

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4010568号

(P4010568)

(45) 発行日 平成19年11月21日(2007.11.21)

(24) 登録日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(51) Int. Cl.

D O 1 F 2/28 (2006.01)

F I

D O 1 F 2/28

Z

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平10-533733	(73) 特許権者	ミシュラン ルシエルシュ エ テクニーク ソシエテ アノニム
(86) (22) 出願日	平成10年2月2日(1998.2.2)		スイス ツェーハー 1 7 6 3 グランジュ
(65) 公表番号	特表2001-510512(P2001-510512A)		パコ ルート ルイ プレイウ 1 0
(43) 公表日	平成13年7月31日(2001.7.31)		エ 1 2
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/000537	(74) 代理人	弁理士 中村 稔
(87) 国際公開番号	W01998/035078		
(87) 国際公開日	平成10年8月13日(1998.8.13)	(74) 代理人	弁理士 大塚 文昭
審査請求日	平成17年1月31日(2005.1.31)		
(31) 優先権主張番号	97/01527	(74) 代理人	弁理士 熊倉 禎男
(32) 優先日	平成9年2月6日(1997.2.6)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	弁理士 穴戸 嘉一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い破断点伸びを有する液晶源のセルロース繊維及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の特性によって特徴づけられる液晶源のギ酸セルロース繊維。

(1) 光学偏光顕微鏡の下で、前記繊維のフィラメントが、前記繊維の液晶源に典型的な層状構造を有すること。

(2) $DS \geq 2$; $Ar \geq 8$; $Te < 45$; $Mi > 500$; $Er > 10$ の関係を満たすこと。

(ここで、DSは、前記繊維中のギ酸エステル基によるセルロースの置換度(%)、Arは、繊維の破断点伸び(%)、Teは、繊維の靱性(cN/tex)、Miは、繊維の初期モジュラス(cN/tex)及びErは、繊維の破断点エネルギー(J/g)である。)

(3) 前記ギ酸セルロース繊維が以下の工程を含む方法によって得られること。

a) 出発点が、少なくとも1種のリン酸中のギ酸セルロースの溶液であり、この溶液は周囲温度で静止時に光学異方性である工程、

b) この溶液を、それが静止している場合にその溶液が光学異方性であるような温度(Tf)で紡糸口金を通して押し出す工程、

c) 次いで、こうして押し出された溶液を、非凝固層を通して延伸する工程、

d) 次いで、凝固手段に通すことにより、こうして延伸された溶液を、温度(Tc)が5℃より高い水中で凝固し、繊維が凝固手段から出現する際に受ける引張応力(σ_c)を5cN/tex未満の値に保つ工程、

e) こうして形成された繊維を洗浄する工程。

10

20

【請求項 2】

ギ酸セルロースの液晶溶液を「乾燥ジェット湿式紡糸」と呼ばれる方法を使用して紡糸し、以下の(1)及び(2)の特性；

(1) 光学偏光顕微鏡の下で、前記繊維のフィラメントが、前記繊維の液晶源に典型的な層状構造を有すること

(2) $DS \geq 2$; $Ar \geq 8$; $Te < 45$; $Mi > 500$; $Er > 10$ の関係を満たすこと
(ここで、 DS は、前記繊維中のギ酸エステル基によるセルロースの置換度(%)、 Ar は、繊維の破断点伸び(%)、 Te は、繊維の靱性(cN/tex)、 Mi は、繊維の初期モジュラス(cN/tex)及び Er は、繊維の破断点エネルギー(J/g)である。)

によって特徴づけられる液晶源のギ酸セルロース繊維を得る方法であって、

- a) 出発点が、少なくとも1種のリン酸中のギ酸セルロースの溶液であり、この溶液は周囲温度で静止時に光学異方性である工程、
 - b) この溶液を、それが静止している場合にその溶液が光学異方性であるような温度(T_f)で紡糸口金を通して押し出す工程、
 - c) 次いで、こうして押し出された溶液を、非凝固層を通して延伸する工程、
 - d) 次いで、凝固手段に通すことにより、こうして延伸された溶液を、温度(T_c)が5℃より高い水中で凝固し、繊維が凝固手段から出現する際に受ける引張応力(σ_c)を5cN/tex未満の値に保つ工程、
 - e) こうして形成された繊維を洗浄する工程、
- を含むことを特徴とする方法。

10

20

【請求項 3】

以下の特性によって特徴づけられる、ギ酸セルロースから再生された、液晶源のセルロース繊維。

(1) 光学偏光顕微鏡の下で、前記繊維のフィラメントが、前記繊維の液晶源に典型的な層状構造を有すること。

(2) $0 < DS < 2$; $AR \geq 8$; $TE < 45$; $MI > 500$; $ER > 10$ の関係を満たすこと。

(ここで、 DS は、前記繊維中のギ酸エステル基によるセルロースの置換度(%)、 AR は、繊維の破断点伸び(%)、 TE は、繊維の靱性(cN/tex)、 MI は、繊維の初期モジュラス(cN/tex)及び ER は、繊維の破断点エネルギー(J/g)である。)

30

(3) 前記ギ酸セルロースが以下の工程を含む方法によって得られること。

- a) 出発点が、少なくとも1種のリン酸中のギ酸セルロースの溶液であり、この溶液は周囲温度で静止時に光学異方性である工程、
- b) この溶液を、それが静止している場合にその溶液が光学異方性であるような温度(T_f)で紡糸口金を通して押し出す工程、
- c) 次いで、こうして押し出された溶液を、非凝固層を通して延伸する工程、
- d) 次いで、凝固手段に通すことにより、こうして延伸された溶液を、温度(T_c)が5℃より高い水中で凝固し、繊維が凝固手段から出現する際に受ける引張応力(σ_c)を5cN/tex未満の値に保つ工程、
- e) こうして形成された繊維を洗浄する工程。

40

【発明の詳細な説明】

本発明はギ酸セルロース繊維及びこのギ酸エステルから再生されたセルロースの繊維、そしてまたそれらがギ酸セルロースの液晶溶液、即ち、高濃度のポリマーを有する溶液から出発して使用される場合のこのような繊維の製造方法に関する。

ポリマーの液晶溶液は、紡糸の分野では、特に米国特許第3,767,756号明細書(これはアラミド繊維に関する)、又は米国特許第4,746,694号明細書(これは芳香族ポリエステル繊維に関する)に示されているように、低い破断点伸びと合わせて、靱性及び引張モジュラスの非常に高い性質を有する“工業”繊維と称されるものを得るのに知られている方法で使用される。又、セルロースをベースとする液晶溶液の紡糸は、例えば、特許番号W085/05115として公開された国際特許出願PCT/CH85/00065に記載されているように、高い機械

50

的性質を有するセルロース繊維を得ることを可能にする。

この出願W085/05115、又はその相当する特許EP-B-179,822号及び米国特許第4,839,113号はセルロースをギ酸及びリン酸と反応させることによりギ酸セルロースの液晶溶液を得ることを開示している。これらの溶液は“乾燥ジェット湿式紡糸”技術と称されるものを使用して紡糸されてもよく、ギ酸セルロース繊維、並びにこれらのギ酸エステル繊維の再生処理後に再生セルロース繊維を得る。非液晶溶液から紡糸された、通常のセルロース繊維、例えば、レーヨン繊維又はビスコース繊維と較べて、W085/05115に記載された繊維は、それらが由来する紡糸溶液の液晶の性質のために、かなり規則的な構造又は配向された構造、ひいてはかなり大きい強度及びモジュラスを特徴としている。それらの靱性は、それらがギ酸エステル繊維又はこのギ酸エステルから再生されたセルロースの繊維であるか否かに応じて、50~60cN/texから80~100cN/texまで、又はそれ以上まで変化することがあり、それらの初期モジュラスはおそらく3000~3500cN/texに達し、それらの破断点伸びの値は、引換えに、3%~4%の程度に低い。

