

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5330389号  
(P5330389)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.

F 1

|             |              |                  |        |       |
|-------------|--------------|------------------|--------|-------|
| <b>D02G</b> | <b>3/04</b>  | <b>(2006.01)</b> | D 02 G | 3/04  |
| <b>D01F</b> | <b>6/76</b>  | <b>(2006.01)</b> | D 01 F | 6/76  |
| <b>D03D</b> | <b>15/00</b> | <b>(2006.01)</b> | D 03 D | 15/00 |
| <b>D03D</b> | <b>15/12</b> | <b>(2006.01)</b> | D 03 D | 15/00 |
| <b>A41D</b> | <b>13/00</b> | <b>(2006.01)</b> | D 03 D | 15/12 |

請求項の数 15 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-522053 (P2010-522053)  
 (86) (22) 出願日 平成20年8月22日 (2008.8.22)  
 (65) 公表番号 特表2010-537072 (P2010-537072A)  
 (43) 公表日 平成22年12月2日 (2010.12.2)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2008/073939  
 (87) 國際公開番号 WO2009/026479  
 (87) 國際公開日 平成21年2月26日 (2009.2.26)  
 審査請求日 平成23年8月18日 (2011.8.18)  
 (31) 優先権主張番号 11/894,907  
 (32) 優先日 平成19年8月22日 (2007.8.22)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・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、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100092093  
 弁理士 辻居 幸一  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 賢男  
 (74) 代理人 100084009  
 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ジアミノジフェニルスルホンから誘導された纖維と織物纖維とのブレンドから製造された難燃性  
 紡績スフ糸ならびにそれらから製造された布および衣類ならびにそれらの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

糸中のポリマー纖維および織物纖維の100重量部を基準として；4，4'ジアミノジフェニルスルホン、3，3'ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する25～90重量部のポリマーステープルファイバーと；

21以上の限界酸素指数を有する10～75重量部の織物ステープルファイバーと  
 からなる難燃性紡績糸。

## 【請求項 2】

糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの100重量部を基準として、前記ポリマーステープルファイバーが50～75重量部の量で存在し、前記織物ステープルファイバーが25～50重量部の量で存在する、請求項1に記載の難燃性紡績糸。

## 【請求項 3】

糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの100重量部を基準として、前記ポリマーステープルファイバーが60～70重量部の量で存在し、前記織物ステープルファイバーが30～40重量部の量で存在する請求項2に記載の難燃性紡績糸。

## 【請求項 4】

前記ポリマーステープルファイバーに使用されるポリマーまたはコポリマーの少なくと

10

20

も 80 モルパーセントがスルホンアミンモノマーまたはスルホンアミンモノマーの混合物から誘導される請求項 1 に記載の難燃性紡績糸。

**【請求項 5】**

前記織物ステープルファイバーが 1 デニール当たり 3.5 グラム (1 デシテックス当たり 3.2 グラム) 以上の韌性を有する請求項 1 に記載の難燃性紡績糸。

**【請求項 6】**

前記織物ステープルファイバーが 1 デニール当たり 4 グラム (1 デシテックス当たり 3.6 グラム) 以上の韌性を有する請求項 5 に記載の難燃性紡績糸。

**【請求項 7】**

前記ポリマーステープルファイバーが、塩化テレフタロイル、塩化イソフタロイル、およびそれらの混合物の群より選択されたモノマーから誘導された構造をさらに含有する請求項 1 に記載の難燃性紡績糸。 10

**【請求項 8】**

前記織物ステープルファイバーがポリ(メタ-フェニレンイソタルアミド)を含む請求項 1 に記載の難燃性紡績糸。

**【請求項 9】**

前記織物ステープルファイバーが、パラ-アラミド、ポリベンズアゾール、ポリピリダゾール、ポリオキサジアゾールおよびそれらの混合物の群より選択された纖維である請求項 1 に記載の難燃性紡績糸。 20

**【請求項 10】**

請求項 1 に記載の糸を含む織布。

**【請求項 11】**

請求項 1 に記載の糸を含む防護服。

**【請求項 12】**

a ) 糸中のポリマー纖維および織物纖維の 100 重量部を基準として、4,4'ジアミノジフェニルスルホン、3,3'ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する 25 ~ 90 重量部のポリマーステープルファイバーと； 21 の限界酸素指数を有する 10 ~ 75 重量部の織物ステープルファイバーとからなる纖維混合物を形成する工程と；

b ) 工程 (a) の纖維混合物を紡績スフ糸へ紡績する工程と

を含む難燃性紡績糸の製造方法。 30

**【請求項 13】**

糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの 100 重量部を基準として、前記ポリマーステープルファイバーが 50 ~ 75 重量部の量で存在し、前記織物ステープルファイバーが 25 ~ 50 重量部の量で存在する請求項 12 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

**【請求項 14】**

糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの 100 重量部を基準として、前記ポリマーステープルファイバーが 60 ~ 70 重量部の量で存在し、前記織物ステープルファイバーが 30 ~ 40 重量部の量で存在する請求項 12 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。 40

**【請求項 15】**

前記ポリマーステープルファイバーに使用されるポリマーまたはコポリマーの少なくとも 80 モルパーセントがスルホンアミンモノマーまたはスルホンアミンモノマーの混合物から誘導される請求項 12 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、難燃性紡績スフ糸ならびにこれらの糸を含む布および衣類、ならびにそれらの製造方法に関する。これらの糸は、糸中のポリマー纖維および織物纖維の 100 重量部 50

を基準として、4,4'ジアミノジフェニルスルホン、3,3'ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導された構造を含有する25~90重量部のポリマーステープルファイバーと；21以上の限界酸素指数を有する10~75重量部の織物ステープルファイバーとを有する。

**【背景技術】**

**【0002】**

火炎、高温、および／または電気アークなどに曝され得る作業者は、耐熱性布から製造された保護衣および保護物品を必要とする。保護性能を維持しながらこれらの保護物品の有効性のいかなる向上も、またはこれらの物品の着心地の良さもしくは耐久性のいかなる向上も歓迎される。

