

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5992443号  
(P5992443)

(45) 発行日 平成28年9月14日(2016.9.14)

(24) 登録日 平成28年8月26日(2016.8.26)

(51) Int.Cl.

D01F 6/80 (2006.01)

F1

D01F 6/80 331

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-549570 (P2013-549570)  
 (86) (22) 出願日 平成24年1月13日 (2012.1.13)  
 (65) 公表番号 特表2014-503711 (P2014-503711A)  
 (43) 公表日 平成26年2月13日 (2014.2.13)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/021245  
 (87) 國際公開番号 WO2012/097254  
 (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 61/432,339  
 (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】コポリマー纖維の生成および乾燥

## (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未乾燥纖維中の水を低減する方法であって、前記方法は、連続プロセスにおいて以下の工程、

(a) 前記纖維の含水量が60重量%未満になるまで、少なくとも0.1wt%の硫黄を有する未乾燥纖維を150以下で乾燥させる工程と、

(b) 150を超えて前記纖維をさらに乾燥させる工程であって、前記纖維の前記含水量が60重量パーセント未満になる工程とを有し、

前記纖維が、追加の連続工程もしくは別個の工程のどちらかで少なくとも350までさらに加熱され、

前記未乾燥纖維は、硫酸及びコポリマーを含むドープ溶液から紡糸される、方法。

## 【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コポリマーを含んでなるフィラメントを生成する方法であって、連続プロセスにおいて以下の工程、

(a) 前記コポリマーの硫酸溶液から凝固浴中でフィラメントを紡糸する工程と、

(b) 前記フィラメントを1種もしくは複数種の(i)洗浄流体および(ii)中和液と接触させる工程と、

10

20

(c) 前記纖維の含水量が 60 重量%未満になるまで、少なくとも 0.1 wt % の硫黄を有する前記フィラメントを 150 以下で乾燥させる工程と、

(d) 工程 (c) よりも高い温度で前記フィラメントをさらに乾燥させる任意選択的な工程と、

(e) 150 を超えて前記フィラメントをさらに乾燥させる工程であって、前記纖維の前記含水量が 60 重量パーセント未満になる工程とを含み、

前記フィラメントは、追加の連続工程もしくは別個の工程のどちらかで少なくとも 350 までさらに加熱される方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、コポリマー纖維を生成する方法および乾燥させる方法に関する。

【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、高性能の高分子纖維の開発を可能としてきた。例えば、複素環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、纖維を洗浄して乾燥し、必要に応じて、乾燥纖維をさらに加熱処理することにより、高強度纖維に形成されることが可能である。高性能の高分子纖維の一例は、パラアラミド纖維、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】

纖維強度は、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、纖維強度は、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、纖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、結果として纖維強度を増大する。

【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纖維は、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纖維の大部分は、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してきた。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 Rusa (登録商標) の下でロシアで製造される高強度纖維の基盤である。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、纖維に紡糸されることが可能である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

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纖維が、低い乾燥温度でさえも連続プロセスで乾燥される際に、熱損傷を受けやすいことが、十分に理解されていなかった。この熱損傷が、低下した引張特性を有する糸条をもたらしうる。従って、損傷することなく、これらのコポリマー纖維を乾燥させて、さらなる熱処理をする新規な方法が必要とされている。

【0006】

重合溶液から直接コポリマー纖維を作製し、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

50

渡って優れた物理的特性を有するコポリマー纖維を提供する、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】

【0007】

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未乾燥纖維中の水分を低減するプロセスに関する。そのプロセスは、連続プロセスにおいて以下の工程(a)纖維の含水量が60重量未満になるまで、少なくとも0.1wt%の硫黄を有する未乾燥纖維を150以下で乾燥させる工程と、(b)150を超えて、纖維をさらに乾燥させる工程であって、纖維の含水量が60重量パーセント未満になる工程とを有する。得られる乾燥纖維は、追加の連続もしくは別個の工程のどちらかで少なくとも350までさらに加熱される。いくつかの実施形態において、工程(a)における纖維は、100以下でまたは50以下で乾燥される。10

【0008】

特定の実施形態において、工程(a)で、纖維は、含水量が50%未満まで乾燥される。いくつかの方法において、工程(a)で、纖維は、含水量が40%未満まで乾燥される。。

