乾燥を典型的には約140℃未満の温度で実施する。いくつかの好適な態様では乾燥を加熱したロール、典型的には約120℃未満の温度に加熱しておいたロール上で実施する。特定の態様では、前記ヤーンのフィラメントから表面の液体を除去する前に前記ヤーンを水性流体で灌いでおくのが有利であり得る。ポリ磷酸に加水分解を受けさせる目的で前記ヤーンを接触させる時に用いる熱表面は決定的ではない。いくつかの態様では、ロールを加熱することで熱表面を与えてよい。ポリ磷酸に加水分解を受けさせる目的で用いる熱表面の表面温度を典型的には少なくとも約150℃、好適に

10

20

30

40

50

は少なくとも約 180 にする。いくつかの態様では、本方法に、更に、ポリ磷酸の加水分解物を当該ヤーンから除去する段階も含める。ポリ磷酸加水分解物を除去するのが有利であり得る他の態様では、当該ヤーンからのポリ磷酸加水分解物除去に、前記ヤーンを塩基で洗浄することを含めてもよく、より好適には、前記ヤーンを塩基で洗浄する前および後にそれを水で洗浄してもよい。その選択する塩基は、典型的に、当該重合体と磷酸の間の結合または会合を壊すに充分なほど強い塩基であるべきであり、それには典型的に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、重炭酸ナトリウムまたはこれらの任意組み合わせ、好適には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはこれらの任意組み合わせが含まれる。特定の態様では、ポリ磷酸加水分解物の除去に、当該ヤーンを塩基で洗浄した後に酸、典型的には揮発性酸で洗浄することを含めてもよい。揮発性酸の適切な非限定例には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ピバル酸またはこれらの任意組み合わせ、好適には酢酸、プロピオン酸またはこれらの任意組み合わせが含まれる。更に他の態様におけるマルチフィラメントヤーンはポリアレーンアゾールのフィラメントを含んで成り、より好適には、そのポリアレーンアゾールはポリピリドアゾールである。他の特定態様におけるポリアレーンアゾールはポリピリドビスイミダゾール、より好適にはポリ(1,4-(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン-2,6-ジイミダゾ[4,5-b:4',5'-e]ピリジニレン)である。更に他の態様におけるポリアレーンアゾールはポリベンゾアゾール、より好適にはポリベンゾビスオキサゾールである。特定の態様では、当該ヤーンを熱表面と接触させている間にポリ磷酸の実質的に全部が加水分解を受けるようにする。

【0033】

本発明は、また、一部として、マルチフィラメントヤーンから残存するポリ磷酸を除去する方法にも向けたものであり、この方法は、ポリアレーンアゾール重合体とポリ磷酸が入っている溶液からフィラメントの束を紡績して凝固浴の中に入れ、前記浴から前記フィラメントの束をマルチフィラメントヤーンの形態で取り出し、前記ヤーンの中の前記フィラメントから表面の液体を除去し、前記ヤーンを熱表面と接触させることでポリ磷酸に加水分解を受けさせ、そしてポリ磷酸の加水分解物を前記ヤーンから除去することを含んで成り、ここで、前記フィラメントは実質的に融合していないままである。マルチフィラメントヤーンのフィラメントから表面の液体を除去する時、これはかなり多数の方法、例えば空気乾燥、水噴霧、真空乾燥、および表面の液体を除去する時の補助で熱を用いる方法などで達成可能である。いくつかの態様では、前記フィラメントを乾燥させることで表面の液体を除去する。そのように表面の液体を除去する乾燥を典型的には約 140 未満の温度で実施する。いくつかの好適な態様では乾燥を加熱したロール、典型的には約 120

未満の温度に加熱しておいたロール上で実施する。特定の態様では、前記ヤーンのフィラメントから表面の液体を除去する前に前記ヤーンを水性流体で濯いでおくのが有利であり得る。ポリ磷酸に加水分解を受けさせる目的で前記ヤーンを接触させる時に用いる熱表面は決定的ではない。いくつかの態様では、ロールを加熱することで熱表面を与えてよい。ポリ磷酸に加水分解を受けさせる目的で用いる熱表面の表面温度を典型的には少なくとも約 150 、好適には少なくとも約 180 にする。いくつかの態様では、本方法に、更に、ポリ磷酸加水分解物を当該ヤーンから除去する段階も含める。ポリ磷酸加水分解物を除去するのが有利であり得る他の態様では、当該ヤーンからのポリ磷酸加水分解物除去に、前記ヤーンを塩基で洗浄することを含めてもよく、より好適には、前記ヤーンを塩基で洗浄する前および後にそれを水で洗浄してもよい。その選択する塩基は、典型的に、当該重合体と磷酸の間の結合または会合を壊すに充分なほど強い塩基であるべきであり、それには典型的に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、重炭酸ナトリウムまたはこれらの任意組み合わせ、好適には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはこれらの任意組み合わせが含まれる。特定の態様では、ポリ磷酸加水分解物の除去に、当該ヤーンを塩基で洗浄した後に酸、典型的には揮発性酸で洗浄することを含めてもよい。揮発性酸の適切な非限定例には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ピバル酸またはこれらの任意組み合わせ、好適には酢酸、プロピオン酸またはこれらの任意組み

10

20

30

40

50

合わせが含まれる。更に他の態様におけるマルチフィラメントヤーンはポリアレーンアゾールのフィラメントを含んで成り、より好適には、そのポリアレーンアゾールはポリピリドアゾールである。他の特定態様におけるポリアレーンアゾールはポリピリドビスイミダゾール、より好適にはポリ(1,4-(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン-2,6-ジイミダゾ[4,5-b:4',5'-e]ピリジニレン)である。更に他の態様におけるポリアレーンアゾールはポリベンゾアゾール、より好適にはポリベンゾビスオキサゾールである。特定の態様では、当該ヤーンを熱表面と接触させている間にポリ磷酸の実質的に全部が加水分解を受けるようとする。

