

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6968779号
(P6968779)

(45) 発行日 令和3年11月17日(2021.11.17)

(24) 登録日 令和3年10月29日(2021.10.29)

(51) Int.Cl.	F 1
DO 1 F 8/08 (2006.01)	DO 1 F 8/08 Z
DO 1 F 8/12 (2006.01)	DO 1 F 8/12 Z
DO 1 D 5/04 (2006.01)	DO 1 D 5/04
DO 1 D 5/34 (2006.01)	DO 1 D 5/34

請求項の数 5 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2018-502723 (P2018-502723)
(86) (22) 出願日	平成28年7月15日 (2016.7.15)
(65) 公表番号	特表2018-522148 (P2018-522148A)
(43) 公表日	平成30年8月9日 (2018.8.9)
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/042386
(87) 国際公開番号	W02017/019322
(87) 国際公開日	平成29年2月2日 (2017.2.2)
審査請求日	令和1年7月16日 (2019.7.16)
(31) 優先権主張番号	62/198,411
(32) 優先日	平成27年7月29日 (2015.7.29)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	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	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(74) 代理人	100103610 弁理士 ▲吉▼田 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】異なる分解温度を有するポリマーから得られる糸条及びそれを形成するためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のフィラメントを含む糸条であって、前記フィラメントのそれぞれは、第1のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘と、第2のポリマーの明確な連続した芯とを有し、前記鞘は、前記芯を取り囲み、

前記フィラメントは、溶媒に前記第1のポリマーを含有する第1のポリマー溶液を、同じ溶媒に前記第2のポリマーを含有する第2のポリマー溶液とともに押し出すことによって作製され、及び更に、

前記第1のポリマー溶液は、無塩であり、且つ前記第2のポリマー溶液は、前記第2の溶液における塩、前記第2のポリマー、及び前記溶媒の量に基づいて、少なくとも4重量%の無機塩を含み、

前記第1のポリマーは、前記第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも50 低い熱分解温度を更に有し、

前記第1のポリマーは、360 未満の熱分解温度を有するポリアクリロニトリルであり、

前記第2のポリマーは、425 以上の熱分解温度を有するアラミドであり、

前記無機塩は、カルシウム、リチウム、マグネシウム、又はアルミニウムからなる群から選択されるカチオンを有する塩化物又は臭化物である、糸条。

【請求項 2】

前記アラミドは、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)である、請求項1に記載の

10

20

糸条。

【請求項 3】

前記ポリアクリロニトリルは、モダクリルコポリマーであり、且つ前記アラミドは、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)である、請求項1に記載の糸条。

【請求項 4】

フィラメントを含む糸条を形成するプロセスであって、前記フィラメントのそれぞれは、第1のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘と、第2のポリマーの明確な連続した芯とを含み、前記鞘は、前記芯を取り囲み、

前記第1のポリマーは、前記第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも50 低い熱分解温度を有し、前記プロセスは、

a) 溶媒に前記第1のポリマーを含有する第1のポリマー溶液と、同じ溶媒に前記第2のポリマーを含有する第2のポリマー溶液とを形成する工程であって、前記第1のポリマー溶液は、無塩であり、且つ前記第2のポリマー溶液は、前記第2の溶液における塩、前記第2のポリマー、及び前記溶媒の量に基づいて、少なくとも4重量%の無機塩を含む、工程と、

b) 前記第1のポリマー溶液及び前記第2のポリマー溶液のための別個の注入口と、ドープフィラメントを紡糸するための複数の排出キャビラリとを有する紡糸口金アセンブリを提供する工程と、

c) 前記排出キャビラリを通して前記第1及び前記第2の溶液の複数の結合流を紡糸セルに押し出すことにより、前記第1のポリマー溶液の鞘及び前記第2のポリマー溶液の芯を有する複数のドープフィラメントを形成する工程と、

d) 前記ドープフィラメントを前記紡糸セルにおける加熱されたガスと接触させて前記ドープフィラメントから溶媒を除去して、溶媒が減少したフィラメントを形成する工程であって、前記加熱されたガスは、前記ドープフィラメントが前記紡糸セルにおける前記第1のポリマーの前記熱分解温度未満に留まるような温度を有する、工程と、

e) 前記溶媒が減少したフィラメントを水性液体でクエンチして前記フィラメントを冷却し、ポリマーフィラメントの糸条を形成する工程と、

f) 前記ポリマーフィラメントの糸条から溶媒を更に抽出する工程と
を含み、

前記第1のポリマーは、360 未満の熱分解温度を有するポリアクリロニトリルであり、

前記第2のポリマーは、425 以上の熱分解温度を有するアラミドであり、

前記無機塩は、カルシウム、リチウム、マグネシウム、又はアルミニウムからなる群から選択されるカチオンを有する塩化物又は臭化物である、プロセス。

【請求項 5】

前記第1のポリマーは、21を超える限界酸素指数を有するか、又は前記第1のポリマー溶液は、前記第1のポリマーの前記限界酸素指数を21超に増加させる添加剤を備え、且つ前記第2のポリマーは、24を超える限界酸素指数を有する、請求項4に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも2つの異なるポリマーを含むフィラメントの糸条であって、それぞれのフィラメントは、第1のポリマーの明確な連続した鞘と、第2のポリマーの明確な連続した芯とを有し、ポリマーは、大きく異なる熱分解温度を有する、糸条と、この糸条を作製する方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

T s e の米国特許第4,224,271号明細書では、織物フィラメント、繊維、糸条、及び/又は布地の製造に使用するためのポリアクリロニトリル及び芳香族ポリアミドの

10

20

30

40

50

混合物からなるポリマー組成物を湿式紡糸することを開示している。

【0003】

Nakamuraらの米国特許第4,309,476号明細書では、単一の芳香族ポリアミド材料から作製された、満足できる染色特性を有する芯鞘型の芳香族ポリアミド繊維を開示している。芯鞘型の繊維が酸性染料で染色される場合、鞘部分のみが着色される。Sasakiらの米国特許第4,398,995号明細書では、紙におけるNakamuraの繊維の使用を開示している。

【0004】

Mouldsの米国特許第3,038,239号明細書では、クリンプ可逆性を有する改良された複合材料フィラメントを開示している。フィラメントは、偏心関係における少なくとも2つの疎水性ポリマーを有し、この場合、疎水性ポリマーの1つは、高い吸水率を有する少量のポリマーと混合されたものを更に含有する。

10

【0005】

いくつかの繊維用途では、2成分繊維が望ましいが、良好な品質の芯鞘型の2成分フィラメントを有する糸条の溶液紡糸は、ポリマーの1つが第2のポリマーよりもはるかに低い分解温度を有することになり、フィラメントが高温で紡糸される場合、温度処理の問題を生じさせる。

【0006】

更に、特定のポリマーの安定した紡糸溶液を形成するために、ある程度の無機塩をポリマー溶液に添加しなければならない。この無機塩は、溶媒及びポリマーと会合し化学錯体を形成し、溶液におけるポリマーの維持を促進すると考えられるが、また、この化学錯体は、紡糸されたフィラメントからの溶媒の後の除去を妨げる。その他のポリマーは、安定した紡糸溶液を形成するために無機塩の添加を必要としない。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、熱分解温度が大きく異なるポリマーから作製された有用な2成分フィラメント糸条が望まれることに加えて、2つの異なるポリマー溶液から作製された使用可能な高品質の芯鞘型のフィラメントを紡糸するための方法が必要とされ、この場合、第1のポリマーは、溶媒に容易に溶解し、無機塩を添加せずに、紡糸に安定な第1のポリマー溶液を形成し、第2のポリマーは、特定の量の無機塩を溶媒に添加して第2のポリマーを溶媒に溶解させ、紡糸に安定な第2のポリマー溶液を形成することを必要とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、複数のフィラメントを含む糸条に関し、フィラメントのそれぞれは、第1のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘と、第2のポリマーの明確な連続した芯とを有し、鞘は、芯を取り囲み、この場合、フィラメントは、溶媒に第1のポリマーを含有する第1のポリマー溶液を、同じ溶媒に第2のポリマーを含有する第2のポリマー溶液とともに押し出しすることによって作製され、及び更に、第1のポリマー溶液は、無塩であり、且つ第2のポリマー溶液は、第2の溶液における塩、第2のポリマー、及び溶媒の量に基づいて、少なくとも4重量%の無機塩を含み、第1のポリマーは、第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも50°C低い、好ましくは第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも75°C低い熱分解温度を更に有する。いくつかの好ましい実施形態では、第1のポリマーは、2.1を超える限界酸素指数(LOI)を本質的に有するか、又は第1のポリマーのLOIを2.1超のLOIに増加させる添加剤を備え、且つ第2のポリマーは、2.4を超える限界酸素指数(LOI)を本質的に有する。いくつかの好ましい実施形態では、糸条は、鞘がポリアクリロニトリルであり、且つ芯がアラミドである、芯鞘型のフィラメントを含む。いくつかの最も好ましい実施形態では、糸条は、鞘がモダクリルであり、且つ芯がポリ(メタ-フェニレンイソフタルアミド)である、芯鞘型のフィラメントを含む。

