(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4596914号
(P4596914)

(45)発行日　平成22年12月15日(2010.12.15)　(24)登録日　平成22年10月1日(2010.10.1)

(51)Int.Cl.		F I		
D04H 1/42	(2006.01)	D04H	1/42	S
D01F 6/90	(2006.01)	D01F	6/90	331
D01F 6/94	(2006.01)	D01F	6/94	Z
D21H 13/20	(2006.01)	D21H	13/20	
D21H 13/26	(2006.01)	D21H	13/26	

請求項の数 21　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2004-533552 (P2004-533552)
(86)(22)出願日　平成15年8月8日 (2003.8.8)
(65)公表番号　特表2005-538261 (P2005-538261A)
(43)公表日　平成17年12月15日 (2005.12.15)
(86)国際出願番号　PCT/FR2003/002495
(87)国際公開番号　WO2004/022823
(87)国際公開日　平成16年3月18日 (2004.3.18)
審査請求日　平成18年6月29日 (2006.6.29)
(31)優先権主張番号　02/10913
(32)優先日　平成14年9月4日 (2002.9.4)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　398058913
ケルメル
フランス国　コルマー　６８０００　リュ　アンペール　２０
(74)代理人　100107308
弁理士　北村　修一郎
(74)代理人　100114959
弁理士　山▲崎▼　徹也
(72)発明者　ロレンツ，ヴァンサン
フランス　エフ－６８５００　ベルゴルツ　リュ・ドゥ・ラッペ・ガトリオ　１４

審査官　斎藤　克也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】繊維および／又は繊維状合成ポリマー（ｆｉｂｒｉｄｓ）を含む製品、繊維及び繊維状合成ポリマー（ｆｉｂｒｉｄｓ）、及びそれらの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱安定性ポリマーと、ポリスルフィド及びポリスルホンから成るグループから選択される熱可塑性ポリマーとを含有するポリマー混合物から形成した繊維及び繊維状合成ポリマーのうちの少なくとも何れか一方を、少なくとも前記熱可塑性ポリマーに熱流動性を与える圧力及び前記熱可塑性ポリマーのガラス遷移温度と軟化温度との間の温度で行われる熱プレスによって圧密化し、不織布あるいは紙状の製品を得ることを特徴とする圧密化繊維ベースの製品の製造方法。

【請求項２】

前記熱安定性ポリマーは、芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミドーイミド、及びポリイミドから選択される請求項１に記載の製造方法。

【請求項３】

前記熱可塑性ポリマーは、ポリエーテルスルホン及びポリフェニレンスルホンから選択される請求項１又は２に記載の製造方法。

【請求項４】

前記熱可塑性ポリマーと前記熱安定性ポリマーとは、同じ溶媒中で溶解可能である請求項１乃至３の何れか一項に記載の製造方法。

【請求項５】

前記ポリマー混合物は、少なくとも１０重量％の前記熱可塑性ポリマーを含む請求項１乃至４の何れか一項に記載の製造方法。

【請求項６】
前記繊維は、前記熱安定性ポリマーと前記熱可塑性ポリマーとを混合し、その後、この混合物を紡糸することによって得られる請求項１乃至５の何れか一項に記載の製造方法。
【請求項７】
前記混合物は、前記熱安定性ポリマーと前記熱可塑性ポリマーとを溶媒中で溶解させることによって調製される請求項６に記載の製造方法。
【請求項８】
前記溶媒は、極性非プロトン性溶媒である請求項７に記載の製造方法。
【請求項９】
前記溶媒は、ジメチルエチレン尿素、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン及びジメチルホルムアミドから選択される請求項８に記載の製造方法。
【請求項１０】
前記紡糸は湿式紡糸である請求項６乃至８の何れか一項に記載の製造方法。
【請求項１１】
前記紡糸は乾式紡糸である請求項６乃至８の何れか一項に記載の製造方法。
【請求項１２】
前記繊維状合成ポリマーは、前記熱安定性ポリマーと前記熱可塑性ポリマーとを混合し、その後、その混合物をせん断沈殿させることによって得られる請求項１乃至１１の何れか一項に記載の製造方法。
【請求項１３】
前記温度が２００℃～３５０℃の範囲であり、前記圧力が５バール以上である請求項１乃至１２の何れか一項に記載の製造方法。
【請求項１４】
前記製品は不織布製品であり、前記熱プレスが、６バールの圧力で２５０℃～２８０℃の範囲の温度で、前記製品を少なくとも１回カレンダを通過させることによって行われる請求項１３に記載の製造方法。
【請求項１５】
前記製品は紙状の製品であり、前記熱プレスが、１００バール～２００バールの圧力で２８０℃の温度で、前記製品を少なくとも１回カレンダを通過させることによって行われる請求項１３に記載の製造方法。
【請求項１６】
前記繊維若しくは前記繊維状合成ポリマー中の熱可塑性ポリマーの比率は、４０重量％～６０重量％の範囲である請求項１に記載の製造方法。
【請求項１７】
前記製品は、熱安定性である繊維及び繊維状合成ポリマーのうちの少なくとも何れか一方、特に、パラアラミド、メタアラミド、ポリアミドイミド繊維を含む請求項１に記載の製造方法。
【請求項１８】
前記繊維は、１３．２ｄｔｅｘ以下のサイズを有する請求項１乃至１７の何れか一項に記載の製造方法。
【請求項１９】
請求項１乃至１８の何れか一項に記載の製造方法で使用される適切な繊維状合成ポリマーであって、少なくとも、熱安定性ポリマーと、ポリスルフィドとポリスルホンとから成るグループから選択される熱可塑性ポリマーとを含むポリマーの混合物から形成されていることを特徴とする繊維状合成ポリマー。
【請求項２０】
請求項１乃至１８の何れか一項に記載の方法によって得られる製品の電気絶縁分野における利用方法。
【請求項２１】

