

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 11 月 28 日(28.11.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/176138 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 2/00 (2006.01) *D02G 3/48* (2006.01)
B60C 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064104
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 21 日(21.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-116077 2012 年 5 月 21 日(21.05.2012) JP
特願 2012-116078 2012 年 5 月 21 日(21.05.2012) JP
特願 2012-116079 2012 年 5 月 21 日(21.05.2012) JP
特願 2012-116085 2012 年 5 月 21 日(21.05.2012) JP
特願 2012-116086 2012 年 5 月 21 日(21.05.2012) JP
特願 2012-116087 2012 年 5 月 21 日(21.05.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小出 光治(KOIDE Mitsuharu); 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブ

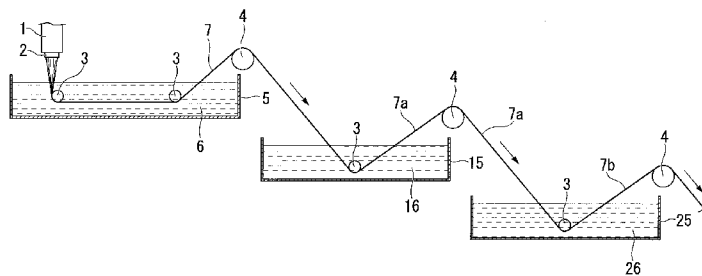
リヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 杉本 健一(SUGIMOTO Kenichi); 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR PURIFIED POLYSACCHARIDE FIBERS, PURIFIED POLYSACCHARIDE FIBERS, FIBER-RUBBER COMPLEX, AND TIRE

(54) 発明の名称: 精製多糖類繊維の製造方法、精製多糖類繊維、繊維ーゴム複合体、及びタイヤ



(57) Abstract: The present invention provides: a production method for purified polysaccharide fibers in which carbon disulfide emissions are suppressed while efficiently producing purified polysaccharide fibers having excellent strength; purified polysaccharide fibers are produced by using said production method; a fiber-rubber complex that uses said purified polysaccharide fibers; and a tire having excellent tire characteristics, said tire using said fiber-rubber complex. This production method for purified polysaccharide fibers involves bringing a polysaccharide solution, which is obtained by dissolving a raw polysaccharide material in a liquid containing an ionic liquid, into contact with a solidified liquid containing an ionic liquid, and subjecting polysaccharides to wet spinning or dry spinning. The production method for purified polysaccharide fibers is characterized in that: the concentration of the ionic liquid in the solidified liquid is 0.4 wt% to 50 wt%; and the anionic moieties of the ionic liquid in the polysaccharide solution and the ionic liquid in the solidified liquid have at least one type of ion selected from a group comprising phosphinate ions, phosphate ions and phosphonate ions.

(57) 要約:

[続葉有]



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明により、二硫化炭素排出を抑制した、強力に優れた精製多糖類繊維を生産性良く製造する精製多糖類繊維の製造方法、該製造方法を用いて製造された精製多糖類繊維、該精製多糖類繊維を用いた繊維—ゴム複合体及びそれを用いたタイヤ特性に優れたタイヤが提供される。本発明の精製多糖類繊維の製造方法は、イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、イオン液体を含む固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸する精製多糖類繊維の製造方法であって、前記固形化液体におけるイオン液体の濃度が0.4重量%～50重量%であり、前記多糖類溶解液におけるイオン液体及び前記固形化液体中におけるイオン液体は、アニオン部が、ホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、及びホスホネートイオンからなる群から選ばれる一種以上を有することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

精製多糖類繊維の製造方法、精製多糖類繊維、繊維－ゴム複合体、及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、精製多糖類繊維の製造方法、精製多糖類繊維、精製セルロース、多糖類固形物の製造方法、多糖類固形物、コード、繊維－ゴム複合体、及びタイヤに関する。

[0002] 本願は、2012年5月21日に日本に出願された特願2012-116086号、2012年5月21日に日本に出願された特願2012-116087号、2012年5月21日に日本に出願された特願2012-116085号、2012年5月21日に日本に出願された特願2012-116077号、2012年5月21日に日本に出願された特願2012-116078号、及び2012年5月21日に日本に出願された特願2012-116079号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0003] セルロース繊維は、寸法安定性が良く、接着性が高く、弾性率の温度依存性（温度変化に対する、弾性率変化）が低い等の利点があり、レーヨンとして広くタイヤに用いられている。

[0004] しかし、レーヨンは製造工程で二硫化炭素を排出し、環境負荷が非常に高いため、環境負荷の少ない原材料で製品を製造したいという現代のニーズに合わない。

[0005] 上記の寸法安定性が良く、接着性が高く、弾性率の温度依存性が低いといった特徴は、繊維材料がセルロースであることに大きく依存している。ポリエステル、ナイロン等の合成繊維もタイヤ用補強コードとして用いられるが、セルロース繊維と同程度の寸法安定性、接着性、弾性率を得ることは困難である。

- [0006] 従って、環境負荷が高いにもかかわらず、一部タイヤにはレーヨンが用いられているのが現状である。
- [0007] 地球の環境保全が叫ばれる昨今、化石燃料に依存しないセルロースを原材料に用いることが望まれる。上述した問題点である、レーヨンの製造で環境負荷の高い二硫化炭素を使用する必要性は、セルロースをフィルム化や繊維化（紡糸）する際に、溶融又は溶解することにある。
- [0008] セルロース原料を溶融又は溶解するためには、セルロースの1繰り返し単位あたりに3箇所ある水酸基の分子内及び分子間の水素結合を断つ必要がある。レーヨンの製造においては、二硫化炭素によって水酸基を化学修飾し、水素結合を断つことができるため、セルロース原料を溶融または溶解することができる。このように、水酸基を化学修飾することにより紡糸し、その後水酸基を再生したセルロース繊維は、一般に再生セルロースと呼ばれる。
- [0009] 精製セルロース繊維の原料として、高純度の溶解パルプが用いられる。高純度の溶解パルプは木材チップを精製して作製されるものである。木材中に含まれる成分は、木材種にもよるが、40～60重量%のセルロース、10～30重量%のヘミセルロース、及び15～30重量%のリグニンからなる。
- [0010] 精製セルロース繊維中に、ヘミセルロース成分を多く含むと強力低下する傾向がある為、高純度の溶解パルプは木材チップを精製して、リグニンやヘミセルロースを除去して作製される。溶解パルプにおけるセルロース成分の割合は98重量%以上である。
- [0011] 更に、ビスコース法を用いてビスコースレーヨンを製造する場合、セルロースを溶解する過程で分子量低下が激しく、繊維の強度を得難い傾向がある。そのため、高い強力を確保する為に、低分子量成分を含まず、セルロース成分の割合が98重量%以上の材料を使用する必要があった。
- 現在、レーヨン以外のセルロース繊維がタイヤ補強用に広く用いられない理由は、工業的に成立する方法でセルロース原料を溶融、溶解することが困難な点に加えて、繊維化する際に高い強度、切断伸度を得る方法が困難な点に

ある。

[0012] これに対して、N-メチルモルフォリン-N-オキシド（NMMO）を溶媒として用いた精製セルロース繊維の製造方法によれば、セルロース自体の化学修飾を伴わず、二硫化炭素を排出せずにセルロース原料を溶解することが可能であり、この方法で製造されたセルロース溶解液を用いて、セルロースを乾湿式紡糸して得られる精製セルロース繊維は、環境負荷が少ないという点および化学修飾された水酸基が残留しない点で優れている（特許文献6）。

[0013] しかしながら、NMMOを溶媒として用いて製造された精製セルロース繊維は、強力や切断伸度といったタイヤ用途への応用に必要な物性を満たしていない。

[0014] また、NMMOを溶媒として用いる場合には、減圧蒸留で長時間かけてセルロース原料を膨潤した後にセルロース原料を溶解する必要がある上、加熱しすぎるとNMMOの分解反応が進んで爆発する危険がある

一方、数種類のイオン液体がセルロース原料を効率よく溶解することが報告されている（特許文献1～3参照）。イオン液体によるセルロース原料の溶解は溶媒和によるものであり、精製セルロース繊維の製造工程で二硫化炭素の様な有害物質を排出しない。前記精製セルロース繊維の製造は、溶解されたセルロース原料を水、アルコール、又は水とイオン液体の水溶液中を通すことで容易に達成される。そのため、イオン液体によるセルロースの溶解においては、セルロースの分子量低下を抑制することができる（特許文献4～5参照）。このようなイオン液体を用いたセルロースの紡糸は、特許文献4～5に報告されている。イオン液体を用いて得られる精製セルロース繊維の製造方法は、環境負荷の少ない方法であるといえる。

[0015] タイヤにおいて、精製セルロース繊維は、一般的に該精製セルロース繊維を撚り、コードにし、接着処理後にゴム被覆し、繊維-ゴム複合体として用いられる。タイヤに用いられる繊維は、ゴムの補強を主目的とするため、その強力は高いことが好ましい。繊維の強力が高いほど、タイヤに用いる繊維

量を低減することができ、結果としてタイヤ重量及び転がり抵抗を低減することができる。

[0016] 更に、繊維の使用量を低減できることにより、タイヤ製造に必要な物質及びエネルギーを低減することができる。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：米国特許第1943176号明細書

特許文献2：特開昭60-144322号公報

特許文献3：特許第4242768号公報

特許文献4：米国特許出願公開第2008/0269477号明細書

特許文献5：中国特許第101328626号明細書

特許文献6：特開2006-188806号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸する際、多糖類は、繊維（フィラメント）の外側から固形化していくため、繊維を断面方向から見た場合、繊維の内外で構造に差異がしやすい（いわゆるスキナーコア構造がしやすい）傾向にある。スキナーコア構造を有する繊維は、強力が低く、それを用いたタイヤはタイヤ特性に劣るものとなる。

[0019] また、多糖類溶解液を、イオン液体を含む固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸する精製多糖類繊維の製造方法においては、固形化槽に保持される固形化液体から、イオン液体を回収し、再度紡糸に用いることにより、該イオン液体はリサイクルされる。リサイクル率は、繊維の生産性に大きく影響を与えるため、可能な限り高い方が好ましい。本発明者は、固形化液体中のイオン液体の濃度がリサイクル率と密接に関係していることを見出した。

[0020] 更に、本発明者は、固形化液体中のイオン液体の濃度が繊維の成形性と密

接に関係していることも見出した。

[0021] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、二硫化炭素排出を抑制した、強力に優れた精製多糖類繊維を生産性良く製造する精製多糖類繊維の製造方法、該製造方法を用いて製造された精製多糖類繊維、該精製多糖類繊維を用いた繊維－ゴム複合体及びそれを用いたタイヤ特性に優れたタイヤを提供することを目的とする。

[0022] また本発明は、イオン液体のリサイクル率に優れた、高い強力を有する精製多糖類繊維の製造方法、該製造方法を用いて製造された精製多糖類繊維、該精製多糖類繊維を用いた繊維－ゴム複合体及びそれを用いたタイヤ特性に優れたタイヤを提供することを目的とする。

[0023] また、セルロース成分の割合が98重量%以上の高純度の溶解パルプの精製には化学薬品やエネルギーを大量に使用し、排水処理の問題がある。

[0024] また、繊維にセルロースのみを使用する場合は、資源の有効活用ではないことは明らかである。繊維にヘミセルロースも利用することができれば、木材成分の大部分を使用できるため、精製に必要な化学薬品やエネルギーを節約でき、省資源化を達成することができる。

[0025] 本発明は、上記の事情にも鑑みてなされたものであって、資源利用率の高い方法により製造された、強力に優れた精製多糖類繊維、該精製多糖類繊維を用いた繊維－ゴム複合体及びそれを用いたタイヤ特性に優れたタイヤを提供することを目的とする。

[0026] また、セルロースをはじめとする多糖類を含む多糖類原料をイオン液体に溶解してなる多糖類溶解液を用いて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸して多糖類繊維を製造する際には、多糖類を固形化するための液体である固形化液体により、紡糸された多糖類繊維の走行方向を変えることが製造スペースの有効活用上、必要不可欠である。

[0027] かかる繊維の走行方向の変換は、前記固形化液体を保持する固形化槽中、又は繊維が固形化槽から出た後にガイド又はローラーを配することにより行われる。

- [0028] しかしながらこのような多糖類繊維の製造工程において、ガイド又はローラーの性質によっては、繊維の糸切れ・毛羽、製造ラインからの糸落ちが多発し、生産性に大きく影響することが本発明者らによって明らかとなった。
- [0029] 本発明は、上記の事情にも鑑みてなされたものであって、二硫化炭素排出を抑制した環境負荷の少ない、生産性に優れた多糖類繊維の製造方法、糸切れ・毛羽の無い多糖類繊維、コード、繊維ーゴム複合体、及びタイヤを提供することを目的とする。
- [0030] また、セルロース繊維を工業用用途とする場合には、衣料用用途の場合と比較してセルロース繊維に高い強力が必要とされる。
- [0031] セルロース繊維を強力化する場合には、セルロースを速い速度で紡糸することが望ましく、かかる速度の速さ（紡糸速度）は生産性の観点からも望ましい。
- [0032] セルロースを湿式紡糸又は乾湿式紡糸する場合、セルロース原料をイオン液体に溶解してなるセルロース溶解液（紡糸溶液）は、押出機の紡糸口金から糸状に押し出され、セルロースを固形化するための液体である固形化液体の満たされた固形化槽を通る。この工程を経て、セルロースは固形化される。
- [0033] しかしながら、紡糸速度の上昇に伴い、セルロース繊維は固形化液体との摩擦が大きくなることにより、セルロース繊維に張力がかかり、耐えきれなくな破断してしまい、生産性が低くなってしまうことが問題となっている。
- [0034] 本発明は、上記の事情にも鑑みてなされたものであって、二硫化炭素排出を抑制した環境負荷の少ない原材料を用いて製造された強力に優れ、生産性のよい精製セルロース繊維、該精製セルロース繊維を用いた繊維ーゴム複合体、及び該繊維ーゴム複合体を用いたタイヤを提供することを目的とする。
- [0035] なお、セルロースをはじめとする多糖類を含む多糖類原料を溶解することのできるイオン液体は、種々の金属及び合金に対して腐食性を有する。従っ

て、従来の多糖類繊維等の多糖類固形物の製造設備を用いて、イオン液体を用いた多糖類繊維を製造する場合、腐食作用により、多糖類固形物の製造設備が劣化してしまう。

[0036] かかる多糖類固形物の製造設備の劣化により、設備のメンテナンス頻度が上がることによって多糖類固形物の生産性が低下してしまうため、イオン液体を用いた多糖類固形物の製造装置については未だ改良の余地がある。

[0037] 本発明は、上記の事情にも鑑みてなされたものであって、生産性が低下することなく、二硫化炭素排出を抑制した環境負荷の少ない多糖類固形物を製造することができる多糖類固形物の製造装置、多糖類固形物の製造方法、多糖類固形物、コード、繊維ーゴム複合体、及びタイヤを提供することをも目的とする。

課題を解決するための手段

[0038] 本発明は、下記の特徴を有する精製多糖類繊維の製造方法、精製多糖類繊維、精製セルロース繊維、多糖類固形物の製造装置、多糖類固形物の製造方法、多糖類固形物、コード、繊維ーゴム複合体、及びタイヤを提供するものである。

(1) イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、イオン液体を含む固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸する精製多糖類繊維の製造方法であって、

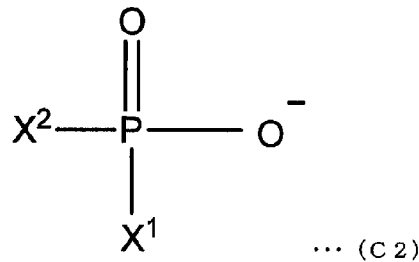
前記固形化液体におけるイオン液体の濃度が0.4重量%～70重量%であり、

前記多糖類溶解液におけるイオン液体及び前記固形化液体中におけるイオン液体は、それぞれ、カチオン部とアニオン部から成り、

前記アニオン部が、下記一般式(C2)で表されるホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、及びホスホネイトイオンからなる群から選ばれる一種以上を有することを特徴とする精製多糖類繊維の製造方法。

[0039]

[化1]



[0040] [式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数が1～4のアルコキシ基を示す。]

(2) 前記固形化液体を保持した固形化槽を複数用い、多糖類を紡糸する工程の上流から下流に向けて、保持した前記固形化液体中のイオン液体の濃度が順次低くなるように、前記複数の固形化槽を配置し、

最上流の前記固形化槽の手前で、前記多糖類溶液中の多糖類を押し出して、その後固形化槽を通過させる事で精製多糖類繊維の半固形化物を得て、これを下流に向けて順次、残りの前記固形化槽を用いて固形化して、精製多糖類繊維を得る(1)の精製多糖類繊維の製造方法。

(3) 前記多糖類がセルロースである(1)又は(2)の精製多糖類繊維の製造方法。

(4) 前記固形化液体が前記イオン液体と、水及び／又は有機溶媒と、からなる(1)～(3)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(5) 前記有機溶媒が極性溶媒である(4)の精製多糖類繊維の製造方法。

(6) すべての前記固形化液体の温度が5～60℃である(1)～(5)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(7) すべての前記固形化槽における前記多糖類又は前記中間体の滞留時間が120秒以下である(1)～(6)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(8) 前記多糖類溶解液におけるイオン液体と、前記固形化液体中におけるイオン液体が同じ種類である(1)～(7)のいずれか一つの精製多糖類繊維

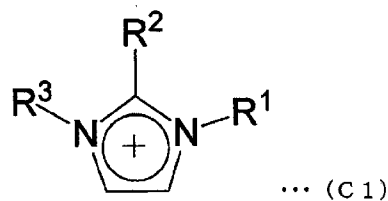
維の製造方法。

(9) 前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上である(1)～(8)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(10) 前記カチオン部がイミダゾリウムイオンである(9)の精製多糖類繊維の製造方法。

(11) 前記カチオン部が下記一般式(C1)で表されるイミダゾリウムイオンである(10)の精製多糖類繊維の製造方法。

[0041] [化2]



[0042] [式中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、 R^2 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

(12) 前記多糖類溶解液におけるイオン液体及び／又は前記固形化液体中におけるイオン液体が、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェートである(1)～(11)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(13) 前記多糖類溶解液が繊維状に押し出されてから前記固形化液体に接触するまでの距離Dが、50mm～120mmである(1)～(12)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(14) (1)～(13)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法を用いて製造したことを特徴とする多糖類繊維。

(15) 強力TBが5.1cN/dtex以上である(14)の精製多糖類繊維。

(16) 強力TBが5.4 cN/dtex以上である(14)又は(15)の精製多糖類繊維。

(17) (14)～(16)のいずれか一つの精製多糖類繊維と、ゴム材料とを複合化してなることを特徴とする繊維－ゴム複合体。

(18) (17)の繊維－ゴム複合体を用いたことを特徴とするタイヤ。

(19) 前記繊維－ゴム複合体をカーカスプライ、ベルトプライ、又はベルト保護層として用いた(18)のタイヤ。

(20) イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、イオン液体を含む固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸する精製多糖類繊維の製造方法であって、前記固形化液体における前記イオン液体の濃度が20重量%～70重量%であり、前記イオン液体は、別途、精製多糖類繊維を製造したときに用いられた固形化液体からのリサイクル品を含み、前記イオン液体のリサイクル率が90重量%以上であることを特徴とする精製多糖類繊維の製造方法。