10

**【0003】**

ポリスルホンアミド纖維（P S A）として知られる纖維は、ポリ（スルホンアミド）ポリマーから製造され、その芳香族含有率のために良好な耐熱性を有し、かつまた、この纖維から製造された布により大きい可撓性を与える低い弾性率を有するが；この纖維は低い引張破壊強度を有する。纖維における低い引張強度は、これらの纖維から製造された布の機械的特性に強い影響を及ぼし、最も明らかな結果は、布およびこれらの布から製造された物品の耐久性の低下である。この低い耐久性は、この着心地の良い纖維を保護衣に利用する能力を制限する。それ故、必要とされるものは、纖維の制限を相殺しながらP S A 纖維の便益を利用する保護衣に使用するための糸中にP S Aを組み込む方法である。

**【発明の概要】**

20

**【課題を解決するための手段】**

**【0004】**

幾つかの実施形態では、本発明は、糸中のポリマー纖維および織物纖維の100重量部を基準として、4,4'ジアミノジフェニルスルホン、3,3'ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する25~90重量部のポリマーステープルファイバーと；

21以上の限界酸素指数を有する10~75重量部の織物ステープルファイバーとを含む難燃性紡績糸、織布、および防護服に関する。

**【0005】**

30

幾つかの他の実施形態では、本発明は、糸中のポリマー纖維および織物纖維の100重量部を基準として、4,4'ジアミノジフェニルスルホン、3,3'ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する25~90重量部のポリマーステープルファイバーと；21以上の限界酸素指数を有する10~75重量部の織物ステープルファイバーとの纖維混合物を形成する工程と；このファーバー混合物を紡績スフ糸へ紡績する工程とを含む難燃性紡績糸の製造方法に関する。

**【発明を実施するための形態】**

**【0006】**

本発明は、ジアミノジフェニルスルホンモノマーから誘導されたポリマーステープルファイバーと、21以上の限界酸素指数を有する織物ステープルファイバーとから製造された難燃性紡績スフ糸に関する。「難燃性」とは、紡績スフ糸、またはこの糸から製造された布が空气中で火災を支援しないことを意味する。好ましい実施形態では、布は26以上の限界酸素指数（LOI）を有する。

40

**【0007】**

本明細書における目的のためには、用語「纖維」は、長さ対当該長さに垂直の断面積の幅の高い比を有する比較的可撓性の、巨視的に均一の物体と定義される。纖維断面は任意の形状であることができるが、典型的には円形である。本明細書では、用語「フィラメント」または「連続フィラメント」は、用語「纖維」と同じ意味で用いられる。

**【0008】**

本明細書で用いるところでは、用語「ステープルファイバー」は、フィラメントと比較

50

されたときに長さ対当該長さに垂直の断面積の幅の低い比を有する、所望の長さにカットされているかもしくは牽切されている (are stretch broken) 繊維、または天然に存在するかもしくは製造される纖維を意味する。人造ステープルファイバーは、綿、羊毛、または梳毛糸紡績装置で処理するのに好適な長さにカットされるかまたは製造される。ステープルファイバーは、(a) 実質的に一様な長さ、(b) 可変もしくはランダム長さ、または(c) 実質的に一様な長さを有するステープルファイバーの部分集合および異なる長さを有するステープルファイバーの他の部分集合、を有することができ、(c) は各部分集合のステープルファイバーが一緒に混合されて、実質的に一様な分布を形成する。

## 【0009】

10

幾つかの実施形態では、好適なステープルファイバーは、0.25センチメートル(0.1インチ)~約30センチメートル(12インチ)の長さを有する。幾つかの実施形態では、ステープルファイバーの長さは、1cm(0.39インチ)~約20cm(8インチ)である。幾つかの好ましい実施形態では、短ステープル法によって製造されたステープルファイバーは、1cm(0.39インチ)~6cm(2.4インチ)のステープルファイバー長さを有する。

## 【0010】

ステープルファイバーは任意の方法によって製造することができる。例えば、ステープルファイバーは、真っ直ぐな(すなわち、非捲縮の)ステープルファイバーをもたらす回転カッターまたはギロチンカッターを用いて連続の真っ直ぐな纖維からカットすることができるか、またはさらに、1センチメートル当たり好ましくは8以下の捲縮の捲縮(繰り返し屈曲)頻度の、鋸歯状捲縮をステープルファイバーの長さに沿って有する捲縮連続纖維からカットすることができる。

20

## 【0011】

ステープルファイバーはまた、連続纖維を牽切することによって形成することができ、捲縮としての機能を果たす変形部分を持ったステープルファイバーをもたらす。牽切されたステープルファイバーは、切断ゾーン調節によって制御される平均カット長を有する纖維のランダム可変マスを生成する規定の距離である1つ以上の切断ゾーンを有する牽切操作中に、連続フィラメントのトウまたは束を切断することによって製造することができる。

30

## 【0012】

紡績スフ糸は、当該技術分野で周知である、伝統的な長および短ステープルリング紡績法を用いてステープルファイバーから製造することができる。短ステープル、綿システム紡績のためには、1.9~5.7cm(0.75インチ~2.25インチ)の纖維長さが典型的には使用される。長ステープル、梳毛または羊毛システム紡績のためには、16.5cm(6.5インチ)以下の纖維が典型的には使用される。しかしながら、糸はまた、エアジェット紡績、オープンエンド紡績、ステープルファイバーを使用可能な糸へ変換する多くの他の種類の紡績を用いて紡績されてもよいので、これは、リング紡績に限定されることを意図されない。

