

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2016-3330  
(P2016-3330A)**

(43) 公開日 平成28年1月12日(2016.1.12)

(51) Int.Cl.

**C08F 220/34** (2006.01)  
**C08F 220/38** (2006.01)  
**D01F 6/40** (2006.01)  
**C08F 220/04** (2006.01)

F 1

C08F 220/34  
C08F 220/38  
D01F 6/40  
C08F 220/04

テーマコード(参考)

4 J 1 O O  
4 L O 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2014-126456 (P2014-126456)

(22) 出願日

平成26年6月19日 (2014. 6. 19)

(71) 出願人 000004053

日本エクスラン工業株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 赤木 佑輔

岡山県岡山市東区金岡東町三丁目3番1号  
日本エクスラン工業株式会社西大寺工場

内

(72) 発明者 鶴海 英幸

岡山県岡山市東区金岡東町三丁目3番1号  
日本エクスラン工業株式会社西大寺工場  
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高分子架橋体ならびに該架橋体を含有する素材、纖維構造物、樹脂成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】従来の塩水吸水性樹脂の技術においては、純水に対する吸収性能が不十分となる、ゲル化や粘着性のために纖維化が難しい等の問題があり、高い純水吸収性能と高い塩水吸収性能を併せ持ち、取扱い、製造が容易な高分子架橋体及び該高分子架橋体からなる纖維形状高分子材料及びそれらを使用した水膨潤若しくは水吸収材料の提供。

【解決手段】三級アミノ基含有ビニル単量体(Aモル)、カルボキシル基含有ビニル単量体(Bモル)、スルホン基含有ビニル単量体(Cモル)およびヒドロキシル基含有ビニル単量体(Dモル)を共重合成分とする重合体を自己架橋させて得られる高分子架橋体であつて、以下の式を満足する高分子架橋体。  

$$0.3 \leq A / (A + B + C) \leq 0.7, 0.025 \leq B / (B + C) \leq 0.9, 0.0005 \leq D / (A + B + C + D) \leq 0.01$$

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

三級アミノ基含有ビニル単量体、カルボキシル基含有ビニル単量体、スルホン基含有ビニル単量体およびヒドロキシル基含有ビニル単量体を共重合成分とする重合体を自己架橋させて得られる高分子架橋体であって、

三級アミノ基含有ビニル単量体、カルボキシル基含有ビニル単量体、スルホン基含有ビニル単量体およびヒドロキシル基含有ビニル単量体のそれぞれのモル数を A、B、C および D モルとした時、以下の式を満足することを特徴とする高分子架橋体。

$$0.3 \quad A / (A + B + C) \quad 0.7$$

$$0.025 \quad B / (B + C) \quad 0.9$$

$$0.0005 \quad D / (A + B + C + D) \quad 0.01$$

10

## 【請求項 2】

繊維形状を有することを特徴とする請求項 1 記載の高分子架橋体。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の高分子架橋体を含有する材料。

## 【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の高分子架橋体を含有する繊維構造物。

## 【請求項 5】

請求項 1 または 2 に記載の高分子架橋体を含有する樹脂成形体。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は純水だけでなく尿、汗、廃棄物汚染水、海水、コンクリートブリーディング水等の塩水に対しても高い吸収性能を有する、取扱い性のよい高分子架橋体及びその製造方法、また該高分子架橋体を含有する材料に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

多量の水を吸収して膨潤、ゲル化するいわゆる高分子吸収体は、紙おむつ等の吸収剤、農園芸用の保水材、塩害防止を含む土壤改質剤、止水材等に多用されている。現在市販されている高分子吸収体としてはポリアニオン系吸水性ポリマーであるポリアクリル酸架橋体が幅広く知られている。しかしポリアニオン系吸水性ポリマーは、純水に対する吸収性能は高いが、電解質水溶液に対する吸収性は一般に低い。電解質水溶液は例えば、海水、尿、汗、塩類土壤地下水等が挙げられ、一般土木の他に、紙おむつや生理用品等の吸収剤、止水パット、血液用フローストッパー、園芸用保水材等で特に高い吸収性能が要求されており、電解質吸収性能の優れた吸収性ポリマーが開発されている。