40

【0009】

50

更に、本発明は、フィラメントを含む糸条を形成するプロセスに関し、フィラメントのそれぞれは、第1のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘と、第2のポリマーの明確な連続した芯とを含み、鞘は、芯を取り囲み、第1のポリマーは、第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも50 低い熱分解温度を有し、このプロセスは、

a) 溶媒に第1のポリマーを含有する第1のポリマー溶液と、同じ溶媒に第2のポリマーを含有する第2のポリマー溶液とを形成する工程であって、第1のポリマー溶液は、無塩であり、且つ第2のポリマー溶液は、第2の溶液における塩、第2のポリマー、及び溶媒の量に基づいて、少なくとも4重量%の無機塩を含む、工程と、

b) 第1のポリマー溶液及び第2のポリマー溶液のための別個の注入口と、ドープフィラメントを紡糸するための複数の排出キャビラリ (exit capillaries) とを有する紡糸口金アセンブリを提供する工程と、

c) 排出キャビラリを通して第1及び第2の溶液の複数の結合流を紡糸セルに押し出すことにより、第1のポリマー溶液の鞘及び第2のポリマー溶液の芯を有する複数のドープフィラメントを形成する工程と、

d) ドープフィラメントを紡糸セルにおける加熱されたガスのみと接触させてドープフィラメントから溶媒を除去して、溶媒が減少したフィラメントを形成する工程であって、加熱されたガスは、ドープフィラメントが紡糸セルにおける第1のポリマーの熱分解温度未満に留まるような温度を有する、工程と、

e) 溶媒が減少したフィラメントを水性液体でクエンチしてフィラメントを冷却し、ポリマーфиラメントの糸条を形成する工程と、

f) ポリマーфиラメントの糸条から溶媒を更に抽出する工程とを含む。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】モダクリルポリマーの鞘及び固体の密なポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)ポリマーの中心をそれぞれ有する高品質の芯鞘型の2成分フィラメントの断面の光学顕微鏡画像である。

【図2】芯鞘型のフィラメントの糸条を作製するのに適した1つの乾式紡糸システムプロセスの図である。

【図3】熱分解温度をどのように決定できるかを示す、モダクリルポリマーにおける熱重量分析器(TGA)によって作製された走査である。

【図4】ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)のTGA走査である。

【図5】アクリルコポリマーのTGA走査である。

【図6】固体の密な中心を有さず、かなりの中心的多孔性を有するホモポリマーポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)フィラメントの断面の光学顕微鏡画像である。

【図7】固体の密な中心を有するホモポリマーポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)フィラメントの断面の光学顕微鏡画像である。

【図8】鞘における難燃性粒子の存在を示す、高品質の芯鞘型の2成分フィラメント及び固体の密な中心の断面の走査型電子顕微鏡画像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、第2のポリマーの明確な連続した芯を取り囲む、第1のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘を有する複数のフィラメントを含む糸条に関し、この場合、フィラメントは、溶媒に第1のポリマーを含有する第1のポリマー溶液を、同じ溶媒に第2のポリマーを含有する第2のポリマー溶液とともに押し出し(紡糸)することによって作製される。いくつかの好ましい実施形態では、フィラメントは乾式紡糸される。第1のポリマー溶液は、無塩であり、且つ第2のポリマー溶液は、第2のポリマーを溶液に維持するためには、第2の溶液における塩、第2のポリマー、及び溶媒の量に基づいて、少なくとも4重量%の無機塩を含む。更に、第1のポリマーは、第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも50 低い熱分解温度を有する。いくつかの実施形態では、第1のポリマーの熱分解

10

20

30

40

50

温度は、第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも75低い。いくつかの好ましい実施形態では、第1のポリマーは、21を超える限界酸素指数(LOI)を本質的に有するか、又は第1のポリマーのLOIを21超のLOIに増加させる添加剤を備え、第2のポリマーは、24を超えるLOIを本質的に有する。

【0012】

注目すべきことに、第1のポリマーと第2のポリマーとの組み合わせは、第2のポリマーのみからなる単一成分のフィラメントを作製するために使用される場合、高品質フィラメントを生成しない温度で有用な高品質の2成分芯鞘型フィラメントに紡糸することができる。更に、2つのポリマー溶液における溶媒系の大きい違いにもかかわらず、高品質のフィラメントが可能である。

10

【0013】

ポリマー溶液がメタフェニレンジアミンとイソフタロイルクロライドとの溶液系の反応によって得られる、ホモポリマー(メタフェニレンイソフタルアミド)(MPD-I)溶液から紡糸された単一のポリマーフィラメントの乾式紡糸において、重合反応は、塩酸(HCl)を副生成物として生成する。このHClは、塩基性化合物の添加によって中和されて、塩を形成することができる。次いで、ポリマー、塩、及び溶媒のこの溶液から纖維は紡糸される。残念ながら、ポリマー、塩、及び溶媒の組み合わせから紡糸されたドープフィラメントからの溶媒の除去は、ドープフィラメントにおける塩と溶媒との間に形成される化学錯体であると考えられるものによって複雑になる。従って、乾式紡糸による実用的な商業生産のために、紡糸セルにおける加熱されたガス雰囲気は、ドープフィラメントから溶媒を除去するのに十分な駆動力を供給するために、典型的には、非常に高い温度を利用した。

20

【0014】

米国特許第7,771,636号明細書、米国特許第7,771,637号明細書、米国特許第7,771,638号明細書、米国特許第7,780,889号明細書、及び米国特許第7,998,575号明細書で教示されるように、典型的には、MPD-Iホモポリマーフィラメントの乾式紡糸は、約250を超える、好ましくは約300以上の温度で加熱されたガスが紡糸セルに供給される、加熱されたガス雰囲気を有する紡糸セルにおいて行われる。紡糸セルに十分な駆動力と滞留時間とが与えられれば、十分な量の溶媒が除去され、固体の密な中心、並びに豆型、繭形、及び/又は犬の骨形であるとして様々な記載される本質的に非円形又は橢円形の形状を有するフィラメントが得られる。多くのフィラメントを有する有用で良質の糸条は、様々なこれらの種々の断面を有することができ、すべてが密な固体の中心を有する。

30

【0015】

フィラメントからの溶媒の除去が適切に管理されていない場合、捕捉された溶媒によって引き起こされると考えられるフィラメントの中心における広い領域の空隙若しくはより密でない領域、又はフィラメントから溶媒をあまりにも速く排出することによるフィラメントにおける放射状の空隙若しくは亀裂を含む、フィラメントにおける様々な欠陥が生じる場合がある。

【0016】

40

特許請求される糸条の本発明者らは、2つの重要な技術的な困難を克服した。第1に、本発明者らは、驚くべきことに、それぞれ明確な連続した均一密度の鞘を有し、無塩の第1のポリマー溶液から作製された複数の芯鞘型のフィラメントを有する糸条を、少なくとも4重量%の無機塩を含む第2のポリマー溶液から形成された明確な連続した芯と組み合わせて乾式紡糸し得ることを見出した。鞘における無塩のポリマー溶液の使用は、鞘における溶媒を保持する化学錯体を有さないことから、鞘における溶媒が紡糸セルにおいて迅速に放出されることを意味する。従って、直感的には、芯において溶媒を望ましくなく更に捕捉するフィラメントの表面において厚い被覆が形成されると、これは塩含有ポリマー溶液から紡糸されるため、フィラメントから除去することは既に困難である。

【0017】

50

第2に、本発明者らは、たとえ2つの異なる所望のポリマーが著しく異なる熱分解温度を有するとしても、紡糸セルにおけるフィラメント温度が紡糸されるポリマーの熱分解温度の低い方より低く留まるように、紡糸セルにおける加熱されたガス雰囲気が維持される場合、驚くほど高品質のフィラメントを有する糸条が紡糸可能であることを見出した。

【0018】

好ましくは、高品質のフィラメントが紡糸される。高品質のフィラメントとは、こうした糸条が、中心に広い領域の空隙若しくはより密でない領域、又は放射状の空隙若しくは亀裂を有さない、固体の密な中心を有するフィラメントを有することを意味する。

【0019】

フィラメントは、好ましくは、溶媒に第1のポリマーを含有する第1のポリマー溶液と、同じ溶媒に第2のポリマーを含有する第2のポリマー溶液とを乾式紡糸することによって作製される。更に、第1のポリマーは、溶媒に容易に溶解し、無機塩を添加することなく安定したポリマー紡糸溶液を形成する。換言すると、第1のポリマー溶液は、無塩である、即ち、塩を含まない。第2のポリマーは、第2のポリマーを溶媒に溶解させるためだけでなく、安定なポリマー紡糸溶液を形成するために、特定の量の無機塩を溶媒に添加する必要がある。更に、第2のポリマー溶液は、溶液に第2のポリマーを維持するために、第2の溶液における塩、第2のポリマー、及び溶媒の量に基づいて、少なくとも4重量%の無機塩を含む。いくつかの実施形態では、溶液は、少なくとも7重量%の無機塩を含む。

【0020】

フィラメントは、第2のポリマーの明確な連続した芯を取り囲む、第1のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘を有する。「明確な」とは、第1及び第2のポリマーがフィラメントにおいて明らかに混合されておらず、光学顕微鏡又は電子顕微鏡を用いて適切な倍率下で目視検査することによって見ることができる2つのポリマー領域間の明確な可視境界が存在することを意味する。「連続した」とは、芯鞘型のフィラメントの鞘の場合、第1のポリマーの鞘が第2のポリマーの芯を完全に放射状に取り囲み、且つ第1のポリマー鞘による第2のポリマーの芯の被覆がフィラメントの長さに沿って直線的に実質的に連続しているか、又は芯鞘型のフィラメントの芯の場合、第2のポリマーの芯がフィラメントの長さに沿って直線的に実質的に連続していることを意味する。「均一密度の鞘」という句は、光学顕微鏡又は電子顕微鏡を使用して適切な倍率で目視検査することにより、フィラメントの断面が、鞘が一般的に固体であり、好ましくない多孔性がないことを示すことを意味する。好ましい実施形態では、また、フィラメントに均一密度の芯が存在する。「均一密度の芯」とは、光学顕微鏡又は電子顕微鏡を用いた適切な倍率下での目視検査で、また、フィラメントの断面が、フィラメントが固体の密な中心を有し、好ましくない多孔性及び空隙がないことを示すことを意味する。換言すると、いくつかの好ましい実施形態では、第2のポリマーの連続した芯は、実質的に固体の断面及び均一密度を有する。更に、いくつかの実施形態では、フィラメントは、卵形、橢円形、豆形、繭形、犬の骨形、又はこれらの混合物である。