【0034】

本発明は、また、一部として、ポリアレーンアゾールおよびポリ磷酸を含有して成る未乾燥フィラメントに入っているポリ磷酸に加水分解を受けさせる方法にも向けたものであり、この方法は、前記フィラメントから表面の液体を除し、そして前記フィラメントを熱表面と接触させることでポリ磷酸に加水分解を受けさせることを含んで成る。これを、典型的には、PPAの加水分解を補助し得る水もしくは他の成分を与える液体の存在下で実施する。未乾燥フィラメントから表面の液体を除去する時、これはかなり多数の方法、例えば空気乾燥、水噴霧、真空乾燥、および表面の液体を除去する時の補助で熱を用いる方法などで達成可能である。いくつかの態様では、前記フィラメントを乾燥させることで表面の液体を除去する。好適ないくつか態様では、加水分解を起こさせるに必要な熱表面接触を加熱しておいたロール上で実施する。そのように表面の液体を除去する乾燥を典型的には約140未満の温度で実施する。いくつかの好適な態様では乾燥を加熱したロール、典型的には約120未満の温度に加熱しておいたロール上で実施する。特定の態様では、前記ヤーンのフィラメントから表面の液体を除去する前に前記ヤーンを水性流体で濯いでおくのが有利であり得る。ポリ磷酸に加水分解を受けさせる目的で前記ヤーンを接触させる時に用いる熱表面は決定的ではない。いくつかの態様では、ロールを加熱することで熱表面を与えてもよい。ポリ磷酸に加水分解を受けさせる目的で用いる熱表面の表面温度を典型的には少なくとも約150、好適には少なくとも約180にする。いくつかの態様では、本方法に、更に、ポリ磷酸加水分解物を当該フィラメントから除去する段階も含める。更に他の態様におけるフィラメントはポリアレーンアゾールを含んで成り、より好適には、そのポリアレーンアゾールはポリピリドアゾールである。他の特定態様におけるポリアレーンアゾールはポリピリドビスイミダゾール、より好適にはポリ(1,4-(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン-2,6-ジイミダゾ[4,5-b:4',5'-e]ピリジニレン)である。更に他の態様におけるポリアレーンアゾールはポリベンゾアゾール、より好適にはポリベンゾビスオキサゾールである。特定の態様では、当該ヤーンを熱表面と接触させている間にポリ磷酸の実質的に全部が加水分解を受けるようする。他の態様では、ポリ磷酸加水分解物を当該フィラメントから除去した後のフィラメントが含有する磷酸の量がフィラメントの重量を基準にして典型的に2パーセント未満になるようする。更に別の態様では、表面の液体の除去は例えば蒸発、乾燥、吹き付け、吸収、こすり取り、ウィッキング(wicking)、ストリッピング、ドリッピング(dripping)またはこれらの任意組み合わせなどで実施可能である。

【0035】

本発明は、更に、一部として、ポリアレーンアゾール重合体およびポリ磷酸を含有して成る成形品に入っているポリ磷酸に加水分解を受けさせる方法にも向けたものであり、この方法は、成形品から表面の液体を除去し、そして前記成形品を熱表面と接触させることでポリ磷酸に加水分解を受けさせることを含んで成る。これを典型的にはPPAの加水分解を補助し得る水もしくは他の成分を与える液体の存在下で実施する。成形品から表面の液体を除去する時、これはかなり多数の方法、例えば空気乾燥、水噴霧、真空乾燥、および表面の液体を除去する時の補助で熱を用いる方法などで達成可能である。いくつかの態様では、前記成形品を乾燥させることで表面の液体を除去する。そのように表面の液体を除去する乾燥を典型的には約140未満の温度、より典型的には約120未満の温度で実施する。特定の態様では、前記成形品に付随する表面の液体を除去する前に前記成形

10

20

30

40

50

品を水性流体で濯いでおくのが有利であり得る。ポリ磷酸に加水分解を受けさせる目的で前記成形品を接触させる時に用いる熱表面は決定的ではない。ポリ磷酸に加水分解を受けさせる目的で用いる熱表面の表面温度を典型的には少なくとも約150℃、好適には少なくとも約180℃にする。いくつかの態様では、本方法に、更に、ポリ磷酸加水分解物を当該成形品から除去する段階も含める。更に他の態様における成形品はポリアレーンアゾールを含んで成り、より好適には、そのポリアレーンアゾールはポリピリドアゾールである。他の特定態様におけるポリアレーンアゾールはポリピリドビスイミダゾール、より好適にはポリ(1,4-(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン-2,6-ジイミダゾ[4,5-b:4',5'-e]ピリジニレン)である。更に他の態様におけるポリアレーンアゾールはポリベンゾアゾール、より好適にはポリベンゾビスオキサゾールである。特定の態様では、当該成形品を熱表面と接触させている間にポリ磷酸の実質的に全部が加水分解を受けるようにする。他の態様では、ポリ磷酸加水分解物を当該成形品から除去した後の成形品が含有する燐の量が成形品の重量を基準にして典型的に2パーセント未満になるようとする。更に別の態様では、表面の液体の除去を例えば蒸発、乾燥、吹き付け、吸収、こすり取り、ウィッキング、ストリッピング、ドリッピングまたはこれらの任意組み合わせなどで実施してもよい。

【0036】

適切なポリアレーンアゾールの単量体を非酸化性で脱水性の酸の溶液に入れて非酸化性雰囲気下で温度を約120℃以下の温度から少なくとも約170℃の温度にまで段階的または傾斜的上昇様式で高くしながら混合しつつ反応させる。そのポリアレーンアゾール重合体は剛体棒状、半剛体棒状または柔軟なコイル状であり得る。それは好適には離液性の液晶重合体であり、これは溶液中でその濃度が臨界濃度を超えると液晶ドメインを形成する。剛性ポリアレーンアゾール重合体が30%のメタンスルホン酸中で示す固有粘度は好適には少なくとも約10dL/g、より好適には少なくとも約15dL/g、最も好適には少なくとも約20dL/gである。

【0037】

本発明の特定態様を図1を参照して考察する。いくつかの態様では、当該重合体を酸である溶媒中で生じさせることでドープ溶液2を生じさせる。他の態様では、当該重合体を生じさせた後に酸である溶媒に溶解させる。いずれも本発明の範囲内である。好適には、当該重合体を酸である溶媒中で生じさせた後、それを本発明で用いる。その重合体とポリ磷酸が入っているドープ溶液2には重合体が典型的にこの重合体が押出し加工そして凝固後に受け入れられるフィラメント6を形成するに充分なほど高い濃度で入っている。その重合体が離液性液晶の場合、そのドープ2中の重合体濃度を好適には液晶ドープが生じるに充分なほど高くする。その重合体濃度を好適には少なくとも約7重量パーセント、より好適には少なくとも約10重量パーセント、最も好適には少なくとも約14重量パーセントにする。最大濃度を典型的には主に実用上の要因、例えば重合体の溶解性およびドープの粘度などによって選択する。その重合体の濃度を好適には30重量パーセント以下、より好適には約20重量パーセント以下にする。

【0038】

その重合体ドープ溶液2に添加剤、例えば抗酸化剤、滑剤、紫外線遮断剤、着色剤などを入れてもよく、通常はそれらを入れる。

【0039】

前記重合体ドープ溶液2を典型的にはダイスもしくは紡績口金4に通して押出し加工または紡績することでドープフィラメントを生じさせるか或は紡績する。紡績口金4に含める穴の数を好適には多数にする。その紡績口金4の中の穴の数およびそれらの配置は本発明にとって決定的ではないが、経済性が理由で穴の数を最大限にするのが望ましい。紡績口金4に含める穴を数を約100から1000またはそれ以上にしてもよく、それらを円形、格子または他の所望配列のいずれかに配置してもよい。紡績口金4はドープ溶液2によって劣化しない如何なる材料で作られていてもよい。