【0009】

追加のプロセス工程は、工程(a)と工程(b)の間および/または工程(b)とさらなる乾燥工程の間に存在してよい。いくつかの実施形態において、纖維は、工程(b)に先だって、工程(a)の後、含水量が50%未満まで、追加の工程において150未満でさらに乾燥される。別の実施形態において、纖維は、工程(b)に先だって、工程(a)の後、含水量40%未満まで、追加の工程において150未満でさらに乾燥される。20

【0010】

特定のプロセスにおいて、工程(a)で、纖維は、30以上まで加熱される。他のプロセスにおいて、工程(a)で、纖維は、40以上まで加熱される。

【0011】

本発明のいくつかの実施形態において、工程(a)での加熱は、纖維が6重量パーセント以下の含水量を有するまで実施されてもよい。いくつかの実施形態において、工程(a)は、10分未満で実施される。他の実施形態において、工程(a)は、180秒未満で実施される。30

【0012】

さらなる加熱工程に関して、フィラメントは、最終工程で400を超えて加熱される。。

【0013】

加熱工程中にフィラメントに張力を掛けてよい。いくつかの好適な実施形態において、フィラメントは、少なくとも0.11gpdの張力下で、工程(a)において加熱される。特定の好適な実施形態において、フィラメントは、1gpd以下の張力下で、最終工程において加熱される。40

【0014】

好適なコポリマーとして、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が挙げられる。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、30/70~85/15である。他の実施形態において、その比は、45/55~85/15である。いくつかのコポリマーに関して、(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のモル数と(b)テレフタロイルジクロリドのモル数との比は、0.9~1.1である。

【0015】

任意の実用的な加熱方法を利用してもよい。いくつかのプロセスにおいて、前記糸条を加熱ガスと接触させることにより、加熱は、達成される。加熱ガスは、糸条に損傷を与えない任意のガスでよい。加熱ガスの例として、空気と窒素が挙げられる。加熱ガスは、工程( a )において炉内に存在してよい。別な方法として、フィラメントは、前記フィラメントを高温面に接触させることにより、加熱される。

#### 【0016】

本発明の別の態様は、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を生成するプロセスに関し、連続プロセスにおいて以下の工程、

10

( a ) コポリマーの硫酸溶液から凝固浴中でフィラメントを紡糸する工程と、

( b ) フィラメントを1種もしくは複数種の( i )洗浄流体( ii )中和液と接触させる工程と、

( c ) 繊維の含水量が60重量パーセント未満になるまで、少なくとも0.1%の硫黄を有する未乾燥纖維を150以下で乾燥させる工程と、

( d ) 工程( c )よりも高い温度で纖維をさらに乾燥させる任意選択的な工程と、

( e ) 150を超えて纖維をさらに乾燥させる工程であって、纖維の含水量が60重量パーセント以下になる工程とを備え、

纖維は、追加の連続もしくは別個の工程のどちらかで少なくとも350までさらに乾燥される。いくつかの実施形態において、フィラメントは、最終工程で400を超えて加熱される。

20

#### 【0017】

いくつかの実施形態において、工程( c )と工程( d )の組み合わせは、10分未満で実施される。さらに他の実施形態において、工程( c )と工程( d )の組み合わせは、180秒未満で実施される。

#### 【0018】

特定の実施形態において、フィラメントは、少なくとも0.1g pdの張力下で、工程( c )において加熱される。特定の実施形態において、フィラメントは、1g pd未満の張力下で、最終工程で加熱される。加熱温度に関して、工程( c )において、纖維は30以上または40以上まで加熱される。いくつかの好適な実施形態において、工程( c )または( d )において、纖維は、含水量が6重量パーセント以下になるまで加熱される。

30

#### 【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】纖維の生成方法の概略図である。

【図2】最初の乾燥ロールの温度に対する糸条の相対引張強さのプロットを示す。

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」、「a n」および「t h e」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

「未乾燥」とは、纖維の含水量が、纖維の少なくとも75重量パーセントであることを意味する。

## 【0024】

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/CaCl<sub>2</sub>またはDMAC/CaCl<sub>2</sub>中で高い固体分濃度(7重量パーセント以上)で実施し、コポリマーのクラムを単離し、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。

## 【0025】

20

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、1種もしくは複数種の酸塩化物と1種もしくは複数種の芳香族ジアミンが、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。

## 【0026】

30

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に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。

## 【0027】

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)と接触される。塩基性無機化合物を水溶液中で使用して、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