30

## 【0003】

例えば、電解質水溶液の吸収に優れるものとして、重合性分子内部塩を構成単量体とする両性高分子、あるいは陽イオン性単量体のプロック重合部分と陰イオン性単量体のプロック重合部分を有する両性高分子あるいは陽イオン性高分子と陰イオン性高分子の混合物のイオン封鎖剤が提案されている（特許文献 1）が、上記両性高分子あるいは陽イオン性高分子と陰イオン性高分子の混合物の架橋体ゲルは塩水に対する吸収性能は高いが、純水に対する吸収性能はポリアクリル酸系吸水性樹脂と比較して低く塩水吸収性能と同等となっている。そのため市販のポリアクリル酸系吸水性樹脂あるいは市販のポリビニルアルコール系吸水性樹脂との併用という形式で純水吸水性能を補っているが、混合操作が必要である。

40

## 【0004】

また、基材への被覆処理加工に適した水溶液粘度を有する、最終的には高度な塩水吸収性能を発現する架橋重合体を提供する方法として酸性ビニル単量体と塩基性ビニル単量体と特定量のスルホン酸塩基を有するビニル単量体を共重合させた水溶性共重合体と該共重合体を架橋剤で後架橋してなる塩水吸収性共重合体及び基材上で塩水吸収性共重合体を形成

50

する方法が提案されている（特許文献2）が、この方法で得られる塩水吸収性共重合体も塩水に対する吸収性能は高いが、純水に対する吸収性能はポリアクリル酸系吸水性樹脂と比較して低く塩水吸収性能と同等となっている。

#### 【0005】

上記の課題を解決する方法として特許文献3では塩基性ビニル単量体と酸性ビニル単量体の共重合により多価電解質水溶液に対して高い吸水性能をもつ高分子架橋体を得る方法が提案されている。しかしながら、特許文献3で得られる両性高分子架橋体は、共重合後に他の架橋剤を加える必要があり工程が増える、かつ／または架橋性モノマーを加えることで重合時の取扱い性が悪化するという問題がある。

#### 【0006】

また、両性高分子架橋体を纖維形状にすると、取扱い性や加工性が高くなり、より多くの用途への展開が可能となるが、上記の先行技術にかかる高分子架橋体においては、架橋剤添加により粘性が増加して吐出が困難になる、もしくは纖維形状に加工した後にも高い粘着性を有することから実用的な纖維を得ることが困難なものであった。

10

【特許文献1】特開平5-237377号公報

【特許文献2】特開2001-2728号公報

【特許文献3】特開2005-200437号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その課題は高い純水吸収性能と高い塩水吸収性能を併せ持ち、取扱い、製造が容易な高分子架橋体および該高分子架橋体からなる纖維形状高分子材料およびそれらを使用した水膨潤もしくは水吸収材料を提供することにある。

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明は、以下の構成を有するものである。

(1) 三級アミノ基含有ビニル単量体、カルボキシル基含有ビニル単量体、スルホン基含有ビニル単量体およびヒドロキシル基含有ビニル単量体を共重合成分とする重合体を自己架橋させて得られる高分子架橋体であって、

