

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5506697号  
(P5506697)

(45) 発行日 平成26年5月28日 (2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月28日 (2014.3.28)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8J</b>	<b>9/28</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 9/28 101
<b>DO1F</b>	<b>6/60</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 9/28 CFG
<b>B29C</b>	<b>67/20</b>	<b>(2006.01)</b>	DO1F 6/60 321A
			DO1F 6/60 301M
			B29C 67/20 Z

請求項の数 8 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2010-545504 (P2010-545504)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年2月11日 (2009.2.11)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2011-514401 (P2011-514401A)		ア
(43) 公表日	平成23年5月6日 (2011.5.6)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/051576		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/101111		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年8月20日 (2009.8.20)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成24年2月9日 (2012.2.9)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	08151251.9	(72) 発明者	シュヴィーク, シュテファン
(32) 優先日	平成20年2月11日 (2008.2.11)		ドイツ、67433、ノイシュタット、ハークヴェーク、13
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ポリマーから多孔質構造物を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミドをイオン性液体に溶解させ、そして溶解したポリアミドを、溶液と液体沈澱媒体とを接触させることによって沈澱又は凝固させることにより、多孔質のファイバー、ホイル、フィルム、被覆物又は成形部材から選ばれる多孔質の構造物を、ポリアミドから製造する方法であって、

前記ポリアミドはナイロン - 6 又はナイロン - 66 であり、

前記ファイバーが、ウエット - スピンニング法で、プロトン性溶媒中における沈澱、及び次のフリーズドライによって、溶解したポリアミドから製造され、

前記ホイル、フィルム、又は被覆物が、溶解したポリアミドを基材表面にブレード被覆し、任意にプロトン性溶媒を吹きつけ、沈澱又は凝固槽に浸し、次に得られたホイル、フィルム、又は被覆された基材をフリーズドライさせることによって製造され、及び

前記成形部材が、プロトン性溶媒で、イオン性液体を抽出することによって製造され、溶解したポリマーが、冷却によって成形可能な固体又はワックス状に変換され、そして次に成形された後に抽出されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

イオン性液体中のカチオンが、置換又は未置換のイミダゾリウムカチオン、置換又は未置換の 1, 8 - ジアザピシクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデス - 7 - エニウムカチオン又はこれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

10

20

イオン性液体中のカチオンが、エチルメチルイミダゾリウム (EMIM) カチオン、ブチルメチルイミダゾリウム (BMIM) カチオン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エニウム (DBU) カチオン、8-ブチル-DBUカチオン、8-オクチル-DBUカチオン又はこれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】

イオン性液体中のアニオンが、ハロゲン化合物、置換又は未置換の $C_{1-4}$ -カルボキシレート、フォスフェイト、 $C_{1-4}$ -アルキルフォスフェイト、ジ- $C_{1-4}$ -アルキルフォスフェイト、 $C_{1-4}$ -アルキルスルホネート、硫酸水素塩、又はこれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項2又は3の何れかに記載の方法。

10

【請求項5】

イオン性液体が、エチルメチルイミダゾリウム ジエチルフォスフェイト (EMIM DEP)、メチルメチルイミダゾリウム ジメチルフォスフェイト (MMIM DMP) 又はこれらの混合物又はエチレンエチルイミダゾリウム アセテート (EMIM Acetate) であることを特徴とする請求項1~4の何れか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記成形部材の製造において、抽出が、好ましくは抽出溶媒の蒸気を使用して、プロトン性溶媒の沸点の $\pm 10$ に相当する温度で行われることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】

20

請求項1~6の何れか1項に記載の方法によって得られるポリマーから形成される、ポリマーのファイバー、ホイル、フィルム、被覆物、又は成形部材から選ばれる多孔質構造物。

【請求項8】

構造物の外側表面(外皮)が連続気泡であるか、又は部分的に又は全部が閉じていても良い、連続気泡構造を有する請求項7に記載の多孔質構造物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成ポリマーから多孔質構造物を製造する方法に関し、このような構造物に関し、及びその使用方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ポリマー性フォームを製造する方法は、公知である。特許文献1(DE-A-10233703)は、気泡(cell)サイズが $1\mu m$ 以下のナノセル性(ナノ気泡性)ポリマー性フォームを製造する方法に関する技術である。該技術では、ポリマーは適切な溶媒に溶解されて、このポリマー溶液は、2秒以内に溶媒の融点未満の温度に冷却され、冷凍混合物(frozen mixture)が得られ、そして該冷凍溶媒がフリーズドライによって除去されてナノセル性ポリマー性フォームが得られている。

【0003】

40

種々のポリマー同様、ポリアミドが記述されており、例はポリスチレンに関わる。

【0004】

特許文献2(US5,300,272)は、解放気孔(open porosity)を有するマイクロセル性カーボンフォームの製造方法に関する技術である。カーボンフォームのための前駆体は、主としてハロゲン化アルカリ金属とポリアルリロニトリルのための相反転(phase inversion)溶媒から成る溶液中でポリアクリロニトリルを相反転させることによって製造される。溶媒として、特にプロピレンカーボネートが使用される。

【0005】

非特許文献1(J.H.Aubert and R.L.Clough in Polymer, 1985, vol.26, pages 2047 to 2054)には、マイクロ多

50

孔質の連続気泡構造を有するポリスチレンフォームを製造する方法が記載されている。ポリスチレンは溶媒、例えばシクロヘキサンに溶解され、そしてこの溶媒は、脱ガス(devolatilize)され、そしてその後に急速に冷却され、溶媒が冷凍される。溶媒は、次にフリーズドライによって除去され、フォームとしてポリマーが残る。

【0006】

特許文献3(US4,118,449)には、マイクロセル性のセルロースアセテートフォームの製造方法が記載されており、該製造方法では、セルロースアセテートがアセトンベースの溶媒に溶解され、得られた溶媒が水の浴槽中で冷却されてゲルに変換され、そしてゲルがフリーズドライされ、これにより水と溶媒が昇華し、そしてゲル構造がマイクロセル性のフォームに凝固する。

10

【0007】

特許文献4(DE-A-4009865)には、膜に使用される、被覆(sheath)中で不均整の孔を有する中空のポリアクリロニトリルファイバーの製造方法が記載されている。DMF中のポリアクリロニトリル溶液がグリセロールと一緒に核液(core liquid)として紡がれ(押し出され)、そして次に水中に沈められて中空のフィラメントが形成される。

【0008】

特許文献5(US-A-2005 0288484)から、イオン性の液体を異なるポリマー用の溶媒として使用し、次に非溶媒のポリマーブレンドの添加によって沈殿させることが公知である。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】DE-A-10233703

【特許文献2】US5,300,272

【特許文献3】US4,118,449

【特許文献4】DE-A-4009865

【特許文献5】US-A-2005 0288484

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】J.H.Aubert and R.L.Clough in Polymer, 1985, vol.26, pages 2047 to 2054

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

多孔質のポリマー性構造は、多様な用途、例えば、フィルター及び膜技術及び医療分野に需要がある。理想的に均一なマイクロ孔の連続気泡フォーム(open-cell foam)、特にファイバーの状態のものにしばしば需要がある。

【0012】

本発明は、合成、例えば熱可塑性のポリマーから多孔質構造物を製造する方法を提供することを目的としている。更に本発明は、このような多孔質構造物を提供することを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

この目的は、本発明に従い、ポリマーをイオン性液体に溶解させ、そして溶解した合成ポリマーを、溶液と液体沈澱媒体とを接触させることによって沈澱又は凝固させることにより、多孔質のファイバー、ホイル、フィルム、被覆物又は成形部材(成形物)から選ばれる多孔質の構造物を、合成の、例えば熱可塑性のポリマーから製造する方法、によって達成されることがわかった。

【0014】

この目的は、上述した方法によって得られるポリマーのファイバー、ホイル、フィルム

50

、被覆物又は成形部材から選ばれる多孔質の構造物によっても達成されることがわかった。

【0015】

この目的は、連続気泡構造を有し、孔間のストラット幅が10～500nmの範囲であり、孔又は通路の平均径が10～2000nmの範囲であり、及び水の保持容量が、ポリアミドに対して100～1000%である、ポリアミドの多孔質構造物によっても達成されることもわかった。

【0016】

この目的は、膜、フィルター、サイズ(size)、結合プライマー、支持材料、衛生品、絶縁材料を製造するために、又はテキスタイルを仕上げるために多孔質構造物を使用する方法によっても達成されることがわかった。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