## 【0013】

40

紡績スフ糸はまた、牽切トウ - トップステープル法(stretch-broken tow to top staple process)を用いて牽切することによって直接製造することができる。伝統的な牽切法によって形成された糸中のステープルファイバーは、典型的には18cm(7インチ)以下の長さを有する。しかしながら、牽切することによって製造された紡績スフ糸はまた、例えばPCT特許出願国際公開第0077283号パンフレットに記載されているような方法によって50cm(20インチ)以下の最大長さを持つステープルファイバーを有することができる。牽切されたステープルファイバーは、牽切プロセスがある程度の捲縮を纖維に与えるので、普通は捲縮を必要としない。

## 【0014】

50

用語連続フィラメントは、比較的小さい直径を有する、かつ、その長さがステープルファイバーについて示されたものより長い可撓性纖維を意味する。連続フィラメント纖維および連続フィラメントのマルチフィラメント糸は、当業者に周知の方法によって製造することができる。

#### 【0015】

4,4'ジアミノジフェニルスルホン、3,3'ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたアミンモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマー含有するポリマー纖維とは、ポリマー纖維が構造：



(式中、 $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ は、炭素原子の任意の非置換もしくは置換6員環芳香族基であり、 $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ は同じまたは異なるものである) 10

を一般に有するモノマーから製造されたことを意味する。幾つかの好ましい実施形態では、 $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ は同じものである。さらにより好ましくは、炭素原子の6員環芳香族基は、 $\text{SO}_2$ 基に対してメタ-またはパラ-配向結合を有する。このモノマーまたはこの一般構造を有する多数のモノマーが相溶性溶媒中で酸モノマーと反応させられてポリマーを生成する。有用な酸モノマーは一般に、



(式中、 $\text{Ar}_3$ は、任意の非置換もしくは置換芳香環構造であり、 $\text{Ar}_1$ および/または $\text{Ar}_2$ と同じまたは異なるものであることができる) 20

の構造を有する。幾つかの好ましい実施形態では、 $\text{Ar}_3$ は炭素原子の6員環芳香族基である。さらにより好ましくは、炭素原子の6員環芳香族基はメタ-またはパラ-配向結合を有する。幾つかの好ましい実施形態では、 $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ は同じものであり、 $\text{Ar}_3$ は $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ の両方とも異なる。例えば、 $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ は両方とも、メタ配向結合を有するベンゼン環であることができるが、 $\text{Ar}_3$ は、パラ配向結合を有するベンゼン環であることができる。有用なモノマーの例としては、塩化テレフタロイル、塩化イソフタロイルなどが挙げられる。幾つかの好ましい実施形態では、この酸は、塩化テレフタロイルまたはそれと塩化イソフタロイルとの混合物であり、アミンモノマーは4,4'ジアミノジフェニルスルホンである。幾つかの他の好ましい実施形態では、アミンモノマーは、約3:1の重量比の4,4'ジアミノジフェニルスルホンと3,3'ジアミノジフェニルスルホンとの混合物であり、それは両スルホンモノマーを有するコポリマーから製造された纖維を生成する。 30

#### 【0016】

さらに別の好ましい実施形態では、ポリマー纖維は、スルホンアミンモノマーとパラフェニレンジアミンおよび/またはメタフェニレンジアミンに由来するアミンモノマーとから誘導された両繰り返し単位を有するコポリマーを含有する。幾つかの好ましい実施形態では、スルホンアミド繰り返し単位は、他のアミド繰り返し単位に対して約3:1の重量比で存在する。幾つかの実施形態では、アミンモノマーの少なくとも80モルパーセントはスルホンアミンモノマーまたはスルホンアミンモノマーの混合物である。便宜上、本明細書では、省略形「PSA」は、以前に記載されたようなスルホンモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーで製造された全クラスの纖維の全てを表すために用いられる。 40

#### 【0017】

一実施形態では、スルホンモノマーから誘導されたポリマーおよびコポリマーは好ましくは、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、またはそれらの混合物などのジアルキルアミド溶媒中での1種以上のジアミンモノマーと1種以上の塩化物モノマーとの重縮合によって製造することができる。この種の重合の幾つかの実施形態では、塩化リチウムまたは塩化カルシウムなどの無機塩もまた存在する。必要ならば、ポリマーは、水などの非溶媒での沈殿によって単離し、中和し、洗浄し、乾燥させることができる。ポリマーはまた、直接にポリマー粉末を生成する界面重合によっても製造することができ、ポリマー粉末は次に纖維製造のための溶媒に溶解させることができる。 50

## 【0018】

ポリマーまたはコポリマーは、重合溶媒か、ポリマーまたはコポリマー用の別の溶媒かのどちらか中のポリマーまたはコポリマーの溶液を使用する、溶液紡糸によって纖維へ紡糸することができる。纖維紡糸は、当該技術分野において公知であるように、マルチフィラメント糸もしくはトウを生み出すために乾式紡糸、湿式紡糸、または乾式ジェット湿式紡糸（空隙紡糸としても知られる）によって多孔紡糸口金によって成し遂げることができる。紡糸後のマルチフィラメント糸もしくはトウ中の纖維は次に、ステープルファイバーおよび有用な纖維を製造するための従来技法を必要に応じて用いて中和する、洗浄する、乾燥させる、または熱処理するために処理することができる。例示的な乾式、湿式、および乾式ジェット湿式紡糸法は、米国特許第3,063,966号明細書；同第3,227,793号明細書；同第3,287,324号明細書；同第3,414,645号明細書；同第3,869,430号明細；同第3,869,429号明細書；同第3,767,756号明細書；および同第5,667,743号明細書に開示されている。