【0040】

10

20

30

30

40

50

溶液を用いて纖維を紡績する時、かなりの数の方法を用いることができるが、しかしながら、湿式紡績および「エアギャップ」紡績が最も良く知られている。そのような紡績方法に適した紡績口金および浴の一般的な配置は本技術分野で良く知られており、米国特許第3,227,793号、3,414,645号、3,767,756号および5,667,743号に示されている図が高強度の重合体をそのように紡績する方法の例示である。「エアギャップ」紡績では典型的に最初に紡績口金に通して纖維を押出して気体、例えば空気の中に入れる。「エアギャップ」紡績（時にはまた「ドライジェット」湿式紡績としても知られる）を用いる方法の例示に役立たせる目的で図1を用い、紡績口金4から出したドープ溶液2は、非常に短い時間ではあるが、紡績口金4と凝固浴10の間のギャップ8（必ずしも空気が入っている必要はないが典型的に「エアギャップ」と呼ばれる）の中に入る。そのギャップ8の中に入れる流体は、凝固を誘発することも当該ドープと不利な反応を起こすこともない如何なる流体であってもよく、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウムまたは二酸化炭素などであってもよい。その押出されたドープ6は引き伸ばしの有り無しでエアギャップ8を通ることで延伸を受けた後、直ちに液状の凝固浴液の中に入る。別法として、その纖維に「湿式紡績」を受けさせることも可能である。湿式紡績の場合、典型的に、紡績口金に通して纖維を押出した後に凝固浴の液体の中に直接入らせるが、その紡績口金を一般的には前記凝固浴液の中に浸漬させておくか或は液面下に位置させる。本発明の方法で用いる纖維を生じさせる時にいずれの紡績方法も使用可能である。本発明のいくつかの態様では、エアギャップ紡績が好適である。

【0041】

その押し出されたドープ6を水または水と磷酸の混合物を入れておいた凝固浴10の中で「凝固」させ、それによって、ポリ磷酸をその押し出されたドープ6が次のいずれかの工程中に実質的な伸びを示さなくなるに充分なほど除去する。多数の纖維を同時に押出す場合、それらに凝固段階を受けさせる前、間および後にそれらを一緒にすることでマルチフィラメントヤーンを生じさせてもよい。本明細書で用いる如き用語「凝固」は、必ずしも、その押し出されたドープ6が流動する流体でありそして固相に変化することを意味するものでない。その押し出されたドープ6の温度は、それが凝固浴10の中に入る前に本質的に流動しないほど低い温度であってもよい。しかしながら、その凝固浴10によって当該フィラメントの凝固を確保するか或は完了させる、即ち当該重合体をドープ溶液2から実質的に固体状の重合体フィラメント12に変化させる。この凝固段階中に除去される溶媒、即ちポリ磷酸の量は、そのドープフィラメントが凝固浴の中に入っている時間、その浴10の温度およびそれに入っている溶媒の濃度に依存するであろう。

【0042】

如何なる特別な実施理論でも範囲を限定することを望むものでないが、本発明は、ある程度ではあるが、残存磷酸濃度が低いと長期の纖維特性がより良好に保存されることを見いだしたことが基になっていると考えている。これは、ある程度ではあるが、PPAを当該纖維から除去する前にそれに加水分解を受けさせておくことで達成可能であり、ポリ磷酸に実質的に加水分解を受けさせておくとその加水分解物を当該纖維から有効に除去することができることで低い残存磷酸濃度を達成することができると言えている。典型的にはPPAに実質的な加水分解を当該纖維が実質的に加水分解を受けないままである条件下で受けさせる。本発明を習得した本分野の技術者は本発明を実施するいろいろな様式を認識するであろうが、便利には、洗浄および/または中和段階を実施する前に当該フィラメントもしくはヤーンを加熱することでPPAに加水分解を受けさせておいてもよい。1つの加水分解様式には、凝固させた纖維を短時間対流加熱することが含まれる。対流加熱の代替法として、凝固させたままの湿った状態のフィラメントもしくはヤーンを沸騰水または酸水溶液に入れて加熱することで加水分解を起こさせることも可能である。そのような加熱処理によって、製品である纖維の引張り強度は充分に保持されながらPPAが加水分解を起こすようにする。そのような熱処理段階を個別のキャビネット14内で実施してもよいか、或はそれを最初の工程順として実施した後に現存の洗浄用キャビネット14の中で洗浄を1回以上行う段階を設けてもよい。

10

20

30

40

50

【0043】

いくつかの態様では、(a)当該ドープフィラメントと溶液の接触を浴槽またはキャビネット14中で起こさせることでPPAに加水分解を受けさせた後、(b)前記フィラメントと中和用溶液の接触を水と有効量の塩基が入っている浴槽またはキャビネット16の中で前記フィラメントに入っている磷酸、ポリ磷酸またはこれらの任意組み合わせが充分な量で中和されるに充分な条件下で起こさせることで加水分解と除去を実施する。

【0044】

その凝固させたフィラメントに付随するポリ磷酸(PPA)に実質的な加水分解を受けさせる処理を実施した後、フィラメントもしくはヤーン12を1回以上の洗浄段階で洗浄して残存する酸である溶媒/およびまたはPPA加水分解物の大部分をフィラメントもしくはヤーン12から除去することで、PPA加水分解物を前記フィラメントもしくはヤーン12から除去してもよい。そのフィラメントもしくはヤーン12の洗浄は、このフィラメントもしくはヤーン12を塩基で処理するかまたはフィラメントもしくはヤーンに塩基を用いた処理を行う前および/または後に水を用いた洗浄を行う複数回の洗浄で実施可能である。また、その後、そのフィラメントもしくはヤーンに酸を用いた処理を受けさせることで当該重合体に入っているカチオンの濃度を低くすることも可能である。その一連の洗浄は当該フィラメントを一連の浴槽および/または1個以上の洗浄用浴槽またはキャビネット14を示す。洗浄用キャビネットは、典型的に、1本以上のロールが入っている密封されたキャビネットを含んで成り、前記フィラメントは前記ロールの回りを複数回移動しつつ横切った後に前記キャビネットから出て行く。フィラメントもしくはヤーン12がロールの回りを移動している時にそれに洗浄用流体を噴霧する。その洗浄用流体を前記キャビネットの底に連続的に集めた後、それから排出させる。

10

20

30

【0045】

洗浄工程を制御する拡散速度は洗浄用流体1種または2種以上の温度の影響を受けることから、温度の選択は实际上重要な事項である。必要な滞留時間に応じて好適には20から90°Cの範囲の温度を用いる。その洗浄用流体を気体形態(蒸気)で加えてもよいが、より便利には、液状形態で供給する。好適には、多数の洗浄用浴槽またはキャビネットを用いる。フィラメントもしくはヤーン12をいずれか1つの洗浄用浴槽またはキャビネット14の中に滞留させる時間は、フィラメントもしくはヤーン12中の所望残存磷酸濃度に依存するが、好適には、滞留時間を約1秒から約2分以内の範囲内にする。連続工程の場合には、好適な多数の洗浄用浴槽および/またはキャビネットの中の全洗浄工程時間を好適には約10分以内、より好適には約5秒以上から約160秒以内にする。

【0046】

いくつかの態様において、PPA加水分解物を除去するに好適な塩基には、NaOH、KOH、Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃、KHCO₃、アンモニアまたはトリアルキルアミン、好適にはトリプチルアミンまたはこれらの混合物が含まれる。1つの態様における塩基は水溶性である。典型的な塩基水溶液には、NaOH、KOH、Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃およびKHCO₃またはこれらの混合物、より典型的にはNaOHが含まれる。

40

【0047】

当該纖維を塩基で処理した後の工程に、場合により、当該重合体纖維と結合または会合している過剰量の塩基もしくは塩基カチオンの全部または実質的に全部が除去されるよう前に前記フィラメントを水もしくは酸または両方が入っている洗浄用溶液と接触させる段階を含めてよい。その洗浄用溶液を洗浄用浴槽またはキャビネット18の中に加えてよい。