前記製品はマイカを含む請求項２０に記載の利用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、新規な製品、特に、繊維および／又は繊維状合成ポリマー（fibrids）を含む不織布製品に関する。また、本発明は新規な繊維および／又は繊維状合成ポリマー及びこれら繊維および／又は繊維状合成ポリマーの製造方法にも関する。

【背景技術】

【０００２】

良好な耐温度性と良好な物理的および／又は絶縁特性を備えた製品が電気絶縁の分野で求められている。そのような製品は、例えば、熱安定性繊維から作られる不織布製品とすることができる。そのような製品において、良好な物理特性を得るためには、それら熱安定性繊維間の良好な合着（cohesion）が必要であり、更に、その製品から、良好な絶縁特性を得るためには均質で密な構造が必要である。従って、製品の熱安定性繊維間の良好な合着が望ましく、製品の均質でコンパクトな構造も望ましい。それらの構造（特に密度）および／又はそれらのフォーミュレーションに基づき、そのような製品は物理的および／又は絶縁性強化機能を備えたものとすることができる。

【０００３】

従来、この種の技術として、例えば、特許文献１は製紙技術を使用して合着的（coherent）繊維構造の製造用の繊維状合成ポリマーをベースとする繊維と共に使用される特定構造を有する合成ポリマーの粒子及び繊維状合成ポリマー（fibrids）の製造を提案している。繊維状合成ポリマーを可塑的に流動させるためにそのような構造に熱プレス処理を行うことができる。

【０００４】

また、特許文献２は、非可融性材からなる若しくは１８０℃以上の溶解点を有する繊維のウェッブによって構成される不織布の製造を提案し、前記繊維は使用される乾燥繊維の重量の５％～１５０％の割合で使用されるポリアミド－イミドバインダによって互いに接合される。

【０００５】

不織布ウェッブの可融性を防止するために、特許文献３は非可融性材からなる若しくは１８０℃以上の溶解点を有する繊維であって、粉体状の熱可塑性ポリマーを使用して互いに結合された繊維の不織布ウェッブを、湿式法（wet laid method）によって製造することを提案している。

【０００６】

また、特許文献４は１８０℃以上の温度に耐え、繊維質バインダと化学バインダによって互いに接合された繊維によって構成される紙（ｐａｐｅｒ）の製造を提案している。

【０００７】

【特許文献１】ＵＳ－Ａ－２９９９７８８

【特許文献２】ＦＲ－Ａ－２１６３３８３

【特許文献３】ＦＲ－Ａ－２１５６４５２

【特許文献４】ＦＲ－Ａ－２６８５３６３

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

しかし、特許文献１の方法では、せん断媒体からの沈殿によって行われるそのような繊維状合成ポリマーの製造は複雑でコスト高である。更に、そのような繊維状合成ポリマーは、直接使用のために水性媒体内に維持されなければならない。このため、それらは容易に分離及び輸送が出来ず、その用途は限られているという問題があった。

【０００９】

また、特許文献２の方法では、前記ポリアミド－イミドバインダは溶剤中において溶液

が含浸し、前記不織布材の特性に対して悪影響を及ぼす。

【００１０】

特許文献３において、そのようなウェッブは、理論的には、製紙技術を使用して得ることが可能であるが、実際には、それらは工業規模で製造することは困難であり、合成繊維と樹脂系バインダとの混合物の合着性が低すぎて取り扱うことが出来ず、特に、そのような混合物は、例えば、市販の製紙機を使用して動的に製造するための十分な合着性を有さず、そのようなウェブは、主として、フランク・ベンチ（Frank Bench）式ラボ装置を使用して、即ち、その実験例から理解されるように、静的に非連続的に製造される。

【００１１】

また、特許文献４において、例えば不織布として構成される、製品中において繊維を合着させるためにバインダを使用することは、特にそのようなバインダの使用に関して、困難かつコスト高であるという問題があった。

【００１２】

本発明は、上述の問題点に着目して成されたものであり、その目的は、上述した欠陥を持たない、繊維および／又は繊維状合成ポリマー（fibrids）から成る製品、特に不織布製品、を提案することである。更に、新規な繊維及び繊維状合成ポリマー、そしてそのような繊維及び繊維状合成ポリマーから得られる、不織布製品などの製品の製造方法も提案する。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

この目的のために、第１の態様において、本発明は、少なくとも繊維及び繊維状合成ポリマー（fibrids）のうちの少なくとも何れか一方を含む製品であって、前記繊維及び繊維状合成ポリマーが、少なくとも、熱安定性ポリマーと、ポリスルフィド及びポリスルフォンとから成るグループから選択される熱可塑性ポリマーとを含むポリマーの混合物から形成されることを特徴とする製品を提供する。