## 【0019】

スルホンアミンモノマーを含有するPSA纖維またはコポリマーの具体的な製造方法は、Wangらの中国特許出願公開第1389604A号明細書に開示されている。この参考文献は、ジメチルアセトアミド中で等モル量の塩化テレフタロイルと共に重合させられた50～95重量パーセントの4,4'ジアミノジフェニルスルホンと5～50重量パーセントの3,3'ジアミノジフェニルスルホンとの混合物から形成されたコポリマー溶液を紡糸することによって製造されたポリスルホンアミド纖維（PSA）として知られる纖維を開示している。Chenらの中国特許出願公開第1631941A号明細書はまた、ジメチルアセトアミド中で等モル量の塩化テレフタロイルと共に重合させられた10：90～90：10の質量比の4,4'ジアミノジフェニルスルホンと3,3'ジアミノジフェニルスルホンとの混合物から形成されたPSAコポリマー紡糸液の調製方法を開示している。コポリマーのさらに別の製造方法は、Sokolovらに付与された米国特許第4,169,932号明細書に開示されている。この参考文献は、重合の速度を上げるために第三級アミンを使用するポリ（パラフェニレン）テレフタルアミド（PPD-T）の製造を開示している。この特許はまた、PPD-Tコポリマーがパラフェニレンジアミン（PPD）の5～50モルパーセントを、4,4'ジアミノジフェニルスルホンなどの別の芳香族ジアミンで置き換えることによって製造できることを開示している。

## 【0020】

紡績スフ糸はまた、織物ステープルファイバーまたは専ら織物ステープルファイバーから製造された布が空気中で火災を起こさないことを意味する、21以上の限界酸素指数（LOI）を有する織物ステープルファイバーを含む。幾つかの好ましい実施形態では、織物ステープルファイバーは、少なくとも26以上のLOIを有する。

## 【0021】

幾つかの好ましい実施形態では、織物ステープルファイバーは、一般に1デニール当たり約3グラム（1デシテックス当たり2.7グラム）である、PSAステープルファイバーの破壊靭性より大きい破壊靭性を有する。幾つかの実施形態では、織物ステープルファイバーは、1デニール当たり少なくとも3.5グラム（1デシテックス当たり3.2グラム）の破壊靭性を有する。幾つかの他の実施形態では、織物ステープルファイバーは、1デニール当たり少なくとも4グラム（1デシテックス当たり3.6グラム）以上の破壊靭性を有する。より高い靭性の織物ステープルファイバーの添加は、紡績糸から製造された最終布および衣類の改善された強度および耐久性になる追加の強度を紡績糸に提供する。また、幾つかの場合には、織物ステープルファイバーによって紡績糸に提供された追加の靭性は、糸から製造された布および衣類において拡大され、紡績糸におけるよりも布においてより大きい靭性改善をもたらす。

## 【0022】

多くの異なる纖維を織物ステープルファイバーとして使用することができる。幾つかの実施形態では、アラミド纖維を織物ステープルファイバーとしてブレンドに使用すること

ができる。幾つかの好ましい実施形態では、メタ - アラミド纖維が織物ステープルファイバーとしてブレンドに使用される。アラミドとは、アミド (-CONH-) 結合の少なくとも 85% が 2 つの芳香環に直接結合しているポリアミドを意味する。メタ - アラミドは、ポリマー鎖中にメタ立体配置またはメタ配向結合を含有するようなポリアミドである。添加物をアラミドで使用することができ、事実、10重量パーセントほどに多いまでの他のポリマー材料をアラミドとブレンドできること、またはアラミドのジアミンを 10 パーセントほどに多くの他のジアミンで置き換えられたか、もしくはアラミドの二酸塩化物を 10 パーセントほどに多くの他の二酸塩化物で置き換えられたコポリマーを使用できることが分かった。幾つかの実施形態では、好ましいメタ - アラミド纖維はポリ(メタ - フェニレンイソフタルアミド) (MPD-I) である。この纖維は、様々な方法を用いて乾式または湿式紡糸によって紡糸されてもよく；米国特許第 3,063,966 号明細書および同第 5,667,743 号明細書は有用な方法を例示するものである。

#### 【0023】

幾つかの実施形態では、パラ - アラミド纖維は、火炎強度の増大および熱収縮の減少のためのブレンドに織物ステープルファイバーとして使用することができる。パラ - アラミド纖維は現在、E.I.duPont de Nemours (Wilmington, Delaware) から商標 Kevlar (登録商標) で、および帝人株式会社(東京、日本)から Twaron (登録商標) で商業的に入手可能である。本明細書における目的のためには、帝人株式会社(東京、日本)から入手可能であり、コポリ(p-フェニレン / 3,4'-ジフェニルエステルテレフタルアミド)から製造される Technora (登録商標) 纖維はパラ - アラミド纖維と考えられる。

#### 【0024】

幾つかの実施形態では、ポリアゾール纖維を、ブレンドにおける織物纖維として使用することができる。例えば、好適なポリアゾールには、ポリベンズアゾール、ポリピリダゾール、ポリオキサジアゾールなどが含まれ、それらはホモポリマーまたはコポリマーであることができる。添加物をポリアゾールと共に使用することができ、10重量パーセントほどに多いまでの他のポリマー材料をポリアゾールとブレンドすることができる。ポリアゾールのモノマーを 10 パーセント以上ほどに多くの他のモノマーで置き換えられたコポリマーもまた使用することができる。好適なポリアゾールホモポリマーおよびコポリマーは、米国特許第 4,533,693 号明細書(1985年8月6日に Wolfe に付与された)、同第 4,703,103 号明細書(1987年10月27日に Wolfe に付与された)、同第 5,089,591 号明細書(1992年2月18日に Gregor に付与された)、同第 4,772,678 号明細書(1988年9月20日に Syberrt に付与された)、同第 4,847,350 号明細書(1992年8月11日に Harriss に付与された)、および同第 5,276,128 号明細書(1994年1月4日に Rosenberg に付与された)に記載されているものなどの、公知手順によって製造することができる。