【0048】

洗浄後の纖維もしくはヤーン12を乾燥機20で乾燥させることで水および他の液体を除去してもよい。その乾燥機内の温度を典型的には80から130にする。その乾燥機内の滞留時間には5秒から恐らくは温度を低くした時の約5分にする。その乾

50

燥機の雰囲気を窒素または他の非反応性雰囲気にしてよい。次に、その纖維に場合によりさらなる処理を例えれば熱硬化用装置 22 内などで受けさせてよい。当該フィラメントの引っ張り強さを向上させそして / または分子の物理的歪みを解放するためのさらなる処理を窒素バージ管炉 22 内で実施してもよい。最後に、フィラメントもしくはヤーン 12 を巻き取り装置 24 で巻き取ってパッケージにする。そのフィラメントもしくはヤーンを工程全体に渡って移送する目的でロール、ピン、ガイドおよび / または電動装置 26 を適切に位置させる。

【 0 0 4 9 】

本明細書に記述する如き成形品には、押出し加工もしくはブロー成形品もしくはフィルム、鑄込み品などが含まれる。フィルムの製造は公知技術、例えば(1)当該ドープを平らな表面の上に流し込み成形するか、(2)当該ドープを押出し加工機で押出し加工することでフィルムを成形するか、或は(3)当該ドープフィルムを押出し加工およびブロー成形することで押出しブロー加工フィルムを成形することなどで実施可能である。典型的なドープフィルム押出し加工技術には、纖維で用いられる方法と同様な方法が含まれるが、その場合には、その溶液を紡績口金もしくはダイスに通してエアギャップまたは流体層の中に入らせた後に凝固浴槽の中に入らせる。ドープフィルムの押出し加工および配向のより詳細な記述を Pierini 他(米国特許第 5,367,042 号)、Chenevey(4,898,924)、Harvey 他(4,939,235) および Harvey 他(4,963,428) に見ることができる。典型的には、その生じさせるドープフィルムの厚みを好適には約 250 ミル(6.35 mm) 以下にし、より好適には、その厚みを最大で約 100 ミル(2.54 mm) にする。

【 0 0 5 0 】

PPA の加水分解物を除去した後に乾燥させたフィラメントの燐含有量が好適には約 5,000 ppm(0.5%) 重量未満、より好適には約 4,000 ppm(0.4%) 重量未満、最も好適には約 2,000 ppm(0.2%) 重量未満になるようとする。

【 0 0 5 1 】

本発明は、更に、一部として、本発明のフィラメントを多数含んで成るヤーン、本発明のフィラメントまたはヤーンを含有させたファブリック、そして本発明のファブリックを含有させた製品にも向けたものである。

【 0 0 5 2 】

[実施例]

実験試験方法

以下の実施例では以下に記述する試験方法を用いた。

【 0 0 5 3 】

温度：温度を全部摂氏度()で測定する。

【 0 0 5 4 】

デニールを ASTM D 1577 に従って測定し、これは 9000 メートルの纖維の重量(グラム)として表される如き纖維の線形密度である。

【 0 0 5 5 】

引っ張り強さを ASTM D 885 に従って測定し、これはデニール当たりのグラムとして表される如き纖維の最大もしくは破断時応力である。

【 0 0 5 6 】

元素分析：アルカリカチオン(M) および燐(P) の元素分析値を下記の如き誘導結合プラズマ(ICP) 方法に従って測定する。重量を正確に測定しておいたサンプル(1 - 2 グラム) を CEM Star 6 マイクロ波装置の石英製容器の中に入れ。濃硫酸(5 ml) を加えた後、渦巻き攪拌することで湿らせる。前記容器に冷却器を連結した後、サンプルを適度炭化方法を用いて分解させる。この方法はサンプルを 260 以下のいろいろな温度に加熱することで有機材料を炭化させることを伴う。その装置を用いていろいろな分解段階で一定分量の硝酸を自動的に加える。透明な最終的液状分解物を室温に冷却した後、脱イオン水で 50 ml に希釈する。Perkin Elmer optima 誘

10

20

30

40

50

導結合プラズマ装置を製造業者が推奨する条件および設定で用いて前記溶液を分析することができる。1サンプル当たり数種の異なる波長を用いて全体で26種の異なる元素を分析することができる。特定の元素、例えばナトリウムおよび燐などの場合には1/10の希釈度が必要であり得る。較正標準は1から10 ppmである。

【0057】

工程実施例

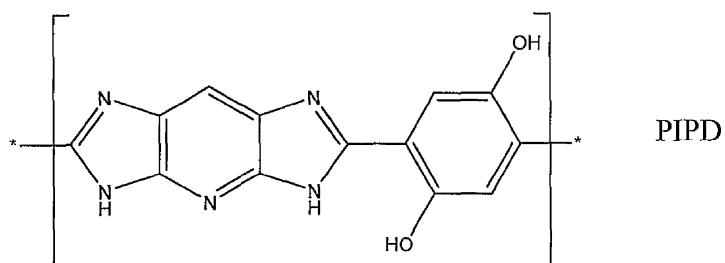
以下の実施例の多くは本発明のいろいろな態様を例示する目的で示すものであり、決して限定するとして解釈されるべきでない。重合体の固体濃度、単量体を基にした重量パーセントおよび重合体溶液のP₂O₅濃度パーセントの全部をTAPとDHTAが1:1モルの錯体としてのTD-錯体を基準にして表す。このTD-錯体は一水化物であると考えている。10

【0058】

以下の実施例では、ポリ(ジヒドロキシ)パラ-フェニレンピリドビスイミダゾール) [本明細書ではまた「PIPД」とも呼び、これを互変異性形態の中の1つとして以下に示す]をポリ燐酸に18重量パーセント入れることで構成させた重合体溶液を用いてPIPДフィラメントを紡績した。その溶液を紡績口金から押出し、エアギャップに通すことと延伸を受けさせた後、それを水中で凝固させた。次に、そのヤーンを湿った状態で追加的段階無しにボビンに巻き取った。そのヤーンに処理を6時間以内に受けさせない時には、そのボビンに巻き取った湿った状態のヤーンを更に加工するまで冷蔵しておいた。20

【0059】

【化4】



30

【0060】

以下に示す実施例の中のいくつかは、新しく紡績した繊維に残存する(ポリ)燐酸に加水分解を受けさせるのもそれを除去するのも困難であることを例示するものである。以下の実施例では、PIPДをポリ燐酸(P₂O₅が82.1%)に18重量パーセント入れることで生じさせた重合体溶液を用いてPIPДフィラメントを紡績した。その溶液を穴の数が約250個の紡績口金から押出し、エアギャップに通すことと延伸を受けさせた後、それを水中で凝固させた。