【0021】

芯が鞘の中心にある必要はなく、又は鞘若しくは芯の厚さは、それぞれのフィラメントにおいて同じである必要はなく、その理由は、それぞれのフィラメントは、形成持、フィラメントにおけるすべての力を制御することができないため、形状において微細な差を有し得るからである。しかしながら、使用されるポリマー/ポリマー溶液の相対量は、平均寸法をもたらすことができる。

【0022】

それぞれのフィラメントでは、鞘における第1のポリマーは、芯における第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも50低い熱分解温度を有し、好ましくは、第1のポリマーの熱分解温度は、第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも75低い。ポリマーの熱分解温度は、フーリエ変換赤外(FTIR)分光計を備えた熱重量分析器(TGA)を使用して決定され、1分当たり10の加熱速度で室温から500を超える温度まで加

10

20

30

30

40

50

熱しながら、試料から発生したガスの組成を分析する。TGAは、分解温度を決定し、且つFTIRは、重量損失が水又は溶媒ではなく分解生成物に関連することを確認する。本明細書において使用される場合、ポリマーの熱分解温度は、TGA走査によって示されるように、ポリマーの実際の熱分解のためにポリマーの少なくとも10重量%が失われる温度である。図3、図4、及び図5は、3つの異なるポリマーのフィラメント試料における熱重量分析器によって作製された1度当たりの重量損失温度の走査であり、熱分解温度をどのように決定できるかを示す。10%の重量損失で、分析ソフトウェアは、走査において(+)で示されるように分解温度を特定することができる。モダクリル、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)、及び酢酸ビニルとのアクリルコポリマーであるこれらのポリマーフィラメントの分解温度は、それぞれ253、433、及び356であると(最も近い温度に丸めて)決定された。

【0023】

紡糸プロセスは、少なくとも、第1のポリマーが本質的に21を超える限界酸素指数(LOI)を有するか、又は第1のポリマーのLOIを21超に増加させる添加剤を備える、第1のポリマーと第1の溶媒との第1の溶液、及び第2のポリマーが24を超えるLOIを本質的に有する、第2のポリマーと第2の溶媒との第2の溶液を形成することを含む。いくつかの好ましい実施形態では、第1のポリマーの鞘は、第1のポリマー及び難燃性添加剤の量に基づいて、10~30重量%の難燃性添加剤を含有する。いくつかの好ましい実施形態では、紡糸プロセスは乾式紡糸プロセスである。

【0024】

本明細書において使用されるポリマーという語は、ホモポリマー及びコポリマーの両方を含むことを意味する。

【0025】

一実施形態では、第1のポリマーは、ポリ(アクリロニトリル)ポリマーであり、一般的には、約360未満、好ましくは300未満の本明細書において定義される熱分解温度を有する。

【0026】

ポリ(アクリロニトリル)ポリマーは、いくつかの実施形態では、少なくとも85重量%のアクリロニトリル単位を含む。アクリロニトリル単位は、-(CH₂-CHCN)-である。85重量%以上のアクリロニトリルに加えて、ポリマーは、アクリロニトリルと共に重合可能なエチレン性モノマー及び2つ以上のこれらのアクリルポリマーの混合物を15重量%以下だけ有することができる。アクリロニトリルと共に重合可能なエチレン性モノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステル(アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等)、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、メタクリロニトリル、アリルスルホン酸、メタンスルホン酸、及びスチレンスルホン酸が挙げられる。アクリルポリマー及び繊維を作製する1つの例示的な方法が米国特許第3,047,455号明細書に開示されている。

【0027】

ポリアクリロニトリルポリマーが21以下の限界酸素指数(LOI)を有する場合、ポリマーのLOIを21超に増加させる添加剤を使用してポリマーのLOIを上昇させることができる。このような添加剤は、ポリリン酸アルミニウム(APP)、ポリリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、金属ホスフィン酸(例えば、OP-935)、及びその他のリン酸などの化合物を含むことができる。

【0028】

いくつかの好ましい実施形態では、ポリアクリロニトリルポリマーは、
i)アクリロニトリルホモポリマー、
ii)塩化ビニル若しくは塩化ビニリデンとのアクリロニトリルのコポリマー、又は任意のその他のモダクリルコポリマー、又は
iii)酢酸ビニル及び/若しくはアクリル酸メチル、並びに/又はスチレンスルホン酸

10

20

30

40

50

とのアクリロニトリルのコポリマー
である。

【0029】

特に好ましい一実施形態では、ポリアクリロニトリルポリマーはモダクリルポリマーであり、本明細書において定義されるように約240～255の熱分解温度を有する。モダクリルポリマーとは、好ましくは、ポリマーが30～70重量%のアクリロニトリル、及び70～30重量%のハロゲン含有ビニルモノマーを含む、コポリマーであることを意味する。ハロゲン含有ビニルモノマーは、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニリデン等から選択される少なくとも1つのモノマーである。

【0030】

いくつかの実施形態では、モダクリルコポリマーは、塩化ビニリデンと組み合わされたアクリロニトリルのコポリマーである。いくつかの実施形態では、モダクリルコポリマーは、酸化アンチモン又は複数の酸化アンチモンを更に有する。いくつかの好ましい実施形態では、モダクリルコポリマーは、1.5重量%未満の酸化アンチモン若しくは複数の酸化アンチモンを有するか、又はコポリマーはアンチモンをまったく含まない。非常に低いアンチモン含有量のポリマー及びアンチモンを含まないポリマーは、製造中にコポリマーに添加される任意のアンチモン化合物の量を制限するか、又は完全に削除することによって作製することができる。このように改質することができるものを含むモダクリルポリマーの代表的なプロセスは、2重量%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、少なくとも2重量%、好ましくは8重量%以下の量で存在する様々なアンチモン酸化物で作製された米国特許第3,748,302号明細書、並びに8～40重量%のアンチモン化合物を有する米国特許第5,208,105号明細書及び第5,506,042号明細書に開示されている。

【0031】

いくつかの実施形態では、モダクリルポリマーは、少なくとも26のLOIを有する。好ましい一実施形態では、モダクリルポリマーは、また、無アンチモンである一方、少なくとも26のLOIを有する。

【0032】

一実施形態では、第2のポリマーは、本明細書において定義される425以上の熱分解温度を有するアラミドポリマーである。ポリマーは、アミド(-CONH-)結合の少なくとも85%が2つの芳香族環に直接結合している、主として芳香族であるポリアミドホモポリマー、コポリマー、又はこれらの混合物を含むことができる。適切なアラミド繊維は、Man-Made Fibers-Science and Technology, Volume 2, Section titled Fiber-Forming Aromatic Polyamides, page 297, W. Black et al., Interscience Publishers, 1968に記載されている。また、アラミド繊維は、米国特許第4,172,938号明細書、米国特許第3,869,429号明細書、米国特許第3,819,587号明細書、米国特許第3,673,143号明細書、米国特許第3,354,127号明細書、及び米国特許第3,094,511号明細書に開示されている。アラミドとともに添加物を使用することができ、10重量%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たコポリマーを使用できることが判明した。

【0033】

環は、非置換であるか又は置換され得る。ポリマーは、2つの環又はラジカルが分子鎖に沿って互いにメタ配向している場合、メタ-アラミドであり、且つ2つの環又はラジカルが分子鎖に沿って互いにパラ配向している場合、ポリマーはパラ-アラミドである。好ましくは、コポリマーは、ポリマーを形成するのに使用される第一級ジアミンが10%以下のその他のジアミンで置き換えるか、又はポリマーを形成するのに使用される第一

10

20

30

40

50

級二酸塩化物が 10 % 以下のその他の二酸塩化物で置き換えられる。アラミドとともに添加物を使用することができ、13 重量 % 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又は結合できることが判明した。

【 0 0 3 4 】

好ましいアラミドは、メタ - アラミドであり、且つ好ましいメタ - アラミドは、ポリ (メタ - フェニレンイソフタルアミド) (M P D - I) 及びそのコポリマーである。M P D - I は、約 26 の限界酸素指数 (L O I) を有する。これらのポリマーは、米国特許第 3,063,966 号明細書、米国特許第 3,227,793 号明細書、米国特許第 3,287,324 号明細書、及び米国特許第 3,414,645 号明細書に開示されているものなどの従来のプロセスによって重合され得る。

10

【 0 0 3 5 】

本発明のプロセスにおいて使用され得る無機塩としては、カルシウム、リチウム、マグネシウム、又はアルミニウムからなる群から選択されるカチオンを有する塩化物又は臭化物が挙げられる。塩化カルシウム又は塩化リチウム塩が好ましい。本明細書において使用される場合、「塩」という語は、選択された溶媒におけるポリマーの溶解性を増加させかかる、又は安定した紡糸溶液を供給することを促進する化合物を含むこと、及び塩であり得るがポリマーの限界酸素指数を増加させるために単に添加される任意の添加剤 (特に難燃性添加剤) を除外することを意味する。同様に、「無塩」という用語は、これらの L O I を増加させる添加剤が存在しないことを意味するものではなく、前述の無機塩が存在しないことを意味する。

20

【 0 0 3 6 】

塩は、塩化物若しくは臭化物として添加することができ、又は重合溶液にカルシウム、リチウム、マグネシウム、若しくはアルミニウムの酸化物若しくは水酸化物を添加することにより、アラミドの重合から副生成物の酸を中和することによって生成することができる。また、所望の塩濃度は、ハロゲン化物を中和された溶液に添加して、中和の結果生じた塩含量を紡糸に望まれる塩含量に増加させることによって達成され得る。塩の混合物を使用することが可能である。紡糸溶液における所望の塩濃度は、(1) 重合反応で形成された副生成物の酸の中和、(2) ポリマー溶液への塩の添加、又は(1) 及び(2) の何らかの組合せによって達成することができる。