#### 【0025】

幾つかの実施形態では、好ましいポリベンズアゾールは、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズチアゾール、およびポリベンゾオキサゾールである。ポリベンズアゾールがポリベンズイミダゾールである場合、好ましくはそれは、PBI と呼ばれるポリ[5,5'-ビ-1H-ベンズイミダゾール]-2,2'-ジイル-1,3-フェニレンである。ポリベンズアゾールがポリベンゾチアゾールである場合、好ましくはそれはポリベンゾビスチアゾールであり、より好ましくはそれは、PBT と呼ばれるポリ(ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスチアゾール-2,6-ジイル-1,4-フェニレン)である。ポリベンズアゾールがポリベンゾオキサゾールである場合、好ましくはそれはポリベンゾビスオキサゾールであり、より好ましくはそれは、PBO と呼ばれるポリ(ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール-2,6-ジイル-1,4-フェニレン)である。幾つかの実施形態では、好ましいポリピリダゾールは、ポリ(ピリドビスイミダゾール)、ポリ(ピリドビスチアゾール)、およびポリ(ピリドビスオキサゾール)をはじめとする、剛

10

20

30

40

50

性ロッドポリピリドビスアゾールである。好ましいポリ(ピリドビスオキサゾール)は、P I P Dと呼ばれるポリ(1,4-(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン-2,6-ピリド[2,3-d:5,6-d']ビスイミダゾールである。好適なポリピリドビスアゾールは、米国特許第5,674,969号明細書に記載されているものなどの、公知手順によって製造することができる。

#### 【0026】

幾つかの実施形態では、好ましいポリオキサジアゾールには、結合官能基間の化学単位のモル基準で少なくとも50%が環式芳香環または複素環式芳香環単位である、ポリオキサジアゾールホモポリマーおよびコポリマーが含まれる。好ましいポリオキサジアゾールは、商品名Oxalon(登録商標)およびArselon(登録商標)で公知である。

10

#### 【0027】

幾つかの実施形態では、本発明は、糸中のポリマー纖維および織物纖維の総量を基準として、4,4'ジアミノジフェニルスルホン、3,3'ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導された構造を含有する25~90重量部のポリマーステープルファイバーと; 21以上の限界酸素指数を有する10~75重量部の織物ステープルファイバーとを含む、難燃性紡績糸、織布、および防護服に関する。幾つかの好ましい実施形態では、糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの総量(100全重量部)を基準として、ポリマーステープルファイバーは50~75重量部の量で存在し、織物ステープルファイバーは25~50重量部の量で存在する。幾つかの好ましい実施形態では、糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの総量を基準として、ポリマーステープルファイバーは60~70重量部の量で存在し、織物ステープルファイバーは30~40重量部の量で存在する。

20

#### 【0028】

幾つかの好ましい実施形態では、様々な種類のステープルファイバーがステープルファイバーブレンドとして存在する。纖維ブレンドとは、どんな方法でも2つ以上のステープルファイバー種の組み合わせを意味する。好ましくは、ステープルファイバーブレンドは、ブレンド中の様々なステープルファイバーが纖維の比較的一様な混合物を形成することを意味する、「均質ブレンド」である。幾つかの実施形態では、2つ以上のステープルファイバー種は、様々なステープルファイバーがスフ糸束中に均一に分配されるように糸が紡績される前にまたは紡績されつつある間にブレンドされる。

30

#### 【0029】

ポリマーまたはPSAステープルファイバーは、難燃性ではあるが、纖維が一般に1デニール当たり約3グラム(1デシックス当たり2.7グラム)の破壊靭性および1デニール当たり約30~60グラム(1デシックス当たり27~55グラム)の低い引張弾性率を有して、非常に弱い纖維である。10重量パーセントほどに少ない量での比較的より高い強度およびより高い弾性率の織物ステープルファイバーの添加が布強度の増大に寄与することができると考えられる。幾つかの他の実施形態では、約25重量パーセントより多いが約50重量パーセント以下である量での比較的より高い強度およびより高い弾性率の織物ステープルファイバーの添加が防護服に使用するための好ましい布を提供することができると考えられる。幾つかの特に好ましい実施形態では、ポリマーまたはPSAステープルファイバーは、より高い引張強度およびより高い弾性率のポリメタフェニレンイソフタルアミドステープルファイバーと組み合わせられる。かかる布はより低い剛性を有し、それ故、より多い量のポリメタフェニレンイソフタルアミドステープルファイバーから全体的に製造された布より可撓性である。ポリメタフェニレンイソフタルアミドおよびPSA纖維が両方とも高い難燃性を有するので、大部分のより低い強度だが高度に可撓性のPSA纖維と、小部分のより高い強度および高い弾性率のポリメタフェニレンイソフタルアミド纖維との組み合わせは、生じた難燃性布が、難燃性および着心地の良さが必要とされる環境のための可撓性布外殻を衣類に与えることを確実にするであろう。

40

#### 【0030】

50

布は紡績スフ糸から製造することができ、布には、織布または編布が含まれ得るが、それらに限定されない。一般布設計および構成は当業者に周知である。「織」布とは、たて糸または縦方向糸と、よこ糸または横方向糸とを互いに織り合わせて、平織、千鳥綾織、バスケット織、繡子織、綾織等々の、任意の布織を生み出すことによって織機で通常形成される布を意味する。平織および綾織が取引に用いられる最も一般的な織り方であると考えられ、多くの実施形態において好ましい。

#### 【0031】

「編」布とは、針を用いて糸ループを編成することによって通常形成される布を意味する。多くの場合、編布を製造するために、紡績スフ糸は、糸を布に変換する編機に供給される。必要ならば、多数のエンドまたは糸を、合撫か未合撫かのどちらかで編機に供給することができる；すなわち、糸の束または合撫糸の束を編機に共供給し、従来技法を用いて、布へ、または手袋などの衣服物品へ直接編むことができる。幾つかの実施形態では、纖維の均質ブレンドを有する1つ以上の紡績スフ糸と共に1つ以上の他のスフ糸または連続フィラメント糸を共供給することによって編布に機能性を付加することが望ましい。ニットの緻密度は、任意の具体的なニーズに合うように調節することができる。保護衣向け特性の非常に有効な組み合わせは、例えば、シングルジャージニットおよびテリーニットパターンに見いだされてきた。