【実施例1】

【0061】

この上に記述したようにして紡績したある長さの湿った状態のヤーン(図2)をホットプレートの上に置いて、前記ヤーンに残存するポリ燐酸に加水分解を受けさせる試みで、前記プレートを約180℃の表面温度で作動させた。これらのサンプルを30秒間接触させたままにした。最初の10秒以内の接触の間に損傷が現れると同時に水が蒸発した。そのヤーンのフィラメントが一緒に融合したことから、そのヤーンは使用不可になった。ホットプレートを約220、240および260℃の温度で用いて湿った状態のヤーンの追加的サンプルに実験を更に3回繰り返して受けさせたが、結果は同様であった。図3は、約180℃に加熱したヤーンのデジタル写真のコピーであり、これは、そのフィラメントが損傷を受けたことを示している。40

【0062】

記述したようにして紡績した追加的長さの湿った状態のヤーンを室温の空气中に放置す50

ることで表面の液体を実質的な量で除去した後、ホットプレートの上に置いて、前記ヤーンに残存するポリ磷酸に加水分解をこの上に記述した様式と同じ様式および同じ温度(180、220、240および260)で受けさせた。そのような様式の処理を受けさせたヤーンの個々の繊維は数本が互いに若干接着したが、それらを分離させるのは容易であった。そのフィラメントはフィラメントの特徴を実質的な損傷無しに保持していた。図4は、約180に加熱したヤーンのデジタル写真のコピーであり、これは、そのフィラメントが損傷を実質的に全く受けていないことを示している。

【0063】

実施例2、3、4および5では、この上に記述した湿った状態のヤーンに処理を図5に示す装置を用いて受けさせた。湿った状態のヤーンをボビン1から巻き戻した後、フィードロール2の上に送った。そのフィードロールは前記ヤーンにかかる張力を工程全体に渡って維持する役割をした。次に、そのヤーンを1組の直径が6"で中心ラインの間隔が12インチの電気加熱ロール3に送ると、そのヤーンは前記ロールの回りに前進螺旋巻き(spiral advancing wraps)の状態で巻き付けられた後、ボビン4上に巻き取られる。実施例2、3、4および5では、1番目の段階として、ヤーンがフィードロール上に位置する間にヤーンに水スプレー5をかけたが、実施例4および5では、2番目の段階として、水スプレー5および/または7をかけなかった。1つの実施例では、そのヤーンを電気加熱ロールに送る前にそれに更に水スプレーをかけた。また、他の特定実施例では、ヤーンが加熱ロール上に位置する間に蒸気6をヤーンに当てた。

【0064】

以下に示す実施例の中のいくつかでは、電気加熱ロール3を低い方の温度(<150)で作動させ、いくつか実施例では、それらを高い方の温度(>150)で作動させ、そして他の実施例では、ロールを用いて、低い方の温度でヤーンから表面の液体を除去することとその後に前記ヤーンをより高い温度で更に処理してポリ磷酸に加水分解を受けさせることの両方を実施した。そのように低い方の温度処理と高い方の温度処理を前記ヤーンを以下に示すようにして前記装置に2回通することで達成した。湿った状態のヤーンをボビン1から巻き戻し、低い方の温度に加熱しておいたロール3を用いて表面の液体を除去した後、その処理したヤーンをボビン4に巻き取った。次に、表面の液体が取り除かれたヤーンを含有するボビン1に巻き戻しを受けさせた後、そのヤーンを2回目として高い方の温度で作動するように加熱しておいたロール3が備わっている装置に通した。

【実施例2】

【0065】

この実施例では、ドープ溶媒であるポリ磷酸を典型的な濃度で含有する湿った状態のヤーンに処理を熱ロール上で通常様式(熱ロールと接触させる前に乾燥段階を設けない)で受けさせるとフィラメントが望ましくない融合を起こすことを例示する。異なる3種類の紡績したままの湿った状態の供給ヤーンの紡績を、表1に示す供給ヤーン番号A3ではP₂O₅が82.1重量%であるのに対比させてP₂O₅が83重量%のポリ磷酸を用いて紡績する以外は上述したようにして実施した。その湿った状態のヤーンを測定表面温度が180から260で作動している1対の加熱ロール3上で61メートル/分(200フィート/分)で処理した後、ボビンに巻き取った。その加熱ロール上で処理したヤーンは非常に堅くかつ個々のフィラメントの融合度合は受け入れられない度合であることを観察した。加うるに、その熱ロールに望ましくない繊維残留物が融合していることも観察したが、それは磷酸および重合体を含有していた。処理の追加的詳細および結果を表1に示す。項目A(h)、A(j)、A(k)およびA(I)には追加的水スプレー7を加えた。次に、そのボビンを室温に維持されている5個の連続的に位置する浴の各々の中に5分ずつ浸漬することで、前記ボビン上のヤーンに洗浄および中和を受けさせた。前記浴は順に水、水中2%の水酸化ナトリウム、水、水中2%の酢酸そして水であった。次に、そのボビン上のヤーンを空気で乾燥させた後、ヤーンのサンプルを採取した。そのヤーンに残存する磷酸の含有量は極めて多様であり、約0.77重量パーセントから約6.41重量パーセントの範囲の磷酸であることを確認した。加うるに、前記供給ヤーンの中の1つのサンプ

10

20

30

40

50

ルに洗浄および中和を加熱ロール上で処理を受けさせることなく前記と同様にして受けさせた結果、そのサンプルの残存燐含有量は3.5重量パーセントの燐であった。

【0066】

【表1】

表1

| サンプル | 供給ヤーン | ロール温度 (°C) | 張力 | 巻き | ヤーンの デニール | 燐 (重量%) | |
|------|-------|---------------|-----|----|--------------|------------|----|
| A(a) | A1 | 180 | 200 | 35 | 560 | 6.41 | 10 |
| A(b) | A1 | 180 | 250 | 17 | 493 | 2.54 | |
| A(c) | A2 | 202 | 250 | 17 | 503 | 3.42 | |
| A(d) | A2 | 201 | 250 | 34 | 465 | 1.77 | |
| A(e) | A2 | 221 | 250 | 17 | 458 | 0.77 | |
| A(f) | A3 | 221 | 250 | 17 | 423 | 3.00 | |
| A(g) | A3 | 220 | 250 | 35 | 466 | 4.26 | |
| A(h) | A3 | 220 | 250 | 35 | 461 | 2.97 | |
| A(i) | A3 | 220 | 250 | 5 | 458 | 4.37 | |
| A(j) | A3 | 220 | 250 | 5 | 442 | 2.82 | |
| A(k) | A3 | 239 | 300 | 5 | 458 | 3.12 | |
| A(l) | A3 | 260 | 300 | 5 | 435 | 2.15 | |
| A(m) | A2 | -- | -- | -- | 357 | 3.50 | 20 |

【実施例3】

【0067】

加熱ロール3の温度を低くして実施例2の工程を繰り返した。熱処理を受けさせたヤーン中の燐パーセントを測定する目的で、そのヤーンからかせサンプルを得た後、そのかせサンプルを連続的に位置する5個の浴の各々の中に20秒ずつ浸漬することで、それらに洗浄および中和を受けさせた。1番目の浴に沸騰水を入れた。次の4個の浴（水中2%の水酸化ナトリウム；水；水中2%の酢酸；および水）を60に維持した。そのサンプルに燐含有量に関する評価をこの上に記述したようにして受けさせた。