30

【 0 0 3 7 】

一実施形態では、糸条は、複数のフィラメントを含有し、この場合、それぞれのフィラメントは、フィラメントの 15 ~ 85 重量 % を含む明確な連続した均一密度の鞘と、フィラメントの 85 ~ 15 重量 % を含む明確な連続した芯とを有する。いくつかの実施形態では、フィラメントの芯は、フィラメントの 50 重量 % 超を含む。いくつかの実施形態では、それぞれのフィラメントは、25 重量 % ~ 50 重量 % 未満のフィラメントを含む明確な連続した均一密度の鞘を有し、且つ明確な連続した芯は、50 重量 % 超 ~ 75 重量 % までのフィラメントを含む。

【 0 0 3 8 】

好ましい一実施形態では、第 1 のポリマーは、約 300 以下の熱分解温度を有するポリアクリロニトリルポリマーであり、且つ第 2 のポリマーは、425 以上の熱分解温度を有するアラミドであり、溶媒ジメチルアセトアミド (D M A c) を含有するポリマー溶液から乾式紡糸される。更に、この好ましい実施形態では、糸条は複数のフィラメントを含有し、この場合、それぞれのフィラメントは、それぞれのフィラメントにおけるこれらの 2 つのポリマーに基づいて、少なくとも 15 重量 % ~ 85 重量 % 未満のポリアクリロニトリルの明確な連続した均一密度の鞘と、15 重量 % 超 ~ 85 重量 % までのアラミドポリマーの明確な連続した均一密度の芯とを有する。いくつかの実施形態では、フィラメントは、それぞれのフィラメントにおける 2 つのポリマーに基づいて、重量でアラミドポリマーの大部分を含有する。いくつかの好ましい実施形態では、それぞれのフィラメントは、それぞれのフィラメントにおけるこれらの 2 つのポリマーに基づいて、少なくとも 25 重量 % ~ 50 重量 % 未満のポリアクリロニトリルの明確で連続した均一密度の鞘と、50 重

40

50

量%超~75重量%までのアラミドポリマーの明確な連続した芯とを有する。最も好ましい一実施形態では、ポリアクリロニトリルポリマーは、モダクリルポリマーであり、且つアラミドポリマーは、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)である。

【0039】

また、本発明は、フィラメントを含む糸条を形成するプロセスに関し、フィラメントのそれぞれは、第1のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘と、第2のポリマーの明確な連続した芯とを含み、第1のポリマーは、第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも50低い熱分解温度を有する。いくつかの実施形態では、第1のポリマーの熱分解温度は、第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも75低い。

【0040】

プロセスは、順に、

a) 溶媒に第1のポリマーを含有する第1のポリマー溶液と、同じ溶媒に第2のポリマーを含有する第2のポリマー溶液とを形成する工程であって、第1のポリマー溶液は、無塩であり、且つ第2のポリマー溶液は、溶液に第2のポリマーを維持するために、第2の溶液における塩、第2のポリマー、及び溶媒の量に基づいて、少なくとも4重量%の無機塩を含む、工程と、

b) 第1のポリマー溶液及び第2のポリマー溶液のための別個の注入口と、ドープフィラメントを紡糸するための複数の排出キャビラリとを有する紡糸口金アセンブリを提供する工程と、

c) 排出キャビラリを通して第1及び第2の溶液の複数の結合流を紡糸セルに押し出すことにより、第1のポリマー溶液の鞘及び第2のポリマー溶液の芯を有する複数のドープフィラメントを形成する工程と、

d) ドープフィラメントを紡糸セルにおける加熱されたガスと接触させて複数のドープフィラメントから溶媒を除去して、溶媒が減少したフィラメントを形成する工程であって、加熱されたガスは、ドープフィラメントが紡糸セルにおける第1のポリマーの熱分解温度未満に留まるような温度を有する、工程と、

e) 溶媒が減少したフィラメントを水性液体でクエンチしてフィラメントを冷却し、ポリマーフィラメントの糸条を形成する工程と、

f) ポリマーフィラメントの糸条から溶媒を更に抽出する工程とを含む。

【0041】

一実施形態では、プロセスは、芯鞘型のフィラメントの糸条を乾式紡糸することを含む。一般的に、「乾式紡糸」という用語は、紡糸口金孔を通して、連続流におけるポリマー溶液を、加熱されたガス雰囲気を備えた紡糸セルとして知られる加熱されたチャンバーに押し出し、ドープフィラメントを形成する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。加熱されたガス雰囲気は、ドープフィラメントから溶媒のかなりの部分、一般的には40%以上を除去して、更に処理することができる十分な物理的完全性を有する半固体のフィラメントを残す。この「乾式紡糸」は、ポリマー溶液が液体浴又は凝固媒体に押し出されて又は直接押し出されてポリマーフィラメントを再生する「湿式紡糸」又は「エアギャップ湿式紡糸」(エアギャップ紡糸とも称される)と異なる。換言すると、乾式紡糸では、ガスが主要な初期の溶媒抽出媒体であり、且つ湿式紡糸(及びエアギャップ湿式紡糸)では、液体が主要な初期の溶媒抽出媒体である。乾式紡糸では、ドープフィラメントからの溶媒の十分な除去及び半固体のフィラメントの形成後、次いで、フィラメントを更なる液体で処理してフィラメントを冷却し、場合によりこれから更なる溶媒を抽出することができる。その後の洗浄、延伸、及び熱処理は、糸条におけるフィラメントから溶媒を更に抽出することができる。

【0042】

好ましい実施形態では、加熱された紡糸セルにおいて、ドープフィラメントは、本質的に不活性な加熱されたガス及びドープフィラメントから除去された溶媒の量のみを含有する環境に接触又は曝される。好ましい不活性ガスは、室温でガスであるものである。

10

20

30

40

50

【0043】

本明細書における目的において、「フィラメント」という用語は、長さの、その長さに対して垂直な断面積の幅に対する高い比を有する、比較的可撓性の巨視的に均一である物体（本明細書において前述で定義された鞘及び芯を有する物体）として定義される。物体（鞘と芯との両方を含む）は、好ましくは、光学顕微鏡下で目視検査に対して固体又は実質的に固体である。フィラメントの断面は、任意の形状であることができるが、典型的には、豆形、繭形、及び／又は犬の骨形であると様々に記載される非円形又は橢円形である。「纖維」という用語は、本明細書では「フィラメント」と相互に交換して使用され得る。本明細書において使用される場合、「糸条」という用語は、複数のフィラメントとして定義される。

10

【0044】

プロセスは、少なくとも2つの異なるポリマー溶液、溶媒に第1のポリマーを含有する第1のポリマー溶液、及び同じ溶媒に第2のポリマーを含有する第2のポリマー溶液を形成することを含む。

【0045】

溶媒は、好ましくは、例えば、ジメチルホルムアミド（D M F）、ジメチルアセトアミド（D M A c）、N-メチル-2-ピロリドン（N M P）等のプロトン受容体としても機能するこうした溶媒からなる群から選択される。また、ジメチルスルホキシド（D M S O）を溶媒として使用することができる。ジメチルアセトアミド（D M A c）が好ましい溶媒の1つである。

20

【0046】

任意の特定の溶媒における任意の特定の溶媒の溶解性は、ポリマー及び溶媒の相対量、ポリマーの分子量又は固有粘度、システムの温度を含む様々なパラメーターに依存する。更に、ポリマーは最初に溶媒に溶解することができる一方、時間とともにポリマーは溶媒から沈殿する場合があり、溶液が安定な溶液ではないことを意味する。

【0047】

好ましい実施形態では、第1及び第2のポリマー溶液は、安定なポリマー紡糸溶液である。「安定なポリマー紡糸溶液」とは、ポリマーが、纖維を紡糸するのに適した濃度及び温度で溶媒又は溶媒系に溶解性であり、且つポリマーが溶媒に無制限に溶解したままであることを意味する。「溶媒系」という用語は、溶媒、及び無機塩などの可溶化／安定化助剤を含むことを意味する。

30

【0048】

第1のポリマーは、溶媒でのみ安定なポリマー紡糸溶液を形成する。従って、第1のポリマー溶液は、可溶化／安定化塩を必要とせず、本明細書では無塩であると称される。

【0049】

第2のポリマーは、可溶化／安定化塩が存在する場合にのみ、有用な安定したポリマー紡糸溶液を形成する。従って、第2のポリマー溶液は、溶液に第2のポリマーを維持するために、第2の溶液における塩、第2のポリマー、及び溶媒の量に基づいて、少なくとも4重量%の無機塩を含む。いくつかの実施形態では、溶液は、少なくとも7重量%の無機塩を含む。

40

【0050】

有用なポリマー溶液は、押し出され、好ましくは乾式紡糸されて、有用なドープフィラメントを形成することができるものである。有用なポリマー溶液を形成するために平衡させることができるとするパラメーターとしては、ポリマー分子量及び溶媒におけるポリマーの濃度が挙げられる。明らかに、特定のパラメーターは、選択されるポリマー及び溶媒に依存する。しかしながら、特定の粘度の特定のポリマー溶液は、有用なフィラメントを作製する傾向があることが知られている。例えば、温度、濃度、ポリマー、及び溶媒の種類、ポリマー分子量等の粘度に影響を及ぼす可能性のあるすべての変数を用いて、有用なポリマー溶液を作製することができる。一般的には、こうした溶液は、約10～1000パスカル秒（P a - s e c）、好ましくは約50～500 P a - s e cのいわゆるゼロ剪断速度