10

これらの高強度、高モジュラス繊維を得るために、凝固工程がアセトン中で行われる。現在、アセトンは比較的成本のかかる揮発性製品であり、更にこれが特別な安全手段を必要とする爆発のリスクを伴う。このような欠点はアセトンに特別ではなく、それらの少なくとも幾つかについて、紡糸工業に使用される多数の有機液体、特に凝固剤としての有機液体に普通である。

それ故、前記機械的性質の低下を犠牲にしてでさえも、このアセトンを工業的観点から更に有利であり、かつ使用し易い凝固剤で置換することによりアセトンの使用の別法を見いだすことが実に望ましかった。

20

前記出願W085/05115の紡糸方法においてアセトンを単に水で置換すると、非常に不十分な機械的性質を有し、かつ実際に工業上重要ではない繊維をもたらすことが判明している。第一に、それらの靱性は“工業”用途（例えば、空気入りタイヤの強化用）を満足するのに明らかに不十分であり、第二にそれらの破断点伸びは“織物”用途（例えば、衣料工業）（これらは破断点伸びの高い値を必要とする）にはあまりにも不十分である。

今、本件出願人は、自らの研究中に、新規な特定の紡糸方法のために、織物用途の要件を満足し、即ち、少なくとも8%の破断点の高い伸びを有するギ酸セルロース繊維を得ることが可能であることを発見した。この特定の紡糸方法は前記ギ酸セルロースをベースとする液晶溶液で出発することを使用し、凝固剤としてアセトンではなく水を使用する。それ故、それは特に有利である。

30

それ故、こうして、ギ酸セルロースをベースとする同液晶溶液から出発して、凝固剤の性質を変更して、アセトン中の凝固により高い機械的強度の工業繊維を得、又は水中の凝固により破断点の高い伸びの織物繊維を得ることが可能である。これらの二つの相補方法の存在は前記出願W085/05115に記載された基本発明の工業用途の分野に特別である。

従って、本発明の第一の目的は下記の性質を特徴とする液晶源のギ酸セルロース繊維である。

a) 光学偏光顕微鏡の下に、そのフィラメントがその液晶源に典型的な層状構造（banded structure）を有する。

b) それは下記の関係を満たす。

40

$DS \geq 2$; $Ar \geq 8$; $Te < 45$; $Mi > 500$; $Er > 10$

DSは繊維中のギ酸エステル基によるセルロースの置換度（%）であり、Arは繊維の破断点伸び（%）であり、Teはその靱性（cN/tex）であり、Miはその初期モジュラス（cN/tex）であり、かつErはその破断点エネルギー（J/g）である。

破断点伸びArは少なくとも10%であることが好ましく、少なくとも12%であることが更に好ましい。

性質のこの組み合わせは液晶源のギ酸セルロース繊維について全く予期しないものである。何とならば、初期液晶溶液の高度に規則的な性質が繊維と先天的に不適合であり、その破断点伸びが8~12%の値に達することがあり、更に従来技術の文献が4~4.5%の値を越える破断点伸びを有する液晶源のギ酸セルロース繊維を記載していないからである。

50

又、本発明は“乾燥ジェット湿式紡糸”方法と称されるものを使用してギ酸セルロースの液晶溶液の紡糸及び水中の凝固による上記ギ酸セルロース繊維の製造方法に関するものであり、この方法はそれが下記の工程を含むことを特徴とする。

- a) 出発点は少なくとも1種のリン酸中のギ酸セルロースの溶液であり、この溶液は周囲温度で静止時に光学異方性である。
- b) この溶液は、その溶液が光学異方性（それが静止している場合）であるような温度（Tf）で紡糸口金を通して押し出される。
- c) 次に、こうして押し出された溶液が非凝固層、好ましくは空気を通して延伸される。
- d) 次に、凝固手段に通すことにより、こうして延伸された溶液が水（その温度（Tc）は5℃より高い）中で凝固され、繊維が凝固手段から現れる際に受ける引張応力（ σ_c ）が5cN/tex未満の値に保たれる。
- e) こうして形成された繊維が洗浄され、可能な場合には乾燥されてもよい。

紡糸溶液中のギ酸セルロースの濃度は少なくとも16%であることが好ましく、22%（重量%）以上であることが更に好ましい。このような濃度（織物目的のセルロース繊維、例えば、ビスコース繊維を紡糸するには普通でない濃度）は、それらが紡糸溶液中の溶媒の量を減少することを可能にする点で特に有利である。更に、それらは本発明の紡糸方法を特に高速で使用することを可能にする。

本発明のギ酸セルロース繊維は本発明の別の目的を形成する再生セルロース繊維の前駆体として使用し得る。

本発明は特にそれ自体高い破断点の伸びを有する、液晶源のギ酸セルロースから再生されたセルロースの繊維に関する。この繊維は下記の性質を特徴とする。

- a) 光学偏光顕微鏡の下で、そのフィラメントがその液晶源に典型的な層状構造を有する。
- b) それは下記の関係を満たす。

$$0 < DS < 2 ; AR \geq 8 ; TE < 45 ; MI > 500 ; ER > 10$$

DSは繊維中のギ酸エステル基によるセルロースの置換度（%）であり、ARは繊維の破断点伸び（%）であり、TEはその靱性（cN/tex）であり、MIはその初期モジュラス（cN/tex）であり、かつERはその破断点エネルギー（J/g）である。

また、本発明は下記の工程を含む上記再生セルロース繊維の製造方法に関する。

- a) 出発点は本発明のギ酸セルロース繊維である。
 - b) このギ酸エステル繊維は、繊維が各手段への導入時に受ける引張応力（ σ_c ）が5cN/tex未満であるように、再生手段、洗浄手段次いで乾燥手段を通すことにより処理される。
- また、本発明は織物、特に衣料又は家具の分野における本発明の繊維の使用に関するものであり、これらの繊維はおそらく、例えば、織り繊維もしくは不織繊維、又は編まれた連続繊維の状態、或いは短繊維（ステープル繊維）の状態である。
- 本発明、及びその利点は以下の説明及び非限定実施態様を参考にして容易に理解されるであろう。

I. 使用した測定及び試験

I-1. 重合度

重合度はDPと称される。セルロースのDPは既知の方法で測定され、このセルロースは粉末形態であり、又は前もって粉末に変換される。

溶解されたセルロースの固有粘度（IV）が最初に1970年のスイス規格SNV 195 598に従って測定されるが、0.5～0.05g/dlの間で変化する異なる濃度で測定される。固有粘度は式：

$$IV = (1/C_e) \times \ln(t_1/t_0)$$

により定義される。

式中、 C_e は乾燥セルロースの濃度を表し、 t_1 は希薄なポリマー溶液の流れの期間を表し、 t_0 はウペローデ型粘度計中の純粋な溶媒の流れの期間を表し、かつ $\ln$ はネイピアの対数を表す。測定は20℃で行われる。