【００１４】

第２の態様において、本発明は、上述の繊維及び繊維状合成ポリマーと、それらの製造方法とを提供する。

【００１５】

第３の態様において、本発明は、上述の製品で、電気絶縁分野において利用可能な製品を提供する。

【００１６】

本発明の前記繊維又は繊維状合成ポリマーの熱可塑性部分が、上述したような化学バインダとして作用する。それは、圧力及び温度下で流動（flow）することができる。これによって、前記製品中の熱安定性繊維の合着性が確保され、それらの熱及び物理特性は非常に満足すべきものである。前記製品は、均質で高密度の構造、従って、良好な絶縁特性を備えるものとすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

本発明の前記熱安定性ポリマーは、好ましくは非可融性若しくは、１８０℃以上、好ましくは２３０℃以上のガラス遷移温度を有する。本発明の前記熱安定性ポリマーは、長期に渡って１８０℃以上の温度に耐えることができる （即ち、具体的には、それはそのような温度においてその物理的特性を保持する）。前記熱安定性ポリマーは、好ましくは、ポリアラミドとポリイミドとから成るグループから選択される。ポリアラミドの具体例としては、Ｎｏｍｅｘ（登録商標）の市販名を有するポリマー等の芳香族ポリアミドや、Ｋｅｒｍｅｌ（登録商標）の市販名を有するポリマー等のイミドポリアミドがある。ポリイミドの具体例としては、ヨーロッパ特許文献ＥＰ－Ａ－０　１１９　１８５によって得られ、Ｐ８４（登録商標）の市販名を有するポリイミドを挙げることができる。前記芳香族ポリアミドは、ＥＰ－Ａ－０　３６０　７０７に記載されているものとすることができる。それらは、ＥＰ－Ａ－０　３６０　７０７に記載の方法を使用して得ることができる。

【００１８】
前記熱可塑性ポリマーは、ポリスルフィドとポリスルホン（ＰＳＵ）とから成るグループから選択される。ポリスルフィドの一例として、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）を挙げることができる。また、ＰＳＵの一例として、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳＵ）及びポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＵ）を挙げることができる。
【００１９】
前記熱可塑性ポリマーは、２５０℃以下のガラス遷移温度を有し、この温度によってそれらポリマーは、本発明の製品中において化学的バインダとして作用し、圧力と温度との作用下で流動することができる。また、前記ポリマーは、１３０℃以上の熱クラス（温度指数）に属することから、高度に熱安定性でもある。これは、高度に熱安定性の製品を製造する場合に有利である。
【００２０】
本発明の一好適実施例によれば、前記熱可塑性ポリマーと熱安定性ポリマーとは、同じ溶媒中で溶解可能である。好ましくは、前記溶媒は、極性非プロトン性溶媒である。より好ましくは、前記溶媒は、ジメチルエチレン尿素（ＤＭＥＵ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）及びジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）から選択される。
【００２１】
好ましくは、本発明の前記繊維又は繊維状合成ポリマーは、少なくとも１０重量％の熱可塑性ポリマーを含む。
【００２２】
繊維状合成ポリマー（fibrids）は、リジッドでない非顆粒状（non-granular）繊維粒子若しくは膜である。それらの縦、横、高さの三つの寸法のうちの二つは、約数マイクロメートルであることが好ましい。それらの小さなサイズとフレキシビリティとによって、それらは、パルプから紙を形成するのに日常的に使用されているもののような物理的に編成された配位で堆積させることが可能である。
【００２３】
本発明の繊維のサイズは、好ましくは、０．５ｄｔｅｘ～１３．２ｄｔｅｘの範囲である。本発明の繊維は、好ましくは、１ミリメートル（ｍｍ）～１００ｍｍの範囲の長さを有する。
【００２４】
本発明の繊維は、円形、三裂状、又は平坦等の種々の断面形状を有するものとすることができる。ここで、「平坦な断面形状を有する繊維」とは、長さ/幅の比率が２以上である繊維を意味する。
【００２５】
本発明の繊維は、サイジング処理することができる。
【００２６】
本発明の一実施例によれば、前記繊維は、前記熱安定性ポリマーと前記熱可塑性ポリマーとを混合し、その後、この混合物を紡糸することによって得られる。
【００２７】
二種類のポリマーを混合するために当業者に知られているどのような手段も使用可能である。好ましくは、前記ポリマーの混合物は、それらのポリマーを少なくとも一種類の共通の溶媒中において溶解することによって得られる。前記熱可塑性ポリマーと前記熱安定性ポリマーとは、１つの溶媒又は、例えば、１つの反応器中において相互に混和可能な複数の溶媒の混合物中にて同時に、又は連続的に溶解させることができる。また、これらのポリマーは、前記同じ溶媒中において別々に溶解させたり、又は、例えば、二つの異なる容器内において互いに混和可能な異なる溶媒中において別々に溶解させ、その後、それらのポリマー溶液を混合することも可能である。
【００２８】
温度などの溶解条件は、使用されるポリマー及び溶媒（複数の溶媒の混合物であっても

よい）の性質に応じて当業者によって決定される。ポリマーの溶解を容易にするために、例えば、攪拌しながら、熱間（hot）で溶解することも可能である。

【００２９】

また、溶解は大気温度で行うことも可能である。好ましくは、溶解温度は、５０℃～１５０℃の範囲である。

【００３０】

前記溶媒（複数の溶媒の混合物であってもよい）は、好ましくは、極性非プロトン性溶媒である。ジメチルアルキレン尿素、例えば、ジメチルエチレン尿素（ＤＭＥＵ）やジメチルプロピレン尿素、を使用することができ、好ましくは、ＤＭＥＵ、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ），Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）から選択される。前記溶媒は、極性非プロトン性溶媒の混合物、例えば、ジメチルエチレン尿素と、ＮＭＰ，ＤＭＡＣ，ＤＭＦ，テトラメチル尿素又はγ－ブチロラクトン等の無水極性非プロトン性溶媒との混合物とすることができる。