【0068】

30

用いる熱ロールの温度を低くした時に結果としてもたらされたヤーンでは、残存燐含有量およびフィラメント融合度合がいくらか低かった。その処理を受けさせたヤーンの残存燐含有量は0.81から1.96であった。前記供給ヤーンの中の1つに加熱ロール処理を受けさせないで残存燐含有量を同様な様式で測定した結果、そのサンプルの残存燐含有量は1.73重量パーセントの燐であった。処理の追加的詳細および結果を表2に示す。項目B(c)には、加熱ロールに送る前に追加的水スプレー7をかけた。

【0069】

【表2】

表2

| サンプル | 供給ヤーン | ロール温度 (°C) | 張力 (g) | 巻き | 燐 (重量%) |
|------|-------|---------------|-----------|----|------------|
| B(a) | B1 | 135 | 75 | 33 | 1.44 |
| B(b) | B1 | 135 | 75 | 33 | 1.65 |
| B(c) | B1 | 135 | 75 | 33 | 1.94 |
| B(d) | B1 | 162 | 75 | 33 | 0.96 |
| B(e) | B2 | 162 | 75 | 33 | 0.81 |
| B(f) | B2 | 162 | 100 | 33 | 1.1 |
| B(g) | B2 | 162 | 400 | 33 | 0.99 |
| B(h) | B2 | 162 | 100 | 35 | 1.05 |
| B(i) | B1 | -- | -- | -- | 1.73 |

【実施例4】

【0070】

この実施例には、表面の流体の大部分を除去する1番目の段階そしてそのヤーンに残存するポリ燐酸に迅速加水分解を受けさせて分子量がより低い燐酸またはオリゴマーを生じさせる2番目の段階を用いた2段階加水分解方法を例示する。

【0071】

異なる2種類の紡績したままの湿った状態の供給ヤーン(表3、2-1および2-2)に処理を105の温度で作動している加熱ロール3上で61メートル/分(200フィート/分)で表面の液体が実質的な量で除去されるようにフィードロールスプレー5のスイッチを入れて受けさせた後、その結果として得たヤーンをボビン上に集めた。次に、前記ボビン(2-2)のヤーンに2回目の処理をフィードロールスプレー5のスイッチを切った状態で193から197の温度で作動している加熱ロール3(温度が高い方の2番目の段階のロール)を用いて受けさせ、この2回の処理を受けさせたヤーンをボビン上に集めた。処理の追加的詳細を表3に示す。項目2(d)および2(e)には追加的に蒸気霧囲気6を与えた。別の紡績したままの供給ヤーン(表3、2-3)をボビン上で室温の空気中に約2時間以上放置することで表面の液体を実質的な量で除去した後、フィードロールスプレー5のスイッチを切った状態で2番目の段階の温度が高い方のロール上で直接処理した[項目2(h)および2(i)]。項目2(h)には追加的に蒸気霧囲気6を与えた。

【0072】

次に、供給ヤーン、105で処理したヤーンおよび2回の処理を受けさせたヤーンのサンプルに洗浄および中和を受けさせた。各ヤーンからかせサンプルを得た後、そのかせサンプルを連続的に位置する5個の浴の各々の中に20秒ずつ浸漬することで、それらに洗浄および中和を受けさせた。これらの浴は順に沸騰水；水中2%の水酸化ナトリウム；水；水中2%の酢酸；および水であった。その1番目の浴に沸騰水を入れ、続いて他の4個の浴を60に維持し、そして順に、水中2%の水酸化ナトリウム；水；水中2%の酢酸；および水にした。そのヤーンのフィラメントは洗浄段階中に容易に離れることを観察し、かつそのヤーンはフィラメントの融合を実質的に全く示さなかった。

【0073】

次に、その洗浄および中和を受けさせたヤーンに残存燐含有量に関する試験を受けさせた。105で処理したヤーンおよび2回の処理を受けさせたヤーンの残存燐含有量はそれぞれ約1.7重量パーセントおよび0.3重量パーセントであった。室温の空気中に約2時間以上放置した後に温度が高い方のロール上で処理したヤーンの残存燐含有量は約0.3重量パーセントであった。加うるに、供給ヤーンのサンプルに表面の液体の除去も加熱ロールを用いた処理も受けさせることもなく洗浄そして中和をこの上に示したようにして受けさせた結果、そのようなサンプルの残存燐含有量は約2.2重量パーセントの燐で

10

20

30

40

50

あった。

【0074】

【表3】

表3

| サンプル | 供給ヤーン | 1番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 2番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 燐 (重量%) |
|------|-------|--------------------|----|--------------------|----|------------|
| 2(a) | 2-1 | 105 | 30 | -- | -- | 1.74 |
| 2(b) | 2-1 | 105 | 30 | -- | -- | 1.76 |
| 2(c) | 2-2 | 105 | 30 | 193 | 30 | 0.27 |
| 2(d) | 2-2 | 105 | 30 | 190 | 30 | 0.28 |
| 2(e) | 2-2 | 105 | 30 | 195 | 30 | 0.27 |
| 2(f) | 2-2 | -- | -- | -- | -- | 2.10 |
| 2(g) | 2-1 | -- | -- | -- | -- | 2.28 |
| 2(h) | 2-3 | 空気乾燥 | -- | 200 | 30 | 0.23 |
| 2(i) | 2-3 | 空気乾燥 | -- | 193 | 30 | 0.26 |

【実施例5】

【0075】

温度を若干異ならせかつ加熱ロールへの巻き数を少なくして実施例4の工程を繰り返した。その結果として得たヤーンは個々のフィラメントの融合を実質的に全く示さず、そして2回の処理を受けさせたヤーンは全部が0.5重量パーセント未満の残存燐含有量を示した。処理の追加的詳細および結果を表4に示す。

【0076】

【表4】

表4

| サンプル | 供給ヤーン | 1番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 2番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 燐 (重量%) |
|------|-------|--------------------|----|--------------------|----|------------|
| 3(a) | 3-1 | 110 | 4 | -- | -- | 2.16 |
| 3(b) | 3-1 | 110 | 4 | 205 | 4 | 0.48 |
| 3(c) | 3-1 | 110 | 4 | 200 | 8 | 0.14 |
| 3(d) | 3-1 | 110 | 4 | 200 | 12 | 0.48 |
| 3(e) | 3-1 | 110 | 4 | 200 | 20 | 0.32 |

【0077】

実施例6から9では、ヤーンをボビンからではなく紡績用凝固浴から直接得た。そのヤーンに処理を1組の直径が7.5"で中心ラインの間隔が10インチの電気加熱ロール上で受けさせたが、この場合、そのヤーンは前記ロールの回りに前進螺旋巻きの状態で巻き付けられる。

【0078】

これらの実施例では、かせサンプルを得た後、それに処理および分析をこの上の実施例3に記述したようにして受けさせた。

【実施例6】

【0079】

この実施例には2段階加水分解方法を例示し、この実施例では、紡績したままの纖維を凝固浴から直接得たが、これは、温度が低い方の加熱表面を用いて表面の液体を除去している間にフィラメントが融合しないようにするには紡績したままのヤーンの中のフィラメントの表面に存在する酸を制御する必要があることを例示するに役立たせるものである。この上に示したのと同様に表面の流体の大部分を除去する目的で1番目の段階を用い、かつ当該ヤーンに残存するポリ燐酸に迅速加水分解を受けさせる目的で2番目の段階を用い