(21) 前記固形化液体における前記イオン液体の濃度が50重量%以下である(20)の精製多糖類繊維の製造方法。

(22) 前記イオン液体のリサイクル率が93重量%以上である(20)又は(22)の精製多糖類繊維の製造方法。

(23) 前記固形化液体を保持した固形化槽を複数用い、多糖類を紡糸する工程の上流から下流に向けて、保持した前記固形化液体中のイオン液体の濃度が順次低くなるように、前記複数の固形化槽を配置し、最上流の前記固形化槽を用いて、前記多糖類溶解液中の多糖類を紡糸して、精製多糖類繊維の中間体を得て、該中間体を下流に向けて順次、残りの前記固形化槽を用いて紡糸して、精製多糖類繊維を得る(20)～(22)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(24) 前記多糖類がセルロースである(20)～(23)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(25) 前記固形化液体が前記イオン液体と、水及び／又は有機溶媒と、か

らなる（２０）～（２４）のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

（２６）前記有機溶媒が極性溶媒である（２５）の精製多糖類繊維の製造方法。

（２７）すべての前記固形化液体の温度が５～６０℃である（２０）～（２６）のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

（２８）すべての前記固形化槽における前記多糖類又は前記中間体の滞留時間が３００秒以下である（２０）～（２７）のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

（２９）スプレードライ法を用いて、前記固形化液体から前記イオン液体をリサイクルする工程を有する（２０）～（２８）のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

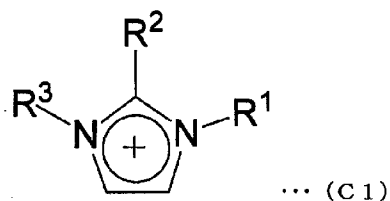
（３０）前記多糖類溶解液におけるイオン液体と、前記固形化液体中におけるイオン液体が同じ種類である（２０）～（２９）のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

（３１）前記多糖類溶解液におけるイオン液体及び前記固形化液体中におけるイオン液体は、それぞれ、カチオン部とアニオン部から成り、前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上である（２０）～（３０）のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

（３２）前記カチオン部がイミダゾリウムイオンである（３１）の精製多糖類繊維の製造方法。

（３３）前記カチオン部が下記一般式（Ｃ１）で表されるイミダゾリウムイオンである（３２）の精製多糖類繊維の製造方法。

[0043] [化3]

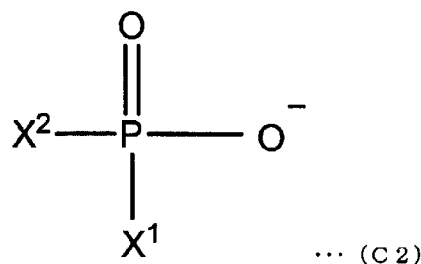


[0044] [式中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、 R^2 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

(34) 前記アニオン部がリン原子を含む化合物を有する(31)～(33)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(35) 前記リン原子を含む化合物が、下記一般式(C2)で表されるホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、及びホスホネイトイオンのいずれかである(34)の精製多糖類繊維の製造方法。

[0045] [化4]



[0046] [式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数が1～4のアルコキシ基を示す。]

(36) 前記多糖類溶解液におけるイオン液体及び／又は前記固形化液体中におけるイオン液体が、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェートである(20)～(35)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(37) 前記多糖類溶解液が繊維状に押し出されてから前記固形化液体に接触するまでの距離Dが、50mm～120mmである(20)～(36)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法。

(38) (20)～(37)のいずれか一つの精製多糖類繊維の製造方法を用いて製造したことを特徴とする精製多糖類繊維。

(39) 強力TBが5.1cN/dtex以上である(38)の精製多糖類

繊維。

(40) 強力TBが5.4 cN/dtex以上である(38)又は(39)の精製多糖類繊維。

(41) (38)～(40)のいずれか一つの精製多糖類繊維と、ゴム材料とを複合化してなることを特徴とする繊維-ゴム複合体。

(42) (41)の繊維-ゴム複合体を用いたことを特徴とするタイヤ。

(43) 前記繊維-ゴム複合体をカーカスプライ、ベルトプライ、又はベルト保護層として用いた(42)のタイヤ。

(44) 極性溶媒またはイオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸してなる精製多糖類繊維であって、第1主成分を含む二種類以上の多糖類からなる主成分を含有し、前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記第1主成分の割合が97重量%以下であることを特徴とする精製多糖類繊維。

(45) 前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記第1主成分の割合が90重量%以下である(44)の精製多糖類繊維。

(46) 前記多糖類原料から得られる多糖類繊維の割合が60重量%以上である(44)又は(45)の精製多糖類繊維。

(47) 前記主成分がセルロースとヘミセルロースからなる(44)～(46)のいずれか一つの精製多糖類繊維。

(48) 前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記主成分の割合が90重量%以上である(44)～(47)のいずれか一つの精製多糖類繊維。

(49) 前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記ヘミセルロースの割合が0.1～40重量%である(47)又は(48)の精製多糖類繊維。

(50) 前記極性溶媒が双極子分子又は双性イオン分子である(44)～(49)のいずれか一つの精製多糖類繊維。

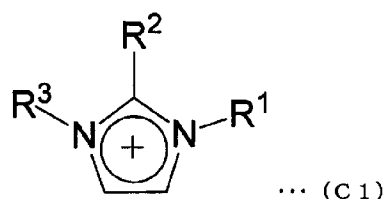
(51) 前記極性溶媒がN-メチルモルフォリン-N-オキsidである(44)～(50)のいずれか一つの精製多糖類繊維。

(52) 前記イオン液体は、カチオン部とアニオン部から成り、前記カチオ

ン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上である（４４）～（４９）のいずれか一つの精製多糖類繊維。

（５３）前記カチオン部が下記一般式（Ｃ１）で表されるイミダゾリウムイオンである（５２）の精製多糖類繊維。

[0047] [化5]

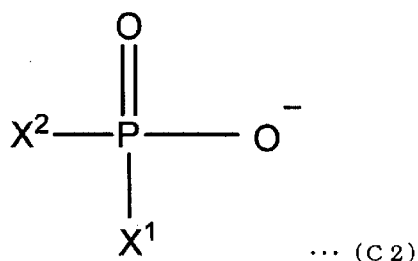


[0048] [式中、 R^1 は、炭素数１～４のアルキル基、又は炭素数２～４のアルケニル基を示し、 R^2 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は、炭素数１～８のアルキル基、又は炭素数２～８のアルケニル基を示す。]

（５４）前記アニオン部がリン原子を含む化合物を有する（５２）又は（５３）の精製多糖類繊維。

（５５）前記リン原子を含む化合物が、下記一般式（Ｃ２）で表されるホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、及びホスホネイトイオンのいずれかである（５４）の精製多糖類繊維。

[0049] [化6]



[0050] [式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数が１～４のアルコキシ基を示す。]

(56) 強力TBが5.1 cN/dtex以上である(44)～(55)のいずれか一つの精製多糖類繊維。

(57) 強力TBが5.4 cN/dtex以上である(44)～(56)のいずれか一つのいずれかの精製多糖類繊維。

(58) (44)～(57)のいずれかの精製多糖類繊維と、ゴム材料とを複合化してなることを特徴とする繊維－ゴム複合体。

(59) (58)の繊維－ゴム複合体を用いたことを特徴とするタイヤ。

(60) 前記繊維－ゴム複合体をカーカスプライ、ベルトプライ、又はベルト保護層として用いた(59)のタイヤ。

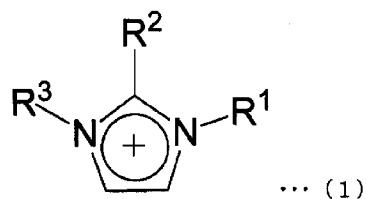
(61) イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、固形化液体に接触させて、多糖類を紡糸し、得られた多糖類繊維を巻き取る工程を有する多糖類繊維の製造方法であって、前記多糖類繊維との動摩擦係数が0.05～0.35であるガイド又はローラーを用いて巻き取る多糖類繊維の走行方向を変化させることを特徴とする多糖類繊維の製造方法。

(62) 前記イオン液体は、カチオン部とアニオン部からなり、前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上である(61)の多糖類繊維の製造方法。

(63) 前記固形化液体は、水、極性溶媒、及び前記イオン液体からなる群から選ばれる一種以上である(61)又は(62)の多糖類繊維の製造方法。

(64) 前記カチオン部が下記一般式(1)で表されるイミダゾリウムイオンである(62)又は(63)の多糖類繊維の製造方法。

[0051] [化7]



[0052] [式中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、 R^2 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

(65) 前記ガイド又は前記ローラーが、金属、フッ素含有樹脂、又はセラミックである(61)から(64)のいずれか一つの多糖類繊維の製造方法。

(66) 前記ガイド又は前記ローラーは、その表面に金属、フッ素含有樹脂、又はセラミックがコーティングされたものである(61)から(64)のいずれか一つの多糖類繊維の製造方法。

(67) (61)から(66)のいずれか一つの多糖類繊維の製造方法を用いて製造したことを特徴とする多糖類繊維。

(68) (67)の多糖類繊維を撚り加工してなることを特徴とするコード。

(69) (67)の多糖類繊維又は(68)のコードを用いたことを特徴とする繊維ーゴム複合体。

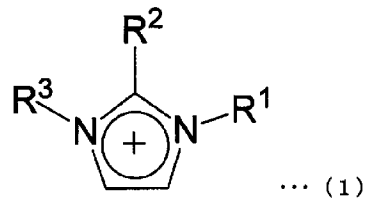
(70) (69)の繊維ーゴム複合体を用いたことを特徴とするタイヤ。

(71) イオン液体を含む液体にセルロース原料を溶解してなるセルロース溶解液を、紡糸口金から吐出させ、固形化液体に接触させて、セルロースを、湿式紡糸又は乾湿式紡糸してなる精製セルロース繊維であって、前記紡糸口金から吐出される前記セルロース溶解液の吐出方向に沿って前記固形化液体を流すことを特徴とする精製セルロース繊維。

(72) 前記イオン液体は、カチオン部とアニオン部からなり、前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上である(71)の精製セルロース繊維。

(73) 前記カチオン部が下記一般式(1)で表されるイミダゾリウムイオンである(71)又は(72)の精製セルロース繊維。

[0053] [化8]



[0054] [式中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、 R^2 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

(74) 前記固化液体の流速が、紡糸された前記精製セルロース繊維を巻き取る速度の10～90%である(71)から(73)のいずれか一つの精製セルロース繊維。

(75) 前記固化液体の流速が、紡糸された前記精製セルロース繊維を巻き取る速度の30～80%である(71)から(74)のいずれか一つの精製セルロース繊維。

(76) 前記精製セルロース繊維を巻き取る前記速度が分速50m以上である(71)から(75)のいずれか一つの精製セルロース繊維。

(77) 前記精製セルロース繊維を巻き取る前記速度が分速80m以上である(71)から(76)のいずれか一つの精製セルロース繊維。

(78) 前記精製セルロース繊維を巻き取る前記速度が分速120m以上である(71)から(77)のいずれか一つの精製セルロース繊維。

(79) (71)から(78)のいずれか一つの精製セルロース繊維を用いたことを特徴とする繊維-ゴム複合体。

(80) (79)の繊維-ゴム複合体を用いたことを特徴とするタイヤ。

(81) イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を作製する溶解装置、前記多糖類溶解液を吐出する吐出機、吐出された前記多糖類溶解液に接触させて多糖類を固化するための固化液体を保持する固化槽、及び固化した前記多糖類を洗浄するための洗浄液を保持する洗浄

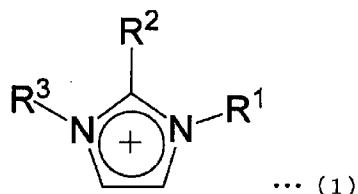
槽を備えた多糖類固形物の製造装置であって、前記溶解装置、前記吐出機、固形化槽、及び洗浄槽における前記イオン液体の接触部位が、前記イオン液体に対して耐腐食性を有する材料からなることを特徴とする多糖類固形物の製造装置。

(82) 前記イオン液体は、カチオン部とアニオン部からなり、前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上である(81)の多糖類固形物の製造装置。

(83) 前記固形化液体は、水、極性溶媒、及び前記イオン液体からなる群から選ばれる一種以上である(81)又は(82)の多糖類固形物の製造装置。

(84) 前記カチオン部が下記一般式(1)で表されるイミダゾリウムイオンである(82)又は(83)の多糖類固形物の製造装置。

[0055] [化9]



[0056] [式中、R¹は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、R²は、水素原子又はメチル基を示し、R³は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

(85) 前記イオン液体に対し耐腐食性を有する材料の、前記イオン液体に対する腐食速度が0.5mm/年以下である(81)から(84)のいずれかの多糖類固形物の製造装置。

(86) 前記イオン液体の接触部位が、前記イオン液体に対して腐食速度が0.5mm/年以下の腐食性を有する材料でコーティングされた(81)から(85)のいずれかの多糖類固形物の製造装置。

(87) (81) から (86) のいずれかの多糖類固形物の製造装置を用いた多糖類固形物の製造方法であって、前記多糖類溶解液を、前記吐出機から前記固形化槽に保持された前記固形化液中に吐出させ、固形化した前記多糖類を、前記洗浄槽に保持された前記洗浄槽で洗浄することを特徴とする多糖類固形物の製造方法。

(88) 前記多糖類固形物として繊維を得る (87) の多糖類固形物の製造方法。

(89) (87) 又は (88) の多糖類固形物の製造方法を用いて製造したことを特徴とする多糖類固形物。

(90) (89) の繊維である多糖類固形物を撚り加工してなることを特徴とするコード。

(91) (89) の繊維である多糖類固形物又は (90) のコードを用いたことを特徴とする繊維－ゴム複合体。

(92) (91) の繊維－ゴム複合体を用いたことを特徴とするタイヤ。

発明の効果

[0057] 本発明の精製多糖類繊維の製造方法によれば、二硫化炭素等の有害物質を生じることなく、強力に優れた精製多糖類繊維を生産性良く製造することができるため、環境負荷を低減することができる。

[0058] また本発明の精製多糖類繊維の製造方法によれば、イオン液体のリサイクル率に優れ、高い強力を有する精製多糖類繊維を製造することができるため、環境負荷を低減することができる。

[0059] さらに本発明によれば、資源利用率の高い方法により、精製多糖類繊維を製造することができるため、環境負荷を低減することができる。

[0060] また、本発明の精製多糖類繊維及びゴム－繊維複合体は、強力に優れているため、利用価値が高い。

[0061] さらに、本発明のタイヤは、本発明のゴム－繊維複合体を用いたものであるため良好なタイヤ性能を有する。

[0062] また、本発明の多糖類繊維の製造方法は、二硫化炭素等の有害物質を生じ

ることなく、多糖類繊維を製造することができるため、環境負荷を低減することができる。

[0063] さらに、本発明の多糖類繊維の製造方法は、多糖類繊維に、糸切れ・毛羽が生じることがなく、製造工程において、糸落ちが生じることがないため生産性に優れている。

[0064] また、本発明の多糖類繊維は、糸切れ・毛羽がないため、良好な品質を維持している。

[0065] また本発明によれば、二硫化炭素等の有害物質を生じることなく、精製セルロース繊維を製造することができるため、環境負荷を低減することができる。

[0066] また、本発明のゴムー繊維複合体は、強力に優れ、生産性のよい精製セルロース繊維を用いたものであるため、利用価値が高い。

[0067] また本発明の多糖類固形物の製造装置によれば、二硫化炭素等の有害物質を生じることなく、生産性よく多糖類固形物を製造することができるため、環境負荷を低減することができる。

[0068] また、本発明の多糖類固形物は、かかる多糖類固形物の製造装置を用いて、生産性よく製造されたものであるため、品質が安定しており、利用価値が高い。

図面の簡単な説明

[0069] [図1]多糖類を湿式紡糸する方法を例示する概略断面図である。

[図2]多糖類を湿式紡糸する方法を例示する概略断面図である。

[図3]セルロースを湿式紡糸する一実施形態を例示する概略断面図である。

[図4]セルロースを乾湿式紡糸する一実施形態を例示する概略断面図である。

[図5]本発明の一実施形態における多糖類固形物の製造装置を例示する概略断面図である。

[図6]本発明の一実施形態における吐出機の構成を例示する概略断面図である。

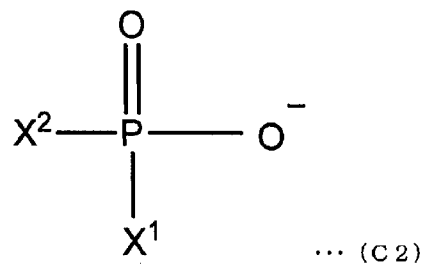
発明を実施するための形態

[0070] [精製多糖類繊維]

まず、本発明の精製多糖類繊維の製造方法について説明する。なお、本願における「多糖類」という表現は、「セルロース」を当然に含むものである。

[0071] 本発明の精製多糖類繊維の製造方法は、イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、イオン液体を含む固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸する精製多糖類繊維の製造方法である。前記固形化液体におけるイオン液体の濃度が0.4重量%～70重量%であることが好ましく、20重量%～40重量%であることがより好ましい。前記多糖類溶解液におけるイオン液体及び前記固形化液体中におけるイオン液体は、それぞれ、カチオン部とアニオン部から成り、前記アニオン部が、下記一般式(C2)で表されるホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、及びホスホネイトイオンからなる群から選ばれる一種以上を有することが好ましい。

[0072] [化10]



[0073] [式中、X¹及びX²はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数が1～4のアルコキシ基を示す。]

前記イオン液体は、別途、精製多糖類繊維を製造したときに用いられた固形化液体からのリサイクル品を含むことが好ましく、前記イオン液体のリサイクル率が90重量%以上であることが好ましい。

[0074] 本発明の精製多糖類繊維は、極性溶媒またはイオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、固形化液体に接触させて、多糖類を

湿式紡糸又は乾湿式紡糸してなることが好ましく、第1主成分を含む二種類以上の多糖類からなる主成分を含有し、前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記第1主成分の割合が97重量%以下であることが好ましい。

[0075] 多糖類の種類が異なるとは、該多糖類を構成する単糖類の種類が異なることを意味する。

[0076] また、本発明において、主成分とは精製多糖類繊維中に1.0重量%以上含まれる成分であり、主成分を構成する各成分において、成分の割合が大きい順に第1主成分、第2主成分、・・・と称する。

[0077] また本発明の多糖類繊維の製造方法は、イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、固形化液体に接触させて、多糖類を紡糸し、得られた多糖類繊維を巻き取る工程を有する多糖類繊維の製造方法であって、前記多糖類繊維との動摩擦係数が0.05～0.35であるガイド又はローラーを用いて巻き取る多糖類繊維の走行方向を変化させる製造方法であることが好ましい。

[0078] 本発明の多糖類固形物の製造装置は、イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を作製する溶解装置、前記多糖類溶解液を吐出する吐出機、吐出された前記多糖類溶解液に接触させて多糖類を固形化するための固形化液体を保持する固形化槽、及び固形化した前記多糖類を洗浄するための洗浄液を保持する洗浄槽を備えた多糖類固形物の製造装置であって、前記溶解装置、前記吐出機、固形化槽、及び洗浄槽における前記イオン液体の接触部位が、前記イオン液体に対して耐腐食性を有する材料からなるものである。

[0079] 次に、本発明の多糖類固形物について説明する。

[0080] [多糖類固形物]

本発明の多糖類固形物は、イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、前記多糖類溶解液以外の液体である固形化液体に接触させて、前記多糖類を固形化してなるものである。