【００３１】

溶解後に得られるポリマーの溶液は、コロジオンと呼ばれる。得られる溶液は好ましくは透明である。

【００３２】

前記溶液に対する両ポリマーの総濃度は、好ましくは、５－４０重量％の範囲である。

【００３３】

前記溶液は、更に、色素、強化剤、安定剤、及びmattifying剤などの添加剤を含むことができる。

【００３４】

また、前記溶液を紡糸するために、前記溶液は、一般的に１００ポアズ～１０００ポアズの粘度を有している必要がある。湿式紡糸の場合は、前記粘度は、好ましくは、ＥＰＰＲＥＣＨＴ　ＲＨＥＯＭＡＴ　１５として知られている市販の粘度計による測定で４００ポアズ～８００ポアズの範囲である。乾式紡糸の場合は、前記粘度は、好ましくは、１５００ポアズ～３０００ポアズの範囲である。

【００３５】

また、前記ポリマー混合物は、紡糸処理中において、溶媒中に溶解又は非溶解状態にある各ポリマーの直列式射出によっても製造することができる。

【００３６】

本発明において、ポリマーの混合物、特に、複数のポリマーの溶液を紡糸するためには当業者に知られているいずれの方法も使用可能である。

【００３７】

一例として、前記ポリマーの溶液（溶液中の繊維形成物質）がその溶媒の除去を促進する環境下、例えば、前記溶媒の沸点又はそれ以上の温度に維持された蒸発性雰囲気中で、毛細管を通して押出され、押出されたフィラメントが固化する乾式紡糸法を挙げることができる。蒸発チャンバの出口でのフィラメントは、それらの残りの溶媒がない状態となる。それらを、水で洗浄する。前記洗浄は沸騰状態又は加圧状態の水で行うこともできる。また、好ましくは８０℃以上の温度で、通常方法によって乾燥させることができる。そまた、得られたフィラメントは、減圧および／又は不活性雰囲気中で、１６０℃以上の温度で熱処理することも可能である。残留する溶媒が除去された状態で、それらは、２５０℃以上の温度、好ましくは３００℃以上の温度、より好ましくは無酸素状態で伸展することができる。

【００３８】

本発明の一実施例において、前記紡糸法は、前記ポリマーの溶液（溶液中の繊維形成物質）が凝固浴内に押出される湿式紡糸法である。

【００３９】

前記紡糸用溶液の温度は、紡糸されるべき溶液の粘度に応じて大幅に異なりうる。一例として、低粘度の溶液は、通常の温度で容易に紡糸可能であるのに対して、高粘度の溶液

は、過度に高い紡糸口金圧力を避けるために、例えば１２０℃以上で熱間紡糸される。前記紡糸用溶液は、１５℃～４０℃、好ましくは、１５℃～２５℃の範囲の温度に維持することが有利である。

【００４０】

本発明の方法に使用される前記凝固浴は、好ましくは、溶媒又は溶媒混合物、好ましくは、ジメチルアルキレン尿素（ＤＭＡＵ）又はＤＭＦ又はそれらの混合物を３０～８０重量％、好ましくは４０～７０重量％含有する水溶液である。但し、最良の伸展性、従って、より良い最終特性を有するフィラメントを得るためには、多くの場合、溶媒を５０重量％以上含有する浴を使用するのが有利である。

【００４１】

好ましくは、紡糸される前記溶液の前記両ポリマーの凝固速度は、互いに類似している。

【００４２】

前記凝固浴内への紡糸速度は、その溶媒の濃度、及びその浴中において前記フィラメントが移動する距離に応じて、大幅に異なる可能性がある。凝固浴へのこの紡糸速度は、例えば、１０～６０メートル／分の間で容易に設定することができる。但し、それよりも高い速度も使用可能である。一般に、低速での紡糸には、利益率の理由により利点は無い。更に、凝固浴への過度に高い紡糸速度は、空気中におけるフィラメントの伸展性を低下させる。従って、凝固浴への紡糸速度は、利益率と、最終フィラメントの望ましい特性との両方を考慮に入れるように選択されることになる。

【００４３】

前記凝固浴からゲルとして出るフィラメントは、その後、例えば空気中において、伸展度（Ｖ２／Ｖ１）×１００によって定義される度合いに伸展される。ここで、Ｖ２は伸展ローラの速度であり、Ｖ１は供給ローラの速度である。ゲル状態のフィラメントの伸展度は、１００％以上、好ましくは、１１０％以上、例えば、２００％以上である。

【００４４】

好ましくは空気中において、一般に二列のローラの間を通過させることによって行われる伸展後、公知手段、好ましくは環境温度での、フィラメントの移動方向に対向して流れる水での洗浄、又は洗浄ローラ上での洗浄によって残留溶媒が前記フィラメントから除去される。

【００４５】

本発明の別実施例によれば、洗浄後のフィラメントを乾燥させる工程を含むことができる。

【００４６】

上述した二種類の紡糸法（乾式紡糸及び湿式紡糸）において、洗浄されたフィラメントは、次に、公知の手段、例えば、ドライヤー、又は、ローラ上、で乾燥される。乾燥温度は大幅に異なりうる。また、温度が高くなるほど高くなる乾燥速度も同様である。一般には、その温度を、例えば、２００℃又はそれ以上にまで、次第に上昇させることによって乾燥を行うことが有利である。