10

20

40

50

る。

【0080】

凝固から直接得た2種類の湿った状態の供給ヤーンに個別の処理を1対の加熱ロール上で57メートル/分(187フィート/分)で受けさせることで前記ヤーンの表面の液体を実質的な量で除去した。当該ヤーンから表面の液体を実質的に除去する前に最初の濯ぎを行いかつ当該フィラメントの表面の酸性流体を除去する目的で水スプレーおよびストリッピングピン(stripping pins)を前記装置に加えた。そのような配置を図6に示す。2組のファンスプレーノズル(fan spray nozzles)10と2組のストリッピングピン11を交互に用いた。濯ぎ用スプレーをかけたのは凝固から直接得た供給ヤーンのみであり、2番目の段階ではヤーンにスプレーを用いなかった。図6中の1は、1番目の段階として、凝固から直接得たヤーンに相当し、そしてまた、2番目の段階として、段階1のボビンから巻き戻したままのヤーンに相当する。

【0081】

湿った状態の供給ヤーンに段階1で処理を受けさせる時のロール表面温度を110にした。次に、段階1のヤーンをボビンに巻き取った。次に、そのボビンから得たヤーンに2番目の段階の処理を200の温度で作動している加熱ロール上で57メートル/分(187フィート/分)で受けさせた後、その2回の処理(段階1および2)を受けさせたヤーンをボビン上に集めた。操作の追加的詳細を表5に示す。次に、段階1のヤーンおよび2回の処理(段階1および2)を受けさせたヤーンのサンプルに洗浄そして中和を受けさせた。

【0082】

その洗浄そして中和を受けさせたヤーンに残存燐含有量に関する試験を受けさせた。段階1のヤーンおよび2回の処理を受けさせたヤーンの残存燐含有量はそれぞれ約2.45から2.48重量パーセントおよび0.25から0.76重量パーセントであった。その2回の処理を受けさせたヤーンはフィラメントの融合も損傷も本質的に全く示さなかった。

【0083】

【表5】

表5

| サンプル | 供給ヤーン | 1番目の段階の 温度(°C) | 巻き | 2番目の段階の 温度(°C) | 巻き | 燐 (重量%) |
|------|-------|-------------------|----|-------------------|----|------------|
| 4(a) | 4-1 | 110 | 6 | -- | -- | 2.48 |
| 4(b) | 4-1 | 110 | 6 | 200 | 6 | 0.25 |
| 4(c) | 4-1 | 110 | 6 | 200 | 12 | 0.45 |
| 4(d) | 4-2 | 110 | 6 | -- | -- | 2.45 |
| 4(e) | 4-2 | 110 | 6 | 200 | 6 | 0.76 |

【実施例7】

【0084】

加熱ロール上の滞留時間の効果をより良好に決定する目的で、紡績から直接得た供給ヤーンに加えて水スプレーとストリッピングピンを用いた時の供給ヤーン(2種類の供給ヤーン)を用いて実施例6の工程を繰り返した。処理の追加的詳細を表6に示す。

【0085】

次に、洗浄そして中和を受けさせたヤーンに残存燐含有量に関する試験を受けさせた。2回の処理を受けさせた最終的ヤーンが示した残存燐含有量は非常に低くかつフィラメントの融合も損傷も本質的に全く存在していなかった。

【0086】

【表6】

表6

| サンプル | 供給ヤーン | 1番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 2番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 燃 (重量%) |
|------|-------|--------------------|----|--------------------|----|------------|
| 5(a) | 5-1 | 108 | 6 | -- | -- | 2.81 |
| 5(b) | 5-1 | 108 | 6 | 192 | 4 | 0.75 |
| 5(c) | 5-1 | 108 | 6 | 192 | 6 | 0.58 |
| 5(d) | 5-1 | 108 | 6 | 192 | 12 | 0.39 |
| 5(e) | 5-2 | 106 | 6 | -- | -- | 2.46 |
| 5(f) | 5-2 | 106 | 6 | 192 | 4 | 0.72 |
| 5(g) | 5-2 | 106 | 6 | 192 | 6 | 0.56 |
| 5(h) | 5-2 | 106 | 6 | 192 | 12 | 0.32 |

【実施例8】

【0087】

紡績から直接得た2種類の供給ヤーンに関して実施例6の工程を繰り返した。しかしながら、この実施例では、ヤーンを紡績した後にこの上の実施例で用いた凝固用水浴とは対照的に水中20パーセントの磷酸である凝固用浴の中に入れた。この工程に、また、水スプレーの代わりに3個の水洗浄用トレー15を室温で用いかつ追加的に一体型ストリッピングピン11(図7)を用いることによる修飾を受けさせた。

【0088】

各供給ヤーン(6-1および6-2)に関して、予備乾燥を実施する直前にストリッピングピンから液状のサンプルを採取し、これらの液状サンプルの磷酸含有量(重量パーセント)はそれぞれ2.35%および1.07%であることを確認した。処理の追加的詳細を表7に示す。

【0089】

次に、洗浄そして中和を受けさせたヤーンに残存燃含有量に関する試験を受けさせた。2回の処理を受けさせた最終的ヤーンが示した残存燃含有量は非常に低くかつフィラメントの融合も損傷も本質的に全くなかった。

【0090】

【表7】

表7

| サンプル | 供給ヤーン | 1番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 2番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 燃 (重量%) |
|------|-------|--------------------|----|--------------------|----|------------|
| 6(a) | 6-1 | 108 | 6 | -- | -- | 2.39 |
| 6(b) | 6-1 | 108 | 6 | 200 | 4 | 0.57 |
| 6(c) | 6-1 | 108 | 6 | 200 | 6 | 0.46 |
| 6(d) | 6-1 | 108 | 6 | 200 | 11 | 0.39 |
| 6(e) | 6-2 | 108 | 6 | -- | -- | 2.19 |
| 6(f) | 6-2 | 108 | 6 | 200 | 4 | 0.69 |
| 6(g) | 6-2 | 108 | 6 | 200 | 6 | 0.43 |
| 6(h) | 6-2 | 108 | 6 | 200 | 12 | 0.30 |

【実施例9】

【0091】

凝固から直接得た2種類の供給ヤーンに関して、下記を除いて実施例6の工程を繰り返した。この工程を水スプレーもストリッピングピンも無しに実施した。また、段階1で供給ヤーンを処理する時のロール表面温度を110または130のいずれかにした。操作

10

20

30

40

50

の追加的詳細を表8に示す。次に、段階1の処理を受けさせたヤーンおよび2回の処理を受けさせたヤーンのサンプルに洗浄および中和を受けさせた。

【0092】

次に、洗浄そして中和を受けさせたヤーンに残存燐含有量に関する試験を受けさせた。段階1のヤーンの残存燐含有量は約1.74から1.84重量パーセントであり、そして2回の処理を受けさせたヤーンの残存燐含有量は約0.69から1.41重量パーセントであった。また、その2回の処理を受けさせたヤーンは損傷を受けておりかつフィラメントがいくらか融合していることも観察した。