50

又はニュートン粘度を有する。

【0051】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーは、本質的に21を超えるLOIを有するか、又は第1のポリマーのLOIを21超に増加させる添加剤を備える。これらのLOIを増加させる添加剤は、典型的には、難燃性添加剤と称され、通常、ポリマー溶液が作製されるときに添加されるが、ポリマー自体が、溶媒に溶解する前に添加剤を備えることができる。これらの方法の両方により、第1のポリマーのLOIを21超に増加させる添加剤を備えた第1のポリマー溶液が得られる。

【0052】

第1及び第2の溶液を形成した後、乾式紡糸プロセスは、第1の溶液及び第2の溶液のための別個の注入口を有する紡糸口金アセンブリと、ドープフィラメントを押し出す(紡糸する)ための複数の排出キャピラリとを提供することを含む。ドープフィラメントを紡糸するのに有用な1つの好ましい紡糸口金アセンブリは、Daviesの米国特許第5,505,889号明細書に開示されている。しかしながら、その他の紡糸口金アセンブリは、潜在的に有用であり、使用可能な可能性のある紡糸口金アセンブリのごく一部である、米国特許第2,936,482号明細書、及び米国特許第3,541,198号明細書に示される紡糸口金アセンブリなどの多くの様々な特徴を有することができる。

10

【0053】

プロセスは、第1のポリマー溶液の連続した鞘と第2のポリマー溶液の連続した芯とを有する複数のドープフィラメントを形成することを更に含む。これらのフィラメントは、紡糸口金アセンブリにおける排出キャピラリを通して第1及び第2の溶液の複数の結合流を紡糸セルに押し出すことによって作製される。

20

【0054】

好ましい実施形態では、第1の溶液及び第2の溶液は、別個の注入口を介して紡糸口金アセンブリに且つその中に供給され、ここで組み合わされる。いくつかの実施形態では、紡糸口金アセンブリは、2つの溶液がともに紡糸口金アセンブリにおけるそれぞれの排出キャピラリに供給されるように、2つの溶液を分配し、2成分ドープフィラメントを形成する。2成分ドープフィラメントは、紡糸口金のそれぞれの排出キャピラリにおける第1のポリマー溶液及び第2のポリマー溶液を合わせることによって作製された、第1のポリマー溶液の連続した鞘と、第2のポリマー溶液の連続した芯とを有し、即ち、溶液は、芯鞘型の配列をもたらすのに適した方法で供給され、次いで、同じ排出キャピラリを通して押し出され、それぞれの排出キャピラリは、紡糸口金アセンブリの複数の排出キャピラリの1つである。これは好ましい実施形態である一方、第1及び第2のポリマー溶液を合わせて所望の構造の適切な2成分ドープフィラメントを形成する排出キャピラリ若しくは開口部又は方法の任意のその他の設定を使用することができる。

30

【0055】

プロセスは、複数のドープフィラメントから溶媒を除去して、溶媒が減少したフィラメントを形成するために、ドープフィラメントを紡糸セルにおける加熱されたガスと接触させることを継続する。一般的には、加熱されたガスは、窒素などの不活性ガスである。いくつかの実施形態では、ドープフィラメントは、紡糸セルにおける加熱されたガスのみと接触する。加熱されたガスは、ドープフィラメントが、紡糸セルにわたり、第1のポリマーの熱分解温度未満に留まるような温度で紡糸セルに供給され、紡糸の際に第1のポリマーが劣化しないことを確実にする。いくつかの実施形態では、これは、加熱されたガスが第1のポリマーの熱分解温度未満の温度で紡糸セルに供給されることを意味する。

40

【0056】

いくつかの実施形態では、複数のドープフィラメントにおける全溶媒のうち、フィラメントの鞘を含む第1の溶液の溶媒の85%までが紡糸セルで除去され、芯を含む50%までの溶媒が第2の溶液から除去され、紡糸セルでも除去される。従って、ドープフィラメントは、紡糸セルにおける溶媒が減少したフィラメントに変換される。ほとんどの実施形態では、これは、紡糸セルにおけるドープフィラメントの鞘及び芯から、パーセントに基

50

づいて異なる溶媒の量を除去することを意味する。

【0057】

次いで、溶媒が減少したフィラメントを水性液体でクエンチしてフィラメントを冷却し、ポリマーフィラメントの糸条を形成する。また、クエンチは、より効率的な下流での処理のためにフィラメントから表面粘着性の一部を除去するのに役立つ。更に、クエンチは、いくらかの更なる溶媒を除去することができ、クエンチされると、ドープフィラメントにおけるすべての元の溶媒の75%以上が除去されている可能性がある。

【0058】

次いで、ポリマーフィラメントの糸条から溶媒を更に抽出するための更なる工程が行われる。これらの工程は、必要に応じて、更なる洗浄、延伸、及び/又は熱処理を含むことができる。

10

【0059】

一実施形態では、最終抽出工程が完了し、所望の量の溶媒が除去された後、糸条は、複数のフィラメントを含有し、この場合、それぞれのフィラメントは、15~85重量%のフィラメントを含む明確な連続した均一密度の鞘と、85~15重量%のフィラメントを含む明確な連続した芯とを有する。いくつかの実施形態では、フィラメントの芯は、50重量%超のフィラメントを含む。いくつかの実施形態では、それぞれのフィラメントは、25重量%~50重量%未満のフィラメントを含む明確で連続した均一密度の鞘と、50重量%超~75重量%までのフィラメントを含む明確な連続した芯とを有する。

【0060】

20

第1の溶液における第1のポリマーの量及び第2の溶液における第2のポリマーの量が、最終抽出工程が完了し、所望の量の溶媒が除去された後、得られたフィラメントがそれぞれ、それぞれのフィラメントにおけるこれらの2つのポリマーに基づいて、少なくとも15重量%~85重量%未満のポリアクリロニトリルの明確な連続した均一密度の鞘と、15重量%超~85重量%までのアラミドポリマーの明確な連続した芯とを有するように選択される場合、特に有用な糸条が作製可能であることが判明した。いくつかの実施形態では、フィラメントは、それぞれのフィラメントにおける2つのポリマーに基づいて、重量でアラミドポリマーの大部分を含有する。いくつかの好ましい実施形態では、それぞれのフィラメントは、それぞれのフィラメントにおけるこれらの2つのポリマーに基づいて、少なくとも25重量%~50重量%未満のポリアクリロニトリルの明確で連続した均一密度の鞘と、50重量%超~75重量%までのアラミドポリマーの明確な連続した芯とを有する。最も好ましい一実施形態では、ポリアクリロニトリルポリマーは、モダクリルポリマーであり、且つアラミドポリマーは、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)である。

30

【0061】

2つの異なるポリマーの明確な連続した領域を有する糸条を作製するのに適した1つの乾式紡糸システムプロセスを図2に示す。この実施形態では、2つのポリマー溶液は、それぞれのフィラメントにおけるそれぞれのポリマーの2つの明確な連続した領域を有するフィラメントを含有するマルチフィラメント糸条に変換される。第1のポリマー及び第1の溶媒の第1のポリマー溶液の第1の供給部2は、Zenithによって作製されたギアポンプなどの電動式ポンプ3によって紡糸口金アセンブリ7まで配管を介して乾式紡糸セルに運ばれる。同様に、塩(図示せず)を含有することができる第2のポリマー及び第2の溶媒の第2のポリマー溶液の第2の供給部2aは、Zenithによって作製されたギアポンプなどの電動式ポンプ3aによって紡糸口金アセンブリ7まで配管を介して乾式紡糸セルに運ばれる。

40

【0062】

紡糸口金アセンブリ7は、様々な流入口及び流路、1つ以上のメーターブレート、並びに所望のフィラメント構造を形成するために使用される複数の排出キャピラリ及び/又は開口部を有する紡糸口金を含む。ポリマー溶液は、紡糸口金アセンブリと、紡糸口金と、複数の排出キャピラリ及び/又は開口部とを通過して、糸道11を形成し、紡糸口金面か

50

ら複数のドープフィラメントとして紡糸セル 5 に放出する。

【 0 0 6 3 】

一般的には、紡糸セル 5 は、その垂直方向の長さに沿って電気ヒーターなどの 1 つ以上の熱源を有する、金属などの固体材料から製造された長いチューブである。一般的には、紡糸口金アセンブリは、紡糸セルの上部の中心線に配置される。また、紡糸セルの上部は、窒素などの吸引ガスがシリンダー又はその他の適切な供給システムなどのガス供給システム 4 から配管を介して供給され得る通路を有する吸引領域 6 である。吸引ガスは、紡糸セル 5 の上部の吸引領域に入り、下方に流れ、糸道 1 1 に直接接触するセルの下方に並流ガス流 1 2 を生成する。

【 0 0 6 4 】

吸引領域 6 は、例えば、電気ヒーターなど、吸引ガスを加熱するための 1 つ以上の加熱源を有する。同様に、紡糸口金アセンブリ 7 は、その周囲に巻き付けられたチューブを介して冷却水を通すことによって冷却され得、これにより、紡糸口金アセンブリ 7 を通過する溶液が周囲の吸引領域 6 より低い温度を有することを可能にする。吸引ガスは、紡糸セル 5 の壁との対流接触によって紡糸セルを横切る際に、紡糸セル熱源によって更に加熱される。ドープフィラメントが紡糸セルの上部から底部を横切る際に、加熱されたガス流 1 2 と糸道 1 1 とが直接接触することにより、ドープフィラメントからの溶媒の少なくとも一部を蒸発させる。次いで、溶媒を運ぶ吸引ガス 1 2 は、典型的には、真空発生装置を含むガス排気システム 1 0 への配管を介して、紡糸セルの底部領域 8 で乾燥紡糸セルから除去される。