発明者は、イオン性液体に溶解した、合成の、例えば熱可塑性のポリマーが、沈殿によって、多孔質の構造物に変換可能であることを見出した。多孔質のファイバーは、これにより、ウェットスピニングによって得ることができ、ホイル及びフィルム又は被覆物は、溶解したポリマーを基材表面にブレード被覆し、次に沈澱又は凝固槽に浸すことによって得ることができる。沈澱又は凝固槽に浸す前に、水を吹き付けるか、又は水蒸気で処理することにより、多孔性の表面が得られ、そうでなければ、孔が所々にしかない実質的に閉じた表面が得られる。

20

【0018】

従って、テキスタイル基材、例えば織布(ウォブン)、ニットおよび不織布(ノンウォブン)に被覆物を付与し、テキスタイルに特定の特性、例えば水を取り入れてこれと結合する特性、水蒸気を透過させ、及び水を透過させない特性をもたらすことも可能である。

【0019】

イオン性液体をプロトン性溶媒で抽出することにより、多孔質の成形部材を得ることができる。

【0020】

以下に、最初に本発明の方法のために好ましいポリマー又はイオン性液体について記載し、そして次に得られた多孔質構造物の特性について記載する。ポリマーをイオン性溶媒に溶解させることは、公知である(US-1-20050288484、参照)。

30

【0021】

本発明は、合成の、例えば熱可塑性のポリマーの多孔質のファイバー、ホイル、フィルム、被覆物又は成形部材から選ばれる、多孔質の構造物を製造する方法を提供する。適切な如何なる合成ポリマーも使用可能であり、例えば、ポリオキシメチレンホモ-又はコポリマー、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアミド、ビニルアロマチックポリマー、ポリフェニレンエーテル、ポリウレタン、ポリイソシアヌレート、及びポリウレア、ポリアクチド、熱可塑性エラストマー(TPEs)、ハロゲン化ポリマー、例えばPVC、イミド基を含むポリマー、セル

40

【0022】

ロースエステル、シリコーンポリマー、及びこれらの混合物又はブレンドが使用可能である。例えばDE-A-10233703が、ポリマーの記載のために参照されて良い。

ポリアミドを使用することが特に好ましい。如何なるポリアミドも使用に考慮して良く、例えば、脂肪族、部分的に芳香族、又は全部が芳香族のポリアミドで、アミルファス(非結晶質)、部分的に結晶質の、又は全部が結晶質のものを使用に考慮して良い。ポリアミドは、如何なる適切な粘度又は分子量を有していても良い。

【0023】

ポリアミド(PAs)

脂肪族で、部分的に結晶性又は部分的に芳香族及びアモルファス構造の如何なる種類の

50

ポリアミド及びこれらのブレンド（ポリエーテル、例えばポリエーテルブロックアミドを含む）も適切である。本発明の目的のためのポリアミドは、公知の全てのポリアミドを含む。

【0024】

このようなポリアミドの相対粘度は、（ISO307に記載のように、）96%硫酸中の1質量%溶液中で、25 で測定して、通常1.5～10の範囲、好ましくは3.0～8.0の範囲、及び特に好ましくは3.3～7.0の範囲である。これらの値は、特にナイロン6に適用される。

【0025】

例えば、US特許2,071,250; 2,071,251; 2,130,523; 2,130,948; 2,241,322; 2,312,966; 2,512,606及び3,393,210に記載された、質量平均の分子量が少なくとも5000の半結晶又はアモルファス樹脂が好ましい。これらの例は、7～13個の環員(ring member)を有するラクタムから誘導されるポリアミド、例えば、ポリカプロラクタム、ポリカプリラクタム、及びポリアウロラクタム、及びジカルボン酸とジアミンの反応によって得られるポリアミドである。

10

【0026】

有用なジカルボン酸は、6～12個、特に6～10個の炭素原子を有するアルケンジカルボン酸、及び芳香族ジカルボン酸を含む。ここで、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸（＝デカンジカルボン酸）、及びテレフタル酸、及びノ又はイソフタル酸が酸として記載されて良い。

20

【0027】

有用なジアミンは、特に、6～12個の炭素原子、特に6～8個の炭素原子を有するアルカンジアミン、及びm-キシレンジアミン、ジ-(a-アミノフェニル)メタン、ジ-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ジ(アミノフェニル)プロパン又は2,2-ジ-(4-アミノシクロヘキシル)-プロパンを含む。

【0028】

好ましいポリアミドは、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66、PA66）及びポリヘキサメチレンセバカミド（PA610）、ポリカプロラクタム（ナイロン6、PA6）及びコポリアミド6/66、特に5～95質量%のカプロラクタム単位を含むもの、である。PA6、PA66及びコポリアミド6/66が特に好ましい。

30

【0029】

上述したポリアミドが、例えば、1,4-ジアミノブタンをアジピン酸で、昇温して縮合することによって得られても良い（ナイロン-4,6）。この構造のポリアミドを作る方法は、例えばEP-A38094、EP-A38582及びEP-A39524に記載されている。

【0030】

更なる例は、上述したモノマーの2種以上の共重合によって得られるポリアミド、又は2種以上のポリアミドの混合物で、混合割合は任意に選択可能である。

【0031】

PA6/6T及びPA66/6Tとしての、このような部分的に芳香族のコポリアミドは、特に有利であることがわかった。この理由は、これらは、トリアミンの含有量とは関係なく、処理可能だからである。例えば、トリアミン含有量が少ない、部分的に芳香族のポリアミドの製造は、EP-A129195及び129196に記載の方法によって行うことができる。

40

【0032】

以下の非決定的な一覧表は、上述したポリアミド、及び本発明の意味における更なるポリアミドを含む（モノマーを、括弧内に記載する）。

PA46（テトラメチレンジアミン、アジピン酸）

PA66（ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸）

50

PA 6 9 (ヘキサメチレンジアミン、アゼライン酸)  
 PA 6 1 0 (ヘキサメチレンジアミン、セバシン酸)  
 PA 6 1 2 (ヘキサメチレンジアミン、デカンジカルボン酸)  
 PA 6 1 3 (ヘキサメチレンジアミン、ウンデカンジカルボン酸)  
 PA 1 2 1 2 (1, 1 2 - ドデカンジアミン、デカンジカルボン酸)  
 PA 1 3 1 3 (1, 1 3 - ジアミノトリデカン、ウンデカンジカルボン酸)  
 PA M X D 6 (m - キシレンジアミン、アジピン酸)  
 PA T M D T (トリメチルヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸)  
 PA 4 (ピロリドン)  
 PA 6 ( - カプロラクタム)  
 PA 7 (エタノールラクタム)  
 PA 8 (カプリロラクタム)  
 PA 9 (9 - アミノウンデカン酸)  
 PA 1 2 (ラウロラクタム)

10

## 【0033】

これらのポリアミド及びその製造方法は、公知である。これらの製造方法の詳細は、Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4<sup>th</sup> edition, vol. 19, pp. 39 - 54, Verlag Chemie, Weinmann 1980、及びUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A21, pp. 179 - 206, VCH Verlag, Weinheim 1992、及びStoekert, Kunststofflexikon, pp. 425 - 428, Hanser Verlag Munich 1992 (head word "Polyamide" and following) に記載されている。

20

## 【0034】

ナイロン - 6、ナイロン - 6 6 又はMXD 6 ポリアミド (アジピン酸 / m - キシレンジアミン) を使用することが特に好ましい。

## 【0035】

イオン性溶媒

合成の、例えば、熱可塑性のポリマー、特にポリアミドは、(ポリマーの十分な溶解力と十分な熱安定性を有する、) 如何なる適切なイオン性液体内にも溶解される。適切なイオン性液体は、例えばUS - A - 2 0 0 5 0 2 8 8 4 8 4 及びWO 0 2 / 0 7 9 2 6 9 に記載されている。

30

## 【0036】

イオン性液体は、アニオンとカチオンで構成される溶媒のグループで、イオン性液体は、分子状の非イオンである通常の有機又は水性の溶媒とは対照的なものである。イオン性液体は、通常の蒸発可能な有機化合物に替わって、ますます使用されてきている。イオン性液体は、典型的には、有機カチオンで構成され、これは、化合物のアルキル化によってしばしば得ることができる。該化合物は、例えば、イミダゾール (類)、ピラオール、チアゾール、イソチアゾール、アザチアゾール、オキソチアゾール、オキサジン、オキサゾリン、オキサザポオール、ジチオゾール、トリアゾール、セレノゾール、オキサホスホール、ピロール、ポロール、フラン、チオフエン、ホスホール、ペンタゾール、インドール、インドリン、オキサゾール、イソキサゾール、イソトリアゾール、テトラゾール、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、チアジアゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、ピペラジン、ピペリジン、モルホロン、ピラン、アノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン及びこれらの組み合わせである。