30

三級アミノ基含有ビニル単量体、カルボキシル基含有ビニル単量体、スルホン基含有ビニル単量体およびヒドロキシル基含有ビニル単量体のそれぞれのモル数をA、B、CおよびDモルとした時、以下の式を満足することを特徴とする高分子架橋体。

$$0.3 \quad A / (A + B + C) \quad 0.7$$

$$0.025 \quad B / (B + C) \quad 0.9$$

$$0.0005 \quad D / (A + B + C + D) \quad 0.01$$

(2) 繊維形状を有することを特徴とする(1)記載の高分子架橋体。

(3) (1)または(2)に記載の高分子架橋体を含有する材料。

(4) (1)または(2)に記載の高分子架橋体を含有する纖維構造物。

(5) (1)または(2)に記載の高分子架橋体を含有する樹脂成形体。

40

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

上記手段を採用することにより、高い純水吸収性能と高い塩水吸水性能を併せ持つ高分子架橋体及び該高分子架橋体を含有する水膨潤材料を提供することが可能となった。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

以下に、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明の高分子架橋体とは三級アミノ基、カルボキシル基、スルホン基およびヒドロキシル基を持ち、純水吸収性能が好ましくは50倍以上、より好ましくは80倍以上、さらに好ましくは100倍以上であり、かつ人工海水および1.0mol/LのCaCl<sub>2</sub>水溶液に対する吸収性能が好ましくは1

50

0倍以上、より好ましくは15倍以上、さらに好ましくは20倍以上である高分子の架橋体である。本発明では、このような高分子架橋体を得るために三級アミノ基含有ビニル単量体とカルボキシル基含有ビニル単量体とスルホン基含有ビニル単量体およびヒドロキシル基含有ビニル単量体を共重合する手段を採用している。

## 【0011】

本発明に用いる三級アミノ基含有ビニル単量体としては、三級アミノ基とビニル基を併せ持つものであって、かかる特徴を有する単量体が単独でまたは複数種混合して採用される。かかる単量体としては、例えばN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が好適に採用される。

10

## 【0012】

本発明に用いるカルボキシル基含有ビニル単量体としては、カルボキシル基とビニル基を併せ持つものであって、かかる特徴を有する単量体が単独でまたは複数種混合して採用される。かかる単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等が好適に採用される。

20

## 【0013】

本発明に用いるスルホン基含有ビニル単量体としては、スルホン基とビニル基を併せ持つものであって、かかる特徴を有する単量体が単独でまたは複数種混合して採用される。かかる単量体としては、例えば2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンパラスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等が好適に採用される。

30

## 【0014】

該カルボキシル基含有ビニル単量体およびスルホン基含有ビニル単量体はその一部またはすべてを水溶性塩として使用してもよい。これらの塩としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩およびアミン塩およびこれらの2種以上が挙げられる。具体的には、Na、K、Li、Ca、Mg、アルキルアミン、アルカノールアミンなどが挙げられ、そのなかでもNa塩がコスト面から好適に採用される。

30

## 【0015】

本発明に用いるヒドロキシル基含有ビニル単量体としては、ヒドロキシル基とビニル基を併せ持つものであって、かかる特徴を有する単量体が単独でまたは複数種混合して採用される。かかる単量体としては、例えば、ヒドロキシル基含有芳香族ビニル単量体、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、モノ-又はジ-ヒドロキシアルキル置換(メタ)アクリルアミド、ビニルアルコール、アルケノール、アルケンモノオール又はアルケンジオール、ヒドロキシアルキルアルケニルエーテル、多価アルコールのアルケニルエーテル又は(メタ)アクリレート等が好適に採用される。

40

## 【0016】

具体的には、p-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-又は3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-オクテノール及び1-ウンデセノール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖(メタ)アリルエーテル、あるいは、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ジグリセリン、糖類及び蔗糖等のアルケニルエーテル又は(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