50

## 【0028】

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3d1/gの固有粘度を有し、0.4モル/Kg未満の滴定酸度を有する。好適な実施形態において、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。

## 【0029】

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。

## 【0030】

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。

## 【0031】

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。

## 【0032】

コポリマーのフィラメントまたは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なり、典型的には、押し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。

## 【0033】

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。

10

20

30

40

50

## 【0034】

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。

## 【0035】

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もよい。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。

10

20

## 【0036】

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うるので、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。

30

## 【0037】

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。

40

## 【0038】

洗浄流体の温度は、好ましくは30超である。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秒超である。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

50

。

## 【0039】

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、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>OH、Ca(OH)<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>、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)<sub>2</sub>である。

10

## 【0040】

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できる。

20

## 【0041】

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（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。

30

## 【0042】

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、フィラメントは、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。

40

## 【0043】

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

50

おいて、フィラメントは、加熱装置を通って糸条を前進させるのに十分なだけの張力を用いて、さらに 1 g p d 以下の張力下に存在する。

【0044】

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 c N / d t e x 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 c N / d t e x 未満の張力で加熱される第二加熱工程が続く。

【0045】

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、プロセスを通してフィラメントまたは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。

【0046】

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「 $\eta_{rel}$ 」もしくは「 $n_{rel}$ 」）および固有粘度（「 $V_{inh}$ 」または「 $\eta_{inh}$ 」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、

$$V_{inh} = 1 n (V_{rel}) / C$$

式中、 $1 n$  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（「d l / g」）として表される。

【0047】

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。

【0048】

「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、縋り合わせられるおよび／または撲られることが可能である。

【0049】

試験方法

糸条の引張強さは、ASTM D885 に従って測定され、力／単位断面積（ギガパスカル（GPa）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、纖維の最大応力または破壊応力である。

【0050】

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 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、 $1 n (t_{poly} / t_{solvent}) / C$  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、 $t_{solvent}$

10

20

30

40

50

$t_{\text{solv}}$  は、純溶媒の滴下時間である。

【0051】

硫黄の百分率は、ASTM D 4239 法 B に従って測定される。

【0052】

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。

【0053】

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。

10

【実施例】

【0054】

全般

モノマーの、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を共重合して、コポリマーを作製した。5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールとパラ-フェニレンジアミンとのモル比は、70:30 であり、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テレフタロイルジクロリドのモル比は、1:1 であった。次に、硫酸に溶かしたコポリマーの紡糸液を作製し、紡糸口金からフィラメントを凝固浴にエアギャップ紡糸して、コポリマーの糸条を形成した。糸条は、フィラメント当り 3 デニールの線密度を有する 270 本のフィラメントを含んだ。次に、糸条を水で洗浄して、ボビンに巻き付けた。この糸条の試料に関して固有粘度と硫黄の百分率を測定した。生成した糸条は、3.08 重量パーセントの硫黄含有量と 3.54 dL/g の固有粘度を有した。

20

【0055】

次に、ボビンから一連の 10 個の連続した洗浄キャビネットモジュール（各々は一対の洗浄ロールを有する）に、糸条を送り込んだ。全ての 10 個の連続したモジュールを介し、対ロールの周りの 20 個の螺旋状ラップを用いて、糸条を洗浄した。6 番目および 8 番目のモジュール内の洗浄液は、2 重量 % の水性水酸化ナトリウムであった。他の洗浄は、淡水を用いた。次に、以下の実施例に示すように、湿潤糸条を乾燥させた。

30

【0056】

比較例 A

ロールを有する高温炉に湿潤糸条の試料を通した。湿潤糸条が接触した最初の加熱ロールは、180 の表面温度を有した。糸条をその温度で乾燥させた。

【0057】

実施例 1

一定の表面温度で作動する低温の乾燥ロールに湿潤糸条の数個の試料を最初に載せて送った後、比較例に記載したロールを有する高温炉に通した。異なる乾燥ロールの温度で、個々の別個の作動を行った後、ロール炉内で 180 で高温乾燥した。具体的には、25、60、70、80、90、100、110、および 120 で作動する乾燥ロールに湿潤糸条の別個の試料を通した。つまり、湿潤糸条が接触した第一加熱ロールは、25、60、70、80、90、100、110、および 120 であった。乾燥ロールでの総滞留時間は、4.5 分であり、その後、連結ロール炉を通過して、乾燥を完了した。