40

## 【0037】

イオン性液体のアニオン性の部分は、無機又は有機アニオンによって構成することができる。これらの代表的な例は、ハロゲン化合物、 $BX_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、

50

$\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{BR}_4^-$ 、置換又は無置換のカルボラン(カルボラン類)、フォスフェイト、フォスフィット、ポリオキソメタレート、置換又は無置換のカルボキシレート、例えばアセテート、トリフレート及び非配位(noncoordinating)のアニオンである。Rは、水素、アルキル、置換されたアルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換されたヘテロシクロアルキル、アリーール、置換されたアリーール、ヘテロアリーール、置換されたヘテロアリーール、アルコキシアリーールオキシ、アシル、シリル、ボリル、フォスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、及びこれらの組み合わせを含んで良い。カチオンとアニオンの組み合わせを替れ、これにより、特定の熱可塑性ポリマーに必要な所望の特性で、イオン性液体を微調整することも可能である。

10

## 【0038】

イオン性液体は塩であり、そして分子の非イオン性溶媒ではないので、イオン性液体は、従来の水性及び有機溶媒と比較して、より複雑な溶媒の特性を有している。イオン性液体と溶解したポリマーの相互作用について、US - A - 20050288484、段落[0039]が参照される。イオン性液体は、液相中で、 $-70 \sim 300$  の範囲が好ましい。これらは、好ましくは100 まで、好ましくは少なくとも150 まで、そして特に少なくとも170 まで熱的に安定であるべきである。例えば、ナイロン-6ペレットは、170 の温度で溶解し、20質量%の溶液が得られる。

## 【0039】

カチオンは、例えば、他の環構造との融合(fusion)の無い、単一の5員の環であっても良い。これらの一例は、イミダゾリウムカチオンである。この場合、イオン性液体のアニオンは、ハロゲン又は擬ハロゲン(pseudohalogen)であって良い。更なる詳細のために、US - A - 20050288484、段落[0055] ~ [0062]が参照される。

20

## 【0040】

本発明に有用な、室温でのイオン性液体は、例えばWO02/079269の13~16頁に記載されている。この文献に記載されているカチオンは、例えば、大きい不斉有機カチオン(large, asymmetric organic cation)、例えば、N-アルキルピリジニウム、アルキルアンモニウム、アルキルホスホニウム、及びNN'-ジアルキルイミダゾリウムである。イオン性液体は、安定性が高いことが好ましく、そして分解温度が400 を超えることがより好ましい。例えば、ジアルキルイミダゾリウム及びアルキルピリジニウムは、このような高い分解温度を有している。1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム塩は、特に好ましくて良く、この場合例えば $\text{PF}_6^-$ が、適切なカウンターイオン(対イオン)である。

30

## 【0041】

更なる適切なイオン性液体は、PCT/EP2007/060881に記載されており、この文献の優先日は、本発明よりも前であるが、本発明の優先日には公開されていない。

## 【0042】

イオン性液体の更なる記載のために、Angew. Chem. 2000, 112, 3926~3945, K.N. Marsh et al., Fluid Phase Equilibria 219(2004), 93~98及びJ.G. Huddleston et al., Green Chemistry 2001, 3, 156~164及びDE - A - 10202838、WO2005/019137、WO2005/007657、WO03/029329、WO2004/084627、WO2005/017001及びWO2005/017252が参照されて良い。例えば、WO2005/007657には、1,5-ジアザピシクロ[4.3.0]ノン-5-エン(DBN)及び1,4-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エン(DBU)の塩が記載されている。WO2004/084627には、例えば、カチオンとして、環状アミンベース、例えばピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、オキサゾリウム、1,2,3-及び1,2,4-トリアゾリウム、チアゾリウム

40

50

、ピペリジニウム、ピロリジニウム、キノリニウム及びイソキノリニウムが記載されている。1, 8 - ジアザビシクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデス - 7 - エニウム ( D B U ) のための適切なカウンターイオンは、例えば、クロリド、メタンスルホネート、ギ酸塩、酢酸塩、トシレート、トリフルオロアセテート、サッカリネート、硫酸水素塩、ラクタチオシアネート、及びトリフルオロメタンサルフェートを含む。D B U イオンは、例えば、C<sub>1-12</sub> - アルキル基、特にC<sub>4-8</sub> - アルキル基で置換されても良い。例えば、8 - ブチルD B U 又は8 - オクチルD B U がカチオンとして使用されて良い。

#### 【 0 0 4 3 】

本発明に従い、イオン性液体中に使用されるカチオンは、特に好ましくは、置換された、又は無置換のイミダゾリウムカチオン、置換された、又は無置換の1, 8 - ジアザビシクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデス - 7 - エニウムカチオン、又はこれらの混合物である。有用な置換基は、特に、アルキル置換基、例えば、C<sub>1-10</sub> - アルキル置換基を含む。C<sub>1-4</sub> - アルキル置換基、特にエチル及びメチルが、イミダゾリウムイオンのために好ましい。この場合、カチオンとして、エチルメチルイミダゾリウム ( E M I M ) を使用することが、特に好ましい。更に、カチオンとしてブチルメチルイミダゾリウム ( B M I M ) を使用することが好ましくても良い。1, 8 - ジアザビシクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデス - 7 - エニウムカチオンの場合、C<sub>3-10</sub> - アルキル置換基、特にC<sub>4-8</sub> - アルキル置換基を使用することが好ましい。ここで、8 - ブチルD B U 及び8 - オクチルD B U 及びこれらの混合物が好ましい。

#### 【 0 0 4 4 】

上述したアニオンは、イミダゾリウム塩のためのアニオンとして使用することができる。好ましいカウンターイオン ( 対イオン ) は、ハロゲン化物、置換又は無置換のC<sub>1-4</sub> - カルボキシレート、例えばアセテート、フォスフェイト、C<sub>1-4</sub> - アルキルフォスフェイト、ジ - C<sub>1-4</sub> - アルキルフォスフェイト、C<sub>1-4</sub> - アルキルスルフォネート、硫酸水素塩、又はこれらの混合物から選ばれることが好ましい。

#### 【 0 0 4 5 】

イオン性液体が、エチルメチルイミダゾリウム ジエチルフォスフェイト ( E M I M D E P ) 及びメチルメチルイミダゾリウム ジメチルフォスフェイト ( M M I M D M P ) 又はこれらの混合物、又はエチレンエチルイミダゾリウム アセテート ( E M I M A c e t a t e ) であることが特に好ましい。

#### 【 0 0 4 6 】

イオン性液体は、水を微量な割合で含んでも良い。例えば、イオン性液体の水は、0 質量% ~ 10 質量% の範囲であって良い。

#### 【 0 0 4 7 】

イオン性液体の熱的な安定性は、イオン性液体中のポリマーの溶液の流動性の関数として選ばれても良い。ポリマー溶液のイオン性液体内での処理は、液相を前提としているので、溶液は、液体状態に維持するために加熱されるべきものであっても良い。イオン性液体の熱的な安定性は、好ましくは、約200 又は高濃度の場合には150 に及ぶ。このような場合、イオン性液体中の熱可塑性ポリマーの溶液を液体状態に維持するために、このような温度上昇は、しばしば必要になる。イオン液体中の熱可塑性ポリマーの濃度は、広い制限範囲内で自由に選ぶことができる。10 質量% ~ 40 質量% の範囲が好ましく、15 質量% ~ 30 質量% の範囲が特に好ましい。

#### 【 0 0 4 8 】

ポリマー溶液は、ポリマーペレットを、適切な溶解温度で、イオン性液体中に攪拌しながら導入することによって製造 ( 調製 ) することが好ましい。溶融状態のポリマーをイオン性液体中に導入することも可能である。イオン性液体中の熱可塑性ポリマーの溶液の製造は、上述した従来技術 ( 但し、これらの実施例は、ポリアミドに関するものではない ) によって、原則として公知である。

#### 【 0 0 4 9 】

イオン性液体中の、特にポリアミドの溶液の粘度 ( 粘性 ) は、広い制限範囲内で自由に

10

20

30

40

50

選ぶことができる。

【0050】

ジカルボン酸及びジアミンから形成されるポリアミド、特に $C_{4-10}$ ジカルボン酸及び $C_{4-10}$ ジアミンから形成されるものを使用することが好ましく、ここで特に、ナイロン-6,6が使用される。