次いで極限粘度 $[\eta]$ がゼロ濃度への固有粘度IVの外挿により測定される。

平均分子量 M_w がマーカーホウウィンク式：

$$[\eta] = K \times M_w^\alpha$$

により求められる。

式中、定数 K 及び α は夫々 $K = 5.31 \times 10^{-4}$; $\alpha = 0.78$ であり、これらの定数は固有粘度を測定するのに使用された溶媒系に相当する。これらの値が L. パルタサリにより文献 Tapp i 48, 627 (1965) に示されている。

最後に、DPが式：

$$DP = (M_w) / 162$$

に従って計算される。

10

162は基本セルロース単位 of 分子量である。

セルロースのDPが溶液中のギ酸セルロースから測定されている場合、このギ酸エステルは最初に単離され、次いでセルロースが再生される必要がある。

次いで以下のように進行する。溶液が最初に分散機中で水で凝固される。濾過及びアセトンによる洗浄後に、粉末が得られ、次いでこれが少なくとも30分間にわたって40℃で真空下でオープン中で乾燥される。ギ酸エステルが単離された後、セルロースがこのギ酸エステルを還流時に規定水酸化ナトリウムで処理することにより再生される。得られたセルロースが水洗され、乾燥され、DPが上記のようにして測定される。

I-2. 置換度

ギ酸セルロースによるセルロースの置換度は又ホルミル化度と称される。

20

ここに記載された方法により測定された置換度はエステル化され、即ち、ギ酸エステル基に変換されているセルロース中のアルコール官能基の%を示す。これは、セルロース単位中の三つのアルコール官能基が全てエステル化される場合に、100%の置換度が得られること、又は、例えば、平均で三つのうちの0.9のアルコール官能基がエステル化される場合に、30%の置換度が得られることを意味する。

置換度は、特性決定がギ酸セルロース（溶液中のギ酸エステル又はギ酸エステル繊維）又はギ酸セルロースから再生されたセルロースの繊維のいずれについて行われるのかに応じて異なって測定される。

I-2.1. ギ酸セルロースに関する置換度

置換度が溶液中のギ酸セルロースについて測定される場合、このギ酸エステルは節I-1に上記されたように溶液から最初に単離される。それがギ酸エステル繊維について測定される場合、これらの繊維が最初に長さ2～3 cmの片に切断される。

30

こうして調製されたギ酸セルロース200mgが正確に計量され、三角フラスコに導入される。水40ml及び規定水酸化ナトリウム（1N NaOH）2 mlが添加される。その混合物が窒素の雰囲気下で15分間にわたって還流して90℃に加熱される。こうして、セルロースがギ酸エステル基をヒドロキシル基に再変換することにより再生される。冷却後に、過剰の水酸化ナトリウムがデシ規定塩酸溶液（0.1N HCl）で逆滴定され、こうして置換度がそれから演繹される。

I-2.2. 再生セルロース繊維に関する置換度

繊維約400mgが長さ2～3 cmの片に切断され、次いで正確に計量され、水50mlを含む100mlの三角フラスコに導入される。規定水酸化ナトリウム（1N NaOH）1mlが添加される。その混合物が周囲温度で15分間攪拌される。こうして、セルロースが、それらを連続繊維に直接紡糸した後に、行われた再生に耐えた最終のギ酸エステル基をヒドロキシル基に変換することにより完全に再生される。過剰の水酸化ナトリウムがデシ規定塩酸溶液（0.1N HCl）で滴定され、こうして置換度がそれから演繹される。

40

本説明中、置換度はそれが繊維（これらがギ酸セルロースの繊維又はこのギ酸エステルから再生されたセルロースの繊維を問わない）について測定される場合にDSと称される。

I-3. 溶液の光学的性質

溶液の光学等方性又は異方性は、試験溶液の液滴を線形直交偏光器と光学偏光顕微鏡（オリンパス タイプBH2）の分析装置の間に入れ、続いて静止している（即ち、動的応力の不

50

在下の) この溶液を周囲温度で観察することにより測定される。

既知の方法では、光学異方性溶液(又、液晶溶液と称される)は光を偏光解消する溶液、即ち、こうして線形直交偏光器と分析装置の間に入れられた時に、光の透過(着色された組織)を可能にする溶液である。光学等方性溶液は、同じ観察条件で、偏光解消の上記性質を有しない溶液であり、顕微鏡の視野は黒色のままである。

I-4. 繊維の機械的性質

“繊維”という用語はここでは既知の方法で多数の要素フィラメントから形成されたマルチフィラメント繊維(又、“紡績糸”と称される)を表すものと理解される。下記の全ての機械的性質はプレコンディショニングを受けた繊維について測定される。“プレコンディショニング”という用語は、少なくとも24時間にわたってヨーロッパ規格DIN EN 20139の標準雰囲気(20±2℃の温度; 65±2%の湿度)のもとに、測定前の繊維の貯蔵を表すものと理解される。セルロース繊維について、このようなプレコンディショニングはそれらの含水量を乾燥繊維の15重量%未満の平衡レベルで安定化することを可能にする。

繊維の線密度は少なくとも三つのサンプル(夫々が50mの長さに相当する)について繊維のこの長さを計量することにより測定される。線密度はtex(繊維1000mの重量(グラム数))で示される。

延伸中の機械的性質(靱性、初期モジュラス、伸び及び破断点エネルギー)はZwick GmbH & Co(ドイツ) 1435型又は1445型引張機を使用して既知の方法で測定される。低い前保護撚り(約6°のらせん角)を受けた後に、繊維が200mm/分の公称速度で400mmの初期長さ

にわたって張力を受ける。示された全ての結果は10回の測定の平均である。靱性(線密度により割られた破断負荷)及び初期モジュラスはcN/tex(tex当たりのセンチニュートン-1 cN/texは約0.11g/den(デニール当たりのグラム数)に等しいことが思い出されるであろう)で示される。初期モジュラスはカー伸び曲線の線形部分の傾斜と定義され、これは0.5cN/texの標準予備引張の直後に生じる。破断点伸びは%として示される。破断点エネルギーはJ/g(グラム当たりのジュール)で示され、即ち、繊維の重量の単位により示される。

I-5. 繊維の光学的性質

繊維の層状構造を検出し、観察するために、繊維のフィラメントを直交偏光器と分析装置の間に入れることにより、溶液を研究するのに使用されたのと同じ光学偏光顕微鏡(上記§ I-3を参照のこと)が使用される。層状構造の検出を促進するために、フィラメントは減光に近い位置に置かれることが好ましい。

通常の方法では、試験すべき夫々のフィラメントがガラススライドの上に置かれ、セルロースに適したインデックスの液体で含浸され、次いで全体がカバースリップで覆われる。フィラメントは200~1000の倍率で透明性によりそのまま観察される。400の倍率が大半の場合に高度に好適である。1000の倍率について、界浸レンズが既知の方法で使用され、これはカバースリップ上の浸漬液の付着を必要とし、その後にレンズが所定の位置に運ばれる。

II. 発明の実施の条件

最初に、紡糸溶液の製造が記載され、次いでギ酸セルロースの繊維を得るためのこれらの溶液の紡糸が記載される。第三節では、ギ酸エステルから再生されたセルロースの繊維を得るためのギ酸セルロース繊維の再生が記載される。