40

【0058】

実施例 2

次に、最大温度 400°C で作動する耐火式管状炉内で、実施例 1 の糸条と比較例 A からの一組の糸条を個々にかつ等しく熱処理した。次に、各糸条を引張強さ試験をした後、実施例 1 で示した糸条が体験した最初のロール温度に対してプロットした。次に、以下の式

50

を用いて、これらの糸条の相対引張強さを算出した。便宜上、測定した最高引張強さを参考引張強さとして選択した。

相対引張強さ = 実際の引張強さ / 参照引張強さ

図2は、相対引張強さに対する最初のロール温度のグラフであり、糸条のより高い引張強さは、糸条が体験した初期の乾燥温度を制御するに起因することを例証する。

【0059】

実施例3

少なくとも0.1gpdの張力を用いて糸条を乾燥した後、1gpd未満の張力を用いて同一糸条を熱処理して、同様な結果を伴い、実施例1と実施例2を繰り返すことが可能である。

10

次に、本発明の好ましい態様を示す。

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未乾燥纖維中の水を低減する方法であって、前記方法は、連続プロセスにおいて以下の工程、

(a) 前記纖維の含水量が60重量未満になるまで、少なくとも0.1wt%の硫黄を有する未乾燥纖維を150以下で乾燥させる工程と、

(b) 150を超えて前記纖維をさらに乾燥させる工程であって、前記纖維の前記含水量が60重量パーセント未満になる工程とを有し、

前記纖維が、追加の連続工程もしくは別個の工程のどちらかで少なくとも350までさらに加熱される方法。

20

2. 工程(a)において、前記纖維が、100以下で乾燥される上記1に記載の方法。

3. 工程(a)において、前記纖維が、50以下で乾燥される上記1に記載の方法。

4. 工程(a)において、前記纖維が、前記含水量が50%未満になるまで乾燥される上記1~3のいずれか一項に記載の方法。

5. 工程(a)において、前記纖維が、前記含水量が40%未満になるまで乾燥される上記1~4のいずれか一項に記載の方法。

6. 工程(a)の後、前記纖維が、含水量が50%未満になるまで、工程(b)に先だって、追加の工程において150未満でさらに乾燥される上記2または3に記載の方法。

30

7. 工程(a)の後、前記纖維が、含水量が40%未満になるまで、工程(b)に先だって、追加の工程において150C未満でさらに乾燥される上記2または3に記載の方法。

8. 工程(a)において、前記纖維が、30以上まで加熱される上記1~7のいずれか一項に記載の方法。

9. 工程(a)において、前記纖維が、40以上まで加熱される上記1~7のいずれか一項に記載の方法。

10. 工程(a)において、前記纖維が、前記含水量が6重量パーセント以下になるまで加熱される上記1~9のいずれか一項に記載の方法。

40

11. 工程(a)が、10分未満で実施される上記1~10のいずれか一項に記載の方法。

12. 工程(a)が、180秒未満で実施される上記1~11のいずれか一項に記載の方法。

13. 前記纖維が、最終工程で400を超えて加熱される上記1~10のいずれか一項に記載の方法。

14. 前記纖維が、少なくとも0.1gpdの張力下で工程(a)で加熱される上記1~13のいずれか一項に記載の方法。

15. 前記纖維が、1gpd未満の張力下で最終工程で加熱される上記1~14のいずれか一項に記載の方法。

50

16. 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である上記1~1  
5のいずれか一項に記載の方法。

17. 前記比が、45/55~85/15である上記16に記載の方法。

18. 前記加熱が、前記纖維を加熱ガスに接触させることにより、達成される上記1~  
17のいずれか一項に記載の方法。

19. 前記纖維が、工程(a)において炉内で加熱される上記1~17のいずれか一項  
に記載の方法。

20. 前記纖維が、(i)前記フィラメントを高温面と(ii)加熱ガスとに接触させ  
ることにより加熱される上記1~17のいずれか一項に記載の方法。 10

21. 前記纖維が、炉内で前記加熱ガスに接触される上記18に記載の方法。

22. 前記纖維が、前記フィラメントを高温面に接触させることにより加熱される上記  
1~17のいずれか一項に記載の方法。

23. (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のモル数と(b)テレフタロイルジクロリドのモル数との比  
が、0.9~1.1である上記1~22のいずれか一項に記載の方法。

24. 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を生成する方法であって、連続プロセスにおいて以下の工程、 20