【0051】

ポリマーの混合物を使用することも可能である。合成ポリマーは、例えば、(特にバイオポリマーとのブレンドとしての)溶液中のポリマーと混合しても良い。

【0052】

本発明に従う、ファイバーの状態の、多孔質構造物は、ウェット-スピニング法(wet-spinning process)を使用して、溶解した合成ポリマー、特にポリアミドから、溶媒、例えば水、 $C_{1-4}$ アルカノール又はこれらの混合物内で沈澱させ、そして次に乾燥させることによって製造されることが好ましい。スピニング(spinning)において、処理温度は、10~250の範囲、好ましくは80~200の範囲、及びより好ましくは90~150の範囲であり、これらの範囲は、特にナイロン-6の場合に該当する。

10

【0053】

ウェット-スピニング法は、適切な如何なる方法によってでも行うことができる。より詳細には、例えば、B. Falkai, Synthesefasern-Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1981, page 87 to 137が参照されて良い。

20

【0054】

スピニング速度(取出速度)は、好ましくは10~500m/minの範囲、より好ましくは20~250m/minの範囲、及び特に150~250m/minの範囲である。

【0055】

スピナレットダイ(spinneret die)は、直径が40~400 $\mu$ mの孔を有していることが好ましい。

【0056】

本方法のある変形例では、ダイと凝固浴槽との間に間隙が設けられていても良く、該間隙は例えば、0.5~10cm、好ましくは1~6.5cm、及びより好ましくは約1cmの長さである。使用する凝固浴槽は、極性沈澱媒体、例えば環境温度の、例えば水を含む沈澱浴槽であることが好ましい。ナイロン-6のためのスピニング温度は、125~150の範囲が好ましい。

30

【0057】

凝固及びILの除去(これらは、水、アルコール又は極性溶媒を含むことが好ましい洗浄浴槽中で行うことが好ましい)の後、得られたファイバーは、乾燥される。これは、フリーズドライによって行われることが好ましく、該フリーズドライは、乾燥の間、ファイバーの相互のスティッキング(粘着)を防止し、多孔質構造の形成を促進させる。特に(多孔質の程度の高い)多孔質ポリアミドは、ファイバー中の水の保持値(WRVs)が300%以下の非常に高い数値を有することがわかった。凝固の後、ファイバーは、洗浄の前及び/又は後に、イン-プロセスドロ잉(in-process drawing)がなされても良い。乾燥の間のドロ잉を追加的に行うことも可能である。ドロ잉は、空気中で、ドロ잉浴槽中で、加熱レール上で、加熱ゴデット(heating godet)間で、又は加熱ダクト内で行っても良い。

40

【0058】

イオン性液体は、例えば蒸留によって沈澱媒体から分離されて良く、そして次にリサイクル(再循環)されても良い。

【0059】

本発明に従い、ファイバー及びホイル(箔)を製造するために、押出機による溶液押出

50

も使用することもできる。

【 0 0 6 0 】

得られたファイバーは、以下の特性を有していることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

ファイバーは、連続気泡フォーム (open-cell foam) を含み、そして沈澱システムに依存して、表面が連続気泡であるか、又は閉塞 (closed) していても良い (後者の場合、孔が存在する)。イオン性液体が水を受け入れ、そしてポリアミドは、もはや混合物中に溶解しないので、ストラット (strut) が形成される。特に、表面を、水蒸気で処理することにより、十分な連続気泡構造が得られ、そして水浴槽中での処理により、最も閉じた表面が得られる。

10

【 0 0 6 2 】

連続気泡フォーム中のストラット幅は、好ましくは  $10 \sim 500 \text{ nm}$  の範囲、より好ましくは  $20 \sim 300 \text{ nm}$  の範囲、及び特に  $50 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲である。平均孔径又は場合によっては、通路径は、好ましくは  $10 \sim 2000 \text{ nm}$  の範囲、より好ましくは  $50 \sim 500 \text{ nm}$  の範囲、及び特に  $100 \sim 200 \text{ nm}$  の範囲である。

【 0 0 6 3 】

水の保持容量は、好ましくは  $100 \sim 1000\%$  の範囲、より好ましくは  $150 \sim 500\%$  の範囲、及び特に  $200 \sim 400\%$  の範囲である。水の保持容量は、German standard specification DIN 53814 に従い決定 (測定) される。

20

【 0 0 6 4 】

水蒸気吸着 (水蒸気収着) (WVS) は、 $20$  及び  $65\%$  の相対湿度で、 $2.0 \sim 4.0\%$  が好ましい。測定は、ファイバー又はフィルムを、 $20$  及び  $65\%$  の相対湿度で、1日間保管し、その後、これらを計量及び乾燥し、そして (一定質量下で) 水の吸収量を重量測定法で行った。

【 0 0 6 5 】

$$\text{WVS} \% = (m_{\text{conditioned}} - m_{\text{dry}}) / m_{\text{dry}}$$

ホイルと被覆物について、以下の値を追加的に決定 (測定) した：

DIN 53122 水蒸気透過速度は、1日当たり、 $1000 \sim 4000 \text{ g} / \text{m}^2$  の範囲が好ましい。

30

【 0 0 6 6 】

内部表面積は、好ましくは、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超え、及びより好ましくは  $50 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲である。これは、水銀ポロシメータによって測定される。

【 0 0 6 7 】

引っ張り強さ (tenacity) は、 $1 \sim 30 \text{ cN} / \text{tex}$  の範囲が好ましく、 $5 \sim 20 \text{ cN} / \text{tex}$  の範囲がより好ましい。

【 0 0 6 8 】

破断伸び (breaking extension) は、 $5 \sim 300\%$  の範囲が好ましく、 $10 \sim 200\%$  の範囲がより好ましい。

【 0 0 6 9 】

線密度は、広い制限範囲内で設定することができる。個々のフィラメント線密度が、 $0.5 \sim 4000 \text{ dtex}$  であることが好ましい。

40

【 0 0 7 0 】

ファイバーは、製造業の所望のテキスタイル製品、例えば不織布、織布、ニットに、更に加工されても良い。

【 0 0 7 1 】

このようなファブリック (繊維) は、空気透過性、水蒸気吸着、水密性、及び水蒸気透過性について良好な特性を有しており、従って、アウトドア分野のテキスタイルを製造するために非常に有用である。

【 0 0 7 2 】

50

ホイル、フィルム又は被覆物は、従来の技術を使用して、本発明に従って製造される。ここで、上記従来技術は、例えば、溶解した、例えば熱可塑性のポリマーを基材の表面にブレード被覆し、任意に、極性溶媒、例えば水、 $C_{1-4}$ -アルカノール又はこれらの混合物を吹きつけ、沈澱又は凝固浴槽に浸し、次に得られたホイル、フィルム又は被覆された基材を乾燥させるものである。

【0073】

任意に、ファイバーの後処理に類似して、ホイルを引く (draw) ことも可能である。

【0074】

使用する温度は、 $0 \sim 250$  の範囲が好ましく、 $20 \sim 200$  の範囲がより好ましい。

10

【0075】

本発明に従い製造されるホイル又はフィルムの厚さは、微細に調整ことができ、及び所望の用途に従い、 $5 \sim 1000 \mu m$  の範囲が好ましく、及び  $10 \sim 100 \mu m$  の範囲がより好ましい。

【0076】

フィルムの製造、凝固浴槽 (凝固浴槽は、通常、極性溶媒、例えば水、 $C_{1-4}$ -アルカノール又はこれらの混合物を含む) 中での凝固は、極性溶媒、例えば水、 $C_{1-4}$ -アルカノール又はこれらの混合物での蒸気処理によって処理されても良い。実質的に非常に閉じた表面を得るために、凝固浴槽中への浸漬が、即座に行われる。

【0077】

表面の孔が実質的に閉じた (closed-pore surface) フィルムであっても、空気透過性が高い。孔が解放されたフィルム (open-pore film) の場合、空気透過性は、更に増加する。

20

【0078】

フィルムは、例えば、減圧下に乾燥させることによって製造されて良く、又他には、フリーズドライによって製造されても良い。本発明の一実施の形態では、沈澱剤としての水と同様に、短鎖アルコール、例えばエタノールを沈澱剤として使用しても良い。このようなアルコールを使用した場合であっても、フィルムは、凝固することができる。水と比較して凝固が遅延するというプロセスエンジニアリング上の有利性に加え、アルコールは、使用したイオン性液体の再循環 (recycling) が簡素化されるという更なる利点を有している。アルコールの沸点は低く、イオン性液体の乾燥が容易化するので、イオン性液体の後処理 (workup) が簡素化される。実質的に多孔性の表面を有する多孔質構造物を製造するために、例えば、上述の加熱された溶液から加熱されたガラスプレート上にブレード被覆されたフィルムを、 $1 \sim 20$  分間、好ましくは  $2 \sim 10$  分間、及び特に  $3 \sim 7$  分間、水蒸気で処理し、そしてその後、沈澱又は凝固浴槽に浸すことが有利である。このように製造され、及びフリーズドライされたフィルムは、上述した多孔質構造を内部に有し、及び気泡が解放された表面も有する。