II-1. 紡糸溶液の調製

ギ酸セルロース溶液はセルロース、ギ酸及びリン酸又は、例えば、上記出願W085/05115に示されたようなリン酸をベースとする液体を混合することにより調製される。

セルロースは種々の形態、特に、例えば、生状態のセルロースプレートを微粉碎することにより調製された粉末の形態であってもよい。その初期含水量は10重量%未満であり、かつそのDPが500~1000であることが好ましい。

ギ酸はエステル化酸であり、リン酸(又はリン酸をベースとする液体)は以下の記載において“溶媒”又は“紡糸溶媒”と称されるギ酸セルロースの溶媒である。一般に、使用されるリン酸はオルトリン酸(H_3PO_4)であるが、その他のリン酸、又はリン酸の混合物が

10

20

30

40

50

使用されてもよい。リン酸は、場合に応じて、固体形態、液状で使用されてもよく、又はギ酸に溶解されてもよい。

これらの2種の酸の含水量は5重量%未満であることが好ましい。それらは単独で使用されてもよく、又はおそらく小比率でその他の有機酸及び／又は無機酸、例えば、酢酸又は硫酸を含んでもよい。

上記出願W085/05115に示された記載によれば、溶液のセルロース濃度（“C”と称される）は大きな程度で、例えば、10%～30%で変化し得る。この濃度Cはエステル化されなかったセルロースを基準として計算して溶液の合計重量に対するセルロースの重量%である。重量比（ギ酸／リン酸）が又広範囲内で調節し得る。

ギ酸セルロースを製造する時、ギ酸及びリン酸の使用が、セルロースの初期重合度を過度に低下しないで一般に20%より大きいギ酸セルロースの高置換度、並びにギ酸セルロースの無定形領域及び結晶領域の両方中のこれらのギ酸エステル基の均一な分布の両方を得ることを可能にする。

溶液を得るのに適した混練手段が当業者に知られている。それらは溶液が得られるまでセルロース及び酸を、好ましくは調節可能な速度で、正確に混和し、混練することができる必要がある。“溶液”はここでは知られているように固体粒子が裸眼に見えない均一な液体組成物を意味するものと理解される。混練は、例えば、Z形アームを含むミキサー又は連続スクリュウを備えたミキサー中で行い得る。これらの混練手段は真空下の排気用の装置及び、例えば、溶解操作を促進し、又は生成中の溶液の温度を調節するために、ミキサー及びその内容物の温度を調節することを可能にする加熱、冷却装置を備えていることが好ましい。

例えば、下記の操作方法が使用し得る。

例えば、約3/4のオルトリン酸対1/4のギ酸（重量部）を含む、オルトリン酸（99%の結晶性）とギ酸の混合物が、Z形アーム及び押出スクリュウを含む二重ケーシングミキサーに導入される。次いで粉末セルロースが添加され、その含水量は周囲空気湿度と平衡している。全バッチが、溶液が得られるまで約1～2時間の期間にわたって混合され、例えば、混合物の温度が10～20℃に保たれる。

こうして得られた紡糸溶液は紡糸に供され、例えば、通常の操作、例えば、脱気段階又は濾過段階以外の先行の変換を用いずに紡糸されるために、例えば、ミキサー出口に置かれた押出機スクリュウにより紡糸機に直接移し得る。

本発明を実施するのに使用される紡糸溶液は光学異方性溶液である。これらの溶液は下記の特性（重量%）の少なくとも一つを有することが好ましい。

- ・それらのセルロース濃度“C”が16%から26%までの範囲内にあり、それらの合計ギ酸濃度“F”（即ち、エステル化に消費されたギ酸の部分＋最終溶液中に残っている遊離ギ酸の部分）が8%から20%までの範囲内にある。

- ・溶液中のセルロースの置換度が20%より大きい。

- ・溶液中のセルロースのDPが300～900である。

- ・それらが10%未満の水を含む。

これらの紡糸溶液は下記の特性の少なくとも一つを有することが更に好ましい。

- ・Cが22%に等しく、更に好ましくは22%より大きく、かつFが10%より大きい。

- ・溶液中のセルロースの置換度が30%～45%である。

- ・溶液中のセルロースのDPが350～600である。

II-2. 溶液の紡糸

マルチフィラメント繊維、即ち、多数の要素フィラメントを含む繊維の紡糸の一般的な場合がここで考慮される。

紡糸溶液は“乾燥ジェット湿式紡糸”技術と称されるものを使用して紡糸される。この技術は紡糸口金と凝固手段の間で紡糸口金の出口に置かれた非凝固流体層、一般に空気を使用する。

混練手段及び溶解手段から出現する際に、溶液は紡糸ブロック（そこでそれがビスコースポンプに供給する）に向かって移される。このビスコースポンプから溶液がフィルターに

10

20

30

40

50

より先行された少なくとも一つの紡糸口金を通して押し出される。紡糸口金へのその輸送中に、溶液が紡糸溶液の性質に従って徐々に所望の紡糸温度（これは一般に30℃～80℃である）にされ、この温度はその溶液が静止している場合にそれが光学異方性であるように選ばれる。

こうして、“紡糸温度”、 T_f は紡糸溶液が紡糸口金を通して押し出される瞬間の紡糸溶液の温度を意味するものと理解される。 T_f は40℃から60℃までの範囲内にあることが好ましい。

夫々の紡糸口金は可変数の押出キャピラリーを含んでもよく、この数はおそらく、例えば、50から2000まで、又はそれ以上に变化する。又、繊維の線密度を増大し、一つの同じ紡糸ヘッド中に平行に配置された多数の紡糸口金を使用することが可能である。キャピラリーは一般に円筒形であり、それらの直径がおそらく、例えば、50 μm から100 μm （マイクロメートル）まで变化するが、それらの断面は既知の方法で異なる形状を成形フィラメントに付与するように適合されてもよい。

それ故、紡糸口金を出ると、可変数の要素液脈（liquid vein）から形成された液体押出物が得られる。夫々の要素液脈は凝固帯域への侵入の前に非凝固流体層中で延伸される（下記の回転－延伸係数を参照のこと）。この非凝固流体層は空気（それ故、“空気ギャップ”という名称）であることが好ましく、その厚さ A_g は数mmから数十mm（ミリメートル）まで、例えば、5mmから35mmまで変化し得る。知られているように、“非凝固層の厚さ A_g ”は水平に配置された紡糸口金の下面と、凝固帯域への入口（凝固液の表面）の間の距離を意味するものと理解される。非凝固層を通過した後、こうして延伸された全ての液脈が凝固帯域に侵入し、凝固剤（又は凝固媒体）と接触する。後者の作用下で、それらがギ酸セルロースの沈殿及び紡糸溶媒の抽出によりギ酸セルロースの固体フィラメントに変換され、これらがこうして繊維を形成する。

本発明によれば、使用される凝固剤は水である。

有利には、この凝固水はおそらく界面活性剤を除いて添加物を含まない。

凝固媒体の温度、 T_c は本発明を実施するのに重要なパラメーターである。それは+5℃より高い必要がある。 T_c は10℃より高く、更に好ましくは15℃より高いように選ばれる。

5℃に近い低温、例えば、5℃～10℃が或る場合にそれらの形成中に或る種のフィラメント粘着（“マリッド（married）フィラメント”）をもたらし得ることが観察された。これは紡糸操作を乱し、一般に得られた紡績糸の品質に有害である。界面活性剤、例えば、イソプロパノール、又は石鹼、例えば、ホスフェート系石鹼の添加が上記難点を排除し、又は少なくとも軽減するのに可能な一つの解決策である。