10

【 0 0 6 5 】

操作の理論のいかなる制限にも束縛されるものではないが、乾式紡糸においてドープフィラメントから溶媒のすべてを抽出することが可能である場合があるが、多くのポリマーについては、溶媒と塩との間に形成する化学錯体のため、又は望まれる必要な紡糸セルの長さのため、これは不可能であり、且つその後の処理工程がすべての溶媒を除去するために必要であると考えられている。従って、糸道が紡糸セルの底部領域 8 で紡糸セル 5 を出るとき、フィラメントは、かなりの量の溶媒を含有し、粘着性を残す場合があり、これにより、特に固体表面との接触を含む更なる取り扱いを困難にする。従って、紡糸セルの底部領域を出た後の糸道におけるフィラメントは、フィラメントが液体の連続した流れと接触するガイド 1 3 を通してクエンチされる。クエンチ液は、ポリマー系のための非溶媒を含み、これにより、糸道における残留した溶媒からのポリマーの更なる沈殿を引き起こすが、クエンチ液は、更にいくつかの溶媒及び塩分を含有することができる。クエンチは、フィラメントの温度を低下させ、フィラメントの表面でポリマーに富む相を更に発達させる。クエンチ液供給システム 9 は、クエンチ液をクエンチガイド 1 3 に供給するための適切なタンク、配管、及びポンプを含むことができる。

20

【 0 0 6 6 】

個々のフィラメントの直径は、部分的に溶媒損失の結果として、また、クエンチ後に糸道が移動する電動式供給ロール 1 4 の作用によってより著しく、糸道が紡糸セルを横断するにつれて減少する。供給ロールの回転速度（表面速度）は、糸道速度が、紡糸口金からドープフィラメントを放出する溶液ジェットの速度より供給ロールで高くなるように設定され、従って、紡糸セル及びクエンチの両方において糸道を先細りさせ延伸する。紡糸口金におけるジェット速度に対する供給ロールにおける糸道速度の比は、紡糸延伸と称され、これは、供給ロール後のクエンチされた糸道 1 5 における個々のフィラメントの直径を制御する有用な一方法である。供給ロール 1 4 を横切った後、糸道は、洗浄、延伸、及び/又は熱処理などの更なる処理のために更に直接処理されるか、又はボビン 1 6 に巻き取られ得る。

30

【 0 0 6 7 】

いくつかの実施形態では、2 成分フィラメントの糸条は着色されている。いくつかの実施形態では、第 1 のポリマーの連続した鞘は、好ましくは塩基性又はカチオン性染料で染色される。塩基性染料の基本的な化学的性質は、染料がカチオンを構成する着色成分でイ

40

50

オン化することである。通常、カチオン染料は、例えば、塩化物、シュウ酸、塩化亜鉛との二塩等の塩である。

【0068】

糸条は、2成分であるフィラメントを含有し、この場合、第1のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘は、第2のポリマーの明確な連続した芯の周りに実質的に完全な鞘を形成する。これらの芯鞘型のフィラメントは、鞘におけるポリマーを染色可能にし、芯の染色性にかかわらずフィラメントを着色する。

【0069】

好みの一実施形態では、好みのポリマーを使用する、これらの芯鞘型のフィラメントを含有する糸条は、それぞれのフィラメントにおいて、メタクリルポリマーがポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)の芯の周りに連続した鞘を形成するフィラメントを有する糸条である。モダクリルポリマーは、塩基性又はカチオン性染料で染色可能である。更に、これらの染色されたフィラメントを含有する糸条は、紫外(UV)光露光に起因する色の変化に対して改善された耐性を有する。具体的には、20時間のキセノンアークランプへの連続したUV光露光後の糸条の色の変化(デルタE*)は、10以下である。

【0070】

試験方法

ポリマーの熱分解温度は、フーリエ変換赤外(FTIR)分光計を備えた熱重量分析器(TGA)によって決定され、10/分の加熱速度で室温から500超まで加熱されながら、試料から発生したガスの組成を分析した。熱分解温度は、少なくとも10%のポリマーの重量損失が、走査の検査により、又はある重量損失が生じる温度をもたらす分析装置に備えられたソフトウェアにより開始される温度である。これは、ポリマーの実際の熱分解に起因する重量損失であり、例えば水の除去ではない。TGAは、分解温度を決定し、FTIRは、重量損失が水又は溶媒ではなく分解生成物に関連することを確認する。

図3、図4、及び図5は、TGA走査の図である。

【0071】

ポリマーの限定酸素指数(LOI)は、フィルム形態のポリマーの試料について測定され、ASTM D2863に指定されているような技術によって決定される。

【0072】

糸条の機械的特性(引張り強さ/弾性率/伸び)は、ASTM D885に指定されるような技術によって決定される。

【0073】

纖維の耐光堅牢度を、AATCC試験方法16-2004-オプション3(キセノンアークランプ、連続光、黒色パネルオプション)に従って20時間のUV露光で試験した。色を測定するために使用されるシステムは、1976 CIELABカラースケール(Commission Internationale de l'Eclairageによって開発されたL-a-bシステム)である。CIE「L*-a*-b*」システムでは、色は、3次元空間の点として見られる。「L*」値は、高い値が最も明るい明度座標であり、「a*」値は、赤色の色相を示す「+a*」と緑色の色相を示す「-a*」とを有する赤色/緑色座標であり、且つ「b*」値は、黄色の色相を示す「+b*」と青色の色相を示す「-b*」とを有する黄色/青色座標である。すべての試料を、以下の観察条件下で分光光度計を用いて測定した。D65光源、10°観測器、反射鏡を含む。CIE 1976(L*a*b*)色差方程式を用いて、露光された試料対露光されていない試料の全色差、デルタE(E_{CIELAB})を算出した。

【実施例】

【0074】

実施例1

モダクリルポリマーとしても知られている少量のポリ(アクリロニトリル-コ-塩化ビニル)を、フーリエ変換赤外(FTIR)分光計を備えた熱重量分析器(TGA)で試験して、10/分の加熱速度で室温から500超まで加熱しながら、試料から発生した

10

20

30

40

50

ガスの組成を分析した。図3に示すように、このポリマーの熱分解温度と見なされる約253で始まる著しい重量損失が見られた。FTIR分光計は、発生したガスがHC1及びHCNを含むことを示した。この分析は、モダクリルポリマーを処理する場合、253未満の温度を維持することが望ましいことを実証した。

【0075】

ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)について同様の走査(図4)を行い、熱分解温度は、約433と見なされた。

【0076】

実施例2

この実施例は、乾式紡糸によるポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)(MPD-I)である、1つのポリマーのフィラメントを含む糸条を作製する場合、紡糸セルのガス温度がフィラメント形成に及ぼすフィラメント品質への悪影響を示す。図4は、分解温度が425(433)を超えると決定されたMPD-IのTGA走査である。19.3重量%のMPD-I固体、70重量%のDMAc溶媒、及び9重量%の塩化カルシウム塩からなるMPD-Iポリマー溶液のドープフィラメントを、それぞれ0.005インチの直径及び0.01インチの長さを有する4つの孔を有する紡糸口金を通して押し出し、電気的に加熱された紡糸セルを形成した。メーターブレート及び紡糸口金を通して移動しながら溶液の温度が約60に保持されるように、紡糸口金アセンブリは、水冷却通路を備えた。紡糸セルは、長さ約4インチ及び内径4インチの金属チューブから作製した。1分当たり17標準リットルの流量で供給され、230まで加熱された窒素を吸引ガスとして使用した。加熱されたチューブにおける乾燥ガスへのドープフィラメントの押し出しは、紡糸セルにおける紡糸ドープフィラメントから溶媒を除去した。紡糸セルを出た後、次いで、溶媒が減少したフィラメントを水性液体でクエンチして冷却し、フィラメントを更に凝固させた。このプロセスから作製された糸道の試料を供給ロール後に取り出し、単一成分フィラメントの顕微鏡写真断面を撮影した。図6に示すように、これらのフィラメントの断面の検査は、フィラメントが固体の密な中心を有さず、かなりの中心的多孔性を有することを示している。纖維は、乾式紡糸に多くの場合に典型的な橈円形である。

【0077】

実施例3

この実施例は、乾式紡糸による、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)(MPD-I)である1つのポリマーのフィラメントを含む糸条を作製するための典型的な従来技術のプロセスを示す。紡糸セルに供給された窒素吸引ガスが300まで加熱される以外は、実施例2を繰り返す。図7に示すように、フィラメント断面の検査は、フィラメントが橈円形であり、中心的な又は放射状の可視閉塞がないことを示し、良好な纖維が、放射状の亀裂がなく望ましくない中心的多孔性を有さない固体の密な中心を有することを示す。

【0078】

実施例4

これは、第1のポリマーとしてのモダクリルの明確な連続した領域及び第2のポリマーとしてのMPD-Iの明確な連続した領域を有する複数の乾燥紡糸フィラメントを含む糸条の例である。

【0079】

DMAcに溶解した実施例1のモダクリルポリマーの35重量%ポリマー溶液を図2の装置のタンク2aに入れ、9重量%の塩化カルシウムを含有するDMAcに溶解したMPD-Iポリマーの19.3重量%溶液をタンク2に入れた。次いで、図2の装置を使用して、これらの2つの溶液から芯鞘型の2成分纖維を実施例2と同じ紡糸セルに紡糸した。2成分フィラメントでは、モダクリルポリマーは鞘であり、MPD-Iポリマーは芯であった。実施例2と同様に、1分当たり17標準リットルの流量で供給され、230まで加熱された窒素を吸引ガスとして使用し、紡糸セルを出た後、次いで、溶媒が減少したフィラメントを水性液体でクエンチして冷却し、更にフィラメントを凝固させた。

【0080】

10

20

30

40

50

紡糸口金アセンブリは、例えば、Daviesの米国特許第5,505,889号明細書の図1～3に示されているように、2つの溶液から所望の芯鞘構造を作製するために、適切に設計されたメータープレート及び紡糸口金を含む。紡糸口金は、更に、それぞれ0.005インチの直径及び0.01インチの長さを有する4つの孔を含んだ。紡糸口金アセンブリは、メータープレート及び紡糸口金を通って移動しながら溶液の温度が約60に保持されるように、水冷却通路を更に含んだ。