30

【0079】

多孔質の被覆物を製造するために、好ましくは極性ポリマーの溶液が、上述のように、織布、ニット又は不織布 (これらは、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、又は他の合成又は天然ファイバーでできていても良い) 上にブレード被覆される。溶解した極性ポリマーは、次に (イオン性液体が混合されていても、混合されていなくても良い、) 水、アルコール又はこれらの混合物で吹き付けられ、そして次に沈澱又は凝固浴槽に浸漬される。ポリマーが沈澱し、そしてこのように得られた被覆物は、ファブリックへの付着が良好なことが顕著である。被覆物は、ファイバーについて上述した構造と類似した、又は同一の均一な孔構造を有している。例えば、本発明に従い被覆されることにより、本来疎水性のポリプロピレン織物に、親水性を付与することも可能である。

40

【0080】

特に、ファブリック (繊維) の被覆は、空気透過性、水蒸気吸着、水密性、及び水蒸気透過性を調節可能とし、Goretex (登録商標) 又は Sympatex (登録商標) のような実用テキスタイル (performance textile) の特性が得られる。更に、これらの

50

膜の特性を超えることもできる。

【0081】

付加物(add-on)は、好ましくは5 ~ 500  $\mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは10 ~ 400  $\mu\text{m}$ の範囲であり、そして特に20 ~ 200  $\mu\text{m}$ の範囲である。

【0082】

このように被覆されたファブリックは、DIN 53887の空気透過速度が、好ましくは0 ~ 4  $\text{l m}^{-2} \text{s}^{-1}$ の範囲、及びより好ましくは0.01 ~ 2  $\text{l m}^{-2} \text{s}^{-1}$ の範囲である。

【0083】

このようなファブリックの場合の水蒸気吸着は、20 及び65%の相対湿度で、2 ~ 4%の範囲であることが好ましい。水蒸気透過速度は、好ましくは1日当たり、1000 ~ 4000  $\text{g m}^{-2}$ の範囲、及びより好ましくは1500 ~ 3000  $\text{g m}^{-2}$ の範囲である。

【0084】

凝固によって製造されたポリアミド被覆物のための、本発明によって達成可能なミクロ多孔性は、合成ポリマーに基づく被覆の新しい展望を与える。勤務衣服(performance apparel)の分野では、ポリアミドの親水性の被覆で、従来の親水性被覆で知られている、多くの不利な点を回避することができる。特に、湿気管理を改善することができ、損耗抵抗(scuff resistance)を増すことができ、マイグレーションによる汚れを低減することができ、そして被覆ペーストの付着(粘着)及び最適なレオロジー管理に伴う問題を回避することができる。

【0085】

本発明に従い、ガラスファイバー又は他の工業的ファイバーを、結合を改良する目的で、本発明の多孔質構造物、特にポリアミドで被覆することができる。

【0086】

ファイバーの製造、フィルム及びホイルの製造、又は被覆のために使用されるポリマー、特にポリアミドを、化学的に変更(modify)又は官能化(functionalize)することができる。結合及び親水性の特性を、例えばこのようにして変更することもできる。変更は、ポリアミドの製造の過程、又はイオン性液体中のポリアミド溶液中でも行うことが可能である。例えば、公知のトリアジン-ベースの反応性フックを使用してシクロデキストリンを付けることにより、又は活性成分のための保存媒体として作用する更なる物質を付けることにより、ポリアミド被覆物を変更することができる。

【0087】

ファイバーと同様にして、ホイル及びフィルム、3次元多孔質構造、例えば成形品を、本発明に従い、イオン性液体中のポリマー溶液から沈澱させることによって得ることができる。このような成形品は、適切な如何なる形状を有していても良い。例えば、沈澱工程の間、イオン性液体を攪拌することにより、球又は楕円構造を得ることができる。

【0088】

好ましい方法では、多孔質の成形部材の製品は、溶解したポリマーをプロトン性溶媒、特に水、 $\text{C}_{1-4}$ -アルコール、又はこれらの混合物で抽出し、そして次に(成形部材を製造するために)乾燥させることにより行われる。

【0089】

第1に、ポリマーがイオン性溶媒中に溶解される。次に溶解したポリマーを冷却することにより、固体又はワックス(蠟)状に変換することができる。これにより成形可能となる。後の成形の後、抽出を行うことができる。イオン性液体中のポリマーの流動性の溶液を適切な成形型中に注入又は投入することができ、又は冷却ベルト上で、平坦な形状に固体化することができる。これらの平坦な形状は、その後、破碎工程で、破碎、切断され、又は単一の成形型内に移すことができる。各成形の後、イオン性液体とポリマーから作られた、固体又はワックス状の状態が存在する成形部材を抽出することができる。

【0090】

抽出のために、適切な全ての抽出装置を使用することができる。適切な装置は、この技術分野の当業者にとって公知であり、例えばソックスレー抽出装置が例示される。

10

20

30

40

50

## 【0091】

これらの抽出は、適切な温度で行うことができる。好ましくは、抽出は、プロトン性溶媒の沸点の $\pm 10$ 、好ましくは $\pm 5$ に相当する温度で行われる。抽出される成形部材は、抽出溶媒が流れる加熱可能な容器内に配置されることが好ましい。抽出溶液は加熱され、そして（任意に不活性ガス下で、）成形部材が配置された容器にポンプ流動される。この装置は、更に、蒸発可能な抽出剤又はイオン性液体を液化(condense)するために、冷却システムを備えることもできる。典型的には、抽出剤は、攪拌下に、沸点を超えて加熱される。抽出剤をポンプ流動することにより、その一部だけが加熱又は攪拌容器中に存在する。（好ましくは、より小さな成形部材又は切断された平坦な基材を使用することにより、）複数の成形部材を同時に抽出するために、小さな成形部材又は基材を、（加熱媒体内に配置された、又は内部を抽出溶媒が流れる）メッシュボックス、又はメッシュ状の容器、又は保持メッシュを有する容器に導入することができる。

10

## 【0092】

抽出されたイオン性液体を除去するために、抽出溶液の一部を、新しい抽出溶媒と連続的に、又は所定の時間間隔で交換することが可能である。

## 【0093】

抽出の終了後（抽出の終了は、抽出剤の連続的又は断続的な分析によって観察可能である）、多孔質の成形部材を容器から取り出して、乾燥することができる。例えば、抽出の後、ポリアミド成形部材を取り出し、これらをアセトン中でスラリー化し、ろ過手段を使用してこれらをろ過し、その後に粉碎することが可能である。ポリアミドから出発して、Arkemaの製品Orgasol（登録商標）に非常に類似した多孔質の粉を得ることができる。二酸化チタンのような無機充填材のような充填材をポリマーマトリックスに加え、これらを最終的な多孔質生成物中に存在させることも可能である。

20

## 【0094】

本発明の多孔質構造物は、種々の用途に使用することができる。これらは、例えば、膜、フィルター、サイズ、接着プライマー、担体材料、衛生品、絶縁材料に有用であり、又、テキスタイルの仕上げに有用である。例えば、多孔質構造物は、官能基の担体として、又は例えば触媒、分子の吸着体として使用することができる。これらは、活性成分の脱着(desorption)のためにも使用可能である。用途の更なる分野は、ガラスファイバーサイズとしてのものである。

30

## 【0095】

例えば、本発明の多孔質構造物を使用して、例えばファブリック、フィルム等を被覆することにより、表面を親水性化することができる。表面が開口した構造を有する多孔質構造物がガスのフィルター媒体として有用であり、この場合、エンジニアリングプラスチックの卓越した特性、例えば、高い使用温度が有利になる。表面が開口した構造(open surficial structure)を有するフィルムを、液体のフィルター媒体として使用することができる。ファイバー複合体の使用前、特にファイバー補強ポリアミドを使用する前に、補強ファイバーを被覆するために、多孔質の構造物を、サイズ(size)として使用することができる。多孔質構造物を、活性成分を放出するための内部表面積が大きい貯蔵媒体として使用することができ、及び不純物を収容するための内部表面積が大きい、吸着体としても使用することができる。