50

## 【0017】

必須成分である三級アミノ基含有ビニル単量体とカルボキシル基含有ビニル単量体とスルホン基含有ビニル単量体とヒドロキシル基含有ビニル単量体の使用比率としては、三級アミノ基含有ビニル単量体のモル数をA、カルボキシル基含有ビニル単量体のモル数をB、スルホン基含有ビニル単量体のモル数をC、カルボキシル基含有ビニル単量体のモル数をDとした時に以下の式を満足する範囲内である。

$$0.3 \quad A / (A + B + C) \quad 0.7$$

$$0.025 \quad B / (B + C) \quad 0.9$$

$$0.0005 \quad D / (A + B + C + D) \quad 0.01$$

#### 【0018】

ここで、 $B / (B + C)$  が 0.025 未満の場合は後述の熱架橋の際の処理時間が長時間必要となり、かつ純水、塩水の吸水性能が低下する傾向がある。 $B / (B + C)$  が 0.9 よりも大きい場合は得られる高分子共重合体の粘着性が増加し、取扱い性が悪化するとともに、純水、塩水の吸収性能が低下する傾向がある。また、 $B / (B + C)$  としては 0.05 以上 0.7 以下であることが好ましい。

#### 【0019】

また、 $A / (A + B + C)$  の範囲は 0.3 以上 0.7 以下である。本範囲を外れると純水吸収性能、塩水吸収性能共に低くなる傾向にある。また、 $A / (A + B + C)$  としては、0.4 以上 0.6 以下であることが好ましい。

#### 【0020】

さらにヒドロキシル基含有ビニル単量体の比率としては  $D / (A + B + C + D)$  が 0.0005 以上、0.01 以下であることが好ましい。0.0005 未満の場合、純水、塩水の吸収後のゲル強度が低下する傾向があり、0.01 を超える場合、純水吸収性能、塩水吸収性能共に低くなる傾向にある。また、 $D / (A + B + C + D)$  としては、0.001 以上 0.01 以下であることが好ましい。

#### 【0021】

以上述べた組成比率の単量体を原料とした高分子架橋体の製造方法は、塊状重合、逆相懸濁重合、逆相乳化重合、溶液重合のいずれのラジカル重合方法を用いてもよく、目的に応じて、得られる重合体の形態を考慮して適宜選択すればよい。しかし、一般には水を媒体とした重合系がコスト、環境面から望ましいことから水溶液重合が好ましく、さらに好ましくはセミバッチ方式による溶液重合が選択される。セミバッチ方式とは、重合反応を行う反応槽へ単量体と反応開始剤を一定量フィードしながら重合反応を進める形式のこと示す。

#### 【0022】

ラジカルの発生方法はラジカル重合触媒を用いる方法、放射線、電子線、紫外線を照射する方法等が挙げられる。ラジカル重合触媒としては例えば、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド等の過酸化物、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩等のラジカル発生剤、及びこれらのラジカル発生剤とピロ亜硫酸ソーダ、L-アスコルビン酸等の還元剤との組み合わせからなるレドックス系開始剤が挙げられる。

#### 【0023】

本発明においては、上記重合法により得られた水溶性共重合体を塩水吸水性共重合体にするために、前記水溶性共重合体を自己架橋させる。具体的には、共重合体中のヒドロキシル基とカルボキシル基を熱処理により反応させてエステル結合を形成させることにより、架橋構造を導入する。本方法を使用することにより、一般的に採用されている後架橋剤を添加する方法に比較して工程を少なくすることができ、また上述の溶液重合後、熱処理前の段階では液の粘性の上昇が少なく均一な架橋がしやすいといった種々のメリットがある。また、溶液重合後の液の粘性の上昇が少ないとから、後述の繊維形状を有する高分子架橋体を得る際に、原液濃度を高めても流動性を保つことができ、操作性、乾燥効率を高めることができるという点からも本架橋構造導入方法は極めて優れている。

10

20

30

40

50

## 【0024】

上記の熱処理の条件としては、上記エステル結合が形成され、かつ目標とする純水または／および塩水吸水倍率が発現する条件であれば特に制限はないが、例えば120以上 乾熱条件下で1～60分の熱処理を行えばよい。熱処理の時間は処理温度が高いほど短縮することができるが、共重合体の耐熱性、及び基材に被覆するなど他の素材と組み合わせる場合はその他の素材の耐熱性が問題となるため、適当な温度条件と処理時間を設定する必要がある。