【0093】

【表8】

10

表8

| サンプル | 供給ヤーン | 1番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 2番目の段階の 温度 (°C) | 巻き | 燐 (重量%) |
|------|-------|--------------------|----|--------------------|----|------------|
| C(a) | C-1 | 130 | 10 | -- | -- | 1.84 |
| C(b) | C-1 | 130 | 10 | -- | -- | 1.74 |
| C(c) | C-2 | 110 | 10 | -- | -- | 1.77 |
| C(d) | C-2 | 110 | 10 | 200 | 7 | 1.26 |
| C(e) | C-2 | 110 | 10 | 200 | 10 | 1.41 |
| C(f) | C-2 | 110 | 10 | 200 | 10 | 1.40 |
| C(g) | C-2 | 110 | 10 | 200 | 15 | 1.14 |
| C(h) | C-1 | 130 | 10 | 200 | 7 | 0.89 |
| C(i) | C-1 | 130 | 10 | 200 | 15 | 0.71 |
| C(j) | C-1 | 130 | 10 | 200 | 15 | 0.69 |

20

【0094】

本資料に引用または記述した特許、特許出願および公開の各々の開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる。

【0095】

本分野の技術者は、本発明の好適な態様に対して数多くの変更および修飾を成すことができそしてそのような変更および修飾を本発明の精神から逸脱することなく行うことができるることを理解するであろう。従って、添付請求項に本発明の真の精神および範囲内に入る如きそのような相当する変形の全部を包含させることを意図する。

30

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンに入っているポリ燐酸に加水分解を受けさせる方法であって、

a) 未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンの中のフィラメントから表面の液体を除去し、そして

b) 前記ヤーンを熱表面と接触させてポリ燐酸に加水分解を受けさせる、ことを含んで成っていて、前記フィラメントが実質的に融合していないままである方法。

40

2. 更に、

c) ポリ燐酸の加水分解物を前記ヤーンから除去する、段階も含んで成る前記1記載の方法。

3. 前記未乾燥ヤーンの中のフィラメントから表面の液体を除去することが乾燥を実施することを含んで成る前記1記載の方法。

4. 前記乾燥を約140度未満の温度で実施する前記3記載の方法。

5. 前記乾燥を約120度未満の温度に加熱したロール上で実施する前記4記載の方法。

6. 前記未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンの中のフィラメントから表面の液体を除去する前に前記未乾燥紡績マルチフィラメントヤーンを水性流体で灌いでおく前記1記載の方法。

50

- 7 . 前記熱表面が加熱されたロールを含んで成る前記 1 記載の方法。
 8 . 前記熱表面の表面温度を少なくとも約 150 にする前記 1 記載の方法。
 9 . 前記熱表面の表面温度を少なくとも約 180 にする前記 8 記載の方法。
 10 . 前記ポリ磷酸の加水分解物を前記ヤーンから除去することが塩基を用いた洗浄を実施することを包含する前記 2 記載の方法。
 11 . 前記ヤーンを塩基で洗浄する前および後にそれを水で洗浄する前記 10 記載の方法。

12 . 前記塩基が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、重炭酸ナトリウムまたはこれらの任意組み合わせを含んで成る前記 10 記載の方法。 10

13 . 前記塩基が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、重炭酸ナトリウムまたはこれらの任意組み合わせを含んで成る前記 11 記載の方法。

14 . 後で前記ヤーンを揮発性酸で洗浄する前記 10 記載の方法。

15 . 前記マルチフィラメントヤーンがポリアレーンアゾール重合体のフィラメントを含んで成る前記 1 記載の方法。

16 . 前記ポリアレーンアゾールがポリピリドアゾールである前記 15 記載の方法。

17 . 前記ポリピリドアゾールがポリピリドビスイミダゾールである前記 16 記載の方法。

18 . 前記ポリピリドビスイミダゾールがポリ(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前記 17 記載の方法。 20

19 . 前記ポリアレーンアゾールがポリベンゾアゾールである前記 15 記載の方法。

20 . 前記ポリベンゾアゾールがポリベンゾビスオキサゾールである前記 19 記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【0096】

詳細な説明を以下の如く記述する添付図と関連させて本発明をより完全に理解することができるであろう。

【図 1】図 1 は、ポリアレーンアゾール繊維製造工程の図式図である。

【図 2】図 2 は、ある長さの湿った状態の紡績したヤーンのデジタル写真のコピーである。 30

【図 3】図 3 は、表面の液体を除去しないでヤーンをホットプレート上で 180 に加熱するとそれのフィラメントが損傷を受けたことを示すデジタル写真のコピーである。

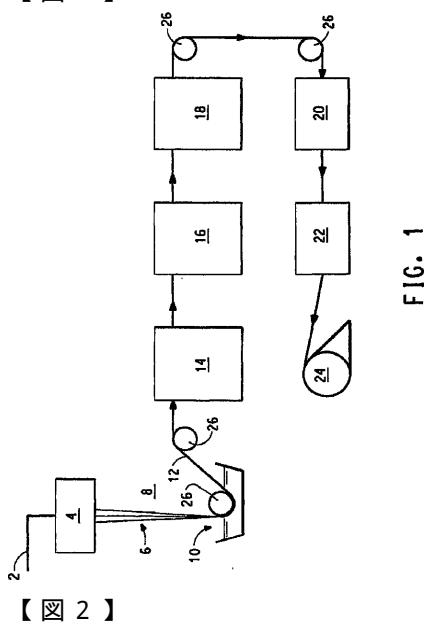
【図 4】図 4 は、最初に空気で乾燥させて表面の液体を除去しておいた後に 180 に加熱したヤーンはフィラメントの損傷を実質的に全く示さないことを示すデジタル写真のコピーである。

【図 5】図 5 は、湿式処理装置の図式図である。

【図 6】図 6 は、水スプレーとストリッピングピンを加えた湿式処理装置の図式図である。

【図 7】図 7 は、洗浄用トレーとストリッピングピンを加えた湿式処理装置の図式図である。 40

【図1】



【図2】

Figure 2



【図3】

Figure 3



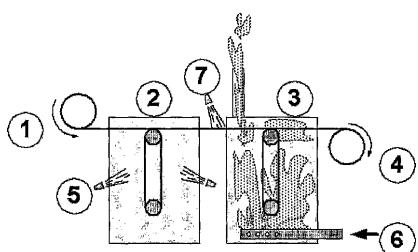
【図4】

Figure 4



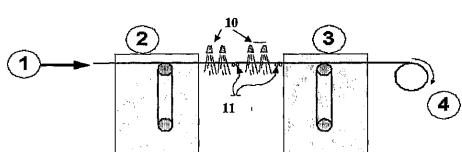
【図5】

Figure 5



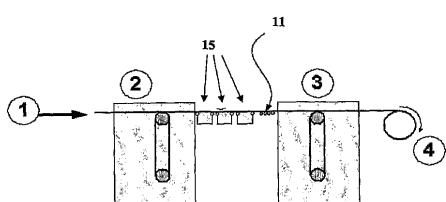
【図6】

Figure 6



【図7】

Figure 7



フロントページの続き

(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
(74)代理人 100145953
弁理士 真柴 俊一郎
(72)発明者 ニュートン,クリストファー・ウェリアム
アメリカ合衆国バージニア州 23221リツチモンド・エルウッドアベニュー 3713

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開平9-78349(JP,A)
特開平9-78350(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D01F1/00-6/96,9/00-9/04