[0081] 本発明に用いられる多糖類原料（多糖類を含む原料）における多糖類とし

ては、セルロース；エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、カチオン化セルロースなどのセルロース誘導体；アラビアガム； κ -カラギーナン、 ι -カラギーナン、 λ -カラギーナンなどのカラギーナン；グアガム；ローカストビーンガム；ペクチン；トラガント；トウモロコシデンプン；リン酸化デンプン；キサンタンガム、デキストリン等の微生物系多糖類が挙げられ、セルロースが好ましく用いられる。

[0082] 本発明の多糖類繊維は、セルロース原料をはじめとする多糖類原料を、イオン液体を含む液体に溶解してなる多糖類溶液を繊維状に押し出した後、固形化液体に接触させて、多糖類を固形化してなるものである。かかる紡糸方法は、湿式紡糸又は乾湿式紡糸したものであることが好ましい。

[0083] 前記湿式紡糸又は乾湿式紡糸の紡糸法は、特に限定されず、公知の紡糸法により多糖類を紡糸することができる。

[0084] また、多糖類原料における多糖類としてとしてキチンも挙げられる。キチンは、天然キチンでも再生キチンでもよく、天然キチンとしては、昆虫やエビ、カニなど甲殻類の外殻やキノコなどの植物に含まれるものが挙げられる。

[精製セルロース繊維]

次に、本発明の繊維ーゴム複合体に用いられる精製セルロース繊維について説明する。

本発明に用いられる精製セルロース繊維は、イオン液体を含む液体にセルロース原料を溶解してなるセルロース溶解液を、紡糸口金から吐出させ、固形化液体に接触させて、セルロースを、湿式紡糸又は乾湿式紡糸してなる精製セルロース繊維であって、前記紡糸口金から吐出される前記セルロース溶解液の吐出方向に沿って前記固形化液体を流すものである。

[0085] 以下、本発明に用いられる精製セルロース繊維の好ましい製造方法についても説明する。

[0086] 本発明の精製セルロース繊維は、セルロース原料をイオン液体に溶解して

なるセルロース溶液を繊維状に押し出した後、固形化液体に接触させて、セルロースを紡糸してなるものである。かかる紡糸方法は、湿式紡糸又は乾湿式紡糸による方法である。

[0087] 本発明において、セルロース原料は、セルロースを含むものであれば特に限定されず、植物由来のセルロース原料であってもよく、動物由来のセルロース原料であってもよく、微生物由来のセルロース原料であってもよく、再生セルロース原料であってもよい。

[0088] 植物由来のセルロース原料としては、木材、綿、麻、その他の草本類等の未加工の天然植物由来のセルロース原料や、稲わら、バガス、パルプ、木材粉、木材チップ、紙製品等の予め加工処理を施された植物由来の加工セルロース原料が挙げられる。

[0089] 天然植物としては、針葉樹、広葉樹、単子葉植物、双子葉植物、竹等が挙げられる。

[0090] 動物由来のセルロース原料としては、ホヤ由来のセルロース原料が挙げられる。

[0091] 微生物由来のセルロース原料としては、*Aerobacter* 属、*Acetobacter* 属、*Achromobacter* 属、*Agrobacterium* 属、*Alcaligenes* 属、*Azotobacter* 属、*Pseudomonas* 属、*Rhizobium* 属、*Sarcina* 属等に属する微生物の産生するセルロース原料が挙げられる。

[0092] 再生セルロース原料としては、上記のような植物、動物、又は微生物由来のセルロース原料を、ビスコース法等の公知の方法により再生したセルロース原料が挙げられる。

[0093] なかでも、本発明におけるセルロース原料としては、極性溶媒またはイオン液体に良好に溶解するパルプが好ましい。

[0094] 溶解パルプは木材チップを精製して得られるものが好ましい。木材中に含まれる成分は、木材種にもよるが、40～60重量%のセルロース、10～30重量%のヘミセルロース、及び15～30重量%のリグニンからなる。

- [0095] 本発明の精製多糖類繊維の主成分は、二種類以上の多糖類からなることが好ましい。かかる精製多糖類繊維の原料として、二種以上の多糖類を含む多糖類原料を用いてもよく、一種の多糖類を含む多糖類原料を複数種類用いてもよい。
- [0096] 多糖類の組合せとしては、特に限定されず、上述したもののなかから適宜選択されるが、セルロースとヘミセルロースの組合せが好ましく、第1主成分がセルロースであることがより好ましい。
- [0097] 本発明において、精製多糖類繊維を構成する全成分中、第1主成分の割合は97重量%以下であり、90重量%以下であることが好ましい。
- [0098] 本発明の精製多糖類繊維の主成分が、セルロースとヘミセルロースの組合せである場合、ヘミセルロース成分を含むことにより、繊維の強力が低下する傾向にある。強力の低下を抑制する観点から精製多糖類繊維を構成する全成分中、セルロースとヘミセルロースの合計の割合が、90重量%以上であることが好ましい。
- [0099] 省資源化の観点から、多糖類原料から得られる本発明の精製多糖類繊維の割合（以下、資源利用率という）は、60重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることが特に好ましい。
- [0100] 例えば、パルプ100gから、本発明の精製多糖類繊維を60g以上得ることができる。
- [0101] 本発明の精製多糖類繊維として、精製セルロース繊維を作製する場合、精製セルロース繊維を構成する全成分におけるセルロース成分の割合が98重量%以上でなくとも高い強力の繊維を得られることが明らかとなった。そのため、本発明によれば、資源利用率を高めることができる。
- [0102] 精製多糖類繊維における強度と資源利用率との兼ね合いの観点から、精製多糖類繊維を構成する全成分中、ヘミセルロースの割合が0.1～40重量%であることが好ましく、0.1～20重量%であることがより好ましい。
- [0103] 本発明において、セルロース等を含む多糖類原料を、極性溶媒またはイオ

ン液体を含む液体に溶解する前に、イオン液体への溶解性を向上させる目的で多糖類原料やセルロース原料に前処理を施すことができる。前処理として具体的には、乾燥処理や、粉碎、摩砕等の物理的粉碎処理や、酸又はアルカリを用いた化学的変性処理等を行うことができる。これらはいずれも常法により行うことができる。

[0104] 本発明において用いられる極性溶媒は、多糖類、特に多糖類の中でも難溶なセルロースに溶媒和して溶解させる能力を備えるものであることが好ましい。

[0105] 中でも分極率の高い溶媒が溶媒和する能力が高いと考えられる。分極の程度はニュートラルな *apolar molecules* (シクロヘキサン等) が $\mu \div 0$ であるのに対して、*dipolar molecules* (N-メチルモルフォリン-N-オキシドなど) では $\mu = 3 \sim 6$ 、*zwitterionic molecules* では $\mu > 10$ となる。ここで、 μ は、双極子モーメントを示す。

[0106] 前記極性溶媒としては、双極子分子又は双性イオン分子が好ましく、N-メチルモルフォリン-N-オキシド (NMMO) がより好ましい。

[0107] 本発明において、イオン液体とは、100℃以下で液体であり、且つ、イオンのみからなり、カチオン部またはアニオン部、或いはその両方が有機イオンから構成される溶媒をいう。本発明においては、多糖類溶解性、及び多糖類溶解時の該多糖類の分子量低下性、並びに、イオン液体の濃度、融点、熱安定性、及び安全性の観点から好ましいイオン液体が選択される。

[0108] 前記イオン液体は、カチオン部とアニオン部から成ることが好ましく、イオン液体のカチオン部としては、特に限定されるものではなく、一般的にイオン液体のカチオン部に用いられるものを使用することができる。

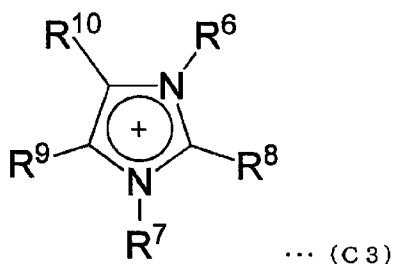
[0109] なかでも、本発明のイオン液体のカチオン部の好ましいものとしては、含窒素芳香族イオン、アンモニウムイオン、フォスフォニウムイオンが挙げられる。

[0110] 含窒素芳香族カチオンとして、具体的には、例えばピリジニウムイオン、

ピリダジニウムイオン、ピリミジニウムイオン、ピラジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピラゾニウムイオン、オキサゾリウムイオン、1, 2, 3-トリアゾリウムイオン、1, 2, 4-トリアゾリウムイオン、チアゾリウムイオン、ピペリジニウムイオン、ピロリジニウムイオン等が挙げられる。

[0111] なかでも、含窒素芳香族カチオンとしては、イミダゾリウムイオン、ピリミジニウムイオンが好ましく、イミダゾリウムイオンがより好ましく、下記一般式 (C 3) で表されるイミダゾリウムイオンが特に好ましい。

[0112] [化11]



[0113] [式中、 $R^6 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数2～10のアルケニル基であり、 $R^8 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基である。]

式 (C 3) 中、 $R^6 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数2～10のアルケニル基である。

[0114] 炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましく、直鎖状であることがより好ましい。

[0115] 直鎖状のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

[0116] 分岐鎖状のアルキル基としては、具体的には、1-メチルエチル基、1, 1-ジメチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1

、 1-ジメチルプロピル基、 2, 2-ジメチルプロピル基、 1-メチルブチル基、 2-メチルブチル基、 3-メチルブチル基、 1-メチルペンチル基、 2-メチルペンチル基、 3-メチルペンチル基、 4-メチルペンチル基などが挙げられる。

[0117] 環状のアルキル基としては、単環式基であっても、多環式基であってもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の単環式基；ノルボルニル基、アダマンチル基、イソボルニル基等の多環式基が挙げられる。

[0118] $R^6 \sim R^7$ におけるアルキル基の炭素数は、1～8であることが好ましい。

[0119] 炭素数2～10のアルケニル基としては、炭素数2～10のアルキル基において、炭素-炭素間の一つの単結合を二重結合に置換したものが例示でき、好ましい例としては、ビニル基、アリル基等が挙げられる。尚、二重結合の位置は特に限定されない。

[0120] $R^6 \sim R^7$ におけるアルケニル基の炭素数は、2～8であることが好ましい。

[0121] また、 $R^6 \sim R^7$ は、それぞれ同じであっても、異なってもよい。

[0122] 式(C3)中、 $R^8 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基である。

[0123] 炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましく、直鎖状であることがより好ましい。ここで、直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基としては、上記 $R^6 \sim R^7$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

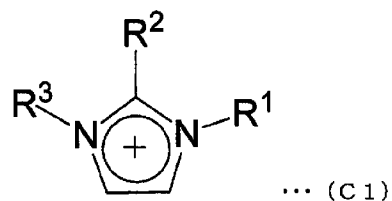
[0124] $R^8 \sim R^{10}$ におけるアルキル基の炭素数は、1～6であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、更に $R^8 \sim R^{10}$ は水素原子であることが最も好ましい。

[0125] また、 $R^8 \sim R^{10}$ は、それぞれ同じであっても、異なってもよい。

[0126] 式(C3)で表されるイミダゾリウムイオンの好ましい具体例を、下記式

(C 1) として示す。

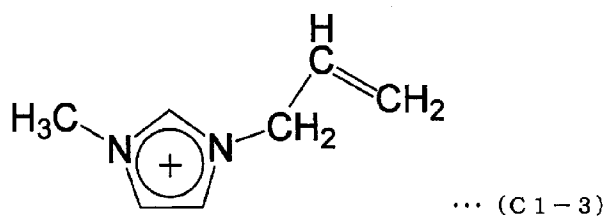
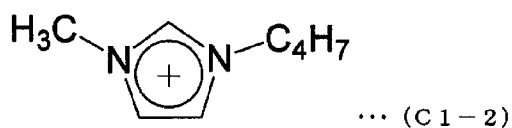
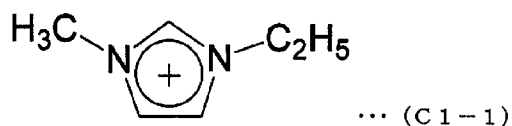
[0127] [化12]



[0128] [式中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、 R^2 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

また、式(C 1)で表されるイミダゾリウムイオンの好ましい具体例を、下記式(C 1-1)～(C 1-3)として示す。

[0129] [化13]



[0130] R^1 及び R^3 は、親水性が増すことにより体内に取り込まれ難くなり、安全性が増すという観点から、短鎖であることが好ましい。但し、 R^1 及び R^3 がメチル基である場合には、分子の規則性が増すことにより、融点が高くなり、それに伴い粘度も高くなる傾向がある。多糖類の溶解においては、繊維内にイオン液体を浸透させる必要があることから、用いるイオン液体の融点及

び粘度は低いことが好ましい。

[0131] 従って、 R^1 がメチル基であり、 R^3 がエチル基であることが特に好ましい。

[0132] また、 R^2 は多糖類の溶解性に影響することから、水素原子であることが好ましい。

[0133] 従って、上記式 (C 1-1) ~ (C 1-3) の中でも、式 (C 1-1) で表される1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオンが好ましい。

[0134] フォスフォニウムイオンとしては、「 P^+ 」を有するものであれば特に限定されるものではなく、好ましいものとして具体的には、一般式「 R_4P^+ (複数のRは、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~30の炭化水素基である。)」で表されるものが挙げられる。

[0135] 炭素数1~30の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

[0136] 脂肪族炭化水素基は、飽和炭化水素基 (アルキル基) であることが好ましく、該アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

[0137] 直鎖状のアルキル基としては、炭素数が1~20であることが好ましく、炭素数が1~16であることがより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等が挙げられる。

[0138] 分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が3~30であり、炭素数が3~20であることが好ましく、炭素数が3~16であることがより好ましい。具体的には、1-メチルエチル基、1, 1-ジメチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

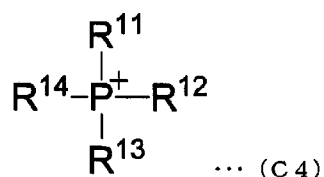
[0139] 環状のアルキル基としては、炭素数が3～30であり、炭素数が3～20であることが好ましく、炭素数が3～16であることがより好ましく、単環式基であっても、多環式基であってもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の単環式基、ノルボルニル基、アダマンチル基、イソボルニル基等の多環式基が挙げられる。

[0140] 芳香族炭化水素基は、炭素数が6～30であることが好ましく、具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ビフェニル基、トリル基等のアリール基や、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等のアリールアルキル基が挙げられる。

[0141] ここで、一般式「 R_4P^+ 」中の複数のRは、それぞれ同じであっても、異なってもよい。

[0142] なかでも、フォスフォニウムイオンとしては、下記式(C4)で表されるカチオン部が好ましい。

[0143] [化14]



[0144] [式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～16のアルキル基である。]

式(C4)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～16のアルキル基である。炭素数1～16のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましく、直鎖状であることがより好ましい。ここで、直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基としては、上記同様のものが挙げられる。

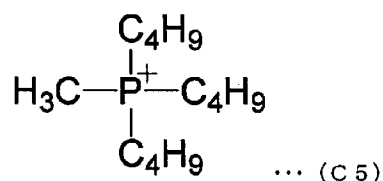
[0145] また、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ同じであっても、異なってもよいが、

入手の容易さから、 $R^{11} \sim R^{14}$ の3つ以上が同じであることが好ましい。

[0146] なかでも、本発明において、 $R^{11} \sim R^{14}$ のアルキル基としては、炭素数1～14の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がさらに好ましく、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が特に好ましい。

[0147] 式(C4)で表されるカチオン部の好ましい具体例を、下記式(C5)として示す。

[0148] [化15]



[0149] 本発明において、前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上であることがより好ましく、イミダゾリウムイオンがより好ましい。

[0150] 本発明において、アニオン部としてハロゲンイオン、カルボキシレートイオン、ホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、ホスホネイトイオンが挙げられる。また本発明の精製セルロース繊維の製造方法に用いられるアニオン部として、ハロゲンイオン、カルボキシレートイオン、フォスフィナーイオンが挙げられる。

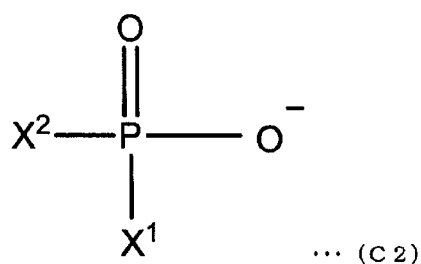
[0151] ハロゲンイオンとしては、クロライドイオン、ブロマイドイオン、ヨウダイドイオンが挙げられ、クロライドイオンが好ましい。

[0152] カルボキシレートイオンとしては、ホルメートイオン、アセテートイオン、プロピオネートイオン、ブチレートイオン、ヘキサノエートイオン、マレエートイオン、フマレートイオン、オキサレートイオン、レクテートイオン

、ピルベートイオン等が挙げられ、ホルメートイオン、アセテートイオン、プロピオネートイオンが好ましい。

[0153] 中でも、アニオン部がリン原子を含む化合物を有することが好ましく、下記一般式（C 2）で表されるホスフィネートイオン（フォスフィネートイオン）、ホスフェートイオン、ホスホネイトイオンのいずれかであることがより好ましい。

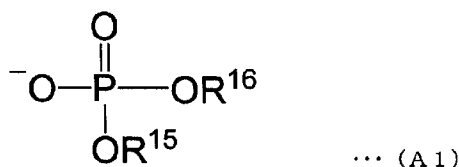
[0154] [化16]



[0155] [式中、X¹及びX²はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数が1～4のアルコキシ基を示す。]

ホスフェートイオンとしては、下記一般式（A 1）で表されるものが挙げられる。

[0156] [化17]



[0157] [式中、R¹⁵及びR¹⁶はそれぞれ独立に水素原子、又はアルキル基である。]

式（A 1）中、R¹⁵及びR¹⁶はそれぞれ独立に水素原子、又はアルキル基であり、アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましい。R¹⁵

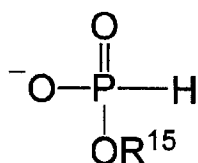
及びR¹⁶のアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～6であることがより好ましく、1～4であることがさらに好ましく、工業上の理由から炭素数1又は2のアルキル基であることが特に好ましい。

[0158] R¹⁵と、R¹⁶とは、同じであっても異なってもよい。

[0159] これらのホスフェートイオンの中で、ジメチルホスフェートイオン、ジエチルホスフェートイオンが好ましく、ジエチルホスフェートイオンがより好ましい。

[0160] ホスホネイトイオンとしては、下記一般式(A2)で表されるものが挙げられる。

[0161] [化18]



… (A2)

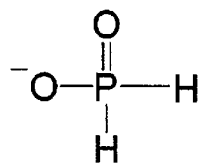
[0162] [式中、R¹⁵は上記と同様である。]

式(A2)中、R¹⁵は、式(A1)中のR¹⁵と同様である。

[0163] これらのホスホネイトイオンの中で、メチルホスホネイトイオンが好ましい。

[0164] ホスフィネートイオンは、下記式(A3)で表される。

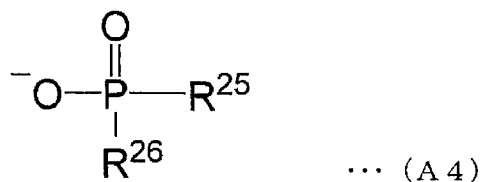
[0165] [化19]



… (A3)

[0166] また本発明の精製セルロース繊維の製造方法に用いられるフォスフィネートイオンとしては、下記一般式(A4)で表されるものが挙げられる。

[0167] [化20]



[0168] [式中、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基である。]