40

## 【0096】

以下に実施例を使用して、本発明を説明する。

## 【0097】

## 実施例

## ポリマー溶液の製造

以下の表に記載した温度で、対応する量を導入することにより、イオン液体中のポリマー溶液を製造した。各場合において、安定した溶液が得られた。

## 【0098】

【表 1】

イオン性液体	ポリマー	濃度 (質量%)	温度
MeDBU(+) Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (-)	ナイロン-6; RV 5.0	20	120
	ナイロン-6; RV 2.4	15	90
	ナイロン-6; RV 2.4	25	120
	ナイロン-6,6; RV 2.7	15	120
	ナイロン-6/6T; VN 130 (0.5%、96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中)	30	90
	MXD6, RV 3.1	30	90
	ポリエーテルスルホン (PES)	20	90
EMIM-DEP	ナイロン-6/6T; VN 130 (0.5%、96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中)	20	110
	ナイロン-6; RV 5.0	20	120
	MXD6	35	110
	ナイロン-6; RV 5.0	30	170
BMIM-Cl	ナイロン-6/6T; VN 130 (0.5%、96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中)	25	150
	MXD6, RV 3.1	45	150
BMIM-アセテート	ナイロン-6; RV 5.0	5	100
	ナイロン-6; RV 2.4	5	100
	ナイロン-6/6T; VN 130 (0.5%、96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中)	20	100
	MXD6	40	110
BMIM-Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	ナイロン-6; RV 5.0	10	150
	ナイロン-6; RV 2.4	15	150

## 【 0 0 9 9 】

溶解したポリマーの特定の量に、溶解温度を適用した。実験室規模での溶解のために、最初に、KPGが備えられた二首の丸底フラスコに、溶媒を挿入した。ポリアミドを、攪拌させながら10分間に亘って加え、そして懸濁させた。そして、オイル浴槽を使用して、30分以内に溶解温度を設定した。次に所望の温度で、160回転/分で攪拌させながら3時間、攪拌した。次に熱間ろ過(hot filtration)、減圧下での気化(脱ガス)及び

10

20

30

40

50

周辺温度での保管を行った。実質的に、フィルターに残留物がなかったため、残りの工程では、ろ過を省略した。溶液は、溶解温度の範囲で、構造粘性(structural viscosity)を示し、そして例えば移動と処理の扱いが容易であった。安定性と溶解力の観点で、E M I M D E P が、異なるタイプのポリアミドを処理するために特に適切な溶媒であることがわかった。

【0100】

スピニング

100mlの容量と、フィルターとして40 - 5  $\mu$ mの金属篩を有するプランジャータイプのスピニング装置を使用した。使用したスピナレットダイは、それぞれ80  $\mu$ mの孔を28個有しており、そしてエアギャップ(空隙)は1cmであった。使用した凝固浴槽は、2個の偏向ローラー(deflecting roller)(80cm)を有し、及び20%の水を含んでいた。テイクオフゴデットとドロゴデットを種々の速度で運転することができ、そして使用したドロ浴槽は、温度が80℃の水であった。ドロ浴槽の長さは、1mであった。これに続いて、乾燥ゴデットで60%で乾燥させ、これに替えてフリーズドライを行った。

10

【0101】

ナイロン-6をスピニングするためのスピニング温度は、170℃以下であった。代表例では、ファイバーは、凝固の後、60m/minの速度で直接的に取り出された。代表例では、乾燥は、フリーズドライ及びゴデットによるものであった。

【0102】

20

【表 2】

表 1: スピニングパラメータの関数としてのファイバー特性

ラン	1	2	3	4
実験				
PA タイプ	ナイロン-6	ナイロン-6	ナイロン-6	ナイロン-6
溶液濃度 [質量%]	20	20	20	20
ダイ	28/80	28/80	28/80	28/100
スピニング 温度	150°C	150°C	150°C	125°C
エアギャップ	1 cm	1 cm	1 cm	1 cm
V1 [m/min]	10	60	13.5	6.5
V2 [m/min]				20
ドロ割合 [%]				207
IL 洗浄	一晚	一晚	一晚	ドロ浴槽
乾燥技術	フリーズドライ	フリーズドライ	フリーズドライ	ゴデット 60°C, オンライン
ファイバー特性				
線密度[dtex]	442	175	342	210
引張強さ [cN/tex]	3.1	5.1	2.4	21.2
破断伸び[%]	43	17	92	23
WRV [%]	234	210	264	44

## 【 0 1 0 3 】

結果から分かるように、ラン 1 ~ 3 では、高度の多孔質のファイバーが得られた。フリーズドライは、このことの一要因であると考えられる。フリーズドライでは、凝固で形成されたミクロ孔は、広げられ、そしてその状態に固定されても良い。300%まで達成可能な水の保持値(WRVs)は、ポリアミドにとって顕著であった。

## 【 0 1 0 4 】

本発明に従い得られたポリアミドを、X線分析にかけた。主として - 相が形成されていたことがわかった。この替わりに、後 - スピニング工程では、200 での加熱ダクト内での乾燥も行った。相と同様に、加熱ダクト内でのドロイングでは、相の部分も見出された。

## 【 0 1 0 5 】

## ホイルと被覆物の製造

相対粘度RVが5.0のナイロン-6を、EMIM DEP中に170 で、20質量%の濃度に溶解し、そして予備加熱されたガラスプレートの上にブレード被覆した。ガラスプレートを室温に冷却し、そしてサンプルを沈殿又は凝固浴槽中でRT(室温)で凝固させ、そして洗浄した。洗浄したサンプルをフリーズドライヤー中又は乾燥キャビネット中で、空气中で60 で乾燥させた。全てのケースで、本発明の多孔質の構造物が得られた。

## 【 0 1 0 6 】

この替わりに、沈殿剤として、エタノールを使用した。エタノールを使用して、多孔質構造を有するフィルムを凝固させることができた。凝固したフィルムをフリーズドライし、そしてこれは、同様に、卓越した多孔質構造を有していた。表 2 に、調査したフィルムの概要を示す。

## 【 0 1 0 7 】

## 【表 3】

表 2:

サンプル	凝固/乾燥	アドオン ( $\mu\text{m}$ )	フィルム厚さ (nm)
20% N6	H <sub>2</sub> O/eth./フリーズドライ	60	11
	H <sub>2</sub> O/eth./オープン 60°C	60	21
	H <sub>2</sub> O/オープン 60°C	200	80
	H <sub>2</sub> O/空気	100	13
	H <sub>2</sub> O/eth./空気	60	20
	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	100	22
	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	60	16
10% N66	H <sub>2</sub> O/eth./空気	400	160
	H <sub>2</sub> O/空気	400	70
	H <sub>2</sub> O/空気	60	10
	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	400	130
	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	60	40

## 【 0 1 0 8 】

フィルムの特徴付け

## 1. 空気透過性

D I N 5 3 8 8 7 での透過性テストの実施

## 【 0 1 0 9 】

## 【表 4】

表 3: フィルムの空気透過性

サンプル	凝固/乾燥	ATR ( $\text{l}/\text{m}^2/\text{s}$ ) 平均
20% N6, 60 $\mu\text{m}$ , 0.02 mm	H <sub>2</sub> O/エタノール/空気	0.05
20% N6, 60 $\mu\text{m}$ , 0.016 mm	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	0.09
20% N6, 60 $\mu\text{m}$ , 0.011 mm	H <sub>2</sub> O/エタノール/フリーズドライ	0.01
10% N66, 400 $\mu\text{m}$ , 0.16 mm	H <sub>2</sub> O/エタノール/空気	1.01
10% N66, 400 $\mu\text{m}$ , 0.07 mm	H <sub>2</sub> O/空気	0.02
10% N66, 400 $\mu\text{m}$ , 0.13 mm	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	1.28