10

#### 【0032】

幾つかの特に有用な実施形態では、紡績スフ糸は、難燃性衣類を製造するために使用することができる。幾つかの実施形態では、衣類は、紡績スフ糸から製造された保護布の本質的に1つの層を有することができます。この種の例示的な衣類には、消防士用のまたは軍人用のジャンプスーツおよびカバーオールが含まれる。かかるスーツは典型的には消防士被服上に使用され、森林火災と戦うべき区域へパラシュートで降りるために使用することができる。他の衣類には、極度の熱事象が起こる可能性がある化学処理工業または工業電気／用役などの状況で着用することができるズボン、シャツ、手袋、袖などが含まれ得る。幾つかの好ましい実施形態では、布は、1オンス／平方ヤード当たり少なくとも0.8カロリー／平方センチメートルの耐アーク性を有する。

20

#### 【0033】

別の実施形態では、本発明は、糸中のポリマー纖維および織物纖維の総量（100全重量部）を基準として、4,4'ジアミノジフェニルスルホン、3,3'ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導された構造を含有する25～90重量部のポリマーステープルファイバーと；21以上の限界酸素指数を有する10～75重量部の織物ステープルファイバーとの纖維混合物を形成する工程と；このファーバー混合物を紡績スフ糸へ紡績する工程とを含む難燃性紡績糸の製造方法に関する。幾つかの好ましい実施形態では、糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの総量を基準として、ポリマーステープルファイバーは50～75重量部の量で存在し、織物ステープルファイバーは25～50重量部の量で存在する。幾つかの他の実施形態では、糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの総量を基準として、ポリマーステープルファイバーは60～70重量部の量で存在し、織物ステープルファイバーは30～40重量部の量で存在する。

30

#### 【0034】

一実施形態では、ポリマーステープルファイバーと織物ステープルファイバーとの纖維混合物は、纖維の均質ブレンドを製造することによって形成される。必要ならば、ステープルファイバーのこの比較的一様な混合物中で他のステープルファイバーを組み合わせることができる。ブレンディングは、連続フィラメントの多数のボビンをクリールに入れ（creel）、同時に2種以上のフィラメントをカットして切断ステープルファイバーのブレンドを形成する法；または異なるステープルファイバーのベルを解く工程と、次にオープナー、ブレンダー、およびカードで様々な纖維を解き、ブレンドする工程とを含む方法；または様々なステープルファイバーのスライバーを形成し、それが次に、纖維の混合物のスライバーを形成するためのカードにおいてなど、さらに処理されて混合物を形成

40

50

する方法をはじめとする、当該技術分野で公知の様々な方法によって達成することができる。様々な種類の異なる纖維がブレンドの全体にわたって比較的一様に分配される限り、均質な纖維ブレンドを製造する他の方法が可能である。糸がブレンドから形成される場合、糸はまた、ステープルファイバーの比較的一様な混合を有する。一般に、最も好ましい実施形態では、個々のステープルファイバーは、ステープルファイバーの不十分な解放による纖維ノットまたはスラブおよび他の主要な欠陥が最終布品質を損なう量で存在しないように、有用な布を製造するための纖維処理において標準的である程度まで解かれるかまたは分離される。

#### 【0035】

好ましい方法では、均質ステープルファイバーブレンドは、追加の機能性のために必要ならば、任意の他のステープルファイバーと一緒に、開放ベールから得られたステープルファイバーと一緒に先ず混合することによって製造される。纖維ブレンドは次に、カード機を用いてスラーバーにされる。カード機は、普通カードスライバーとして知られる、実質的な撚りなしのゆるく集合した纖維の連続撚糸へと纖維を分離し、整列させ、配送するために纖維工業で一般に用いられる。カードスライバーは、典型的には2段階延伸法によって、しかしそれに限定されずに、延伸スライバーへと処理される。

10

#### 【0036】

紡績スフ糸は次に、従来の綿システムもしくはオープンエンド紡績およびリング紡績などの短ステープル紡績法をはじめとする技法；またはステープルファイバーを糸へ撚るために空気が使用されるMurata空気ジェット紡績などにより高速の空気紡績技法を用いて延伸スライバーから形成される。紡績糸の形成はまた、従来の羊毛システムあるいは梳毛もしくは半梳毛リング紡績または牽切紡績などの長ステープル法の使用によって達成することができる。処理システムにかかわらず、リング紡績が紡績スフ糸を製造するための一般に好ましい方法である。

20

#### 【0037】

##### 試験方法

坪量値は、FTMS 191A ; 5041に従って得られた。

#### 【0038】

摩耗試験。布の摩耗性能は、ASTM D-3884-01「織物布の耐摩耗性についての標準ガイド（回転プラットフォーム、双頭法）（Standard Guide for Abrasion Resistance of Textile Fabrics (Rotary Platform, Double Head Method)」に従って測定される。

30

#### 【0039】

機器搭載熱マニキン試験（Instrumented Thermal Manikin Test）。燃焼防止性能は、試験布で製造された標準パターンカバーオールで機器搭載熱マネキンを使用してASTM F 1930方法（1999年）に従って「比強度の模擬突発的火事における特有の衣類またはシステムを着用する人についての予測燃焼損傷（Predicted Burn Injuries for a Person Wearing a Specific Garment or System in a Simulated Flash Fire of Specific Intensity）」を用いて測定される。

40

#### 【0040】

耐アーク性試験。布の耐アーク性は、ASTM F-1959-99「被服用材料のアーク熱性能値を測定するための標準試験方法（Standard Test Method for Determining the Arc Thermal Performance Value of Materials for Clothing）」に従って測定される。各布のアーク熱性能値（ATPV）、それは当該織物を着用する人が暴露され、50%の時間のかかる暴露から第2度の火傷に相当するであろうエネルギーの量の尺度である。