式(A4)中、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基であり、アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましい。 R^{25} 及び R^{26} のアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～6であることがより好ましく、1～4であることがさらに好ましく、工業上の理由から炭素数1又は2のアルキル基であることが特に好ましい。

[0169] またアルコキシ基を構成するアルキル基としては、上記アルキル基と同様のものが挙げられる。

[0170] R^{25} と、 R^{26} とは、同じであっても異なってもよい。

[0171] これらのフォスフィネートイオンの中で、メチルフォスフィネートイオン、メトキシフォスフィネートイオン、又はフォスフィネートイオンが好ましい。

[0172] 本発明に用いられるイオン液体は、アニオン部にリン原子を含む化合物を有するものであることが好ましい。アニオン部にリン原子を含む化合物を有するイオン液体は、アニオン部をハロゲンイオンとした場合と比較して、その粘度及び融点が高い。このため、上記イオン液体を用いてセルロースを紡糸しやすいという点で優れている。

[0173] 繊維の強力は、繊維構造だけではなく、多糖類の分子量によっても左右される。そのため、イオン液体で多糖類を溶解する際に、多糖類の分子量低下

の少ないイオン液体を選ぶことにより繊維物性は更に改良される。

[0174] アニオン部がリン原子を含む化合物を有するイオン液体を利用した場合、アニオン部をカルボキシレートイオンとした場合と比較して、多糖類や繊維の分子量が低下しにくく、耐熱性が高い（すなわち、高温下において熱分解しにくい）。このため、上記イオン液体を用いて多糖類を紡糸する際に、紡糸温度を高くすることができる。その結果、より高い紡糸温度における精製多糖類繊維の生産性を確保することができる。例えば、アニオン部をカルボキシレートイオンとした場合、紡糸温度が130℃以上という条件下において、多糖類を紡糸する生産性が低下してしまう。しかしながら、アニオン部がリン原子を含む化合物である場合、紡糸温度が150℃という高熱条件下であっても、多糖類紡糸の生産性を維持することができる。

[0175] さらに、上記アニオン部がリン原子を含む化合物を有するイオン液体を再利用した場合、再利用の収率が高い。一般的に、工業的に精製多糖類繊維を製造する場合、溶解液を固形化液体中に通して繊維化する際に流出するイオン液体はリサイクルされる。イオン液体のリサイクルは蒸留等で、イオン液体以外の液体成分を揮発させて行う。その際に、イオン液体に熱をかけるので、イオン液体が熱安定性を備えることは重要となり、イオン液体の熱安定性はリサイクルの収率に影響を与える。

[0176] したがって、アニオン部としてリン原子を含む化合物を用いることにより、精製多糖類繊維を連続的に生産するために必要なイオン液体量、イオン液体の生産に必要な物質及びエネルギーの増加を防ぐことができる。

[0177] また、その他のアニオン部として擬ハロゲンイオンも挙げられる。擬ハロゲンイオンは、ハロゲンイオンの特性に類似した特性を有する。擬ハロゲンイオンとしては、シアネートイオン、オキソシアネートイオン、チオシアネートイオン、セレノシアネートイオン等が挙げられる。

[0178] 本発明のある態様においては、前記アニオン部がクロライド、ホルメート、アセテート、プロピオネート、ジエチルホスフェートイオン、メチルホスホネイト、及びホスフィネイトからなる群から選ばれる一種以上のイオンで

あることがより好ましい。また本発明の精製セルロース繊維の製造方法においては、前記アニオン部がクロライド、ホルメート、アセテート、プロピオネート、メチルフォスフィナート、メトキシフォスフィナート、及びフォスフィナートからなる群から選ばれる一種以上のイオンであることがより好ましく、クロライドイオン又はアセテートイオンであることが特に好ましい。

[0179] 本発明におけるイオン液体は、上述したようなカチオン部とアニオン部とから構成されることが好ましい。カチオン部とアニオン部との組合せは、前記アニオン部が、上記一般式 (C 2) で表されるホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、及びホスホネイトイオンからなる群から選ばれる一種以上を有するものであることが好ましく、多糖類原料やセルロース原料を好適に溶解しうるものを適宜選択することができる。

[0180] 好ましいイオン液体としては、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (AmimCl)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (C2mimAc)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート (C2mimDEP、C2mim(EtO)2PO2)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネイト (C2mimMEP、C2mimMeOHPO2)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (C4mimAc)、又は1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホスフィネート (C2mimHPO、C2mimH2PO2) 等が挙げられる。また本発明の精製セルロース繊維の製造方法においては、好ましいイオン液体としては、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロライドが挙げられ、より好ましいイオン液体としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートが挙げられる。

[0181] 後述するイオン液体を用いた多糖類の溶解方法により、多糖類の分子量低下の少ないイオン液体が明らかとなった。

[0182] 繊維中の多糖類の分子量低下を抑制する観点から、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (C2mimAc)、1-エチル-3-メチル

イミダゾリウムジエチルホスフェート (C 2 m i m D E P)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネイト (C 2 m i m M E P)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホスフィネート (C 2 m i m H P O) がより好ましく、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート (C 2 m i m D E P) が特に好ましい。

本発明において、多糖類溶解液が繊維状に押し出されてから固形化液体に接触するまでの距離Dが50mm～120mmであることが好ましい。

[0183] 上記したイオン液体の粘度は、低いほうが好ましい。具体的には、100℃における該イオン液体の粘度は、0.2～1000mPa・sであることが好ましく、0.5～600mPa・sであることがより好ましく、1.0～400mPa・sであることが特に好ましい。また、80℃における該イオン液体の粘度は、0.5～1200mPa・sであることが好ましく、0.7～800mPa・sであることがより好ましく、1.0～500mPa・sであることが特に好ましい。

[0184] 粘度が高いイオン液体を用いた場合、多糖類原料をイオン液体に溶解することが困難となる。多糖類原料の溶解が困難な場合、溶け残った多糖類原料が大量に生じるため、紡糸時にフィルターの目詰まりが生じる。その結果、生産性が低下する。また、上記した溶け残った多糖類原料は、繊維中に混入すると繊維の破壊核となる。その結果、繊維の品質が低下する。一方、粘度が低いイオン液体を用いた場合、多糖類原料をイオン液体に溶解する際、多糖類原料がイオン液体へよく浸透する。このため、イオン液体に多糖類を容易に溶解することができる。

[0185] 本発明において、イオン液体の使用量は特に限定されるものではないが、多糖類溶解液における多糖類原料の濃度としては、8～30重量%であることが好ましく、10～25重量%であることがより好ましい。多糖類濃度が低すぎる場合、固形化過程で抜けるイオン液体が多く、空洞の多い繊維となったり、緻密な繊維となり難く、強力を出し難い。一方、多糖類濃度が高すぎる場合、多糖類を完全に溶解することができない。

- [0186] 本発明において、セルロース等を含む多糖類原料を溶解する液体は、上記イオン液体を含むものである。
- [0187] 上記液体は、イオン液体以外の液体成分を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。イオン液体以外の液体成分として具体的には、有機溶媒が挙げられる。
- [0188] 有機溶媒としては、イオン液体以外のものであれば特に限定されるものではなく、イオン液体との相溶性や、粘性等を考慮して適宜選択することができる。
- [0189] なかでも、有機溶媒としては、アミド系溶媒、スルホキシド系溶媒、ニトリル系溶媒、環状エーテル系溶媒、及び芳香族アミン系溶媒からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。
- [0190] アミド系溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1-ビニル-2-ピロリドン等が挙げられる。
- [0191] スルホキシド系溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンスルホキシド等が挙げられる。
- [0192] ニトリル系溶媒としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられる。
- [0193] 環状エーテル系溶媒としては、1，3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1，3-ジオキサン、1，4-ジオキサン、1，3，5-トリオキサン等が挙げられる。
- [0194] 芳香族アミン系溶媒としては、ピリジン等が挙げられる。
- [0195] これらの有機溶媒を用いる場合、イオン液体と有機溶媒との配合重量比は、6：1～0.1：1であることが好ましく、5：1～0.2：1であることがより好ましく、4：1～0.5：1であることがさらに好ましい。上記範囲とすることにより、多糖類原料を膨潤しやすい溶媒とすることができる。
- [0196] また、有機溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、多糖類原料1

重量部に対して、１～３０重量部であることが好ましく、１～２５重量部であることがより好ましく、３～２０重量部であることが更に好ましい。上記範囲とすることにより、適度な粘度の多糖類溶解液とすることができる。

[0197] 上記のような有機溶媒を、イオン液体と併せて用いることにより、多糖類原料の溶解性がより向上するため好ましい。

[0198] 本発明において、多糖類原料を、イオン液体を含む液体に溶解する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、イオン液体を含む液体と、多糖類原料とを接触させ、必要に応じて加熱や攪拌を行うことにより、多糖類溶解液を得ることができる。

[0199] イオン液体を含む液体と、多糖類原料とを接触させる方法は、特に限定されるものではなく、例えば、イオン液体を含む液体に多糖類原料を添加してもよいし、多糖類原料やセルロース原料にイオン液体を含む液体を添加してもよい。

[0200] 溶解の際に加熱を行う場合、加熱温度は、３０～２００℃であることが好ましく、７０～１８０℃であることがより好ましく、７０～１５０℃であることが特に好ましい。加熱を行うことにより、多糖類原料の溶解性がさらに向上するため好ましい。

[0201] 攪拌の方法は、特に限定されるものではなく、攪拌子、攪拌羽根、攪拌棒等を用いてイオン液体を含む液体と多糖類原料とを機械的に攪拌してもよく、イオン液体を含む液体と多糖類原料とを密閉容器に封入し、容器を振とうすることにより攪拌してもよい。また、イオン液体を含む液体と多糖類原料とを一軸又は複数軸を有する押出機や混練機などによって溶解させてもよい。攪拌の時間は、特に限定されるものではなく、多糖類原料が好適に溶解されるまで行うことが好ましい。

[0202] また、イオン液体を含む液体が、イオン液体に加えて有機溶媒を含む場合、有機溶媒とイオン液体とは、予め混合しておいてもよく、イオン液体と多糖類原料とを混合した後に、有機溶媒を添加して溶解してもよく、有機溶媒とセルロースを含む多糖類原料とを混合した後に、イオン液体を添加して溶

解してもよい。

[0203] なかでも、有機溶媒とイオン液体とを予め混合して混合液を製造しておくことが好ましい。この際、有機溶媒とイオン液体とが均一に混合されるよう、70～180℃において5～30分程度加熱しながら攪拌し、イオン液体を含む液体が均一になるまで混合しておくことが好ましい。

[0204] この様にして得られたイオン液体による多糖類溶解液は必要に応じてカーボンナノチューブ、クレイ、シリカ等の充填剤や界面活性剤、老化防止剤等の添加物を含んでも良い。

[0205] 上述したイオン液体を用いた多糖類の溶解方法は、イオン液体の粘度が非常に高いため、汎用性に乏しいという欠点を有している。

[0206] 本発明者らは、用いるイオン液体の粘度が高いことによる問題点が、イオン液体のアニオンとして、ハロゲンイオンを用い、得られた多糖類溶解液をリチウム錯塩溶液で希釈することにより解消されることを見出した。

[0207] かかる方法によれば、イオン液体は、多糖類の多くを溶解することが可能である。多糖類として、セルロースをイオン液体に溶解させるには、80～110℃で2～8時間程度接触させればよい。より好ましくは、80～90℃で3～5時間程度である。

[0208] 次いで、得られた多糖類溶解液を、リチウム錯塩溶液を用いて希釈させる。これにより、イオン液体により水和された多糖類が、リチウムと錯体を形成し、溶媒に可溶となる。

その結果、静置、振とうのみで希釈が可能となるため、作業が簡易化、短縮化される。また、かかる多糖類の溶解方法によれば、イオン液体の使用量を従来の1/100以下に減らすことができるため、コスト的に優れている。

[0209] イオン液体のカチオンとしては、上述したイミダゾリウム骨格を有していることが好ましい。イミダゾリウム骨格を有するカチオンの具体例としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-n-プロピル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-n-ペンチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-n-ヘ

キシルー 3-メチルイミダゾリウムイオン、1-n-オクチルー 3-メチルイミダゾリウムイオン、1-エチルー 2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-n-ブチルー 2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-アリルー 3-メチルイミダゾリウム等のメチルイミダゾリウム骨格を有しているイオン液体のカチオンがより好ましく、1-n-ブチルー 3-メチルイミダゾリウムイオンが特に好ましい。

[0210] また、イオン液体のアニオンとしては、フロライドイオン、クロライドイオン、ブロマイドイオン、ヨウダイドイオン等のハロゲンイオンが好ましく、クロライドイオンがより好ましい。

[0211] これらのアニオンとカチオンの組み合わせとしては、1-n-ブチルー 3-メチルイミダゾリウムクロライドが好ましい。更に、1-n-ブチルー 3-メチルイミダゾリウムクロライドとジメチルアセトアミドの混合液として用いることが好ましい。これにより、イオン液体の粘度を減少させて、溶解性を向上させることができる。尚、多糖類、特にセルロースのイオン液体への溶解性を考慮すると、混合液中のジメチルアセトアミドの量は、25～50質量%とすることが好ましい。

[0212] また、多糖類溶解液の希釈に用いるリチウム錯塩溶液中のリチウム錯塩としては、リチウムフロライド、リチウムクロライド、リチウムブロマイド、リチウムヨウダイド等のハロゲン化リチウムが好ましい。これは、多糖類を溶解しているイオン液体が、リチウム錯塩によって置換され、リチウムイオン-多糖類水酸基の相互作用により溶解するためである。中でも、リチウムクロライドがより好ましい。

[0213] また、リチウム錯塩溶液の溶媒としては、リチウムイオンと錯体を形成し、多糖類水酸基との相互作用により多糖類を溶解可能とする溶媒を用いることができるが、ジメチルアセトアミドが好ましい。リチウム錯塩溶液のリチウム錯塩濃度としては、0.5～10質量%が好ましい。

[0214] 上記のようにして得られた多糖類溶解液を、前記多糖類溶解液以外の液体である固形化液体に接触させて、多糖類を固形化して、上記した乾湿式紡糸

又は湿式紡糸により多糖類を紡糸することができる。また前記多糖類を固形化して、多糖類固形物を製造することもできる。前記多糖類固形物として繊維を製造する場合には、乾湿式紡糸、湿式紡糸等の公知の紡糸法により、多糖類を紡糸することができる。

[0215] 前記湿式紡糸又は乾湿式紡糸の紡糸法は、特に限定されず、公知の紡糸法により多糖類を紡糸することができる。

[0216] 乾湿式紡糸とは、一般的に紡糸口金から一旦気体中に吐出された多糖類溶解液を、固形化液体を保持する固形化槽中に導入して、多糖類を紡糸する方法であり、湿式紡糸とは、固形化槽中に配した紡糸口金から吐出された多糖類を紡糸する方法である。

[0217] また、前記多糖類固形物としてフィルムを製造することもでき、かかる場合には、ダイからシート状に吐出させた多糖類溶解液を前記固形化液体に接触させて、前記多糖類を固形化する。フィルムを作製する製法に限定はない。

[0218] 固形化槽とは、多糖類を固形化させるための前記固形化液体が保持された浴槽を意味する。前記固形化液体としては、極性溶媒、及び上述したイオン液体からなる群から選ばれる一種以上が好ましく挙げられる。

[0219] 極性溶媒としては、水、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸、1-ブタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、エタノール、メタノール、ギ酸等が挙げられる。

[0220] 多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸する際、多糖類は、繊維の外側から固形化していくため、繊維を断面方向から見た場合、繊維の内外で構造に差異がしやすい（いわゆるスキン-コア構造がしやすい）傾向にある。この内外の差異が少ないほど、繊維の構造は、均一に近いものとなるため、繊維内における応力に集中が起きにくく、高い強力を得ることができる。

[0221] この内外の構造の差を少なくするためには、多糖類の固形化速度をコントロールする必要がある。固形化速度が速すぎる場合には、繊維の構造は、ス

キンーコア構造となり、固形化速度が遅すぎる場合には、多糖類の固形化が不完全なものとなる。

[0222] 多糖類の固形化は、多糖類が、その溶解液中の良溶媒であるイオン液体に代わり、貧溶媒である固形化液体に接触することで生じる。この貧溶媒の固定化能力の程度により、固形化速度がコントロールされる。

[0223] 本発明においては、固形化液体が上述したイオン液体を含むことにより、多糖類の固形化速度をコントロールすることができる。多糖類溶解液におけるイオン液体と、前記固形化液体中におけるイオン液体は同じ種類であることが好ましい。

[0224] 本発明におけるイオン液体は、別途、精製多糖類繊維を製造したときに用いられた固形化液体からのリサイクル品を含むことが好ましい。前記イオン液体のリサイクル率は、90重量%以上であり、93重量%以上が好ましく、95重量%以上が更に好ましく、98重量%が特に好ましい。リサイクル率は、繊維の生産性に大きく影響を与えるため、可能な限り高い方が好ましい。

[0225] 本発明において、イオン液体のリサイクル率とは、本発明の精製多糖類の製造方法に用いられたイオン液体の全重量における、別途、精製多糖類繊維を製造したときに用いられたイオン液体のリサイクル品の重量比をいう。

[0226] 1槽目の固形化槽におけるイオン液体の濃度の上限値及び下限値としては、以下の値が挙げられる。尚、「1槽目の固形化槽」とは、固形化槽を単数用いる場合には、その固形化槽を示し、固形化槽を複数用いる場合には、紡糸工程において用いられる最初の固形化槽を示す。

[0227] イオン液体がリサイクル品を含む本発明のある態様では、固形化液体におけるイオン液体の濃度の下限値は、20重量%であることが好ましい。本発明において、固形化液体におけるイオン液体の濃度が20重量%未満の場合には、別途、精製多糖類繊維を製造したときに用いられた固形化液体からのイオン液体の回収の際に、リサイクル率が非常に低下することを明らかにした。

- [0228] 固形化液体におけるイオン液体の濃度の上限値は、70重量%であることが好ましく、50重量%であることがより好ましく、40重量%が更に好ましく、30重量%が特に好ましい。
- [0229] 固形化液体におけるイオン液体の濃度の下限値は、0.4重量%であることが好ましく、1重量%がより好ましく、10重量%が更に好ましく、20重量%が特に好ましい。
- [0230] 固形化液体中におけるイオン液体の濃度が高くなるほど、繊維の断面形状が真円からずれていき、繊維の真円性が劣るものとなる。これは、繊維の製造工程で、繊維が十分に固形化される前に、繊維がローラー等に触れ、つぶれた形状になるためである。断面形状が真円から外れると、繊維内で応力集中が生じるため、繊維の強力は低下する。
- [0231] イオン液体の種類とイオン液体の濃度の組合せとして、固形化液体は、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート (C2mimDEP)、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネイト (C2mimMEP)、又は1-エチルー3-メチルイミダゾリウムホスフィネート (C2mimHPO) を0.4重量%~50重量%含有することが好ましい。
- [0232] また、固形化液体は、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート (C2mimDEP)、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネイト (C2mimMEP)、又は1-エチルー3-メチルイミダゾリウムホスフィネート (C2mimHPO) を1重量%~40重量%含有することがより好ましい。
- [0233] 更に、固形化液体は、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート (C2mimDEP) を10重量%~30重量%含有することが特に好ましい。
- [0234] 本発明において、固形化液体を保持した固形化槽を複数用い、多糖類を紡糸する工程の上流から下流に向けて、保持した前記固形化液体中のイオン液体の濃度が順次低くなるように、前記複数の固形化槽を配置し、最上流の前