## 【 0 1 1 0 】

ホイルと被覆物は、空気/酸素について、良好な遮断性（バリヤ性）を有している。

## 【 0 1 1 1 】

## 2. 水蒸気吸着（水蒸気収着）

水蒸気のためのフィルムの親和性を定量化するために、水蒸気吸着を、20 及び 65 %の相対湿度で決定（測定）した。

## 【 0 1 1 2 】

## 【表 5】

表 4：水蒸気吸着

サンプル	WVS (%)
PA フィルム	
20% N6, H <sub>2</sub> O/eth./フリーズドライ, アドオン 60 μm, フィルム厚さ 0.011 mm	2.84
20% N6, H <sub>2</sub> O/eth./オープン 60°C, アドオン 60 μm, フィルム厚さ 0.021 mm	3.19
20% N6, H <sub>2</sub> O/空気, アドオン 100 μm, フィルム厚さ 0.013 mm	3.25
20% N6, H <sub>2</sub> O/eth./空気, アドオン 60 μm, フィルム厚さ 0.02 mm	2.19
20% N6, H <sub>2</sub> O/フリーズドライ, アドオン 100 μm, フィルム厚さ 0.022 mm	2.3
10% N66, H <sub>2</sub> O/eth./空気, アドオン 400 μm, フィルム厚さ 0.16 mm	2.15
10% N66, H <sub>2</sub> O/空気, アドオン 400 μm; フィルム厚さ 0.07 mm	2.82
セルロースフィルム	
6% CEL EMIMAc, H <sub>2</sub> O/空気, 500 μm; フィルム厚さ 0.055 mm	10.44
3% CEL EMIMCl, H <sub>2</sub> O/空気, 500 μm, フィルム厚さ 0.015 mm	8.4
6% CEL HDBUAc, H <sub>2</sub> O/空気, 500 μm, フィルム厚さ 0.06 mm	8.9
セロファン 0.025 mm	8.2

## 【 0 1 1 3 】

PA フィルムは、CEL フィルムよりも水蒸気吸収が低い。

【 0 1 1 4 】

## 3 . 水蒸気透過性

通気性（空気透過性）についてのデータを得るために、水蒸気透過速度WVTRを決定（測定）した。

【 0 1 1 5 】

【表 6】

表 5: 水蒸気透過速度

フィルム	WVTR [g/m <sup>2</sup> /24h]
20% N6, H <sub>2</sub> O/eth./フリーズドライ, アドオン 60 μm, フィルム厚さ 0.011 mm	3420
20% N6, H <sub>2</sub> O/eth./オープン 60°C, アドオン 60 μm, フィルム厚さ 0.021 mm	1922
20% N6, H <sub>2</sub> O/eth./空気, アドオン 60 μm, フィルム厚さ 0.02 mm	3011
20% N6, H <sub>2</sub> O/フリーズドライ, アドオン 100 μm, フィルム厚さ 0.022 mm	3094
10% N66, H <sub>2</sub> O/eth./空気, アドオン 400 μm, フィルム厚さ 0.16 mm	3790
10% N66, H <sub>2</sub> O/空気, アドオン 400 μm, フィルム厚さ 0.07 mm	3337
10% N66, H <sub>2</sub> O/フリーズドライ, アドオン 400 μm, フィルム厚さ 0.13 mm	3381
6% CEL EMIMAc, H <sub>2</sub> O/空気, アドオン 500 μm, フィルム厚さ 0.05 mm	3315
セロファン フィルム厚さ 0.025 mm	179
Sympatex® (literature)	2500-2700
Gore-Tex® (literature)	4800-6900

【 0 1 1 6 】

## 4 . 水密性

【 0 1 1 7 】

## 【表 7】

表 6:

フィルム	d (mm)	水密性 (cm 水頭)
20% N6, H <sub>2</sub> O/フリーズドライ, アドオン 60 μm	0.020	40
20% N6, H <sub>2</sub> O/空気, アドオン 100 μm	0.013	10
10% N66, H <sub>2</sub> O/フリーズドライ, アドオン 400 μm	0.14	10
10% N66, H <sub>2</sub> O/eth./空気, アドオン 400 μm	0.17	10
セロファン	0.025	> 160
6% CEL EMIMAc, H <sub>2</sub> O/空気, アドオン 500 μm	0.055 mm	> 160

10

## 【 0 1 1 8 】

PAフィルムは、調査したCELフィルムとは異なり、水分に対して阻害効果(blocking effect)を示さなかった。

20

## 【 0 1 1 9 】

被覆物(被膜)の製造(\*ここまでチェック完、21頁7行目)

スプレーダブレードシステムを使用することにより、手動で被覆を行った。EMIM DEP中のナイロン-6の溶液を、乾燥キャビネット中160℃で、予熱されたファブリックに施した。被覆されるファブリックがスリップしないように注意が必要である。この理由のために、ファブリックは、両面テープを使用して、ガラスプレートの端部で固定された。被覆物が生成された後、ファブリックが付けられたガラスプレートが室温にまで冷却される。サンプルが凝固され、そして室温で、脱塩水又はエタノール中で洗浄される。洗浄されたサンプルは、空気中で、フリーズドライヤー又は乾燥キャビネット中で、60℃で乾燥される。使用したテキスタイルファブリックは、織布のポリエステルファブリック、織布のポリプロピレンファブリック、織布のコットンファブリック、及び織布のポリアミドファブリックであった。ファブリックを、空気透過性、水蒸気吸着性、水密性、及び水蒸気透過性について測定した。走査電子顕微鏡を使用して、被覆のモーフロジーを、ホイルの場合のように試験した。

30

## 【 0 1 2 0 】

試験結果を、以下の表にまとめて示した。

## 【 0 1 2 1 】

## 【表 8】

表 7:

サンプル	凝固/乾燥	アドオン (μm)	フィルム厚さ (mm)	基材
10% N66	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	60	0.03	PP
	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	60	0.03	PA
	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	60	0.03	PES
10% N66	H <sub>2</sub> O/空気	60	0.03	PP
	H <sub>2</sub> O/空気	60	0.03	PA
	H <sub>2</sub> O/空気	60	0.01	PES

10

## 【 0 1 2 2 】

被覆物（被膜）の特性：

## 1．空気の透過性

D I N 5 3 8 8 7 での空気の透過性の挙動試験

20

## 【 0 1 2 3 】

## 【表 9】

表 8: 被覆物の空気透過性

サンプル	凝固/乾燥	基材	ATR (l/m <sup>2</sup> /s) 平均
10% N66, 60 μm	H <sub>2</sub> O/フリーズドライ	PP	1.44
		PES	1.16
		PA	0.42
10% N66, 60 μm	H <sub>2</sub> O/空気	PP	2.1
		PES	0.11
		PA	2.26
基材/ファブリック		PP	254
		PES	91.4
		PA	87.1

30

40

## 【 0 1 2 4 】

## 2．水蒸気透過性

通気性についてのデータを得るために、水蒸気の透過速度 W V T R を測定した。

## 【 0 1 2 5 】

## 【表 10】

表 9: 水蒸気透過速度

被覆物	WDD [g/m <sup>2</sup> /24h]
基材 PP	3376
基材 PA	3398
基材 PES	3431
層厚さ 0.03 mm	
10% N66 H <sub>2</sub> O/フリーズドライ, 60 μm, PP	3326
10% N66 H <sub>2</sub> O/フリーズドライ, 60 μm, PA	3271
10% N66 H <sub>2</sub> O/フリーズドライ, 60 μm, PES	3425
10% N66 H <sub>2</sub> O/空気, 60 μm, PP	3110
10% N66 H <sub>2</sub> O/空気, 60 μm, PA	3110
10% N66 H <sub>2</sub> O/空気, 60 μm, PES	3072

10

20

## 【0126】

調査したサンプルは、非常に高い水蒸気透過性を有している。

## 【0127】

本発明に従い見出された、(イオン性液体から凝固によって製造されたポリアミド被覆物についての)ミクロ多孔質は、合成ポリマーに基づく被覆物の新しい展望を提供する。勤務衣服の分野では、ポリアミドの親水性被覆は、従来の親水性被覆について知られている多くの不利な点を回避することができ、及び改良された湿気管理、(水柱についての水蒸気透過性)、改良された耐摩耗性、ミグレーションによる汚れの低減、被覆ペーストの改良されたレオロジー、及び改良された接着を示す。

30

## 【0128】

測定方法についての記載

水蒸気吸着

測定するフィルムを、20 及び 65 %の相対湿度で1日間、保管し、そして計量し、105 で2時間乾燥し、そして吸収した水の量を(一定質量に)重量測定法で決定した。

## 【0129】

$$WVS\% = (m_{\text{condition}} - m_{\text{dry}}) / m_{\text{dry}}$$

## 【0130】

水密性

ドイツ標準規格 DIN 53886 に沿って、水密性を測定した。

40

## 【0131】

測定を開始する前に、装置を蒸留水で満たし、水準容器(leveling vessel)を零マークにセットした。水のレベルは、零マーク及び下部クランプフランジと一致する(べきものである)。各補給の後に、水の容器とクランプとの間の連結チューブ内に空気の気泡がないように注意した。