当業者は簡単な最適化試験により紡糸溶液の特別な特性及び所望される機械的性質に従って凝固媒体の温度を調節することができるであろう。一般に、温度 T_c は紡糸溶液それ自体の濃度 C が高い程高いように選ばれる。

凝固中に凝固剤中で溶液により自然に与えられる紡糸溶媒（又は更に一般には初期紡糸溶媒の一部を形成する化合物）の量はその方法の重要なパラメーターではなく、本発明の実施の特別な条件に応じて、数%から10～15%、又はそれ以上まで（凝固剤の合計重量%）変化し得る。

使用すべき凝固手段は、凝固媒体を含む既知装置（その中で、形成されている繊維が循環する）である。紡糸口金の下に配置された浴が非凝固層からの出口で使用されることが好ましく、この浴は一般にその底で“紡糸管”と称される垂直の円筒形管により延長され、その中で凝固された繊維が通過し、凝固媒体が又循環する。

フィラメントが凝固浴中の形成中に通過する凝固剤の合計の深さ（ P_c ）は、浴への入口から紡糸管への入口まで測定して、例えば、10mmから40mm、又はそれ以上までの広範囲内で変化し得る。それにもかかわらず、使用される凝固浴の特別な形状寸法に応じて、凝固剤の低い深さが又或る場合に“マリッドフィラメント”の形成をもたらし得ることが注目された。こうして、この深さ P_c は10mmより大きく、更に好ましくは少なくとも20mmに等しいように選ばれることが好ましい。

凝固期中に、繊維が凝固手段からの出口で受ける引張応力（ σ_c ）が5cN/tex未満である必

10

20

30

40

50

要があることを考慮して、繊維が受ける張力をできるだけ低いレベルに保つように試みる。

応力 σ_c は2cN/tex未満の値に保たれることが好ましい。

知られているように、この応力 σ_c は多数のパラメーターの複雑な結果であり、その中に紡糸溶液の粘度ひいてはそのセルロース濃度C、紡糸温度Tf、非凝固層の厚さAg、凝固浴中の凝固媒体の深さPc、紡糸速度及びこの浴の形状寸法が挙げられる。当業者は σ_c を5cN/tex未満に保つためにこれらの異なるパラメーターを調節することができるであろう。特に液体媒体中で操作することができる既知の引張試験機がこれらの張力を監視するのに使用される。

凝固手段を出ると、例えば、水平撓み点後に、繊維が洗浄手段に送られ、駆動装置、例えば、モーター付きシリンダーに巻き取られる。この駆動装置に関する紡糸製品の速度が“紡糸速度”（又は供給速度もしくは駆動速度）と称され、Vfと称される。それは繊維が一旦形成された時の紡糸設備中の繊維の通過の速度である。

紡糸速度と紡糸口金中の溶液の押出速度の比が、知られているように、回転－延伸係数（FEFと略記される）と称されるものを定義し、これは、例えば、この場合には一般に2～10である。

一旦凝固されると、繊維はそれが中性になるまで洗浄されるべきである。“中性洗浄”は紡糸溶媒の全て又は実質的に全てを繊維から抽出することを可能にするあらゆる洗浄操作を意味するものと理解される。この操作は有利にはセルロースの自然膨潤媒体である水で行われる。洗浄水の温度はその方法の重要なパラメーターではない。周囲温度（例えば、15℃～20℃）又は必要により高温の水を使用して洗浄速度論を改良することが可能である。例えば、洗浄水を含む浴又はブース（その中で、洗浄すべき繊維が循環する）からなる既知の洗浄手段が使用されてもよい。洗浄時間は、本発明の実施の特別な条件に応じて、典型的には数秒から数十秒まで変化し得る。

洗浄後に、ギ酸セルロース繊維が既知の方法であらゆる好適な手段により乾燥される。例えば、繊維を加熱ロールに連続的に通すことにより操作することが可能である。200℃未満、例えば、150℃から190℃までの乾燥温度が使用されることが好ましい。

有利には、本発明の方法は紡糸速度の非常に広い範囲内で行われ、これは、例えば、50m/分から150m/分又はそれ以上まで変化し得る。

ギ酸セルロース繊維そのものを特性決定し、又は使用することが所望される場合、即ち、セルロースを再生しないことが所望される場合、洗浄段階は仕上げられた、即ち、洗浄され、乾燥された繊維中の残留紡糸溶媒の量が乾燥繊維の重量に対し0.1重量%～0.2重量%を越えないように行われることが好ましい。

又、こうして紡糸され、乾燥され、又は乾燥されなかったギ酸セルロース繊維を、ギ酸セルロースから再生されたセルロースの繊維を調製する目的で、インラインかつ連続的に再生の手段に直接送ることが可能である。

II-3. ギ酸エステル繊維の再生

“ギ酸セルロースから再生されたセルロースの繊維”はここではギ酸エステル基による置換度（DS）が0～2%である繊維、即ち、セルロースの分子が実際に全てのその置換ギ酸エステル基を除去されたことを意味するものと理解される。

再生方法は知られているようにセルロース誘導体繊維を再生媒体、一般に水酸化ナトリウム水溶液中で処理し、次いでこうして再生された繊維を洗浄し、次いでそれを乾燥させることからなり、これらの三つの操作は、原則として、“再生ライン”と称される一つの同じ処理ラインで連続的に行われる。

8%以上の高い破断点の伸びを有する本発明の再生セルロースの繊維を得るための本発明の再生方法は下記の工程を含む。

a) 出発点は本発明のギ酸セルロース繊維であり、

b) 次いで繊維が各手段への入口で受ける引張応力（ σ_r ）が5cN/tex未満であるように、ギ酸エステル繊維がそれを再生手段、洗浄手段次いで乾燥手段に通すことにより処理される。

10

20

30

40

50

本発明のこの方法は水酸化ナトリウム水溶液を用いて行われることが好ましく、その水酸化ナトリウムの濃度Csはせいぜい5%であり、又は少なくとも16%（重量%）に等しい。何とならば、5重量%～16重量%の水酸化ナトリウムでは、ギ酸セルロース繊維のフィラメントが或る場合に再生中に部分表面溶解を受け得ることが実際に注目されたからである。このような溶解（これは特にマリッドフィラメントの存在をもたらし得る）は繊維の機械的性質、又はその後の使用に有害であり得る。

再生ラインは通常の方法では再生手段、続いて洗浄手段（これら自体は乾燥手段により追随される）からなる。全てのこれらの装置は本発明を実施するのに重要ではない。再生手段及び洗浄手段は特に浴、パイプ、タンク又はブース（その中で、再生媒体又は洗浄媒体が循環する）からなってもよい。例えば、夫々が二つのモーター駆動シリンダー（そのま

10

わりに、処理すべき繊維が巻かれ、次いでこの繊維が使用された液体媒体（再生又は洗浄）で噴霧される）を備えたブースを使用することが可能である。

再生手段中の滞留時間は、勿論、ギ酸エステル繊維を十分に再生し、こうして再生セルロースの最終繊維に関する下記の関係を満足するように調節されるべきであろう。

$$0 < DS < 2$$

当業者は、本発明の実施の特別な条件に応じて、例えば、1～2秒から約10～20秒まで変化し得るこれらの滞留時間を調節することができるであろう。

慣例的に、本発明に従い、部分的に再生され、例えばDSが2%～10%である繊維セルロースは、ギ酸セルロース繊維のカテゴリーに入る。

洗浄媒体は、好ましくは水であり、紡糸用として、周囲温度又はより高い温度で使用され、もし必要であれば、洗浄速度を増加する。消費しなかった水酸化ナトリウムの中和剤を、この洗浄水に添加してもよいだろう。