記固形化槽を用いて、前記多糖類溶解液中の多糖類を紡糸して、精製多糖類繊維の中間体を得て、該中間体を下流に向けて順次、残りの前記固形化槽を用いて紡糸して、精製多糖類繊維を得ることが好ましい。

[0235] 以下、図 1 を参照しながら本発明の精製多糖類繊維の製造方法の一実施形態を説明する。

[0236] 図 1 は多糖類を乾湿式紡糸する方法を例示する概略断面図である。本実施形態においては、乾湿式紡糸について説明するが、紡糸方法は特に限定されず、湿式紡糸であってもよい。

[0237] 先ず、上述したイオン液体に溶解してなる多糖類溶解溶液が、押出機 1 に配した紡糸口金 2 から吐出される。押出機 1 は、1 軸押出機又は 2 軸押出機のどちらでもよい。紡糸口金 2 から吐出された多糖類溶解液が、最上流の固形化槽である第一の固形化槽 5 中の第一の固形化液体 6 と接触することにより、多糖類は紡糸され、多糖類繊維の中間体 7 となる。中間体 7 は、該中間体 7 の走行方向を変えるために配されたローラー 3 と接触した後に、引き取りローラー 4 と接触し、下流の固形化槽である第二の固形化槽 15 に送られる。

[0238] 第二の固形化槽 15 が保持する第二の固形化液体 16 中のイオン液体の濃度は、第一の固形化槽 5 が保持する第一の固形化液体 6 中のイオン液体の濃度より低くなるように設定されている。引き取りローラー 4 を介して、第一の固形化槽 5 から送られてきた中間体 7 は、第二の固形化槽 15 中の第二の固形化液体 16 と接触することにより、さらに紡糸（固定化）され、中間体 7a となる。中間体 7a は、ローラー 3 と接触した後に、引き取りローラー 4 と接触し、更に下流の固形化槽である第三の固形化槽 25 に送られる。

[0239] 第三の固形化槽 25 が保持する第三の固形化液体 26 中のイオン液体の濃度は、第二の固形化槽 15 が保持する第二の固形化液体 16 中のイオン液体の濃度より低くなるように設定されており、中間体 7a は、第三の固形化槽 25 中の第三の固形化液体 26 と接触することにより、さらに紡糸（固定化）され、中間体 7b となる。中間体が複数の固形化槽中の固形化液体と接触し

、徐々に紡糸（固定化）されることにより、最終的に繊維の内外で構造に差異の少ない精製多糖類繊維が製造される。

[0240] このように多段階の槽からなる固形化槽を用いることにより、多糖類の固形化速度を適切にコントロールし、繊維の物性が良いものとなる。固形化槽の段数としては、製造設備上、5段以下が好ましく、3段以下がより好ましい。

[0241] 固形化液体におけるイオン液体の好ましい濃度は、上述した通りである。

[0242] 固形化液体におけるイオン液体の濃度が、70重量%より大きい場合、固形化槽における多糖類又は中間体の滞留時間を大幅に長くしないと繊維を成形することができない。

[0243] 本実施形態においては、繊維の強力を維持する観点から、すべての固形化槽における多糖類又は中間体の滞留時間が300秒以下であることが好ましい。

[0244] また本実施形態においては、生産性の観点から、すべての固形化槽における多糖類又は中間体の滞留時間が120秒以下であることが好ましい。

[0245] また、紡糸の過程において、固形化槽には大量の紡糸溶液（多糖類溶解液）が送り続けられ、固形化液体におけるイオン液体の濃度が上昇傾向にある。固形化液体におけるイオン液体の濃度を0.4重量%未満とする場合、固形化槽に大量の水や有機溶媒の供給が必要となり、生産性の点から十分でない。

[0246] 多段階の槽からなる固形化槽を用いる場合、 n 槽目の固形化槽におけるイオン液体の濃度 X_n と、 $n+1$ 槽目における濃度 X_{n+1} との関係は、 $X_{n+1} \leq 0.8 X_n$ を満たすことが好ましく、 $X_{n+1} \leq 0.6 X_n$ を満たすことがより好ましく、 $X_{n+1} \leq 0.4 X_n$ を満たすことが特に好ましい（なお、 X_n は20重量%以上であることが好ましい）。

[0247] 固形化液体は、イオン液体と、水及び／又は有機溶媒と、からなること、若しくは水、極性溶媒、及び上述したイオン液体からなる群から選ばれる一種以上が好ましい。該有機溶媒は極性溶媒であることが好ましく、極性溶媒

としては、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、N，N－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸、1－ブタノール、2－プロパノール、1－プロパノール、エタノール、メタノール、ギ酸等が挙げられる。固形化速度は、アルコールとケトンの炭素数が同じ場合、水＞アルコール＞ケトンの順であり、炭素数が小さいものの方が、固形化速度は速い。これらを適宜組み合わせることで固形化速度のコントロールが可能である。固形化速度が遅くなりすぎないという観点から、炭素数が5以下のアルコールやケトンが好ましい。

[0248] また、多糖類の固形化速度は、固形化槽の温度によってもコントロールすることができる。固形化槽を複数用いる場合には、すべての固形化槽の温度をコントロールすることが好ましい。すべての固形化槽中の固形化液体の温度としては、5～60℃が好ましく、10～40℃がより好ましく、20～40℃が特に好ましい。固形化液体の温度が5℃以上の場合、水を用いた固形化液体が部分的に凍結するおそれがない。60℃以下の場合、固形化液体の蒸発量が大きくなりすぎず、徒に固形化液体に水や有機溶媒を供給する必要が無く、生産性が低下しすぎることがない。

[0249] 本発明において、資源の有効活用の観点から、別途、精製多糖類繊維を製造したときに用いられた固形化液体からのイオン液体を再利用（リサイクル）することが好ましい。

そのため、固形化液体中のイオン液体は、多糖類溶解液中のイオン液体と同様に熱安定性にすぐれたものであることが好ましく、1－エチル－3－メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート（C2mimDEP）が特に好ましい。固形化液体中のイオン液体の熱安定性が高い程、イオン液体の熱分解が抑えられるため、繊維を生産するために必要なイオン液体の量を低減でき、生産性を向上させることができる。

[0250] リサイクルの方式としては、特に限定されず、イオン交換樹脂、イオン交換膜、スプレードライ等が挙げられ、スプレードライが好ましい。該スプレードライは、回収されたイオン液体が受ける熱量が少なく、耐熱性が低く、

熱分解しやすいイオン液体に対しても好適に用いられる。

[0251] 上述したように、本発明の精製多糖類繊維は、極性溶媒又はイオン液体を含む液体を用いて得られるものであるため、ビスコース法のように化学反応を伴わずに製造される。そのため、製造工程において、繊維物性に悪影響を受けることがない。従って、本発明の精製多糖類繊維は、高強力を維持している。

[0252] また、イオン液体は、極性溶媒よりも溶解能が優れているため、イオン液体を用いて得られる精製多糖類繊維は、均一な繊維であり、更に高強力を維持している。

[0253] このようにして得られた精製多糖類繊維の強力 $T B$ は、 5.1 cN/dtex 以上が好ましく、 5.4 cN/dtex 以上がより好ましい。

[0254] 次に、図2を参照しながら本発明の多糖類繊維の製造方法の一実施形態を説明する。

[0255] 図2は多糖類を湿式紡糸する方法を例示する概略断面図である。本実施形態においては、湿式紡糸について説明するが、紡糸方法は特に限定されず、乾湿式紡糸であってもよい。

[0256] 上述したイオン液体に溶解してなる多糖類溶解溶液を、押出機101に配した紡糸口金102から吐出させる。押出機101は、1軸押出機又は多軸押出機のどちらでもよい。紡糸口金102から吐出された多糖類溶解液が、固形化槽105中の固形化液体106と接触することにより、多糖類は紡糸され、多糖類繊維107となる。多糖類繊維107を、該多糖類繊維107の走行方向を変えるために配されたローラー103と接触させた後に、引き取りローラー104と接触させ、その後の工程に送る。

[0257] 本実施形態において、ローラー103は、固形化槽105中に配されているが、かかる配置は特に限定されず、固形化槽105の液面上で、液面と接触した状態、又は非接触の状態のいずれの状態でも配置されていてもよい。

[0258] 本実施形態において、ローラー103と多糖類繊維107との動摩擦係数は0.05～0.35である。ここで、動摩擦係数とは、次の測定法で測定

した値である。

[0259] 摩擦体である表面を、ガイド又はローラーと同じ材質で作製した直径25 mmの円筒に、多糖類繊維を0.353 cN/dtexの張力をかけながら、多糖類繊維の摩擦体への入り方向と出方向を90°にして、25℃、65%RHの雰囲気下、100 m/minの速度で摩擦させた時の多糖類繊維の動摩擦係数 μ を以下の式に従って求めた。

[0260] [数1]

$$\mu = \frac{360 \times 2.3026}{2\pi\theta} \times \log_{10} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

[0261] T_1 : 摩擦体への入側の張力 (1 dex当たり0.353 cN相当の張力とする)
 T_2 : 摩擦体より出側の張力

θ : 90°

π : 円周率

該動摩擦係数が0.35より大きい場合、製造工程において、多糖類繊維の糸切れや毛羽が生じ、多糖類繊維の生産性及び多糖類繊維の品質に支障をきたす。

[0262] 該動摩擦係数が0.05より小さい場合、製造工程において、走行する多糖類繊維が走行ラインから脱線し、多糖類繊維の生産性に支障をきたす。

[0263] ローラー103は、金属、フッ素含有樹脂、又はセラミックからなるものであることが好ましい。ローラー103が固形化槽105中に配される場合には、固形化液体106に対する耐腐食性が要求されるため、フッ素含有樹脂、又はセラミックがより好ましく挙げられる。

[0264] また、ローラー103が加熱機能を有し、多糖類繊維107を乾燥させることができる場合には、温度管理がしやすいことから金属がより好ましく挙げられる。

[0265] 前記金属としては、ステンレススチール、ニッケル、チタン等が挙げられ

る。

[0266] 前記フッ素含有樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。

[0267] 前記セラミックとしては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素等が挙げられる。

[0268] また、ローラー 103 は、その表面に上記金属、フッ素含有樹脂、又はセラミックがコーティングされ、表面以外がこれら以外の材質からなるものであってもよい。

[0269] 尚、ここでは、多糖類繊維の走行方向をローラーで変化させる場合について説明したが、ローラーではなく、繊維に接触してその方向を調節するガイド機能を有するものであればいずれも用いることができる。

[0270] 次に、精製セルロース繊維の製造方法の一実施形態を説明する。

[0271] 図 3 はセルロースを湿式紡糸する第一の実施形態を例示する概略断面図である。

[0272] 上述したイオン液体を含む液体に溶解してなるセルロース溶解溶液を、押出機 201 に配した紡糸口金 202 から吐出させる。押出機 201 は、1 軸押出機又は多軸押出機のどちらでもよい。紡糸口金 202 から吐出されたセルロース溶解液が、固形化槽 205 中の固形化液体 206 と接触することにより、セルロースは固化され、精製セルロース繊維 207 となる。精製セルロース繊維 207 を、該精製セルロース繊維 207 の走行方向を変えるために配されたローラー 203 と接触させた後に、引き取りローラー 204 と接触させ、その後の工程に送る。

[0273] 本実施形態において、ローラー 203 は、固形化槽 205 中に配されているが、かかる配置は特に限定されず、固形化槽 205 の液面上で、液面と接触した状態、又は非接触の状態のいずれの状態でも配置されていてもよい。

[0274] 尚、ここでは、精製セルロース繊維の走行方向をローラーで変化させる場合について説明したが、ローラーではなく、精製セルロース繊維に接触して

その方向を調節するガイド機能を有するものであればいずれも用いることができる。

[0275] 本実施形態において、紡糸口金 202 から吐出されるセルロース溶解液の吐出方向に沿って、固形化槽 205 中を固形化液体 206 が流れる。即ち、製造工程において、精製セルロース繊維 207 が巻き取られる速度 V_a と固形化槽 205 中を流れる固形化液体 206 の流速 V_b との角度が 45° 以下であることが好ましく、 15° 以下であることがより好ましく、 0° であることが特に好ましい。これにより、精製セルロース繊維 207 と固形化液体 206 との摩擦が大きくなり、精製セルロース繊維 207 に破断が生じるおそれがない。

[0276] また、固形化槽 205 中を流れる固形化液体 206 の流速 V_b は、引き取りローラー 204 を介して精製セルロース繊維 207 を巻き取る速度 V_a の $10\sim90\%$ であることが好ましく、 $30\sim80\%$ であることがより好ましい。 10% 以上の場合、固形化液体 206 と精製セルロース繊維 207 との摩擦が大きくなり、糸切れがより抑制される。 90% 以下の場合、固形化槽 205 の水流が安定したものなり、均一な精製セルロース繊維 207 が得られやすい。

[0277] 更に、精製セルロース繊維 207 を強力化する場合には、セルロースを速い速度で紡糸することが望ましいことから、流速 V_a は分速 50 m 以上であることが好ましく、 80 m 以上であることがより好ましく、 120 m 以上であることが特に好ましい。

[0278] 流速 V_a 及び流速 V_b が、かかる二つの条件を満たすことにより、更に強ちに優れた精製セルロース繊維を得ることができる。

[0279] 図 4 は、セルロースを乾湿式紡糸する第二の実施形態を例示する概略断面図である。

[0280] 上述したイオン液体に溶解してなるセルロース溶解溶液を、押出機 311 に配した紡糸口金 312 から吐出する。押出機 311 は、1 軸押出機又は 2 軸押出機のどちらでもよい。紡糸口金 312 から吐出されたセルロース溶解

液は、一旦空気中に紡出され、次いで固形化槽 3 1 5 に充填された固形化液体 3 1 6 へと浸漬される。そして、セルロースは、固形化され、精製セルロース繊維 3 1 7 となり、流管 3 1 3 へと導かれる。

[0281] ここで、固形化槽 3 1 5 中の固形化液体 3 1 6 は、供給配管 3 1 5 a から供給される。固形化液体 3 1 6 の一部は、排出配管 3 1 5 b から排出されるが、固形化液体 3 1 6 の大部分が流管 3 1 3 を通って落下していく。精製セルロース繊維 3 1 7 は、かかる固形化液体 3 1 6 の自由落下に合わせて走行してゆく。これにより、精製セルロース繊維 3 1 7 と固形化液体 3 1 6 との摩擦が大きくなり、精製セルロース繊維 3 1 7 に破断が生じるおそれがない。

[多糖類固形物の製造装置]

次に、図 5 を参照しながら本発明の多糖類固形物の製造装置の一実施形態を説明する。

[0282] 図 5 に示されるように、本実施形態の多糖類固形物の製造装置 4 2 0 は、多糖類溶解液を作製する溶解装置 4 1 2、吐出機 4 0 1、固形化槽 4 0 5、及び洗浄槽 4 0 8 を備えるものである。本実施形態の多糖類固形物の製造装置 4 2 0 は、多糖類固形物として繊維を製造するための構成を備えている。

[0283] より具体的には、本実施形態の多糖類固形物の製造装置 4 2 0 は、多糖類を湿式紡糸するための構成を備えているが、乾湿式紡糸のための構成を備えたものであってもよい。

[0284] 図 6 は、本実施形態における吐出機 4 0 1 の構成を例示する概略断面図である。吐出機 4 0 1 のシリンダ 4 1 0 内には、スクリー軸 4 1 1 b にフライト 4 1 1 a を取り付けられた単軸スクリー 4 1 1 が備えられており、単軸スクリー 4 1 1 の回転により、多糖類溶解液は軸方向に押出され、押出された該多糖類溶解液の吐出量を、ギアポンプ 4 1 3 が定量だけ吐出するように調節している。

[0285] 尚、本実施形態において吐出機 4 0 1 は、1 軸押出機であるが、多軸押出機であってもよく、押出し方式は限定されず、どのような手段を用いてもよ

い。

[0286] 図5に示されるように、溶解装置412において、多糖類原料414がイオン液体を含む液体に溶解され、多糖類溶解液として、吐出機401に送られる。吐出機401の吐出口402から吐出された多糖類溶解液が、固形化槽405中の固形化液体406と接触することにより、多糖類は紡糸され、多糖類繊維407となる。多糖類繊維407を、該多糖類繊維407の走行方向を変えるために配されたローラー403と接触させた後に、引き取りローラー404と接触させ、その後の工程に送る。

[0287] 溶解装置412は、攪拌機能を有していてもいなくともよい。本実施形態において、溶解装置412は、吐出機401とは別の構成として示されているが、吐出機401が溶解装置を兼ねる場合は、吐出機401が溶解装置412となる。

[0288] 本実施形態において、ローラー403は、固形化槽405中に配されているが、かかる配置は特に限定されず、固形化槽405の液面上で、液面と接触した状態、又は非接触の状態のいずれの状態でも配置されていてもよい。

[0289] 次いで、多糖類繊維407は、洗浄槽408を通り、洗浄槽408中の洗浄液409によって洗浄される。

[0290] 洗浄液409としては、多糖類繊維407の溶解性が低く、かつ不純物を除去するものであれば特に限定されないが、通常は水又は温水が用いられる。洗浄された多糖類繊維407を、該多糖類繊維407の走行方向を変えるために配されたローラー403'と接触させた後に、引き取りローラー404'と接触させ、その後の工程に送る。

[0291] 尚、ローラー403'は、固形化槽405に配されているローラー403と同様のものである。

[0292] 本実施形態においては、例えば、溶解装置412の内部部品、吐出機401の内部部品、ギアポンプ413、吐出口402、固形化槽405、及び洗浄槽408等、イオン液体の接触部位は、上述したイオン液体に対し耐腐食性を有する。ここで、吐出機401の内部部品とは、図6において示した吐

出機 401 のシリンダ 410 内を構成する単軸スクリー 411 等を意味する。これらは多糖類繊維 407 の製造過程において、常にイオン液体と接触しているため、耐腐食性を有することにより、多糖類固形物の製造装置 420 の劣化を抑制し、多糖類繊維 407 の生産性を維持することができる。

[0293] イオン液体に対し耐腐食性を有する材料とは、イオン液体に対する腐食速度が 0.5 mm/年以下であるものが好ましい。腐食速度とは、特許第 4478392 号公報に記載される方法によって、測定される腐食速度であり、具体的には銀からなる試験容器内に上述したイオン液体を満たし、該材料を 14 日間浸漬して除去された厚みから、mm/年として算出されるものである。

[0294] また、前記イオン液体の接触部位は、イオン液体に対して 0.5 mm/年以下の腐食速度を有する材料でコーティングされたものであってもよい。前記接触部位が耐腐食性を有すれば、多糖類固形物の製造装置 420 の劣化を抑制し、多糖類繊維 407 の生産性を維持することができる。

[0295] イオン液体に対して 0.5 mm/年以下の腐食速度を有する材料とは、ステンレススチール、ニッケル、チタン等の金属；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素含有樹脂；酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素等のセラミック等が挙げられる。

[0296] このような多糖類固形物の製造装置を用いて、例えば、多糖類繊維を生産性よく製造することができる。

[0297] このような強力に優れた精製多糖類繊維を用いたゴムー繊維複合体をカーカスプライ、ベルトプライ、又はベルト保護層に使用することで、高性能のタイヤを得ることができる。なかでも、本発明のゴムー繊維複合体をカーカスプライに使用することが好ましく、耐圧性や耐サイドカット性に優れたタイヤを得ることができる。