【００４７】

その後、前記フィラメントは、それらの物理的特性、特に、ある種の用途において有利となりうる引張強さ（tenacity）を改善するために、熱間過伸展処理を受けることができる。

【００４８】

前記熱間過伸展処理は、好ましくは閉鎖容器内において、オーブン、プレート、ローラ、ローラ及びプレートの併用等の任意の公知手段を使用して行うことができる。前記熱間過伸展処理は、少なくとも１５０℃の温度で行われ、好ましくは２００℃～３００℃で行われる。また、前記熱間過伸展処理は、それ以上の温度で行うことも可能である。前記熱間過伸展処理は、一般には、伸展度が少なくとも１５０％の程度になるまで行われるが、これは、最終フィラメントの所望の特性に応じて大きく変化しうる。総伸展度は、少なく

とも２５０％、好ましくは２６０％以上である。

【００４９】

伸展処理とオプションとしての過伸展処理との組み合わせは、単数又は複数の工程で、前の処理と連続的に、又は、非連続的に行うことができる。更に、過伸展を乾燥と組み合わせることも可能である。この目的のために、乾燥が完了した時、過伸展を可能にするべくより高い温度の領域を提供することができる。

【００５０】

その後、上述の操作によって得られたフィラメントを、当業者に知られている方法を使用して繊維へと切断する。

【００５１】

本発明の製品の別実施例において、繊維状合成ポリマーは、前記熱安定性ポリマーと前記熱可塑性ポリマーとを混合し、その後、その混合物をせん断しながら沈殿させることによって得られる。

【００５２】

熱安定性ポリマーと熱可塑性ポリマーとの前記混合物は、上述した繊維のための方法と類似の方法で製造することができる。

【００５３】

本発明の前記繊維状合成ポリマーは、ポリマーの溶液を、ポリマーを沈殿させることなくせん断するＵＳ－Ａ－３　０１８　０９１に記載のタイプの繊維状合成ポリマー形成装置（fibridationapparatus）内においてポリマーの溶液を沈殿させることによって得られる。

【００５４】

本発明の一実施例において、前記製品は、不織布製品である。これらの不織布製品は、ウェッブ、膜、フェルト形態であるか、若しくは、それらは、紡糸、編成又は製織等の織物作業を含まない何らかの合着性の繊維構造として構成される。

【００５５】

前記製品は、単数種類の繊維又は複数種類の繊維の混合物から得ることができる。本発明の前記不織布製品の少なくとも一部分は、本発明の繊維および／又は繊維状合成ポリマーを含む。本発明の前記製品は、性質の異なる複数の繊維および／又は性質の異なる複数の繊維状合成ポリマーを含むことができる。本発明の前記繊維および／又は繊維状合成ポリマーに加えて、前記不織布製品は、例えば、パラ－アラミドタイプ、メタ－アラミドタイプ、ポリアミドイミドタイプなどの熱安定性又は強化性の繊維および／又は繊維状合成ポリマーを含むことができる。

【００５６】

前記不織布製品は、例えば、本発明の繊維と熱安定性繊維とを含むことができる。前記製品が繊維状合成ポリマーを含む場合、前記製品は、例えば、本発明の繊維と、熱安定性ポリマーの繊維状合成ポリマーとを含むことができる。或いは、前記製品は、例えば熱安定性繊維と本発明の繊維状合成ポリマーとを含むことができる。

【００５７】

本発明の前記不織布製品は、当業者に知られている不織布を製造するための方法及び装置を使用して得ることができる。本発明の前記製品は、一般に、ラッピング（lapping）工程、即ち、繊維および／又は繊維状合成ポリマーを表面上に分布させる工程を行い、その後、これによって得られた構造を圧密化（consolidating）する工程を行うことによって得られる。

【００５８】

本発明の特に有利な実施例において、前記ラッピング（lapping）工程は、例えばその長さが４０ｍｍ～８０ｍｍの範囲である本発明の繊維から、乾式技術を使用して行われる。前記繊維は、例えば、通常の梳綿機を使用して処理することができる。

【００５９】

本発明の別の有利な実施例において、前記ラッピング工程は、湿式技術を使用して行わ

れる。この実施例に使用される繊維の長さは、一般に２ｍｍ～１２ｍｍ、好ましくは、３ｍｍ～７ｍｍであり、デシテックス（decitex）で表現されるそれらのサイズは、一般に０．５～２０である。理論的には、１２ｍｍ以上の長さの繊維も使用可能ではあるが、長い繊維は絡まって、より多量の水を必要とし、その結果前記方法をよりコスト高で複雑なものにしてしまう。

【００６０】

この実施例によれば、前記不織布製品は、該製品の種々の構成成分、即ち、前記繊維と、１８０℃以上の耐熱性を有する合成ポリマーをベースとするパルプ（パラ－アラミドパルプ等）および／又は１８０℃以上の耐熱性を有する合成ポリマーをベースとする繊維状合成ポリマーおよび／又は本発明の繊維状合成ポリマーによって構成される繊維状バインダーとを水に導入して得られる。さらに、オプションとして、その他の望ましい補助剤、添加剤又は充填剤も導入することができる。