## 【0132】

フィルム又は被覆されたテキスタイルを配置した。被覆した側をクランプフランジの水面上に向け(フェイスダウンし)、上部クランプフランジと一緒に締め込んだ。この後、

50

水準容器を、モーター駆動のウィンチを使用して下方に移動させた（速度  $20 \text{ cm/min}$ ）。

【0133】

水がフィルムを数滴通過する個所のスケール値を記録した。水頭(water head)の最大の高さを  $160 \text{ cm}$  に限定した。

【0134】

水蒸気透過性

DIN 53122 に沿った重量測定法

手順：

乾燥したシリカゲル（約  $130 \text{ g}$ ）をプレーカーに満たし、フィルム又はサンプル（被覆面を外側）をクランプし、合計質量を測定し、そして予め調整されたコンディショニングキャビネット（ $38\%$ 、 $90\%$ の相対湿度）に配置した。

10

【0135】

24時間後にプレーカーを計量した。24時間後の質量変化はを計算した  $[ \text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d}) ]$ 。

【0136】

面積は、 $18.1 \text{ cm}^2$  ( $r = 4.8 \text{ cm}$ ) である。

【0137】

空気透過性

DIN 53887 に従い、Textest FX3300 で、空気透過性試験を行った

20

【0138】

器具は、テストヘッドを通して空気を吸引する真空ポンプから成っている。標本を測定開口部に配置し、クランピングアームを押圧することにより固定し、真空ポンプを自動的にスタートさせた。測定範囲は、範囲の表示がグリーン又はイエローの範囲に落ち着くように選択した。

【0139】

クランピングアームを新たに押圧することにより、測定を終了させた。

【0140】

測定パラメーター：

測定面積	$20 \text{ cm}^2$
テスト圧力	$100 \text{ Pa}$
測定の単位	$1 / \text{m}^2 / \text{s}$
測定範囲	4 - 5 ファブリック 1 フィルム、被覆

30

テスト標本 一方の側を被覆したファブリックを、被覆面を下側に向けて所定の位置にクランプした。

【0141】

DIN 53814 に従う水の保持容量

水の保持容量  $W_t$  は、ファイバーによって取り上げられた水量の質量  $m_w$  の、 $105$  で乾燥されたファイバーの質量  $m_{tr}$  に対する割合である。

40

【0142】

【数1】

$$W_t = \frac{m_w}{m_{tr}} = \frac{m_f - m_{tr}}{m_{tr}}$$

$m_w$  = 調整したファイバーの質量  
 $m_f$  = 水分を含むファイバーの質量  
 $m_{tr}$  = 乾燥したファイバーの質量

【0143】

10

W<sub>t</sub>の決定

4個のサンプルを、別々に、乾燥して計量された(ストッパー付きの)遠心ボトル内に計量導入した(約100mg)。

【0144】

計量の後、遠心ボトルをラック(棚)に置き、そして下部から水(20 ± 2 ml)で満たした。

【0145】

湿潤操作の間、サンプルの全体が水に漬かるように注意を払った。湿潤時間(wetting time)は、2時間であった。

【0146】

20

湿潤(濡らし)が終了した後、遠心ボトルをストッパーでシールし、そして遠心分離のために、ホルダーに配置した。

【0147】

これらを、4000 m/minで20分間、遠心分離した。

【0148】

遠心分離の後、ボトルを計量した。水分質量 $m_f$ の決定。計量の後、サンプルを(105 ± 2)で、一定質量になるまで乾燥させた。このために、ストッパーを遠心ボトルから外した。デシケーター内で冷却した後、ストッパーを元に戻し、そして乾燥したサンプルの $m_{tr}$ を決定(測定)した。

【0149】

30

計算

【0150】

【数2】

$$W_t = \frac{m_f - m_{tr}}{m_{tr}} * 100$$

40

【0151】

フォームは、典型的には、その気泡径、BET表面積及び単位体積当たりの気泡の数で区別される。工業的なフォームは、気泡径(cell size)が、100 ~ 500 μmの範囲で、これと組み合わせて、BET表面積が、0.1 ~ 1 m<sup>2</sup>/gの範囲、及び約10<sup>5</sup>気泡/cm<sup>3</sup>である。架橋されたポリオレフィンフォームは、気泡径が、20 ~ 100 μm、BET表面積は、約10 m<sup>2</sup>/gで、これと組み合わせて約10<sup>6</sup>気泡/cm<sup>3</sup>である。マイクロセル性フォームは、気泡径が1 ~ 10 μmで、これと組み合わせて、BET表面積が、10 ~ 20 m<sup>2</sup>/gの範囲、及び気泡数が、10<sup>7</sup> ~ 10<sup>9</sup> cm<sup>3</sup>である。ウルトラマイクロセルフォームは、気泡径が約0.1 μmで、BET表面積は、100 ~ 400 m<sup>2</sup>/gで、及び約10<sup>9</sup> ~ 10<sup>12</sup>気泡/cm<sup>3</sup>である。種々のタイプのフォームの、より詳細な定義は

50

、 J . L . Th r o n e , Th e r m o p l a s t i c f o a m s , S h a r e w o o d P u b l i s h e r s , H i n c k l e y O H , 1 9 9 6 , c h a p t e r 1 1 “ N e w e r f o a m i n g t e c h n o l o g i e s ” に見出される。

【 0 1 5 2 】

成形部材の製造

330gのポリアミドを、130℃で、2バッチで、攪拌下に2210gのEMIMアセテートに溶解した。13質量%のポリマー溶液が得られた。

【 0 1 5 3 】

約2400gのPA/EMIM-溶液を、アルミニウムトレーに、130℃で移し、そして閉鎖したPE-容器内で、一晩冷却した。冷却の後、材料は均一で、ワックス状であった。この材料を寸法が1×1×1cmの立方体に切断した。これらの立方体を、3-リットル-抽出容器内のメッシュ容器に導入した。抽出容器は、加熱マンテル、底部の出口、及び集中的なRF冷却器を備えた3-リットル-HWS-容器であった。温度を調節するために、油によって加熱されたサーモスタットを使用した。

10

【 0 1 5 4 】

抽出容器を、蒸発器に連結した。蒸発器は、攪拌モーターに連結された6-リットル-丸底フラスコ、ガラス攪拌器、制御器付の加熱装置、抽出フラスコに接続するガラスパイプ、及び抽出フラスコから蒸発器への、10mmサイフォン-ガラスパイプを介しての還流ラインで構成されていた。

【 0 1 5 5 】

抽出容器を1.5lの蒸留水で満たし、そして更に、蒸発フラスコに配置された2.5lの蒸留水で満たした。蒸発器の加熱を、105℃に調節した。

20

【 0 1 5 6 】

2時間の連続的な抽出の後、4lの抽出溶液を新しい水と交換した。交換した抽出溶液は、1.34kgのEMINアセテートを含んでいた。7時間の抽出の後、再度、4lの抽出溶液を新しい水と交換し、そして22時間の後に、抽出が完了した。

【 0 1 5 7 】

メッシュ容器から取り出された成形部材は、僅かに黄色(ポリアミドの色に対応)を有していた。これらをアセトン内に導入し、そしてultraturaxでスラリー化し、そしてフィルターでろ過し、機械的に粉碎し、室温で一晩乾燥させた。次に、105℃で、6時間、減圧下に乾燥させた。6時間後の収率は、316.2gであった。

30

## フロントページの続き

- (72)発明者 ヴィルムス, アクセル  
ドイツ、67256、ヴァイゼンハイム、ライファイゼンシュトラッセ、25
- (72)発明者 ランゲ, ロナルド フランス マリーア  
ドイツ、3073、ギュムリンゲン、ヴィーゼンシュトラッセ、26
- (72)発明者 ズィーマー, ミヒャエル  
ドイツ、68159、マンハイム、2、デー、3
- (72)発明者 ダンドラ, ジョヴァンニ  
ドイツ、69120、ハイデルベルク、ケブラーシュトラッセ、46
- (72)発明者 ラウシェンベルガー, フォルカー  
ドイツ、67304、アイゼンベルク、シューマンシュトラッセ、18
- (72)発明者 ヘルマヌツ, フランク  
ドイツ、71229、レオンベルク、アウグスト-レムレ-ヴェーク、18/5
- (72)発明者 ゲール, フランク  
ドイツ、73730、エスリンゲン、ローテンシュトラッセ、16
- (72)発明者 クルトワ, ジュリアン  
ドイツ、67063、ルートヴィヒスハーフェン、クロイツシュトラッセ、58
- (72)発明者 ゲールハルト, デイルク  
ドイツ、68163、マンハイム、メーレッカーシュトラッセ、22

審査官 前田 知也

- (56)参考文献 特開2003-034733(JP, A)  
特表2007-530743(JP, A)  
特開平09-208736(JP, A)  
国際公開第2006/130593(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08J9/00-9/42  
D01F1/00-6/96  
D01F9/00-9/04