(a)前記コポリマーの硫酸溶液から凝固浴中でフィラメントを紡糸する工程と、

(b)前記フィラメントを1種もしくは複数種の(i)洗浄流体および(ii)中和液と  
接触させる工程と、

(c)前記纖維の含水量が60重量未満になるまで、少なくとも0.1wt%の硫黄を有  
する前記フィラメントを150以下で乾燥させる工程と、

(d)工程(c)よりも高い温度で前記フィラメントをさらに乾燥させる任意選択的な工  
程と、

(e)150を超えて前記フィラメントをさらに乾燥させる工程であって、前記纖維の  
前記含水量が60重量パーセント未満になる工程とを含み、

前記フィラメントは、追加の連続工程もしくは別個の工程のどちらかで少なくとも350  
までさらに加熱される方法。 30

25. 工程(c)において、前記フィラメントが、30以上まで加熱される上記24  
に記載の方法。

26. 工程(c)において、前記フィラメントが、40以上まで加熱される上記24  
または25に記載の方法。

27. 工程(c)または(d)において、前記フィラメントが、前記含水量が6重量パ  
ーセント以下になるまで、加熱される上記24~26のいずれか一項に記載の方法。

28. 工程(c)と工程(d)の組み合わせが、10分未満で実施される上記24~2  
7のいずれか一項に記載の方法。

29. 工程(c)と工程(d)の前記組み合わせが、180秒未満で実施される上記2  
4~28のいずれか一項に記載の方法。 40

30. 前記フィラメントが、最終工程において400超で加熱される上記24~29  
のいずれか一項に記載の方法。

31. 前記フィラメントが、少なくとも0.1g pdの張力下で工程(c)において加  
熱される上記24~30のいずれか一項に記載の方法。

32. 前記フィラメントが、1g pd未満の張力下で最終工程において加熱される上記  
24~31のいずれか一項に記載の方法。

33. 前記フィラメントが、前記フィラメントを高温面に接触させることにより加熱さ  
れる上記24~32のいずれか一項に記載の方法。

【図1】

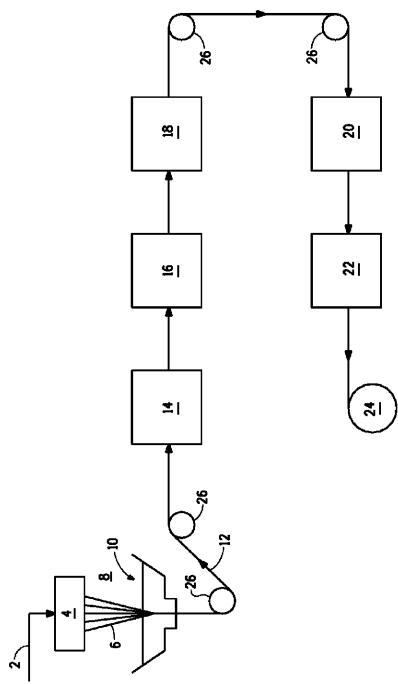


FIG. 1

【図2】

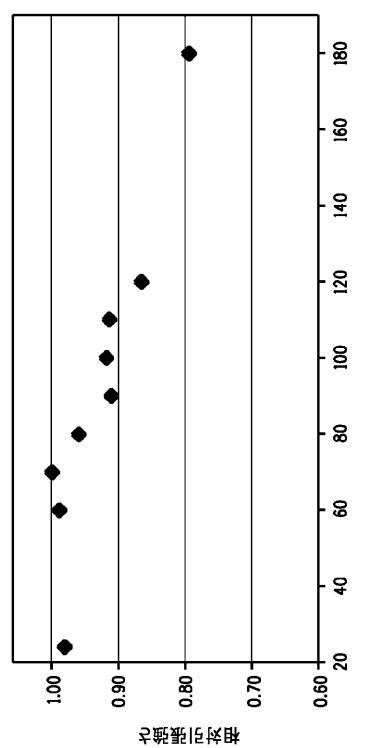


FIG. 2

---

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 アレン スティーヴン アール

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23112 ミドロジアン クリッパー コーヴ ロード 5  
225

(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)

特開平07-197307 (JP, A)

国際公開第2008/061668 (WO, A1)

特開2010-229582 (JP, A)

国際公開第94/012704 (WO, A1)

特開昭63-006108 (JP, A)

特開平09-078350 (JP, A)

米国特許第05772942 (US, A)

特開平03-104921 (JP, A)

特表2014-507568 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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