20

乾燥手段は、例えば、洗浄した繊維が循環する換気された加熱トンネル、又はこれとは別に繊維が巻かれる加熱シリンダーから構成される。乾燥温度は、臨界ではなく、広い範囲、例えば、100℃～200℃で、発明の実行のための特定条件により、特に、再生ラインの通過速度に依存して変化してよい。好ましくは、200℃未満の温度が使用され、例えば、150℃～190℃の温度が使用される。乾燥手段から出現する際に、繊維が巻き取りスプールから取り上げられ、かつ残留水分量が、モニターされる。好ましくは、乾燥条件（温度及び時間）は、当該残留水分量が、乾燥繊維の重量に対して10%～15%に調節される。

30

典型的に、必要な洗浄及び乾燥時間は、数秒～数十秒の間で、使用された手段及び本発明の実行のための特定条件に依存して変化する。

再生ラインを通過する間、できるだけ低くした張力（繊維がそれぞれ再生、洗浄及びその後の乾燥手段に入るときに受ける引張応力 σ_r ）は、5cN/tex未満である。当該張力は、これらの異なる手段で測定するのが困難なため、これらの手段に入るときに、好適な張力計を使用してモニターすることが好ましい。

本発明によれば、それぞれ再生、洗浄及び次いで乾燥手段への入口で受ける引張応力 σ_r は、好ましくは、2cN/tex未満に維持される。現実の工業条件下で、特に高い再生速度で、これらの引張応力の下限值は、一般に約0.1～0.5cN/texであり、これより低い値は、工業的観点からすれば非現実的で、工程及び製品の安定性からも望ましくない。

40

再生速度（ V_r ）、即ち、繊維が再生ラインを通過する速度は、広い範囲、例えば50m/分～150m/分、又はそれ以上の範囲で変化してよい。

本発明の再生セルロース繊維を得る方法は、紡糸工程とインラインかつ連続的に行われるのが好ましく、全体の一連の製造、つまり溶液を紡糸口金を通した溶液の押し出しから再生繊維の乾燥までが連続しているのが好ましい。

III. 実施例

以下の実施例は、本発明に従っても従わなくても、ギ酸セルロース繊維の製造を例示し、又はギ酸セルロースから再生されたセルロース繊維を例示する。これらの繊維は、全て上記セクションIIの記載で調製されたギ酸セルロースの液晶溶液から開始する。

III-1. 本発明の繊維

50

III-1.1. ギ酸セルロース繊維（表1）：

全27回の紡糸試験をギ酸セルロース繊維において、本発明の紡糸工程に従い、詳しくは、上記パラグラフII-1及びII-2に示すように、11の異なる紡糸溶液（A～Kで示す溶液）で行った。

表1は、本発明の工程を行う特定の条件、及び得られた繊維の特性を示す。

表1で使用した省語及び単位は、以下の通りである。

試験番号：紡糸試験の番号及び対応する繊維の番号（A-1からK-1で表示）

C：紡糸溶液中のセルロース濃度（重量％）

F：紡糸溶液中の合計ギ酸濃度（重量％）

P：紡糸溶液中のリン酸濃度（重量％）

T f：紡糸温度（℃）

A g：空気非凝固層の厚さ（mm）

T c：凝固媒体の温度（℃）

σ_c ：繊維が凝固手段からの出口で受ける引張張力（cN/tex）

V f：紡糸速度（m/分）

T i：繊維の線密度（tex）

T e：繊維の靱性（cN/tex）

A r：繊維の破断点伸び（％）

M i：繊維の初期モジュラス（cN/tex）

E r：繊維の破断エネルギー（J/g）

D S：繊維中のギ酸エステル基によるセルロースの置換度（％）

これらの異なる紡糸試験において、同じ文字（例えばA）を異なる繊維に対して使用することは、これらの繊維が、同じ溶液から得られること、つまり4種の繊維A-1～A-4は、例えば、濃度がC=22％、F=18％、P=60％の同一の紡糸溶液（A）から、紡糸パラメーター（T f、A g、T c等）を変化させて紡績することを示す。

これらの試験を行うために、特に、以下のような特定条件が使用される。

- ・11種の紡糸溶液を、粉末セルロース（初期の水分量は約8重量％、DPは500～600）、ギ酸及びオルトリン酸を、それぞれ水に対して2.5重量％入れて調製する。

- ・全溶液は、任意に異方性であり、かつ全部で10％（重量％）未満の水を含む。

- ・紡糸口金は、円筒型で、直径50～65 μm の250のキャピラリーを有する。但し試験Jでは、200のキャピラリーを使用する。

- ・T fの値は、40℃～60℃の範囲に含まれる。

- ・FEFの値は、約4～9で変化する。

- ・凝固水は、いかなる添加物も含まない。但し、界面活性剤（例えば試験D-1及びD-2用のイソプロパノール）を除く。

- ・凝固媒体中のリン酸の量は、5％未満（重量％）のレベルに安定される。

- ・洗浄水は、ほぼ15℃の工業用水である。

- ・繊維は、180℃の加熱シリンダーに通すことによって乾燥する。

- ・完成した繊維、即ち洗浄され、乾燥された繊維は、残留リン酸の量が0.1％未満（乾燥繊維に対する重量％）だった。

紡糸溶液中のセルロースのDPは、400～450であり、これは、特に溶解後の低い脱重合を示す。

溶液中のセルロースの置換度は、セルロースに対して16～22重量％含む溶液で平均して30～50％であり、より濃縮した溶液（セルロースに対して22重量％より大きい）で20％～30％である。

表1に示した全ての機械的性質は、10回の測定から計算した平均値である。但し、線密度を除く（3回の測定の平均）。平均値の標準偏差（この平均値に対する％）は、一般に1～2.5％だった。

表1を読むと、全ての繊維が、以下の関係を満たすことが注目される。

$DS \geq 2$; $Ar \geq 8$; $Te < 45$; $Mi > 500$; $Er > 10$

10

20

30

40

50

D S の値は、20%～45%であり、実際に D S 値は、対応する紡糸溶液で測定した置換度と実質的に同じである。

更に、ギ酸セルロース繊維の多くは、以下の好ましい関係を満たすことが注目される。

$A r \geq 10$; $T e \geq 25$; $M i \geq 1000$; $E r \geq 15$

より好ましくは、ギ酸セルロース繊維は、少なくとも以下の関係の1つを満たす。

$A r \geq 12$; $T e \geq 30$; $M i \geq 1200$; $E r \geq 20$

表1の実施例の大多数において、フィラメント線密度（繊維の線密度 $T i$ をいくつかのフィラメントに分けた線密度）は、2.2 dtex（デシtex）である。しかしながら、この線密度は、広い範囲、例えば1 dtex～5 dtex又はそれ以上に、紡糸条件を公知の方法で調節することによって変化する。例えば、繊維B-1及びF-1は、それぞれ4.1 dtex及び3.7 dtexのフィラメント線密度を有する。

10

表1の繊維は、全て本発明の工程を使用して用いられる。

特に、温度 $T c$ は、常に5℃より高く、引張応力 σ_c は、常に5 cN/texより小さく、 $A r$ 及び $E r$ の最大値（例えば $A r \geq 10$ 及び $E r \geq 20$ ）は、一般に10℃より大きい $T c$ と2 cN/texより小さい σ_c に対して得られる。