## 【0025】

本発明の高分子架橋体の形状としては特に制限はないが、例えば粒子状、塊状、ゲル、フィルム、シート状物、纖維などの形態が挙げられる。特に、本高分子架橋体は纖維形状に加工して使用することもできることが特徴として挙げられる。すなわち、本発明においては、熱処理架橋前の水溶性共重合体の粘度を紡糸に適した粘度に調整することができ、紡糸後の熱処理によって架橋構造を導入して形態を固定することができるため、纖維形状への加工に好適に利用でき、取扱いや加工が容易な純水、塩水吸水纖維を得ることができる。

10

## 【0026】

纖維形状を有する高分子架橋体を得る方法としては、本発明の高分子共重合体を使用する上では特に制限はないが、例えば、上述のラジカル溶液重合で得られた水溶性共重合体を公知の乾式紡糸法により紡糸後、熱架橋を行う方法が挙げられる。この際使用する水溶性共重合体は粘度にもよるが、濃度20～50%の溶液を使用するのが、操作性、乾燥効率の観点から好適である。

20

## 【0027】

本発明の高分子架橋体を少なくとも一部に含有する材料としては、形状、形態および含有量としては特に制限はなく、纖維構造物や樹脂成形体が挙げられる。纖維構造物としては、纖維形状を有する本発明の高分子架橋体を含む糸、ヤーン（ラップヤーンも含む）、フィラメント、織物、編物、不織布、紙状物、積層体、綿状体（球状や塊状のものを含む）などが挙げられる。また、樹脂成形体としては、纖維形状あるいは粒子形状等を有する本発明の高分子架橋体を含むゲル、フィルム、シート状物、纖維、射出成形体、押出成型体などがある。これらの纖維構造物あるいは樹脂成形体における本発明の高分子架橋体の含有状態としては、他素材への添加や他素材との混合、他素材への被覆などがあり、実質的に均一に分布させたものや一部に局在させたもの等がある。従って本発明の材料は、上述に例示した形態及び含有状態の組合せとして、無数のものが存在する。いかなる構造物とするかは、用途や使用態様等を勘案して適宜決定される。

30

## 【実施例】

## 【0028】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例のみに限定されるものではない。実施例中の部および百分率は、断りのない限り重量基準で示す。

## 【0029】

## [吸水倍率の測定]

ここで純水吸收倍率は予め重量を測定した試料( $W_1$  g)を25の純水中300ml中に30分間浸漬した後、遠心脱水(160G×5分、ただしGは重力加速度)して調整した試料の重量を測定( $W_2$  g)し次式によって算出したものである。

40

$$(\text{吸水倍率 : 倍}) = (W_2 - W_1) / W_1$$

また人工海水（八洲薬品株式会社製アクアマリン（登録商標））および1.0mol/LのCaCl<sub>2</sub>水溶液吸收倍率は、試料を浸漬する液を純水から人工海水または1.0mol/LのCaCl<sub>2</sub>水溶液に変更した以外は純水吸收倍率の測定方法と同じである。

## 【0030】

## [紡糸性の評価]

後述する乾式紡糸方法を行った際の状態を目視で観察し、以下の基準によって評価した。

：太さの変動なく連続的に纖維形状で吐出されている状態

50

×：太さに斑がある、あるいは、途中で切れてしまう状態

××：粘度が高すぎて吐出することができない状態

#### 【0031】

##### [粘着性の評価]

繊維試料をテフロン(登録商標)製の棒に重ね巻きし、その棒を温度20℃、相対湿度65%に設定した恒温恒湿機に1時間静置した後に、棒から繊維を引き出す際の状態を目視で観察し、以下の基準によって評価した。