【0081】

モダクリル溶液を0.03g mポリマー/分/孔の流速で紡糸口金アセンブリに供給した。MPD-I溶液を0.05g mポリマー/分/孔の流速で紡糸口金アセンブリに供給した。これらの流速は、すべての溶媒及び塩化カルシウムがドープフィラメントから除去された後、名目35重量%のモダクリル鞘及び65重量%のMPD-I芯を与えるように選択された。供給ロールの表面速度は約100ヤード/分であり、その結果、3.7の紡糸延伸が得られた。このプロセスから作製された糸道の試料を供給ロールから取り出し、鞘芯型の2成分フィラメントの断面の光学顕微鏡画像を撮影し、図1に示した。繊維の鞘芯構造が明らかである。フィラメント断面の検査は、フィラメントが固体の密な中心を有し、好ましくない多孔性を有さず、且つ繊維が橿円形であることを示す。

10

【0082】

実施例5

その後、プロセスの実施例4を用いてモダクリル鞘/MPD-I芯2成分フィラメントの糸条を、室温で水に溶解した30重量%のDMAcを含む第1のタンクを通して糸条が供給され、浸漬させながら3.5倍延伸される第2の操作で処理した。次いで、糸条を、それぞれが室温において水で満たされた3つの連続したタンクを通して供給して、溶媒及び塩化カルシウムを除去した。次いで、糸条を、150に保持されたチューブオーブンを通して連続的に処理し、このオーブンを通して、また150に加熱された窒素流が糸条フィラメントに接触し通過し、糸条の方向に対して向流で移動した。次いで、乾燥した糸条を厚紙チューブに巻き取った。

20

【0083】

糸条におけるそれぞれのフィラメントは、2.05デニールの線密度を有した。4つのフィラメント糸条は、1デニール当たり3.21グラムの引張り強さ、38.3%の破断伸び、及び1デニール当たり105グラムの引張り弾性率を有した。

30

【0084】

実施例6

実施例5の延伸、洗浄、及び乾燥された糸条の染色性を以下のように評価した。約1グラムの実施例5のモダクリル/MPD-I2成分糸条をナイロンバッグに入れた。対照として、1グラムの100%MPD-I繊維を第2のナイロンバッグに入れた。両方のバッグを、500mlの水、15g m/リットルのアラミド繊維の染色を容易にすることが知られているキャリアCindy e C-45、及び3重量%のBasic Red 29染料を含有する染料ポットに入れた。染料ポットを加熱し、100で30分間保持した。

40

【0085】

次いで、両方の糸条試料をポットから取り出し、水で濯ぎ、85でオーブンにおいて乾燥させた。視覚的には、モダクリル/MPD-I2成分繊維を濃い色合いの赤色に染色し、対照はわずかに薄く着色した。この差を定量化するために、試料をハンターフン光光度計で試験して、ハンターカラースケール当たりの「L」値又は明度を測定した。スケールの低い値は、暗い色合いを示し、高い値は、明るい色合いを示す。モダクリル/MPD-I2成分糸条は、対照糸条における43.1の「L」値対70.6の「L」値を有し、2成分糸条の良好な染色性を示した。

【0086】

実施例7

異なる第1のポリマーを用いた以外は、実施例4を繰り返した。この実施例では、DM

50

A c に溶解した 19 重量 % のポリ(アクリロニトリル-コ-メチルアクリレート)コポリマーと 2.3 重量 % のメラミンピロホスフェート(MPP)とを含む溶液をモダクリルポリマー溶液に置き換えた。ポリ(アクリロニトリル-コ-メチルアクリレート)の分解温度は、測定した TGA により 356 であることが判明し、これを図 5 に示す。ポリ(アクリロニトリル-コ-メチルアクリレート)は本質的に難燃性ではないため、難燃性粒子 MPP を添加して鞘に難燃性を付与した。供給された窒素を 250 に加熱したが、それ以外には、その他のすべての紡糸セルの条件が同じままであった。

【0087】

アクリルコポリマー / MPP 溶液を 0.013 g/m 固体 / 分 / 孔の流速で紡糸口金アセンブリに供給した。MPD-I 溶液を 0.068 g/m ポリマー / 分 / 孔の流速で紡糸に供給した。これらの流速は、すべての溶媒及び塩化カルシウムが紡糸セルの下流での処理において除去された後、名目 15 重量 % のアクリル / MPP 鞘及び 85 重量 % の MPD-I 芯を与えるように選択された。鞘単独では、89 % のアクリルコポリマーと 11 % の MPP とを含んだ。供給ロール 14 の表面速度は約 100 ヤード / 分であり、結果として 3.0 の紡糸延伸が得られた。

【0088】

このプロセスから作製された糸道の試料を供給ロールから取り出し、芯鞘型の 2 成分フィラメントの断面の走査型電子顕微鏡画像を撮影し、図 8 に示した。纖維の芯鞘構造が明らかである。フィラメント断面の検査は、フィラメントが固体の密な中心を有し、好みくない多孔性を有さず、且つ纖維が楕円形であることを示す。画像の更なる検査は、エネルギー分散型 X 線分光法がリン含有粒子であることを更に確認する鞘の画像において、白色スペックとして現れる MPP 粒子の存在を示す。

【0089】

実施例 8

その後、プロセス実施例 7 を用いて紡糸されたアクリルコポリマー / MPP 鞘 / MPD-I 芯 2 成分フィラメントの糸条を、室温で水に溶解した 30 重量 % の DMAc を含む第 1 のタンクを通して糸条が供給され、浸漬させながら 4 倍延伸される第 2 の操作で処理した。次いで、糸条を、室温において水で満たされた第 2 のタンクを通して供給して、溶媒と塩化カルシウムとを除去した。次いで、糸条を、200 に保持されたチューブオープンを通して連続的に処理し、このオープンを通して、また 200 に加熱された窒素流が糸条フィラメントに接触し通過し、糸条の方向に対して向流で移動した。次いで、乾燥した糸条を厚紙チューブに巻き取った。

【0090】

糸条におけるそれぞれのフィラメントは、2.18 デニールの線密度を有した。4 つのフィラメント糸条は、1 デニール当たり 4.26 グラムの引張り強さ、45.1 % の破断伸び、及び 1 デニール当たり 82 グラムの引張り弾性率を有した。

次に、本発明の好みの態様を示す。

1. 複数のフィラメントを含む糸条であって、前記フィラメントのそれぞれは、第 1 のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘と、第 2 のポリマーの明確な連続した芯とを有し、前記鞘は、前記芯を取り囲み、

前記フィラメントは、溶媒に前記第 1 のポリマーを含有する第 1 のポリマー溶液を、同じ溶媒に前記第 2 のポリマーを含有する第 2 のポリマー溶液とともに押し出すことによって作製され、及び更に、

前記第 1 のポリマー溶液は、無塩であり、且つ前記第 2 のポリマー溶液は、前記第 2 の溶液における塩、前記第 2 のポリマー、及び前記溶媒の量に基づいて、少なくとも 4 重量 % の無機塩を含み、

前記第 1 のポリマーは、前記第 2 のポリマーの熱分解温度より少なくとも 50 低い熱分解温度を更に有する、糸条。

2. 前記第 1 のポリマーの前記熱分解温度は、前記第 2 のポリマーの前記熱分解温度よりも少なくとも 75 低い、上記 1 に記載の糸条。

10

20

30

40

50

3. 前記第1のポリマーは、ポリアクリロニトリルであり、且つ前記第2のポリマーは、アラミドである、上記1に記載の糸条。

4. 前記ポリアクリロニトリルポリマーは、

i) アクリロニトリルホモポリマー、

i i) 塩化ビニル若しくは塩化ビニリデンとのアクリロニトリルのコポリマー、又は任意のその他のモダクリルコポリマー、又は

i i i) 酢酸ビニル及び/若しくはアクリル酸メチル、並びに/又はスチレンスルホン酸とのアクリロニトリルのコポリマー

である、上記3に記載の糸条。

5. 前記アラミドは、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)である、上記3に記載の糸条。

10

6. 前記ポリアクリロニトリルは、モダクリルコポリマーであり、且つ前記アラミドは、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)である、上記3に記載の糸条。

7. 前記第1のポリマーは、21を超える限界酸素指数を有するか、又は前記第1のポリマーの前記限界酸素指数を21超の値に増加させる添加剤を備え、且つ前記第2のポリマーは、24を超えるLOIを有する、上記1~6のいずれか一項に記載の糸条。

8. 前記フィラメントを乾式紡糸することによって作製される、上記1~6のいずれか一項に記載の糸条。

9. 前記第1のポリマー鞘は、前記糸条を着色するための染料又は顔料を含む、上記1~6のいずれか一項に記載の糸条。

20

10. 紫外光露光の20時間後に10以下の色の変化(デルタE*)を有する、上記9に記載の糸条。

11. フィラメントを含む糸条を形成するプロセスであって、前記フィラメントのそれぞれ、第1のポリマーの明確な連続した均一密度の鞘と、第2のポリマーの明確な連続した芯とを含み、前記鞘は、前記芯を取り囲み、

前記第1のポリマーは、前記第2のポリマーの熱分解温度より少なくとも50低い熱分解温度を有し、前記プロセスは、

a) 溶媒に前記第1のポリマーを含有する第1のポリマー溶液と、同じ溶媒に前記第2のポリマーを含有する第2のポリマー溶液とを形成する工程であって、前記第1のポリマー溶液は、無塩であり、且つ前記第2のポリマー溶液は、前記第2の溶液における塩、前記第2のポリマー、及び前記溶媒の量に基づいて、少なくとも4重量%の無機塩を含む、工程と、