[0298] また、タイヤにおける使用箇所は特に限定されないが、カーカスプライ、ベルトプライ及びベルト保護層の少なくとも一方にゴムー繊維複合体を使用

してもよいが、カーカスプライやベルトプライ又はベルト保護層の両方、若しくはカーカスプライやベルトプライ又はベルト保護層の全てに使用することもできる。

[0299] 前記多糖類繊維から作製されるコードとしては、撚りを加えた1本のフィラメント束からなる片撚り構造、下撚りした2本のフィラメント束を上撚りにて合わせた双撚り構造、若しくは下撚りした2本以上のフィラメント束を上撚りにて合わせた複数本撚り構造が採用される。コード1本当たりの繊維としては、1000～10000 d t e x が好ましく、1400～6000 d t e x がより好ましく、1400～4000 d t e x が更に好ましい。1000 d t e x 未満のコードを用いると、タイヤ強度を保つためにカーカスの枚数を増やす必要があり、タイヤ製造のコストアップにつながる。10000 d t e x を超えるコードを用いるとカーカス層の厚さが必要以上に増加してしまい、タイヤ重量の増加を招く。

[0300] コードの撚り係数は、0.20～0.80が好ましく、0.30～0.80がより好ましく、0.40～0.70が更に好ましく、0.50～0.70が特に好ましい。

[0301] 撚り係数 $\tan \theta$ は、以下の式で求まる。

[0302] [数2]

$$\tan \theta = T \sqrt{0.125 \times \frac{D}{\rho}} \times 10^{-3}$$

[0303] D : 総デシテック数

P : コード比重

T : 撚り数 (回 / c m)

[繊維ーゴム複合体]

前記精製多糖類繊維または前記コードを R F L (r e s o l c i n - f o r m a l i n - l a t e x) 等の一般的な接着剤に浸漬して、ディップ処理

し、乾燥工程及びベーキング工程からなる熱処理を行う。このようにして作製したディップコードをコーティングゴム等のゴム材料と複合化、若しくはコーティングゴムでトッピングし、繊維ーゴム複合体を作製する。

[フィルムーゴム複合体]

また、本発明の多糖類固形物の製造装置を用いて製造した多糖類固形物がフィルムの場合には、該フィルムを用いたフィルムーゴム複合体をインナーライナー層に使用することで、高性能のタイヤを得ることができる。かかるインナーライナー層により、タイヤの空気漏れを防止し、タイヤの空気圧を一定に保つことができる。インナーライナー層の該フィルムの枚数に限定はなく、1枚のみの単層、2枚以上の複数層であってもよい。

[0304] フィルムーゴム複合体の製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

[0305] 繊維ーゴム複合体と同じように、フィルムをRFL (resolc in-formal in-latex) 等の一般的な接着剤に浸漬して、ディップ処理し、乾燥工程及びベーキング工程からなる熱処理を行い、コーティングゴムでトッピングし、フィルムーゴム複合体を作製する。

[0306] 本発明のゴムー繊維複合体、及び前記フィルムーゴム複合体に用いられるゴムは、例えば、天然ゴム (NR)、炭素ー炭素二重結合を有する合成ゴム、又はこれらの2種以上をブレンドしたゴム組成物から得られる。若しくは本発明の繊維ーゴム複合体、及び前記フィルムーゴム複合体には、例えば、天然ゴム (NR)、炭素ー炭素二重結合を有する合成ゴム、又はこれらの2種以上をブレンドしたものが、ゴム組成物として用いられる。

[0307] 前記合成ゴムとしては、例えば、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン等の共役ジエン化合物の単独重合体であるポリイソプレンゴム (IR)、ポリブタジエンゴム (BR)、ポリクロロプレンゴム等；前記共役ジエン化合物とスチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類等のビニル化合物との共重合体であるスチレンブタジエン共重合ゴム (SBR)、ビニルピリジンブタジエンスチレン共重合ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合

ゴム、アクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メタアクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メチルアクリレートブタジエン共重合ゴム、メチルメタアクリレートブタジエン共重合ゴム等；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類とジエン化合物との共重合体〔例えばイソブチレンイソプレン共重合ゴム（IIR）〕；オレフィン類と非共役ジエンとの共重合体（EPDM）〔例えばエチレンープロピレンーシクロペンタジエン三元共重合体、エチレンープロピレンー5－エチリデンー2－ノルボルネン三元共重合体、エチレンープロピレンー1，4－ヘキサジエン三元共重合体〕；さらに、これら各種ゴムのハロゲン化物、例えば塩素化イソブチレンイソプレン共重合ゴム（CIIR）、臭素化イソブチレンイソプレン共重合ゴム（Br-IIR）等、ノルボルネンの開環重合体が挙げられる。

[0308] 上記の合成ゴムにシクロオレフィンを開環重合させて得られるポリアルケナマー〔例えばポリペンテナマー〕、オキシラン環の開環重合によって得られるゴム〔例えば硫黄加硫が可能なポリエピクロロヒドリಂಗム〕、ポリプロピレンオキシドゴム等の飽和弾性体をブレンドすることができる。

[0309] 本発明で使用するゴム組成物には、硫黄、有機硫黄化合物、その他の架橋剤を、上記ゴム成分100重量部に、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは1～5重量部配合されてもよく、また加硫促進剤をゴム成分100重量部に、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.5～5部配合してもよい。この場合、加硫促進剤の種類は限定されないが、ジベンゾチアジルサルファイド（DM）、ジフェニルグアニジン（D）などを用いることで加硫時間を短くすることができる。

[0310] また、本発明で使用するゴム組成物には、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系プロセスオイル、エチレンー α －オレフィンのコオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン等の鉱物油；ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油等の植物油などのオイルを配合してもよい。

[0311] さらに、本発明で使用するゴム組成物には、常法に従い、目的、用途など

に応じてカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、クレイ、マイカ等の充填剤；亜鉛華、ステアリン酸等の加硫促進助剤；老化防止剤等の、通常ゴム業界で使用される配合剤を添加してもよい。

[0312] 本発明のタイヤは、本発明のゴム－繊維複合体、及び前記フィルム－ゴム複合体を用い、通常の成型、加硫工程を経ることで、作製できる。

実施例

[0313] 次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

〔マルチフィラメントの作製〕

セルロースを、1－エチル－3－メチルイミダゾリウムアセテート（C 2 A m i m A c）、1－アリル－3－メチルイミダゾリウムクロライド（A m i m C l）、又は1－エチル－3－メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート（C 2 m i m D E P）に溶解した多糖類溶解液を紡糸温度に加熱後、押出機にて、紡糸溶液中のイオン液体と同一種類のイオン液体を所定の濃度で含む固化浴（1段目凝固浴）中に、所定のA i r－g a p距離で押し出し、所定時間滞留させ、洗浄、乾燥の工程を経て、表1～4に示す実施例1～10、比較例1～9のマルチフィラメント（繊維）を得た。

尚、マルチフィラメント（繊維）の製造条件の詳細については、表1～4に示す。

各実施例及び比較例におけるマルチフィラメント（繊維）の性状を、以下の試験方法で測定し、結果を表1～4に示した。

[0314] （1）強力及び切断伸度

10cmあたり、4回の仮撚りをした繊維について、引張試験機を用いて、25℃、55％RH条件で引張試験を行った。強力は、破断強力を繊維で除したものであり、切断伸度は、破断時の伸度である。

（2）リサイクル効率

実施例1～10、比較例1～9のマルチフィラメント（繊維）において、作製に用いたイオン液体の全重量における、別途、精製多糖類繊維を製造した

ときに用いられたイオン液体のリサイクル品の重量比の割合をリサイクル効率（％）とした。

リサイクルは水を蒸発させて行う為、必要な熱量は単純に水分濃度（１００重量％－イオン液体の重量％濃度）にほぼ比例する。従って同一量のイオン液体を得るには水分濃度が低い方が少ない熱量で済む。

表１～４中、リサイクル効率が０．４％未満を×、０．４％以上２０％未満を△、２０％以上を○と評価した。

（３）歩留まり

実施例１～１０、比較例１～９のマルチフィラメント（繊維）の生産工程において、繊維を作製できなかった場合を×、繊維を作製できたが、繊維物性において、２５℃における強力ＴＢ（ｃＮ／ｄｔｅｘ）と切断伸度ＥＢ（％）の関係が下記式（１）を満たさない場合又は紡糸時の糸切れ頻度が多いものを△、満たす場合を○と評価した。結果を表１～４に示す。

[0315] [数3]

$$\frac{TB}{EB^{-0.52}} \geq 13 \quad \dots (1)$$

[0316]

[表1]

多糖類種	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
	セルロース		セルロース		セルロース		セルロース		セルロース	
紡糸溶液	多糖類濃度	wt%	10		10		10		10	
	イオン液体種		C2mimDEP		C2mimDEP		C2mimDEP		C2mimDEP	
第1凝固浴	液種		水		水		水		水	
	濃度	wt%	0.2		0.6		0.6		0.6	
	温度	℃	20		20		20		20	
Air-gap距離		mm	55		45		125		45	
	歩留り		○		○		×		○	
繊維物性	リサイクル効率		×		△		×		△	
	強度	cN/dtex	4.0		3.5		4.5		3.4	
	切断伸度	%	8.2		9.2		4.9		10.7	

[0317]

[表2]

多糖類種	比較例6		比較例7		比較例8		比較例9	
	セルロース	10	セルロース	10	セルロース	10	セルロース	10
紡糸溶液	多糖類濃度 wt%		C2mimDEP		C2mimDEP		C2mimDEP	
第1凝固浴	液種	水	水	水	水	水	水	水
	濃度 wt%	40	40	65	75	75	75	75
	温度 ℃	20	20	20	20	20	20	20
Air-gap距離	mm	45	45	45	55	55	115	115
リサイクル効率		○	○	○	○	○	△	○
繊維物性	強度 cN/dtex	2.7	2.7	2.5	2.7	2.7	2.6	2.6
	切断伸度 %	9.1	9.1	8.0	7.5	7.5	5.1	5.1

[0318]

[表3]

多糖類種	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
	セルロース		セルロース		セルロース		セルロース		セルロース	
紡糸溶液	10		10		10		10		10	
	C2mimDEP		C2mimDEP		C2mimDEP		C2mimDEP		C2mimDEP	
	水		水		水		水		水	
	0.6		0.6		25		25		35	
	20		20		20		20		20	
第1凝固浴	55		115		55		115		115	
	mm		mm		mm		mm		mm	
	Air-gap距離		Air-gap距離		Air-gap距離		Air-gap距離		Air-gap距離	
リサイクル効率	歩留り		歩留り		歩留り		歩留り		歩留り	
	リサイクル効率		リサイクル効率		リサイクル効率		リサイクル効率		リサイクル効率	
	リサイクル効率		リサイクル効率		リサイクル効率		リサイクル効率		リサイクル効率	
繊維物性	強度		強度		強度		強度		強度	
	cN/dtex		cN/dtex		cN/dtex		cN/dtex		cN/dtex	
繊維物性	切断伸度		切断伸度		切断伸度		切断伸度		切断伸度	
	%		%		%		%		%	

[0319]

[表4]

多糖類種		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
紡糸溶液	多糖類濃度	セルロース	セルロース	セルロース	セルロース	セルロース
	イオン液体種	10	10	10	10	10
第1凝固浴	液種	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimAc	AminCl
	濃度	水	水	水	水	水
	温度	35	65	65	25	25
Air-gap距離	温度	20	20	20	20	20
	mm	55	115	55	55	55
リサイクル効率		○	△	○	○	○
繊維物性	リサイクル効率	○	○	○	○	○
	強度	5.5	7.9	3.9	5.6	5.4
切断伸度		11.0	5.1	12.1	10.3	10

表1～2に示されるように、固形化槽（第1凝固浴）中の固形化液体におけるイオン液体の濃度が0.4重量%未満の比較例1においては、リサイクル効率が低く、得られた精製多糖類繊維の強力は低いものであった。

また、固形化槽中の固形化液体におけるイオン液体の濃度が0.4重量%未満の比較例3においては、リサイクル効率が低く、得られた精製多糖類繊維の切断伸度は低いものであった。

また、固形化槽中の固形化液体におけるイオン液体の濃度が70重量%を超える比較例8、9においては、得られた精製多糖類繊維の強力は低いものであった。

また、Air-gap（多糖類溶解液が繊維状に押し出されてから固形化液体に接触するまでの距離D）が50mm未満の比較例2、5、6、7においては、得られた精製多糖類繊維の強力は低いものであった。

また、Air-gapが120mmを超える比較例4においては、多糖類溶解液を紡糸することができないため、精製多糖類繊維を得られず、歩留まりが悪かった。

一方、表3～4に示されるように、実施例1～10においては、リサイクル効率が高く、強力及び切断伸度の高い精製多糖類繊維が歩留まりよく得られた。

[マルチフィラメントの作製]

セルロースを、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート（C2AmimAc）、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（AmiinCl）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート（C2mimDEP）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホスフィネート（C2mimHPO）、又は1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネイト（C2mimMEP）に溶解した多糖類溶解液を紡糸温度に加熱後、押出機にて、上記いずれかのイオン液体を所定の濃度で含む固形化浴中若しくは固形化槽中に押し出し、所定時間滞留させ、洗浄、乾燥の工程を経て、表5～6に示す実施例11～21、比較例10のマルチフィラメ

ント（繊維）を得た。

[0320] 尚、マルチフィラメント（繊維）の製造条件の詳細については、表5～6に示す。

[0321] 実施例11～21、比較例10では、表5～6に記載の原料（多糖類を含む原料）から、多糖類を精製した。セルロース及びヘミセルロースについては、クラフト法により精製した。キチンについては、カニなど甲殻類の外骨格を塩酸で脱灰処理し、アルカリで脱タンパク処理することにより精製した。

[0322] 表5～6に記載の原料から精製された多糖類を、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート（C2AmimAc）、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（AminCl）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート（C2mimDEP）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホスフィネート（C2mimHPO）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネイト（C2mimMEP）、N-メチルモルフォリン-N-オキシド（NMMO）、又はメチルトリブチルホスホニウムクロライド（MBP Cl）と、ジメチルアセトアミド（DMAc）と、の混合液に溶解し、多糖類溶解液を得た。この多糖類溶解液を紡糸温度に加熱後、押出機にて固形化浴中に押し出し、洗浄、乾燥の工程を経て、表5～6に示す実施例11～21、比較例10のマルチフィラメント（繊維）を得た。

[0323] 各実施例及び比較例におけるマルチフィラメント（繊維）の性状を、以下の試験方法で測定し、結果を表5～6に示した。また、各実施例及び比較例におけるマルチフィラメント（繊維）中の各成分の重量%を表5～6に示す。

（1）繊維度

繊維を100m採取し、130℃で30分乾燥させた後、乾燥したデシケータ中で室温になるまで放冷後、重量を測定した。10000mあたり1gが1d texとなるため、100mの重量から繊維度を算出した。

(2) 強力及び切断伸度

10cmあたり、4回の仮撚りをした繊維について、引張試験機を用いて、25℃、55%RH条件で引張試験を行った。強力は、破断強力を繊度で除したものであり、切断伸度は、破断時の伸度である。

(3) 資源利用率

実施例11～21、比較例10のマルチフィラメント（繊維）において、原料を100としたときに、得られた繊維の重量を資源利用率とした。

[コードの作製]

得られたマルチフィラメントを下撚りした後、前記マルチフィラメントを2本合わせて上撚りしてコードを作製した。下撚り及び上撚りの回数を表5～6に示した。

[ディップコードの作製]

前記コードをRFL (resolcin-formalin-latex) 接着剤に浸漬して、ディップ処理し、乾燥工程及びベーキング工程からなる熱処理を行った。乾燥工程は150℃×150秒間（実施例11～21、比較例10）、 $1 \times 10^{-3} \text{ N/dtex}$ の張力で行った。ベーキング工程は乾燥工程と同温度、同時間、同張力で乾燥工程に引き続いて行い、ディップコードを作成した。

[カーカスプライ材の作製]

前記ディップコードをコーティングゴムでカレンダーし、カーカスプライ材を作製した。

[タイヤの作製]

前記コーティングゴムでトッピングしたディップコードを用いて、通常の成型、加硫工程を経て、185/60R14（実施例11～21、比較例10）のタイヤを作成した。

[0324] 各実施例及び比較例におけるタイヤの性状を、以下の試験方法で測定し、結果を表5～6に示した。

(1) ドラム耐久性

各実施例及び比較例におけるタイヤを $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の室内でJIS規格の最大空気圧に調整してから24時間放置後、空気圧の再調整を行い、JIS規格の最大荷重の2倍の荷重をタイヤに負荷し、直径約1.7mのドラム上で速度60km/hで走行テストを（実施例11～21、比較例10）行った。

[0325] この際の故障発生までの走行距離を測定し、比較例10のタイヤの故障発生までの走行距離を100として指数表示した。指数の大きい方が故障発生までの走行距離が長く、高荷重時の耐久性に優れていることを示す。

[0326]

[表5]

原料		比較例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
		針葉樹	針葉樹	広葉樹	針葉樹	広葉樹	単子葉植物
第1主成分		セルロース	セルロース	セルロース	セルロース	セルロース	セルロース
第2主成分		-	ヘミセルロース	ヘミセルロース	ヘミセルロース	ヘミセルロース	ヘミセルロース
第3主成分		-	-	-	-	-	-
繊維中の第1主成分の重量	%	97.8	80.9	96.1	81.1	96.7	68.6
繊維中の第2主成分の重量	%	-	16.4	1.0	16.1	0.1	29.6
繊維中の第3主成分の重量	%	-	-	-	-	-	-
繊維中のその他成分の重量	%	2.2	2.7	2.9	2.8	3.2	1.8
溶解		NMMO	C2mimAc	C2mimDEP	NMMO	C2mimDEP	C2mimMEP
強力	cN/dtex	4.29	5.23	5.57	4.03	5.14	5.11
切断伸度	%	5.81	10.92	11.27	5.72	12.02	9.72
織度	dtex	1842	1839	1857	1864	1827	1799
コード構造		1840/2	1840/2	1840/2	1840/2	1840/2	1840/2
上燃数	回/10cm	47	47	47	47	47	47
下燃数	回/10cm	47	47	47	47	47	47
資源利用率	%	48	75	61	75	62	61
ドラム耐久性	INDEX	100	155	160	100	160	140

[0327]

[表6]

原料		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
		針葉樹 + 甲殻類の外骨	バガス	竹	広葉樹	広葉樹	広葉樹
第1主成分		セルロース	セルロース	セルロース	セルロース	セルロース	セルロース
第2主成分		ヘミセルロース	ヘミセルロース	ヘミセルロース	ヘミセルロース	ヘミセルロース	ヘミセルロース
第3主成分		キチン	-	-	-	-	-
繊維中の第1主成分の重量	%	80.2	75.6	72.6	74.3	89.3	84.7
繊維中の第2主成分の重量	%	16.5	22.7	21.2	21.4	7.3	12.5
繊維中の第3主成分の重量	%	1.0	-	-	-	-	-
繊維中のその他成分の重量	%	2.3	1.7	6.2	4.3	3.4	2.8
溶媒		C2minDEP	AminCl	C2minHPO	MBP Cl+DMAC	C2minDEP	C2minDEP
強度	cN/dtex	4.30	4.83	5.03	4.57	5.41	5.30
切断伸度	%	5.93	10.92	12.48	8.34	11.27	12.32
繊維度	dtex	1842	1867	1823	1842	1859	1859
コード構造		1840/2	1840/2	1840/2	1840/2	1840/2	1840/2
上燃数	回/10cm	47	47	47	47	47	47
下燃数	回/10cm	47	47	47	47	47	47
資源利用率	%	70	82	71	67	63	66
ドラム耐久性	INDEX	105	145	160	120	155	165