：繊維同士の接着が見られない

×：繊維同士の接着が見られる

#### 【0032】

##### [実施例1]

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を付した300mL反応槽に純水80gに三級アミノ基含有ビニル単量体としてジメチルアミノエチルメタクリレート32g、カルボキシル基含有ビニル単量体としてアクリル酸ナトリウム2.0g、スルホン基含有ビニル単量体として2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸28g、ヒドロキシル基含有ビニル単量体として2-ヒドロキシプロピルアクリレート0.1gを入れ、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.2g、ピロ亜硫酸ソーダ0.1g加え、80℃で2時間重合反応を行い、高分子水溶液を得た。得られた高分子水溶液を80℃で8時間乾燥した後、200℃で2分間熱架橋処理を行うことによって、塊状の高分子架橋体を得た。該高分子架橋体を乳棒と乳鉢を用いて粉碎したのち、吸収倍率を評価した結果を表1に示す。

#### 【0033】

##### 【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
吸水倍率 (倍)	純水	102	91	88	溶解して 評価できず
	人工海水	25	32	33	
	1.0 mol/L CaCl <sub>2</sub> 水溶液	28	34	33	

#### 【0034】

##### [実施例2]

実施例1において、アクリル酸ナトリウムの量を1.0gに変更した以外は実施例1と同様の操作をして塊状の高分子架橋体を得た。該架橋体の評価結果を表1に示す。

#### 【0035】

##### [実施例3]

実施例1において、ジメチルアミノエチルメタクリレートの量を28g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を12gに変更し、さらに、アクリル酸ナトリウム2.0gをアクリル酸11gに変更した以外は実施例1と同様の操作をして塊状の高分子架橋体を得た。該架橋体の評価結果を表1に示す。

#### 【0036】

##### [比較例1]

実施例1のうちヒドロキシプロピルアクリレートを加えないこと以外は実施例1と同様の操作をして塊状の高分子架橋体を得た。該架橋体の評価結果を表1に示す。

#### 【0037】

##### [実施例4]

実施例1で得られた高分子水溶液を、シリンジポンプで0.073mL/minの速度で吐出し、140℃の空気中を1.5m自由落下させることで纖維化し、次いで、熱風乾燥器中において200℃で2分間加熱することによって纖維形状の高分子架橋体を得た。得

10

20

30

40

50

られた纖維形状の高分子架橋体の評価結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

	実施例4	実施例5	参考例1	参考例2
粘着性	○	○	評価できず	×
紡糸性	○	○	××	○

10

【0039】

[実施例5]

実施例4において、実施例1で得られた高分子水溶液の代わりに、実施例2で得られた高分子水溶液を用いること以外は同様にして纖維形状の高分子架橋体を得た。該架橋体の評価結果を表2に示す。

【0040】

[参考例1]

実施例3において、ヒドロキシプロピルアクリレートを使用しないこと以外は同様にして、高分子水溶液を得た。得られた高分子水溶液を濃度20重量%に調整し、高分子重量に対して0.1重量%に相当するエチレングリコールジグリシジルエーテルを架橋剤として加えて紡糸用の水溶液を作成した。かかる水溶液を用いて、実施例4と同様の乾式紡糸を試みたが、ほとんど流動性がなく、紡糸不可能であった。

【0041】

[参考例2]

参考例1において、エチレングリコールジグリシジルエーテルの添加量を高分子重量に対して0.01重量%に変更すること以外は同様にして、実施例4と同様の乾式紡糸および架橋処理を行った。得られた纖維形状物は、粘着性が極めて高く、取扱いが困難であった。

20

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AB07Q AB07S AD01S AD02S AD03S AD11S AE10S AK08R AL08P AL09S  
AL63S AL67S AM21P AM21Q AM21S AP01Q AQ08P AQ12P AQ19P BA02S  
BA03Q BA03S BA31P BA56Q BC73P CA06 DA37 FA03 FA19 JA11  
4L035 AA04 BB02 BB69 EE05