30

b) 前記第1のポリマー溶液及び前記第2のポリマー溶液のための別個の注入口と、ドープフィラメントを紡糸するための複数の排出キャピラリとを有する紡糸口金アセンブリを提供する工程と、

c) 前記排出キャピラリを通して前記第1及び前記第2の溶液の複数の結合流を紡糸セルに押し出すことにより、前記第1のポリマー溶液の鞘及び前記第2のポリマー溶液の芯を有する複数のドープフィラメントを形成する工程と、

d) 前記ドープフィラメントを前記紡糸セルにおける加熱されたガスと接触させて前記ドープフィラメントから溶媒を除去して、溶媒が減少したフィラメントを形成する工程であって、前記加熱されたガスは、前記ドープフィラメントが前記紡糸セルにおける前記第1のポリマーの前記熱分解温度未満に留まるような温度を有する、工程と、

40

e) 前記溶媒が減少したフィラメントを水性液体でクエンチして前記フィラメントを冷却し、ポリマーフィラメントの糸条を形成する工程と、

f) 前記ポリマーフィラメントの糸条から溶媒を更に抽出する工程とを含む、プロセス。

12. 前記第1のポリマーの前記熱分解温度は、前記第2のポリマーの前記熱分解温度より少なくとも75低い、上記11に記載のプロセス。

13. 前記第1の溶液及び前記第2の溶液は、前記紡糸口金アセンブリで組み合わされ、且つ次いで前記複数の排出キャピラリのそれぞれの排出キャピラリを通して芯鞘型のド

50

ープフィラメントに押し出される、上記 1 1 に記載のプロセス。

14. 前記紡糸口金における前記複数の排出キャビラリは、複数の第 1 の開口部及び複数の第 2 の開口部を含み、前記第 1 の溶液は、前記複数の第 1 の開口部を通して紡糸され、且つ前記第 2 の溶液は、前記複数の第 2 の開口部を通して紡糸されて、複数の芯鞘型のドープフィラメントを形成する、上記 1 1 に記載のプロセス。

15. 前記第 1 のポリマーは、ポリアクリロニトリルであり、且つ前記第 2 のポリマーは、アラミドである、上記 1 1 に記載のプロセス。

16. 前記ポリアクリロニトリルポリマーは、

i) アクリロニトリルホモポリマー、

i i) 塩化ビニル若しくは塩化ビニリデンとのアクリロニトリルのコポリマー、又は任意のその他のモダクリルコポリマー、又は

i i i) 酢酸ビニル及び/若しくはアクリル酸メチル、並びに/又はスチレンスルホン酸とのアクリロニトリルのコポリマー

である、上記 1 5 に記載のプロセス。

17. 前記アラミドは、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)である、上記 1 5 に記載のプロセス。

18. 前記ポリアクリロニトリルは、モダクリルコポリマーであり、且つ前記アラミドは、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)である、上記 1 5 に記載のプロセス。

19. 前記第 1 のポリマーは、2.1 を超える限界酸素指数を有するか、又は前記第 1 のポリマー溶液は、前記第 1 のポリマーの前記限界酸素指数を 2.1 超に増加させる添加剤を備え、且つ前記第 2 のポリマーは、2.4 を超える限界酸素指数を有する、上記 1 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

10

20

【図 1】

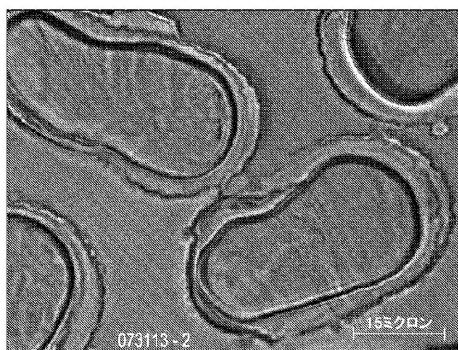


FIG. 1

【図 2】

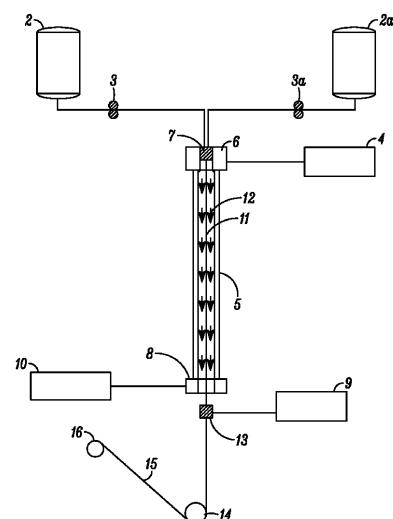


FIG. 2

【図3】

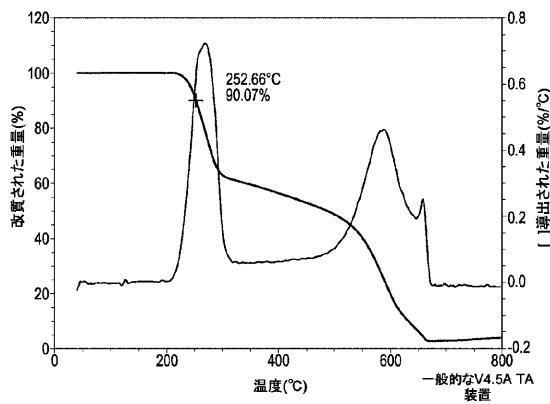


FIG. 3

【図4】

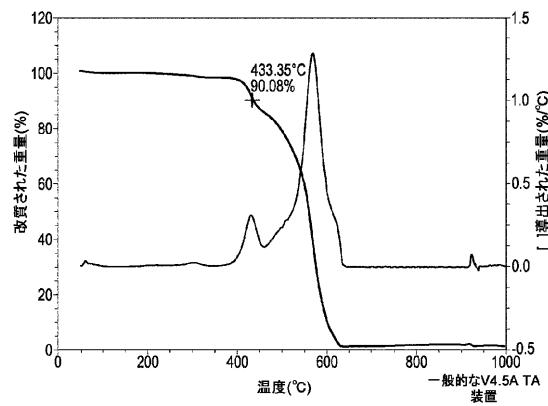


FIG. 4

【図5】

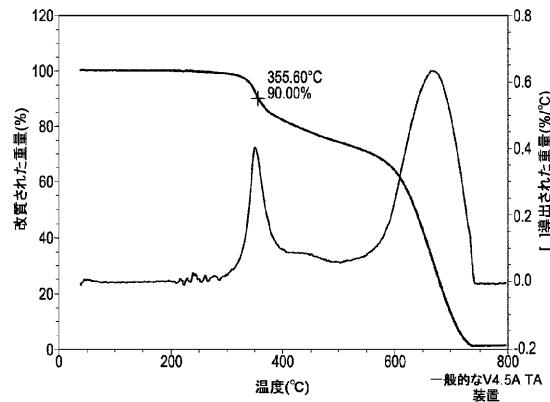


FIG. 5

【図6】

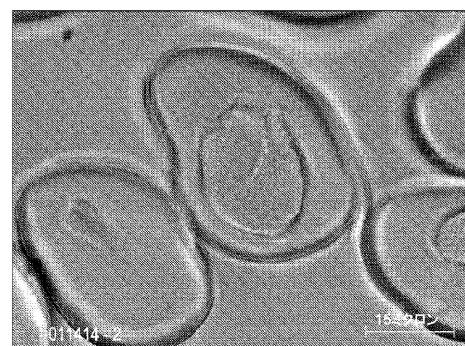


FIG. 6

【図7】

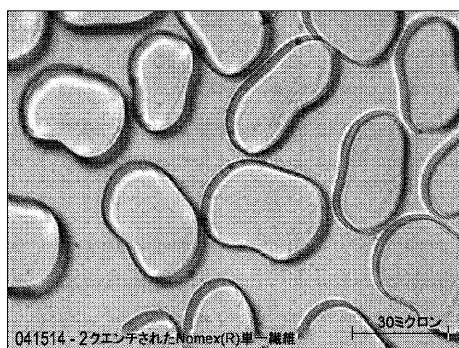


FIG. 7

【図8】

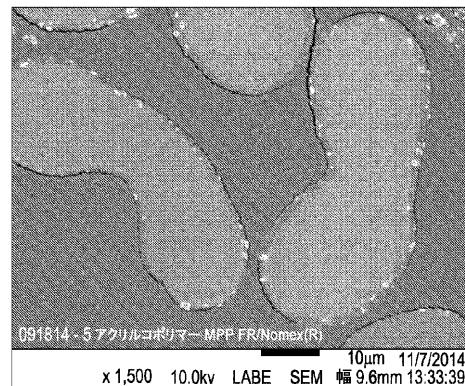


FIG. 8

フロントページの続き

(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 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
(72)発明者 アロンソン マーク ティー
アメリカ合衆国 バージニア州 23113 ミドロジアン グラントリー コート 4306
(72)発明者 カスター・ニヤ アリシア マリー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02138 ケンブリッジ コンコード アベニュー 2
9 #605
(72)発明者 トレンタコスタ ジョセフ ティー
アメリカ合衆国 デラウェア州 19810-3870 ウィルミントン ハーウィン ロード
2021
(72)発明者 スタル ポール ダグラス
アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン ブロックトン ロード 322

審査官 大 わき 弘子

(56)参考文献 特開2008-007876 (JP, A)

進藤昭男、中西洋一郎、ポリアクリロニトリル纖維その他二、三の纖維を加熱するさいに発生するガスの分析、工業化学雑誌、日本、1971年、Vo.74、N0.5、PP.975-982
辻俊郎、斎藤実、田中義樹、柴田俊春、上牧修、伊藤博徳、FT-IRスペクトル解析によるポリ(塩化ビニル)の熱分解脱塩化水素反応、日本化学会誌、日本、日本化学会、2000年、N0.6、P.427-4
32

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

D01F8/00-8/18、
D01D1/00-13/02