【００６１】

１８０℃以上の耐熱性を有する合成ポリマーをベースとする前記パルプは、これまで一般に、普通の長さの繊維、特に、繊維状合成ポリマーから、それに、公知の方法で、多数のキーイング点（keying points）を提供するべく、つまり、その比表面積を増大させることによって得られてきた。高度な結晶性の合成繊維のみ小繊維化（fibrillated）可能である。これは、他の芳香族ポリアミド及びポリエステル全般に当てはまるが、他の高度な結晶性のポリマーは、その繊維の軸に沿って分割可能であり、小繊維化可能である。

【００６２】

ある種の特性を改善するために、その望ましい特性に応じて、補助剤、添加剤又は充填剤、を種々の割合で使用することも可能である。一例として、製品の絶縁特性を更に改善するためにマイカを導入することができる。

【００６３】

不織布製品の湿式製造は、当業者にとって知られている。

【００６４】

上述したラッピングによって得られる構造を圧密化（consolidation） するための工程は、当業者に知られている任意の方法を使用して行うことができる。好ましくは、圧密化工程は、例えば、製品を熱プレスすることによる等の熱的に行うことができる。熱プレスする温度は、一般に、前記製品に含まれる本発明の前記繊維および／又は繊維状合成ポリマーのガラス遷移温度よりも高い。好ましくは、前記熱プレス温度は、前記熱可塑性ポリマーのガラス遷移温度と軟化温度との間の範囲である。

【００６５】

本発明の有利な実施例において、前記熱プレス温度は、２００℃～３５０℃の範囲である。好ましくは、その圧力は、５ｂａｒ以上である。

【００６６】

プレス処理によって本発明の製品は高密度化され圧密化される。これにより、一般に、前記製品に含まれる本発明の前記繊維および／又は繊維状合成ポリマー中の熱可塑性ポリマーが、前記製品の構造中を流動する。

【００６７】

熱プレスは、特定のタイプに限定されない。不織布製品を熱プレスするためにいかなる手段も使用することが可能である。

【００６８】

一例として、プレスは、プレス又は加熱されたローラカレンダを使用して行うことができる。前記製品は、前記プレス装置を複数回通過させて所望の密度を得ることができる。

【００６９】

好適な熱プレス法は、カレンダ法である。

本発明の一実施例において、熱プレスは、連続プレスを使用して行われる。

【００７０】

前記プレス処理によって、その熱プレスに適用される諸条件、具体的には、温度、圧力、及びプレス時間、そして、その製品の組成、具体的には、その製品に含まれる本発明の繊維および／又は繊維状合成ポリマーの量と、その繊維および／又は繊維状合成ポリマー中に含まれる熱可塑性ポリマーの量とに応じて種々の製品が得られる。

【００７１】

前記パラメータの選択は、製品のタイプと、その製品の望ましい特性とに対応して行われる。

【００７２】

本発明は、更に、繊維であって、それが、少なくとも、熱安定性ポリマーと、ポリスルフィドとポリスルホンとから成るグループから選択される熱可塑性ポリマーとを含むポリマーの混合物から形成され、１３．２ｄｔｅｘ以下のサイズを有することを特徴とする繊維にも関する。

【００７３】

また、本発明は繊維状合成ポリマー（fibrid）であって、それが、少なくとも、熱安定性ポリマーと、ポリスルフィドとポリスルホンとから成るグループから選択される熱可塑性ポリマーとを含むポリマーの混合物から形成されることを特徴とする繊維状合成ポリマー（fibrid）にも関する。

【００７４】

前記熱安定性ポリマー、熱可塑性ポリマー、本発明の製品の繊維及び繊維状合成ポリマー、それらの繊維の製造方法、及び、それらの繊維状合成ポリマーの製造方法に関する上記記載は、上述の繊維及び繊維状合成ポリマーにそのまま当てはまる。

【００７５】

第３の態様において、本発明は、更に、上述した製品の、電気絶縁分野に於ける利用法にも関する。

【００７６】

本発明の製品は、電気絶縁の分野で使用することができる。

前記製品の役割は、それらの密度、従って、それらの剛性/絶縁特性に応じて様々なものとなる。例えば、それらは、その主要な絶縁体がオイル又は樹脂である絶縁システム中において、電気絶縁されるべき二つの部分間に挿入される物理的「スペーサ」又は「強化装置（strengthener）」して使用することができる。また、これらの製品は、「乾式」絶縁システム中において絶縁体として直接使用することも可能である。

【００７７】

本発明のその他の詳細及び利点は、下記の実施例から明らかになるであろう。

【００７８】

[実施例１乃至３]

（熱可塑性ポリマー／熱安定性ポリマー混合物の調製）

【００７９】

[実施例１]

１８０ｋｇのＤＭＥＵ溶媒を、加熱攪拌状態の反応器に投入した。溶媒を、最初、６０℃～１２０℃の範囲の温度にまで加熱した。ＰＥＳＵポリマー（分子量　８００００－９００００ｇ／ｍｏｌ）を、レンズ状細粒として１０等分で投入した。各等分導入間の時間は、攪拌強度と温度との関数とした。前記ポリマーを、それが混合物の２０重量％～４０重量％を構成するまで投入した。

前記媒体中のポリマーの量によってその粘度が影響された。例えば、２５℃において、２１重量％では、粘度は３５０ポアズであったのに対して、２８重量％では粘度は４６０ポアズであった。