50

**【0041】**

グラブ試験。布の耐グラブ性（破壊引張強度）は、ASTM D-5034-95「布の破壊強度および伸びについての標準試験方法（グラブ試験）（Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Fabrics (Grab Test)」に従って測定される。

**【0042】**

引裂試験。布の引裂抵抗は、ASTM D-5587-03「台形手順による布の引裂についての標準試験方法（Standard Test Method for Tearing of Fabrics by Trapezoid Procedure）」に従って測定される。

10

**【0043】**

熱保護性能（ TPP ）試験。布の熱保護性能は、NFPA 2112「突発的火事からの工業要員の保護のための難燃性衣類に関する基準（Standard on Flame Resistant Garments for Protection of Industrial Personnel Against Flash Fire）」に従って測定される。熱保護性能は、布が直火または放射熱に曝されるときに布の下の着用者の皮膚に連続的なおよび信頼できる保護を提供する布の能力に関する。

**【0044】**

垂直火炎試験。布の焦げ長さは、ASTM D-6413-99「織物の難燃性についての標準試験方法（垂直法）（Standard Test Method for Flame Resistance of Textiles (Vertical Method)」に従って測定される。

20

**【0045】**

限界酸素指数（LOI）は、ASTM G125/D2863の条件下に最初は室温で材料の火炎燃焼をちょうど起こす酸素と窒素との混合物中の、容量パーセントとして表される、酸素の最低濃度である。

**【実施例】****【0046】**

本発明は、以下の実施例によって例示されるが、それらによって限定されることを意図されない。全ての部および百分率は、特に示されない限り重量による。

30

**【0047】****実施例 1**

本実施例は、PSA 繊維と m - アラミドステープルファイバーとの均質ブレンドの難燃性紡績糸および布を例示する。PSA ステープルファイバーは、ジメチルアセトアミド中で等モル量の塩化テレフタロイルと共に重合させた 4 , 4 ' ジアミノジフェニルスルホンと 3 , 3 ' ジアミノジフェニルスルホンとから製造されたポリマーから製造され、Tanolon (登録商標) の一般名称で公知であり；m - アラミドステープルファイバーは、ポリメタフェニレンイソフタルアミドポリマーから製造され、PSA 繊維より大きい韌性を有し、商標 NOMEEX (登録商標) 繊維で E . I . du Pont de Nemours & Company から市販されている。

40

**【0048】**

40 重量 % の m - アラミド纖維と 60 重量 % の PSA 繊維とのピッカーブレンドスライバーを調製し、従来の綿システム装置によって処理し、次に、リング紡績機を用いて撚り係数 4 . 0 および約 21 テックス (28 の綿番手) の単糸纖度を有するスフ糸へ紡績する。2 つのかかる单糸を次にプライング機で撚り合わせて布たて糸として使用するための 2 本撚り難燃性糸を製造する。類似の法ならびに同じ撚りおよびブレンド比を用いて、24 テックス (24 綿番手) 单糸を製造し、これらの单糸の 2 つを撚り合わせて 2 本撚り布よこ糸を形成する。

**【0049】**

PSA 繊維とポリメタフェニレンイソフタルアミドステープルファイバーとの均質ブレ

50

ンドのリング紡績糸を次にたて糸およびよこ糸として使用し、シャトル織機で布へと織り、 $2 \times 1$  綾織および $1 \text{ cm}$ 当たり $26 \text{ エンド} \times 17 \text{ ピックス}$ (1インチ当たり72エンド $\times 52$ ピックス)の構成、および約 $215 \text{ g/m}^2$ (6.5オンス/平方ヤード)の坪量を有する生機布を製造する。生機綾織布を次に熱水中で洗濯し、低い張力下に乾燥させる。洗濯した布を次に、塩基性染料を使用してジェット染色する。生じた布は、約 $231 \text{ g/m}^2$ (7オンス/平方ヤード)の坪量および28を超えるLOIを有する。表1は、生じた布の特性を例示する。「+」は、対照布の特性より優れた特性を示すが、記号「0」は、対照布の性能または対照布と同等の性能を示す。「0/+」は、性能が対照布より僅かに良好であることを意味する。

【0050】

10

【表1】

表1

| 特性                            | 100%PSA | 実施例1 |
|-------------------------------|---------|------|
| 公称坪量<br>(opsy)                | 7       | 7    |
| グラブ試験<br>破壊強度(lbf)<br>W/F     | 0       | +    |
| トラップ引裂<br>(lbf) W/F           | 0       | +    |
| Taber摩耗<br>(サイクル)CS-10/1000g  | 0       | +    |
| TPP<br>(cal/cm <sup>2</sup> ) | 0       | 0/+  |
| 垂直火炎<br>(インチ) W/F             | 0       | 0/+  |
| 機器搭載熱マニキン試験(<br>焼けた本体の%)      | 0       | 0/+  |
| アーク格付け(cal/cm <sup>2</sup> )  | 0       | 0/+  |

20

30

【0051】

## 実施例2

型紙によって布を布原型にカットし、これらの原型を縫い合わせて産業で保護衣として使用するための防護カバーオールを形成することによって、衣類をはじめとする保護物品へ実施例1の布を仕立て上げる。同様に、布を布原型にカットし、これらの原型を縫い合わせて防護シャツおよび1対の防護ズボン1着を含む保護衣組み合わせを形成する。必要ならば、布をカットし、縫って、カバーオール、頭巾、袖、およびエプロンなどの他の保護衣構成要素を形成する。

40

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1 糸中のポリマー纖維および織物纖維の100重量部を基準として；4,4'ジアミノジフェニルスルホン、3,3'ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する25~90重量部のポリマーステープルファイバーと；

2 1以上の限界酸素指数を有する10~75重量部の織物ステープルファイバーとを含む難燃性紡績糸。

2 糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの100重量部を基準として、前記ポリマーステープルファイバーが50~75重量部の量で存在し、