表5～6に示されるように、実施例11～21においては、用いた精製多糖類繊維の強力及び切断伸度が高く、結果として良好なタイヤ性能が得られた。

[0328] 一方、比較例10においては、用いた精製多糖類繊維の強力及び切断伸度が低く、コード切断までのエネルギーが低いため、良好なタイヤ性能が得られなかった。更に、比較例10は、セルロースのみを主成分とするため資源利用率が低かった。

[セルロース繊維の作製]

パルプを1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (AmimCl)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (C2mimAc)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート ($\text{C2mim}(\text{EtO})_2\text{PO}_2$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネイト (C2mimMeOHPO_2)、又は1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホスフィネイト ($\text{C2mimH}_2\text{PO}_2$) に溶解したセルロース溶解液をそれぞれ作製し、これを紡糸温度に加熱後、表7に示す条件下で、押出機にて固形化槽中に押し出し、洗浄、乾燥の工程を経て、実施例22～28、比較例11～12のセルロース繊維を得た。

[0329] 各実施例及び比較例におけるセルロース繊維の性状、及セルロース繊維の製造工程について、以下の試験方法で測定し、結果を表7に示した。

(1) 繊維-ローラー動摩擦係数

繊維-ローラー間の動摩擦係数は、摩擦体である表面をガイド又はローラーと同じ材質で作製した直径25mmの円筒に、繊維を 0.353cN/dtex の張力をかけながら、繊維の摩擦体への入り方向と出方向を 90° にして、 25°C 、 $65\%\text{RH}$ の雰囲気下、 100m/min の速度で摩擦させた時の繊維の動摩擦係数 μ を以下の式に従って求めた。

[0330]

[数4]

$$\mu = \frac{360 \times 2.3026}{2\pi\theta} \times \log_{10} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

[0331] T_1 : 摩擦体への入側の張力 (1 d t e x 当り 0. 3 5 3 c N 相当の張力とする)

T_2 : 摩擦体より出側の張力

θ : 9 0 °

π : 円周率

(2) 糸切れ・毛羽

上記セルロース繊維の製造工程でセルロース繊維に糸切れ・毛羽が生じたものを×、セルロース繊維に糸切れ・毛羽が生じなかったものを○と判定した。

(3) 糸落ち

上記セルロース繊維の製造工程でセルロース繊維の糸落ちが生じたものを×、セルロース繊維の糸落ちが生じなかったものを○と判定した。

[0332]

[表7]

[illegible]

表 7 に示されるように、ローラーと多糖類繊維との動摩擦係数が 0.05 ～ 0.35 である実施例 22 ～ 28 においては、繊維に糸切れ・毛羽、製造工程での繊維の糸落ちが生じることなく良好な生産性を示した。

- [0333] 一方、ローラーと多糖類繊維との動摩擦係数が 0.35 より大きい比較例 11 においては、繊維に糸切れ・毛羽が生じていたため、また、ローラーと多糖類繊維との動摩擦係数が 0.05 より小さい比較例 12 においては、多糖類繊維が走行ラインから脱線する糸落ちが生じていたため繊維の生産性が低下していた。

[精製セルロース繊維の作製]

パルプを 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (C2mimAc) に 10 質量% (wt%) で溶解したセルロース溶解液をろ過、脱泡し、紡糸温度に加熱後、表 8 に示す条件下で、押出機にて固形化槽中に押し出し、洗浄、乾燥の工程を経て、実施例 29 ～ 31、比較例 13 の精製セルロース繊維を得た。

- [0334] 表 8 中、固形化槽の形式において、横置きと縦置きが挙げられ、横置きとは、図 3 に例示した固形化槽の配置を、縦置きとは、図 4 に例示した固形化槽の配置を示す。

- [0335] 各実施例及び比較例における精製セルロース繊維の性状を、以下の試験方法で測定し、結果を表 8 に示した。

(1) 強力の測定方法

10cm あたり、4 回の仮撚りをした繊維について、引張試験機を用いて、引張試験を行い、強力を測定した。

(2) 生産性の評価方法

各実施例及び比較例における精製セルロース繊維の生産性を、5kg の繊維を作製する際に発生した糸切れ回数により評価した。表 8 中、○は糸切れ回数が 0 ～ 2 回を示し、×は糸切れ回数が 3 回以上を示す。

- [0336]

[表8]

	実施例29	実施例30	実施例31	比較例13
イオン液体	C2mimAc	C2mimAc	C2mimAc	C2mimAc
固形化液体	水	水	水	水
セルロース濃度	10質量%	10質量%	10質量%	10質量%
紡糸温度	110℃	110℃	110℃	110℃
ノズル径	550 μ m	550 μ m	550 μ m	550 μ m
吐出量	0.8g/分・本	0.8g/分・本	0.8g/分・本	0.8g/分・本
巻き取り速度 (V_a)	100m/min	120m/min	150m/min	120m/min
固形化液体流速 (V_b)	67m/min	57m/min	31m/min	0m/min
V_b/V_a (%)	67%	48%	21%	0%
固形化槽の形式	横置き	横置き	横置き	横置き
強力	8.4cN/dtex	9.0cN/dtex	12.1cN/dtex	7.9cN/dtex
生産性	○	○	○	x

表8に示されるように、セルロース溶解液の吐出方向に沿って固形化槽中

を固化液体が流れる実施例 29～31 においては、生産性よく、高強力の精製セルロース繊維を製造することができた。一方、固化槽中を固化液体が流れない比較例 13 においては、糸切れが発生し、強力に劣っていた。

[0337] さらに、固化槽中を固化液体の流速 V_b が、巻き取り速度 V_a の 10～90% であり (V_b/V_a が 10～90% であり)、巻き取り速度が 80 m/min 以上である実施例 1～3 においては、8.0 cN/dtex 以上の強力を有するセルロース繊維を生産性よく製造することが確認できた。

[0338] 尚、巻き取り速度 V_a が分速 80 m 以上の実施例は、巻き取り速度 V_a が分速 80 m 未満の場合と比較して精製セルロース繊維の生産性が更によりことが確認されている。

[0339] また、 V_b/V_a が 90% 以下の実施例は、 V_b/V_a が 90% より高い場合と比較して、固化液体の水流が安定しやすく、均一なセルロース繊維を得ることができやすいため、精製セルロース繊維の生産性が更によりことが確認されている。

[セルロース繊維の製造における生産性の評価]

パルプを 1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロライド ($AmimCl$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート ($C2mimAc$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート ($C2mim(EtO)_2PO_2$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネイト ($C2mimMeOHPO_2$)、又は 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホスフィネイト ($C2mimH_2PO_2$) に溶解したセルロース溶解液をそれぞれ作製し、これを紡糸温度に加熱後、表 9 に示す条件下で、吐出機にて固化槽中に吐出し、洗浄、乾燥の工程を経て、セルロース繊維を得た。

[0340] 各実施例及び比較例に用いられた吐出機内部部品、ギアポンプ、吐出口、固化槽、及び洗浄槽の材料、並びに、これらのコーティングの有無、及びコーティング材の材料を表 9 に示した。

[0341] また、各実施例及び比較例における溶解装置内部部品、吐出機内部部品、

ギアポンプ、吐出口、固形化槽、及び洗浄槽の腐食性、並びに、コーティング材の腐食性を表 9 に示した。

[0342] 各実施例及び比較例において、溶解装置、吐出機、ギアポンプ、吐出口、固形化槽、又は洗浄槽が原因のトラブルによる生産性低下を、表 9 に示す「生産性」の項目において評価した。当該トラブルがほとんど生じなかったものを○と判定し、当該トラブルが多発したものを×と評価した。トラブルの種類としては、溶解装置、吐出機の停止、吐出量の安定性低下、吐出口のつまり、固形化槽又は洗浄槽の濁りがあった。

[0343] 腐食性の評価方法を以下に示す。

(1) 腐食性の評価方法

銀からなる試験容器内に満たされた表 9 に示すイオン液体中に、各実施例及び比較例における溶解装置内部部品、吐出機内部部品、ギアポンプ、吐出口、固形化槽、及び洗浄槽、又は、これらを表 9 に示すコーティング材でコーティングしたもの（以下、これらの部品という。）を 14 日間浸漬し、これらの部品の腐食挙動を評価した。これらの部品の表面からの金属材料の除去量を mm/年 で決定した。尚、これらの部品はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製のホルダーを使用して互いにおよび試験容器から絶縁した。

[0344]

[表9]

	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
イオン液体	C2mm (EtO) ₂ PO ₂	C2mmAc	AmimCl	C2mmAc	C2mm MeOHP ₂	C2mm (EtO) ₂ PO ₂	C2mm MeOHP ₂	C2mmAc	AmimCl
溶解装置内部部品、吐出機内部部品、ギアポンプ 吐出口、固形化槽、洗浄槽の材料	ステンレス スチール SUS304	ニッケル合金 MA22 Ni-22Cr- 13Mo-4Fe-3W (mass%)	炭素鋼 S60C	アルミ合金 AlMg3	炭素鋼 S60C	アルミ合金 AlMg3	炭素鋼 S60C	銅	真鍮 C2801
コーティングの有無とその材料	なし	なし	フッ素含有樹脂 テフロン	セラミック 窒化ケイ素	セラミック 窒化ケイ素	なし	なし	なし	なし
溶解装置内部部品、吐出機内部、吐出口 固形化槽、洗浄槽の腐食性	0.02mm/年	0.01mm/年	6.1mm/年	0.58mm/年	19mm/年	0.64mm/年	19mm/年	2.4mm/年	2.1mm/年
コーティング材の腐食性	-	-	0.01mm/年	0.02mm/年	0.02mm/年	-	-	-	-
生産性	○	○	○	○	○	×	×	×	×

表 9 に示されるように、イオン液体が接触する吐出機の内部部品、ギアポンプ、吐出口、固形化槽、及び洗浄槽の材料が前記イオン液体に対し耐腐食性を有する多糖類固形物の製造装置を用いた実施例 32、33 においては、生産性よくセルロース繊維を製造することができた。

[0345] また、イオン液体が接触する吐出機の内部部品、ギアポンプ、吐出口、固形化槽、及び洗浄槽が前記イオン液体に対し耐腐食性を有する材料でコーティングされている多糖類固形物の製造装置を用いた実施例 34～36 においても、生産性よくセルロース繊維を製造することができた。

[0346] 一方、イオン液体が接触する吐出機の内部部品、ギアポンプ、吐出口、固形化槽、及び洗浄槽の材料が前記イオン液体に対し耐腐食性を有さない多糖類固形物の製造装置を用いた比較例 14～17 においては、生産性よくセルロース繊維を製造することができなかった。

産業上の利用可能性

[0347] 本発明の精製多糖類繊維の製造方法によれば、二硫化炭素等の有害物質を生じることなく、強力に優れた精製多糖類繊維を生産性良く製造することができるため、環境負荷を低減することができる。

[0348] また、本発明の精製多糖類繊維及びゴム－繊維複合体は、強力に優れているため、利用価値が高い。

[0349] さらに、本発明のタイヤは、本発明のゴム－繊維複合体を用いたものであるため良好なタイヤ性能を有する。

[0350] 以上のことから、本発明は産業上極めて有用である。

符号の説明

[0351] 1…押出機、2…紡糸口金、3…ローラー、4…引き取りローラー、5…第一の固形化槽、6…第一の固形化液体、7、7a、7b…中間体、15…第二の固形化槽、16…第二の固形化液体、25…第三の固形化槽、26…第三の固形化液体、101…押出機、102…紡糸口金、103…ローラー、104…引き取りローラー、105…固形化槽、106…固形化液体、10

7…多糖類繊維、201、311…押出機、202、312…紡糸口金、203…ローラー、204、314…引き取りローラー、205、15…固形化槽、206、316…固形化液体、207、317…精製セルロース繊維、313…流管、315a…供給配管、315b…排出配管、401…吐出機、402…吐出口、403、403'…ローラー、404、404'…引き取りローラー、405…固形化槽、406…固形化液体、407…多糖類繊維、408…洗浄槽、409…洗浄液、410…シリンダ、411…単軸スクリー、411a…フライト、411b…スクリー軸、412…溶解装置、413…ギアポンプ、414…多糖類原料、420…多糖類固形物の製造装置。

請求の範囲

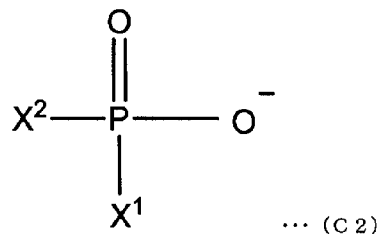
[請求項1] イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、イオン液体を含む固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸する精製多糖類繊維の製造方法であって、

前記固形化液体におけるイオン液体の濃度が20重量%～70重量%であり、

前記多糖類溶解液におけるイオン液体及び前記固形化液体中におけるイオン液体は、それぞれ、カチオン部とアニオン部から成り、

前記アニオン部が、下記一般式（C2）で表されるホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、及びホスホネイトイオンからなる群から選ばれる一種以上を有することを特徴とする精製多糖類繊維の製造方法。

[化1]



[式中、X¹及びX²はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数が1～4のアルコキシ基を示す。]

[請求項2] 前記イオン液体は、別途、精製多糖類繊維を製造したときに用いられた固形化液体からのリサイクル品を含み、前記イオン液体のリサイクル率が90重量%以上である請求項1に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項3] 前記イオン液体のリサイクル率が93重量%以上である請求項2に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項4] 前記固形化液体を保持した固形化槽を複数用い、多糖類を紡糸する

工程の上流から下流に向けて、保持した前記固形化液体中のイオン液体の濃度が順次低くなるように、前記複数の固形化槽を配置し、

最上流の前記固形化槽の手前で、前記多糖類溶液を押し出して、その後固形化槽を通過させる事で精製多糖類繊維の半固形化物を得て、これを下流に向けて順次、残りの前記固形化槽を用いて固形化して、精製多糖類繊維を得る請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項5] 前記多糖類がセルロースである請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項6] 前記固形化液体が前記イオン液体と、水及び／又は有機溶媒と、からなる請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項7] 前記有機溶媒が極性溶媒である請求項 6 に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項8] すべての前記固形化液体の温度が 5 ～ 60℃である請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項9] すべての前記固形化槽における前記多糖類又は前記中間体の滞留時間が 300 秒以下である請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項10] すべての前記固形化槽における前記多糖類又は前記中間体の滞留時間が 120 秒以下である請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項11] スプレードライ法を用いて、前記固形化液体から前記イオン液体をリサイクルする工程を有する請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

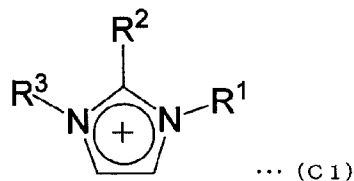
[請求項12] 前記多糖類溶解液におけるイオン液体と、前記固形化液体中におけるイオン液体が同一化合物である請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項13] 前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上である請求項1～12のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項14] 前記カチオン部がイミダゾリウムイオンである請求項13に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項15] 前記カチオン部が下記一般式(C1)で表されるイミダゾリウムイオンである請求項14に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[化2]



[式中、R¹は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、R²は、水素原子又はメチル基を示し、R³は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

[請求項16] 前記多糖類溶解液におけるイオン液体及び／又は前記固形化液体中におけるイオン液体が、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェートである請求項1～15のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項17] 前記多糖類溶解液が繊維状に押し出されてから前記固形化液体に接触するまでの距離Dが、50mm～120mmである請求項1～18のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法。

[請求項18] 請求項1～17のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維の製造方法を用いて製造したことを特徴とする精製多糖類繊維。

[請求項19] 極性溶媒またはイオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる

多糖類溶解液を、固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸してなる精製多糖類繊維であって、

第1主成分を含む二種類以上の多糖類からなる主成分を含有し、前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記第1主成分の割合が97重量%以下であることを特徴とする精製多糖類繊維。

[請求項20] 前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記第1主成分の割合が90重量%以下である請求項19に記載の精製多糖類繊維。

[請求項21] 前記多糖類原料から得られる多糖類繊維の割合が60重量%以上である請求項19又は20に記載の精製多糖類繊維。

[請求項22] 前記主成分がセルロースとヘミセルロースである請求項19～21のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維。

[請求項23] 前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記主成分の割合が90重量%以上である請求項19～22のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維。

[請求項24] 前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記ヘミセルロースの割合が0.1～40重量%である請求項22又は23に記載の精製多糖類繊維。

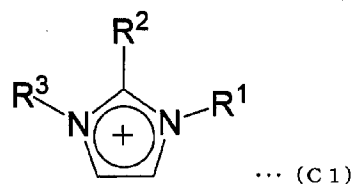
[請求項25] 前記極性溶媒が双極子分子又は双性イオン分子である請求項19～24のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維。

[請求項26] 前記極性溶媒がN-メチルモルフォリン-N-オキsidである請求項19～25のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維。

[請求項27] 前記イオン液体は、カチオン部とアニオン部から成り、前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上である請求項19～24のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維。

[請求項28] 前記カチオン部が下記一般式(C1)で表されるイミダゾリウムイオンである請求項27に記載の精製多糖類繊維。

[化3]

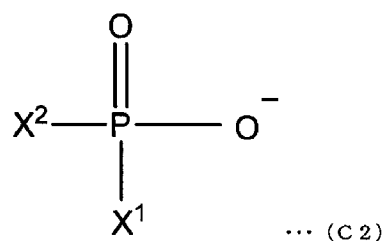


[式中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、 R^2 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

[請求項29] 前記アニオン部がリン原子を含む化合物を有する請求項27又は28に記載の精製多糖類繊維。

[請求項30] 前記リン原子を含む化合物が、下記一般式(C2)で表されるホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、及びホスホネイトイオンのいずれかである請求項31に記載の精製多糖類繊維。

[化4]



[式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数が1～4のアルコキシ基を示す。]

[請求項31] 強力TBが5.1 cN/dtex以上である請求項18～30のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維。

[請求項32] 強力TBが5.4 cN/dtex以上である請求項18～31のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維。