前記ＰＥＳＵ熱可塑性ポリマーとＫｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミドとの混合は、ＰＥＳＵと２１重量％のＫｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミドとを含有するＤＭＥＵ媒体中（分子量　１５００００ｇ／ｍｏｌのポリエチレン均等物、粘度：２５℃で６００ポアズ）において、６０℃と１２０℃との間の熱間で行った。前記混合物中におけ

る前記二種類の溶液の割合を、乾燥材料中におけるＰＥＳＵポリマーの割合として表現し、これは４０重量％～６０重量％であった。

【００８０】

[実施例２]

Ｋｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミド／ＰＥＳＵ混合物を、高回収率を有する高速せん断混合装置を使用して、ＤＭＥＵ溶媒中に１３重量％のＫｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミド溶液を含む溶液に、前記ＰＥＳＵポリマーを溶解させることによって直接に得た。

【００８１】

[実施例３]

ＰＥＳＵを含有する媒体を、実施例１の処理手順を使用して準備した。Ｋｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミド（ＤＭＥＵ溶媒中に２１重量％のＫｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミド溶液を含む溶液として）との混合を、紡糸中に、紡糸フレームを供給するラインに設置されたスタティックミキサの上流側の１つの共通のラインに前記二種類の溶液を同時注入することによって行った。前記混合物中の前記二種類の溶液の割合を、容積ポンプの回転速度を調節することによって維持した。

【００８２】

[実施例４及び５]

（熱可塑性ポリマー／熱安定性ポリマー混合物の紡糸）

【００８３】

[実施例４]

実施例１乃至３から得たＰＥＳＵ／Ｋｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミド混合物を、湿式紡糸法を使用して紡糸した。ＰＥＳＵポリマーの割合は４０重量％であった。下記の条件を、使用された紡糸のパラメータの一例として示す。

紡糸口金：　１００００　５０マイクロメートル（μｍ）穴

５５重量％溶媒凝固浴、１９℃

紡糸速度：　１４ｍ／ｍｉｎ

伸展率：　２倍

得られた最終サイズ：　４．４ｄｔｅｘ。

従来の条件下で、前記繊維を乾燥し、けん縮し、切断した（繊維長＝６０ｍｍ）。

【００８４】

[実施例５]

実施例１乃至３から得たＰＥＳＵ／Ｋｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミド混合物を、湿式紡糸法を使用して紡糸した。ＰＥＳＵポリマーのフラクションは５０重量％であった。下記の条件を、使用された紡糸パラメータの一例として示す。

紡糸口金：　１００００　４０マイクロメートル（μｍ）穴

６０重量％溶媒凝固浴、１９℃

紡糸速度：　１４ｍ／ｍｉｎ

伸展率：　２倍

得られた最終サイズ：　２．２ｄｔｅｘ。

従来の条件下で、前記繊維を乾燥し、けん縮及び切断を行った。

【００８５】

[実施例６乃至８]

（製品）

【００８６】

当業者に知られている方法を使用して、乾式紡糸及び圧密化工程（カーディング、ラッピング、カレンダリング）を使用して、実施例４の繊維から、種々のＧＳＭの不織布製品を製造した。

製品の製造には、下記の装置を使用した。

Ｇａｒｎｅｔｔ（登録商標）式カーディング装置、パラレル出力

Ａｓｓｅｌｉｎ（登録商標）式ラッピング装置
ＫＴＭ（登録商標）式カレンダリング装置

【００８７】

表１に、使用された作業条件と得られた製品の特性とを示す。

破断時に於ける力と伸展の物理特性は、１９９２年１２月からのフランス国基準ＮＦＥＮ　２９０７３－３を使用して測定された。製品の厚みは、Ｐａｌｍｅｒ（登録商標）式マイクロメータを使用して測定された。

【００８８】

【表１】

表１

実施例	実施例６	実施例７（*）	実施例８
カレンダリング速度（m/min）	5	5	5
カレンダリング温度（℃）	250	250	270
カレンダリング圧（bars）	6	6	6
GSM（g/m^2）	42	60	65
厚み（μm）	50	65	70
密度（g/cm^3）	0.84	0.92	0.93
破断荷重、縦方向（N/5cm）	20.2	41	60.9
破断時伸展率、縦方向（%）	1.4	2.1	2.9

（＊）実施例７の製品は、２回カレンダリング処理を行った。

【００８９】

得られた製品のカレンダリング処理後の流動と密度を観察した。

図１に、カレンダリング処理後の実施例８の製品の表面の写真を示した。また、図２に、カレンダリング処理後の実施例８の製品の断面の写真を示した。

【００９０】

[実施例９乃至１２]

（熱可塑性ポリマー／熱安定性ポリマー混合物からの繊維状合成ポリマーの製造）

所望の濃度のＰＥＳＵ／Ｋｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミドポリマーを得るべくＤＭＥＵ中に希釈した実施例１のＰＥＳＵ／Ｋｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミド混合物を、種々の濃度のＤＭＥＵ溶媒を含む水性凝固浴中において、ＦＲ－Ａ－１　２１４　１２６又はＵＳ－Ａ－４　１８７　１４３に記載のもののような方法を使用して、高速せん断（high-shear）沈殿させた。表２に、繊維状合成ポリマーを製造するための条件を示す。

【００９１】

【表２】

表２

実施例	沈殿前における PESU/ Kermel® ポリアミドイミドの比率、重量%	凝固浴中の DMEU 溶媒の比率、重量%
9	9.5	25
10	15	50
11	9.5	0
12	9.5	50