50

前記織物ステープルファイバーが 25 ~ 50 重量部の量で存在する、上記 1 に記載の難燃性紡績糸。

3 糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの 100 重量部を基準として、前記ポリマーステープルファイバーが 60 ~ 70 重量部の量で存在し、前記織物ステープルファイバーが 30 ~ 40 重量部の量で存在する上記 2 に記載の難燃性紡績糸。

4 前記ポリマーステープルファイバーに使用されるポリマーまたはコポリマーの少なくとも 80 モルパーセントがスルホンアミンモノマーまたはスルホンアミンモノマーの混合物から誘導される上記 1 に記載の難燃性紡績糸。

5 前記織物ステープルファイバーが 1 デニール当たり 3.5 グラム (1 デシックス当たり 3.2 グラム) 以上の韌性を有する上記 1 に記載の難燃性紡績糸。 10

6 前記織物ステープルファイバーが 1 デニール当たり 4 グラム (1 デシックス当たり 3.6 グラム) 以上の韌性を有する上記 5 に記載の難燃性紡績糸。

7 前記高分子ポリマーが、塩化テレフタロイル、塩化イソフタロイル、およびそれらの混合物の群より選択されたモノマーから誘導された構造をさらに含有する上記 1 に記載の難燃性紡績糸。

8 前記織物ステープルファイバーがポリ (メタ - フェニレンイソフタルアミド) を含む上記 1 に記載の難燃性紡績糸。

9 前記織物ステープルファイバーが、パラ - アラミド、ポリベンズアゾール、ポリピリダゾール、ポリオキサジアゾールおよびそれらの混合物の群より選択された繊維である上記 1 に記載の難燃性紡績糸。 20

10 上記 1 に記載の糸を含む織布。

11 上記 1 に記載の糸を含む防護服。

12 a ) 糸中のポリマー繊維および織物繊維の 100 重量部を基準として、4, 4' ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する 25 ~ 90 重量部のポリマーステープルファイバーと; 21 の限界酸素指数を有する 10 ~ 75 重量部の織物ステープルファイバーとの繊維混合物を形成する工程と;

b ) この繊維混合物を紡績スフ糸へ紡績する工程と

を含む難燃性紡績糸の製造方法。 30

13 糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの 100 重量部を基準として、前記ポリマーステープルファイバーが 50 ~ 75 重量部の量で存在し、前記織物ステープルファイバーが 25 ~ 50 重量部の量で存在する上記 12 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

14 糸中のポリマーステープルファイバーおよび織物ステープルファイバーの 100 重量部を基準として、前記ポリマーステープルファイバーが 60 ~ 70 重量部の量で存在し、前記織物ステープルファイバーが 30 ~ 40 重量部の量で存在する上記 12 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

15 前記ポリマーステープルファイバーに使用されるポリマーまたはコポリマーの少なくとも 80 モルパーセントがスルホンアミンモノマーまたはスルホンアミンモノマーの混合物から誘導される上記 12 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。 40

16 前記織物ステープルファイバーが 1 デニール当たり 3.5 グラム (1 デシックス当たり 3.2 グラム) 以上の韌性を有する上記 15 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

17 前記織物ステープルファイバーが 1 デニール当たり 4 グラム (1 デシックス当たり 3.6 グラム) 以上の韌性を有する上記 16 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

18 前記高分子ポリマーが、塩化テレフタロイル、塩化イソフタロイル、およびそれらの混合物の群より選択されたモノマーから誘導された構造をさらに含有する上記 12 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

19 前記織物ステープルファイバーがポリ (メタ - フェニレンイソフタルアミド) を含む上記 12 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。 50

20 前記織物ステープルファイバーが、パラ - アラミド、ポリベンズアゾール、ポリピリダゾール、ポリオキシアジアゾール、およびそれらの混合物の群より選択された繊維である上記 1 2 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

## フロントページの続き

|               |           |               |         |
|---------------|-----------|---------------|---------|
| (51)Int.Cl.   | F I       |               |         |
| A 4 1 D 31/00 | (2006.01) | A 4 1 D 13/00 | J       |
|               |           | A 4 1 D 31/00 | 5 0 1 H |
|               |           | A 4 1 D 31/00 | 5 0 2 B |
|               |           | A 4 1 D 31/00 | 5 0 3 F |

(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

(72)発明者 ズー レイヤオ  
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23120 モズリー リルティング ブランチ ウェイ 6  
101

(72)発明者 パリー ロジャー  
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23120 - 1603 モズリー フォックス マーシュ ド  
ライヴ 15901

(72)発明者 グッカート デビー  
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23836 - 2600 チェスター ナイティンゲイル ドラ  
イヴ 12500

(72)発明者 ガバラ ヴロデック  
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23238 - 4804 リッチモンド シダーブラッフ ドラ  
イヴ 1512

(72)発明者 バデル イヴ  
フランス エフ - 01710 トワリー リュー ド ラ プティート コンブ 15

審査官 横田 晃一

(56)参考文献 特表2010-537075 (JP, A)  
英国特許出願公告第00875068 (GB, A)  
中国特許出願公開第1389604 (CN, A)  
特開昭48-060800 (JP, A)  
米国特許第04169932 (US, A)  
特開昭58-087323 (JP, A)  
特表平09-502230 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

|         |             |   |
|---------|-------------|---|
| D 0 2 G | 1 / 0 0 -   | 3 / 4 8   |
| D 0 2 J | 1 / 0 0 -   | 1 3 / 0 0   |
| D 0 1 F | 1 / 0 0 -   | 6 / 9 6、 9 / 0 0 - 9 / 0 4                                  |
| D 0 3 D | 1 / 0 0 -   | 2 7 / 1 8   |
| A 4 1 D | 1 3 / 0 0 - | 1 3 / 1 2、 1 9 / 0 1 5、 2 0 / 0 0、<br>3 1 / 0 0 - 3 1 / 0 2 |