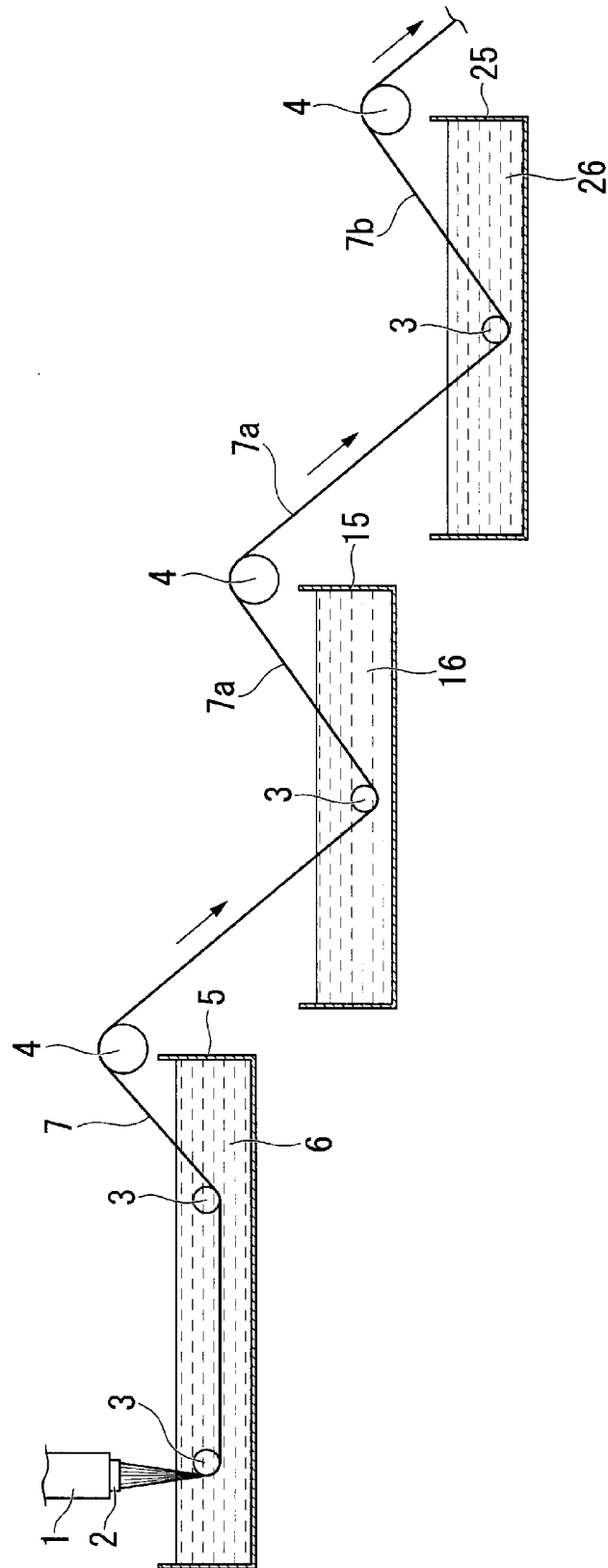
[請求項33] 請求項18～32のいずれか一項に記載の精製多糖類繊維と、ゴム

材料とを複合化してなることを特徴とする繊維－ゴム複合体。

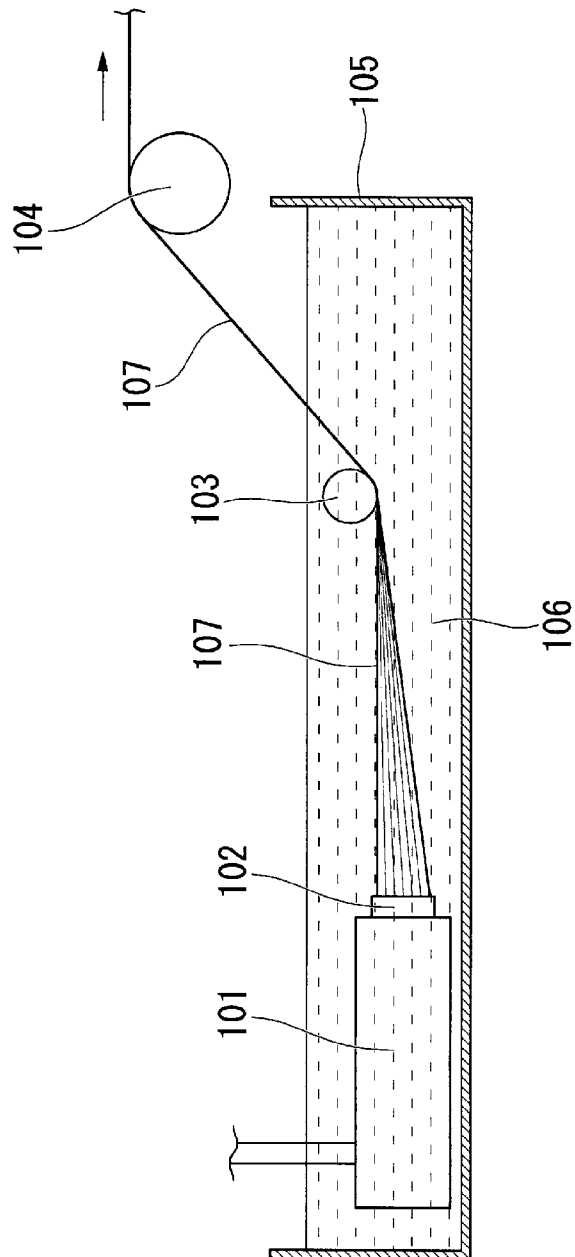
[請求項34] 請求項33に記載の繊維－ゴム複合体を用いたことを特徴とするタイヤ。

[請求項35] 前記繊維－ゴム複合体をカーカスプライ、ベルトプライ、又はベルト保護層として用いた請求項34に記載のタイヤ。

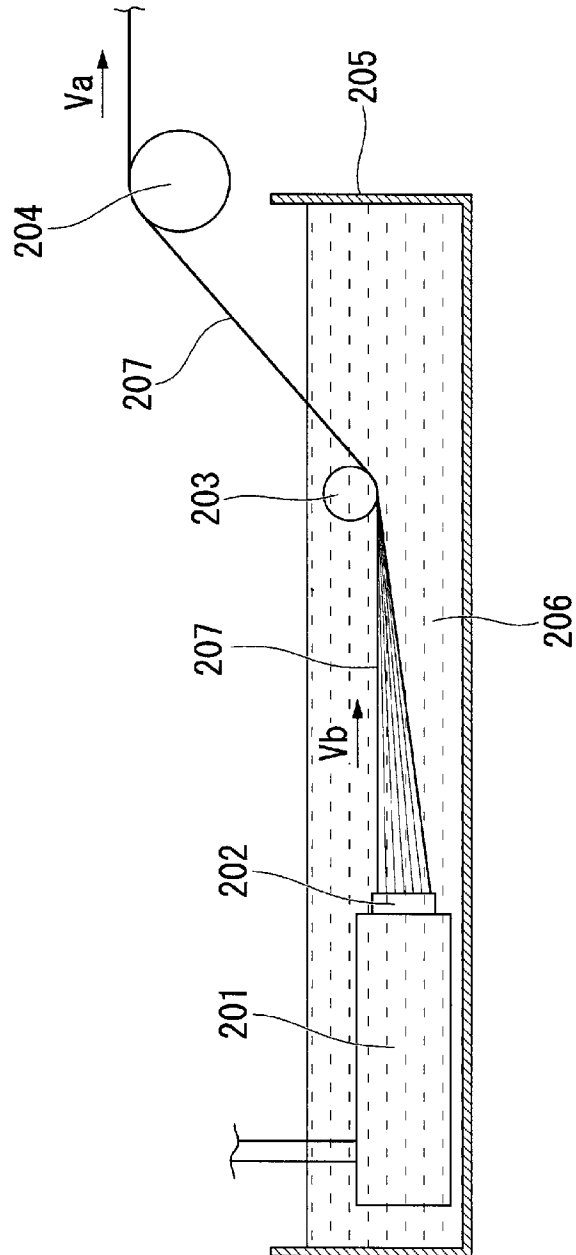
[図1]



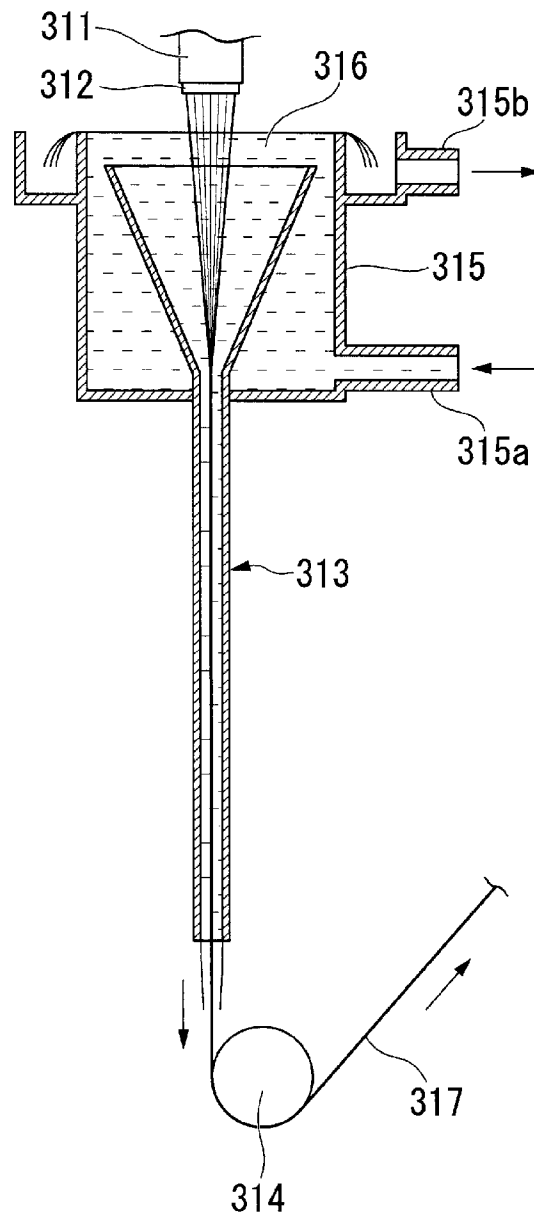
[図2]



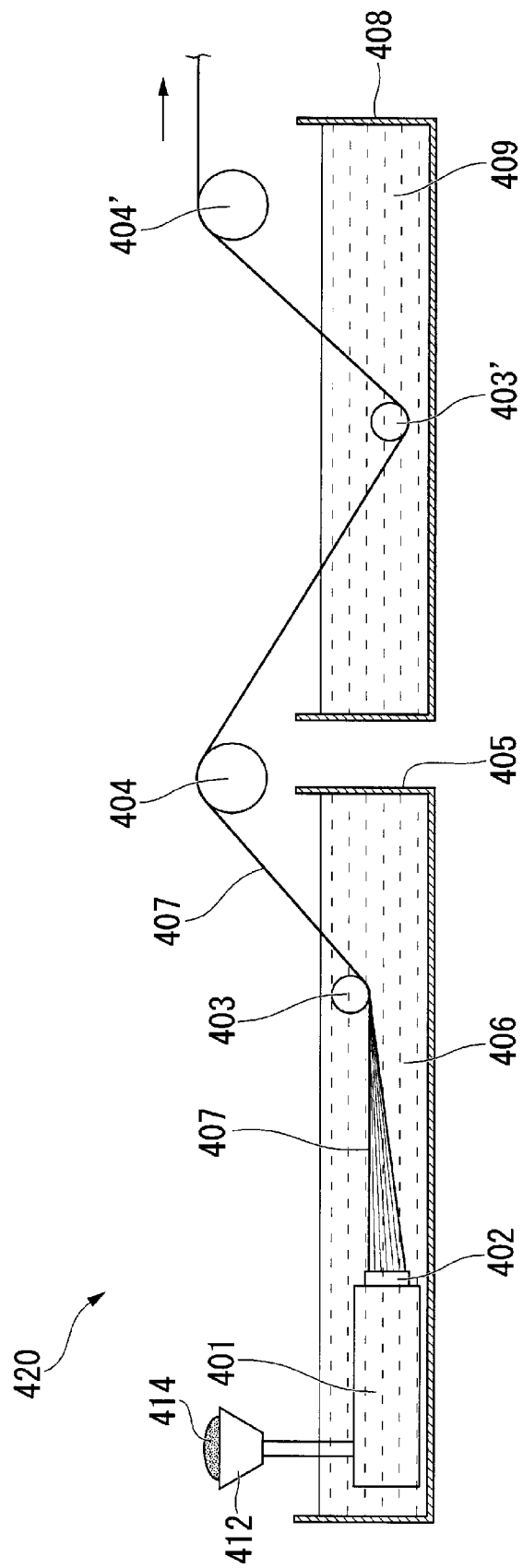
[図3]



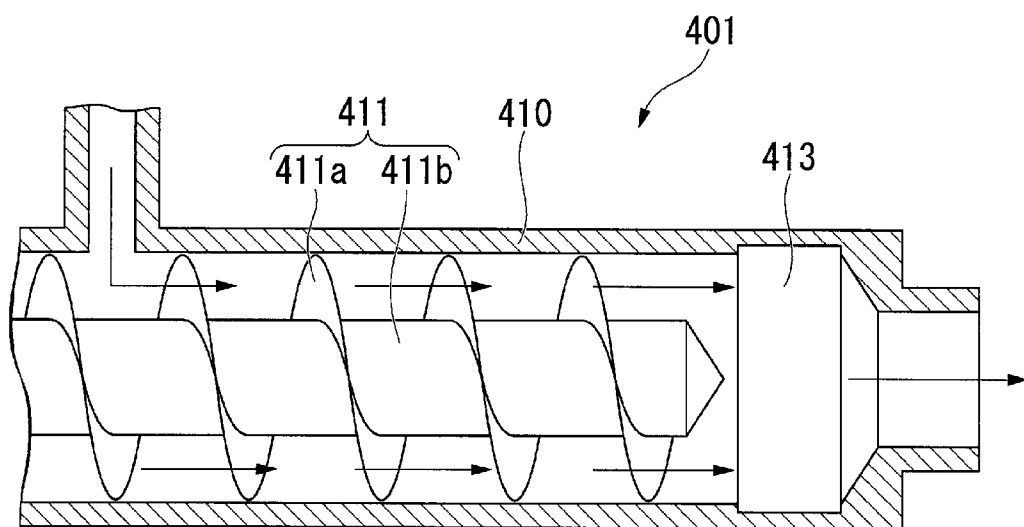
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F2/00(2006.01)i, B60C9/00(2006.01)i, D02G3/48(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F2/00-2/30, B60C9/00-9/30, D02G3/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-505435 A (BASF SE), 24 February 2011 (24.02.2011), claims 1, 10, 19, 25 & US 2010/0256352 A1 claims 1, 10, 19, 25 & EP 2062922 A1 & EP 2209812 A1 & WO 2009/062723 A1 & AU 2008323239 A & CA 2704543 A & KR 10-2010-0096158 A & CN 101970501 A	29, 30 1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2013 (01.08.13)Date of mailing of the international search report
13 August, 2013 (13.08.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-248466 A (Weyerhaeuser Co.), 16 October 2008 (16.10.2008), example 1; paragraph [0004] & US 2008/0241536 A1 example 1; paragraph [0008] & EP 1980653 A2 & CA 2627879 A & CN 101275293 A & TW 200912058 A & CA 2627879 A1	19-24, 27, 28, 31-35 29, 30
X Y	WO 1998/022642 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 28 May 1998 (28.05.1998), example 5; table 4 & EP 952243 A1 example 5; table 4 & JP 10-158923 A & JP 10-158924 A & JP 10-158922 A & JP 10-158925 A & JP 10-331027 A & US 6183865 B1 & US 6527987 B1 & DE 69723582 D & DE 69723582 T & AU 4968497 A & AT 245214 T & CN 1238016 A	19-26 33-35
Y	JP 2005-23508 A (Hyosung Corp.), 27 January 2005 (27.01.2005), claims & EP 1493850 A1 claims & JP 2005-527698 A & US 2005/0066646 A1 & US 2005/0154093 A1 & US 2006/0057378 A1 & EP 1493753 A1 & WO 2005/001174 A1 & DE 602004022895 D & DE 60333743 D & KR 10-0486811 B1 & KR 10-2005-0020416 A & CN 1612958 A & CN 1576416 A & AT 441743 T & AT 477281 T & AU 2003273104 A	33-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064104

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064104

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The special technical feature of the inventions described in claims 1-18 resides in a method for producing a purified polysaccharide fiber, which comprises bringing a polysaccharide-dissolved solution prepared by dissolving a polysaccharide raw material in a liquid containing an ionic liquid into contact with a solidification liquid containing an ionic liquid and then spinning the polysaccharide in a wet or dry-wet mode, wherein the concentration of the ionic liquid in the solidification liquid is 20 to 70 wt%, the ionic liquid in the polysaccharide-dissolved solution and the ionic liquid in the solidification liquid are composed of a cationic moiety and an anionic moiety, respectively, and the anionic moiety has at least one ion selected from the group consisting of a phosphinate ion, a phosphate ion and a phosphonate ion which are represented by general formula (C2) recited in claim 1.

The special technical feature of the inventions described in claims 19-35 resides in a matter that a purified polysaccharide fiber, which is produced by bringing a polysaccharide-dissolved solution prepared by dissolving a polysaccharide raw material in a polar solvent or a liquid containing an ionic liquid into contact with a solidification liquid and then spinning the polysaccharide in a wet or dry-wet mode, contains main components comprising at least two polysaccharides including a first main component, wherein the percentage of the first main component in all of the components constituting the purified polysaccharide fiber is 97 wt% or less.

Therefore, there is no technical relationship involving a same or corresponding special technical feature between the inventions of claims 1-18 and the inventions of claims 19-35.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D01F2/00(2006.01)i, B60C9/00(2006.01)i, D02G3/48(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D01F2/00-2/30, B60C9/00-9/30, D02G3/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-505435 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア） 2011.02.24,	2 9, 3 0
A	請求項 1, 請求項 1 0, 請求項 1 9, 請求項 2 5 & US 2010/0256352 A1, Claims 1, 10, 19, 25 & EP 2062922 A1 & EP 2209812 A1 & WO 2009/062723 A1 & AU 2008323239 A & CA 2704543 A & KR 10-2010-0096158 A & CN 101970501 A	1 - 1 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

斎藤 克也

4 S

9 3 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-248466 A (ウェヤーハウザー・カンパニー) 2008.10.16, 実施例1, 【0004】 & US 2008/0241536 A1, EXAMPLE 1, [0008] & EP 1980653 A2 & CA 2627879 A & CN 101275293 A	19-24, 27, 28, 31-35
Y	& TW 200912058 A & CA 2627879 A1	29, 30
X	WO 1998/022642 A1 (東洋紡績株式会社) 1998.05.28, 実施例5, 表4	19-26
Y	& EP 952243 A1, Example 5, TABLE 4 & JP 10-158923 A & JP 10-158924 A & JP 10-158922 A & JP 10-158925 A & JP 10-331027 A & US 6183865 B1 & US 6527987 B1 & DE 69723582 D & DE 69723582 T & AU 4968497 A & AT 245214 T & CN 1238016 A	33-35
Y	JP 2005-23508 A (ヒョスング コーポレーション) 2005.01.27, 特許請求の範囲 & EP 1493850 A1, Claims & JP 2005-527698 A & US 2005/0066646 A1 & US 2005/0154093 A1 & US 2006/0057378 A1 & EP 1493753 A1 & WO 2005/001174 A1 & DE 602004022895 D & DE 60333743 D & KR 10-0486811 B1 & KR 10-2005-0020416 A & CN 1612958 A & CN 1576416 A & AT 441743 T & AT 477281 T & AU 2003273104 A	33-35

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項 1－18に係る発明は、イオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、イオン液体を含む固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸する精製多糖類繊維の製造方法において、前記固形化液体におけるイオン液体の濃度が 20 重量%～70 重量%であり、前記多糖類溶解液におけるイオン液体及び前記固形化液体中におけるイオン液体は、それぞれ、カチオン部とアニオン部から成り、前記アニオン部が、請求項 1 中の一般式 (C 2) で表されるホスフィネートイオン、ホスフェートイオン、及びホスホネイトイオンからなる群から選ばれる一種以上を有することを特別な技術的特徴としている。

請求項 19－35に係る発明は、極性溶媒またはイオン液体を含む液体に多糖類原料を溶解してなる多糖類溶解液を、固形化液体に接触させて、多糖類を湿式紡糸又は乾湿式紡糸してなる精製多糖類繊維が、第 1 主成分を含む二種類以上の多糖類からなる主成分を含有し、前記精製多糖類繊維を構成する全成分中の前記第 1 主成分の割合が 97 重量%以下であることを特別な技術的特徴としている。

したがって、請求項 1－18に係る発明と請求項 19－35に係る発明の間に同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係はない。