表 1

試験番号	C %	F %	P %	TI °C	t-g min	Tc °C	n _c cN/lex	VI m/分	Ti lex	Te cN/lex	Ar %	Mt cN/lex	Er J/g	DS %
A-1	22	18	60	48	15	10	< 5	150	56	31	8.3	1340	18.1	32
A-2	22	18	60	48	20	20	< 2	150	57	32	10.0	1240	21.1	33
A-3	22	18	60	50	25	20	< 2	150	56	32	10.8	1210	23.1	32
A-4	22	18	60	50	30	20	< 2	150	56	33	10.9	1230	23.6	32
B-1	24	6	68	56	20	10	< 5	100	102	22	8.6	1045	12.7	23
B-2	24	8	68	44	30	20	< 5	100	53	28	8.9	1340	17.7	22
B-3	24	8	68	44	30	30	< 5	100	53	26	8.8	1260	16.1	23
C-1	24	17	59	45	10	22	< 5	50	60	30	9.4	1270	23.0	28
C-2	24	17	59	45	15	22	< 5	50	59	29	9.9	1230	19.7	29
C-3	24	17	59	45	30	22	< 5	50	56	32	9.6	1315	20.5	28
D-1	24	17	59	50	20	7	< 5	150	53	34	8.7	1355	19.3	29
D-2	24	17	59	50	20	7	< 5	100	80	31	10.5	1165	20.7	29
E-1	26	16	58	54	25	20	< 5	150	51	31	8.8	1280	18.5	25
E-2	26	16	58	54	25	20	< 5	150	51	31	8.9	1270	18.6	26
E-3	26	16	58	54	25	20	< 5	150	52	26	8.8	990	15.4	25
F-1	24	17	59	50	10	11	< 5	50	93	27	9.2	1150	16.7	29
F-2	24	17	59	50	10	20	< 2	50	69	27	12.0	1065	21.8	30
F-3	24	17	59	50	10	20	< 2	50	57	27	11.9	1020	21.7	29
G-1	24	17	59	43	5	20	< 5	50	55	24	8.2	1100	14.1	29
G-2	24	17	59	43	10	20	< 2	50	55	26	10.0	1060	18.2	28
G-3	24	17	59	43	15	20	< 2	50	55	26	10.9	1015	19.5	29
H-1	22	18	60	48	20	10	< 5	150	55	32	8.0	1325	17.2	33
H-2	22	18	60	48	20	20	< 5	150	55	31	10.3	1190	21.7	32
I-1	22	18	60	46	20	20	< 5	150	54	32	8.4	1395	18.6	32
J-1	16	19	65	40	20	18	< 5	50	44	26	8.0	1025	13.0	42
J-2	16	19	65	40	20	25	< 5	50	44	24	8.1	990	13.0	43
K-1	22	17	61	46	30	21	< 5	150	54	32	8.5	1335	18.2	32

表1の全ての実施例において、濃度Cは16%～26%であり、濃度Fは、8%～20%である。好ましくは、本発明の方法は、非常に高濃度のC、つまり22%以上で行われ、

10

20

30

40

50

可能であれば、一般的に、靱性 T_e の値を増加し；前記濃度 C に対して、10%より大きい F で操作することが好ましい。これは、 F 値が低いと、溶液がより粘性になり、紡ぐのが困難で、かつ靱性が低くなり得るからである（例えば、試験B-1～B-3参照）。

一方、紡糸速度は速く、大部分で100～150m/分である。

III-2.2. 再生セルロースの繊維（表2）：

5回の試験を、ギ酸セルロースから再生されたセルロースの繊維で、本発明の工程に従って、詳しくは、上記パラグラフII-3に示すように、前記紡糸試験で既に使用した3種の異なる紡糸溶液（ A 、 F 及び I で示す溶液）で行った。

表2は、本発明の工程を行う特定条件、及び得られた繊維の特性を示す。

表2で使用した省語及び単位は、以下の通りである。

試験番号：試験の番号及び対応する繊維の番号（A-5からI-2で表示）

C 、 F 、 P 、 T_f 、 A_g 、 T_c 、 σ_c ：前記表1と同義

C_s ：再生手段の水酸化ナトリウム濃度（重量%）

V_r ：再生速度（m/分）

T_I ：繊維の線密度（cN/tex）

T_E ：繊維の靱性

A_R ：繊維の破断点伸び（%）

M_I ：繊維の初期モジュラス（cN/tex）

E_R ：繊維の破断エネルギー（J/g）

D_S ：再生繊維中のギ酸エステル基によるセルロースの置換度（%）

これらの試験を行うために、特に、以下のような特定の条件が使用される。

- ・本発明の紡糸工程の段階a)～e)が使用され、ギ酸繊維は紡糸ラインから出現し、洗浄するが、乾燥せず、インラインでかつ連続的に再生される（ V_r は V_f に等しい）；

- ・これら初期ギ酸セルロース繊維は、紡糸ラインから出現して系統的に得られ、その後乾燥して機械的性質を測定した試料（数百メートル）であり、全て本発明に従い、特にその破断点伸び A_r は、少なくとも8%である；

- ・その後、ギ酸繊維を再生手段、洗浄手段及び次いで乾燥手段に通すことによって処理し、繊維が当該各異なる手段への入口で受ける引張応力 σ_r は、全ての場合で5cN/tex未満、好ましくは2cN/tex未満である；

- ・再生媒体は、周囲温度（約20℃）で使用され、水酸化ナトリウムの水溶液である。当該水酸化ナトリウムの濃度 C_s は、試験に応じて5%～30%変化する；

- ・再生、洗浄及び乾燥手段は、処理する繊維を巻く駆動シリンダーを備えたブースによって形成される；

- ・繊維をほぼ15℃の工業用水で洗浄する；

- ・そのように洗浄した繊維を、180℃の加熱シリンダーに通すことによって乾燥する。

- ・再生手段の滞留時間は、およそ15秒であり、洗浄手段も同様に、乾燥手段ではおよそ10秒である。

- ・乾燥手段から出現すると、繊維は、12%～15%（乾燥繊維に対する重量%）の残留水分量を有する。

表2に示した全ての機械的性質は、表1のように、10回の測定から計算した平均値である。但し、線密度を除く（3回の測定の平均）。平均値の標準偏差（この平均値に対する%）は、一般に1～2.5%だった。

表2を読むと、全ての繊維が、以下の関係を満たすことが注目される。

$0 < D_S < 2$ ； $A_r \geq 8$ ； $T_E < 45$ ； $M_I > 500$ ； $E_R > 10$

更に、ギ酸セルロース繊維の多くは、以下の好ましい関係を全て満たすことが注目される。

$T_E > 30$ ； $M_I > 1200$ ； $E_R > 15$

液晶源の本発明の繊維は、ギ酸セルロースでもこのギ酸エステルから再生されたセルロースであってもよく、フィラメントは、光学偏光顕微鏡の下で、液晶源では典型的な層状構造を有する。

10

20

30

40

50

そのような層状構造（または「ひだ状構造」）は、例えば、アラミド繊維のフィラメントであって、当該フィラメントは公知の方法で液晶溶液から出発するものとして、次の文書に記載されている。Journal of Polymer Science -Polymer Physics Edition- 18、871～876頁、1980年、Journal of Applied Polymer Science -Applied Polymer Symposium- 41、269～292頁、1985年。

表 2

試験番号	C %	F %	P %	TI °C	A/g min	Tc °C	η_c cN/tex	Cs %	Vr m/分	TI tex	TE cN/tex	AR %	MI cN/tex	ER J/g	DS %
A-5	22	18	60	50	25	20	< 2	8	150	51	33	8.4	850	16.0	1.1
A-6	22	18	60	50	30	20	< 2	30	150	49	34	8.6	1210	18.5	0.4
A-7	22	18	60	48	30	21	< 2	30	150	48	35	8.3	1380	18.7	0.2
F-4	24	17	59	45	12	11	< 5	5	50	50	32	8.1	1320	16.6	0.1
I-2	22	18	60	50	30	23	< 5	30	150	53	34	8.0	1555	18.1	0.3

この特定構造は、フィラメント形成の間（即ち、凝固の間）にセットされ、ある程度の弛

10

20

30

40

50

緩状態のを写したもの (photograph) であり、これは、液晶溶液 (紡績口金及び空気ギャップ中で展開された延伸領域から出現して発展するもの) のモジュラスに依存して多少特徴づけられる。

そのような層状構造は、光学偏光顕微鏡で、等方性、即ち、非液晶の紡糸溶液から得られるギ酸セルロースの繊維では見られない。

この層状構造は液晶源のギ酸セルロース繊維 (溶液の弛緩の欠如または弛緩が非常に小さい) でも肉眼では見えないが、この特定の層状構造は、存在すれば、このタイプの溶液に対する液晶源の確かな徴候になる。

予想外にも、少なくとも 8 % の破断点伸びを有する本発明の繊維は、全てこの層状構造を光学偏光顕微鏡の下で示すことが注目される。これに対し、そのような構造は、一般的に光学偏光顕微鏡では、前記国際出願 W085/05115 で教示するようなアセトン中で凝固した繊維では見えず、この繊維は、破断点伸びの低い値を有する。

10

III-2. 本発明に従わない繊維 (表 3)

全 11 回の紡糸試験を、本発明に従わずに行い、2 回の試験 (F-5 及び F-6) は、次いで上記表 2 の試験で使用了再生ライン ($C_s = 30\%$) で直接処理することによって連続的に行った。

従って、得られた全ての繊維は、ギ酸セルロース繊維である。但し、F-5 及び F-6 は除かれ、これらは再生セルロースである (DS は 2 % 未満)。

これら 11 種の繊維は、前期試験で既に使用した 7 種の異なる紡糸溶液から得られる (溶液は、A ~ D、F、H ~ J で示す)。

20

表 3 は、態様の特定条件及び得られた繊維の特性を示す。略語及び単位は、上記表 1 と同様であるが、符号 T_i 、 T_e 、 A_r 、 M_i および E_r が、試験 F-5 及び F-6 の再生セルロース繊維の機械的性質に対応することを除く。

これらの試験を行うために、紡糸工程及びもし適当であれば再生工程であって本発明の工程に従うものが使用されるが、次の 2 種の特定の条件の 1 つが除かれる。温度 T_c が 5°C を超えないこと、及び応力 σ_c が 5 cN/tex より大きいことである。

表 3

試験番号	C %	F %	P %	Ti °C	Ag mm	Tc °C	η_c cN/lex	VI m/分	Ti lex	Te cN/lex	Ar %	Mi cN/lex	Er J/g	DS %
A-8	22	18	60	48	15	1	< 5	150	56	31	6.2	1380	13.5	33
B-4	24	8	68	52	20	1	< 5	150	53	27	6.1	1400	11.2	22
B-5	24	8	68	56	20	5	< 5	100	102	23	7.0	1140	10.8	23
C-4	24	17	59	45	40	22	> 5	50	58	32	6.9	1510	15.5	29
C-5	24	17	59	45	50	22	> 5	50	58	30	6.2	1480	13.0	28
D-3	24	17	59	50	30	1	< 5	150	51	34	6.8	1480	15.2	28
F-5	24	17	59	50	45	11	> 5	50	49	31	7.5	1280	15.3	0.2
F-6	24	17	59	50	55	11	> 5	50	49	32	7.1	1370	14.8	0.3
H-3	22	18	60	48	20	2	< 5	150	55	32	6.4	1370	13.7	33
I-3	22	18	60	46	45	20	> 5	150	54	31	7.7	1380	16.5	33
J-3	16	19	65	45	15	2	< 5	50	44	28	7.1	1060	13.3	42

これらの繊維は、靱性または特に初期モジュラスの有利な特性にも関わらず、本発明に従

10

20

30

40

50

わないので、繊維は、特に少なくとも８％の破断点伸びを有さないことが注目される。さらに、表３の繊維の大部分は、本発明の繊維として前述したような層状構造を光学偏光顕微鏡の下で有さない。高引張応力 σ_c 及び σ_r を紡糸及び／又は再生中に、例えば５～１０cN/texかそれ以上で使用すると、破断点伸び（ A_r または A_R ）は８％より低くなり、頻繁に層状構造の消失が同時に起こることを特に述べる。この現象は、たぶん、過剰に高い張力が溶液の弛緩を凝固中に阻止するためか、または、層状構造がギ酸繊維上に存在するときは、再生中に「ひだ状でない」構造を含むためであり、従って層状構造が消失する。

結論として、本発明の繊維は、特性の組み合わせによって特徴づけられ、液晶源のギ酸セルロースをベースとする繊維において新規かつ意外なものであり、少なくとも８％の破断点伸びを有し、伝統的なビスコース繊維と比べて、張力は同一又は大きく、初期モジュラスは実質的に大きい。本発明の繊維は、ビスコース繊維と比較して、さらに非汚染工程を使用して、高紡糸速度で製造される利点がある。

10

勿論、本発明は前記実施例に限定されるものではない。従って、例えば、異なる成分を、本発明の精神を変えることなく、おそらく前記ベース成分（セルロース、ギ酸、リン酸、凝固水）に添加してもよい。付加成分は、好ましくはベース成分と化学的に反応しないものであり、例えば、可塑剤、糊（size）、色素、溶液の製造中にエステル化され得るセルロースを除くポリマーであり；これらは、例えば紡糸溶液の紡績能力又は得られた繊維の使用特性を改善することができる製品であってもよい。

本明細書で使用した「ギ酸セルロース」の語は、セルロースの水酸基を、ギ酸エステル基に加え、ギ酸エステル基以外の基と置換することを含み、例えばエステル基、特に酢酸エステル基において、他の基を有するセルロースの置換の程度は、好ましくは１０％未満である。

20

最後に、「紡糸」又は「繊維」の語は、非常に広い意味でとらえ、これらの語は、ギ酸セルロースの液晶溶液から得られた被膜も包含する。

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 竹内 英人

(74)代理人

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人

弁理士 小川 信夫

(74)代理人

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 メラルディ ジャン ポール

スイス ツェーハー 8049 チューリッヒ ギーブレンシュトラーセ 53

(72)発明者 ツィーツェク ヴラシュティミール

スイス ツェーハー 8052 チューリッヒ フロービュールシュトラーセ 9

(72)発明者 オーブリー ジャン クロード

フランス エフー 63100 クレルモン フェラン アレ ド マロンニエール 6ペール

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特表平07-505673 (JP, A)

特表昭61-501995 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 2/00 - 2/30