【００９２】
繊維状合成ポリマーの特性を、ＭＯＲＦＩ装置（製紙用のセルロース繊維を測定するための従来式装置）を使用して測定した。表３にこれらの特性を示す。
【００９３】
【表３】

表３

実施例	9	10	11	12
長さ（mm）	0.315	0.431	0.351	0.289
幅（mm）	40.2	44.6	49.7	30.3
微細成分（長さ%）	19.5	11.0	14.7	24.9
微細成分の数（表面%）	1.6	0.4	0.6	3.6

【００９４】
[実施例１３乃至１６]
（繊維状合成ポリマーから得られた製品）
実施例９乃至１５からの繊維状合成ポリマーを、同量の６ｍｍ長のＫｅｒｍｅｌ（登録商標）ポリアミドイミド繊維と混合した。これらの４種類の調合物を使用して、従来の製紙処理で湿式法を使用してＦＲＡＮＫ式ベンチ装置により紙状の製品を製造した。サンプルの目標とした密度は８０ｇ／ｍ^{2}であった。これらの紙状の製品の特性を表４に示す。
なお、表４中の保持率は下記の式によって算出した。
保持率（％）＝［１－（投入質量（ｇ）－通過後質量（ｇ））／投入質量（ｇ）］×１００
【００９５】

【表４】

表４

実施例	繊維状合成ポリマー	厚み μm	装置への投入質量 (g)	装置通過後の質量 (g)	保持率 (%)	GSM (g/m^2)	バルク (cm^3/g)
13	実施例9	199.6	2.506	2.448	98	77	2.6
14	実施例10	238.8	2.516	2.478	98	81	2.9
15	実施例11	199.5	2.517	2.342	93	74	2.7
16	実施例12	191.3	2.525	2.500	99	77	2.5

【００９６】

乾燥後に得られた紙状の製品を、伝統的な製紙法における、それらの物理特性（表５）及び１．４７キロパスカル（ｋＰａ）の圧力でＢＥＮＤＴＳＥＮ装置を使用した場合の紙状製品の空気透過率（表６）によって特徴付けた。

【００９７】

【表５】

表５：紙状の製品の物理的強度

実施例	13	14	15	16
破断荷重（N）	1.78	2,37	1.05	3.23
引張り強度 (N/m)	119	158	70	216
引張り指数 (Nm/g)	1.55	1.95	0.94	2.84
破断時の伸張率（%）	1.89	2.61	1.16	2.09
弾性係数 (MPa)	558	370	638	632
引裂強度 (mN)	820	1600	560	1400
引裂指数 (Nm/g)	3.27	6.07	2.32	5.6

【００９８】

【表６】

表６：空気透過率

実施例	13	14	15	16
平均 (ml/min)	50.5	58.7	876.8	1.4
標準偏差		4.9	124.9	0.2

【００９９】

[実施例１７乃至２４]

（熱プレスされた繊維状合成ポリマーから得られた製品）

実施例１３乃至１６の紙状の製品をラボプレートプレス上で２８０℃において、１００バールで１０分間、もしくは、２００バールで５分間熱プレスした。

【０１００】

【表７】

表７：プレスされた紙の厚み

圧力 100 バール	実施例	17	18	19	20
	製品	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
	平均厚 (μm)	125.8	137.3	125.7	121.5
	バルク (cm^3/g)	1.63	1.69	1.69	1.57
圧力 200 バール	実施例	21	22	23	24
	製品	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
	平均厚 (μm)	123.1	122	116.4	121.4
	バルク (cm^3/g)	1.59	1.50	1.57	1.58

【産業上の利用可能性】

【０１０１】

本発明は、新規な繊維及び繊維状合成ポリマー、これらを含む不織布製品等の製品及びこれらの製造方法に関し、電気絶縁その他の分野で利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【０１０２】

【図１】カレンダリング処理後の実施例８の製品の表面の写真

【図２】カレンダリング処理後の実施例８の製品の断面の写真

【図１】

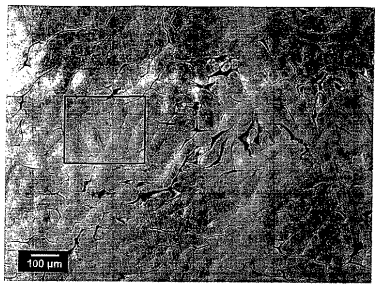


Figure 1

【図２】

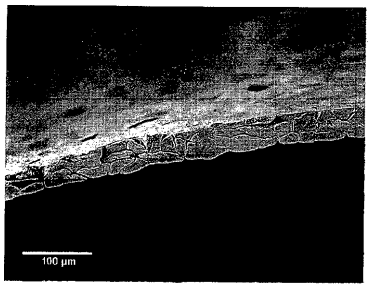


Figure 2

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６２－００６９５８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１７９９３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２５１０５０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－００６９１５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－００６９１６（ＪＰ，Ａ）
特公平０３－０２５５３７（ＪＰ，Ｂ２）
特開平０２－０２６９７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０４７３８９（ＪＰ，Ａ）
実開平０２－０２５５９８（ＪＰ，Ｕ）
実開平０２－０５２７４３（ＪＰ，Ｕ）
特開平０７－１８９１６９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２２２７９８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

D01F 1/00 - 6/96
D01F 9/00 - 9/04
D04H 1/00 - 18/00
D21B 1/00 - 1/38
D21C 1/00 - 11/14
D21D 1/00 - 99/00
D21F 1/00 - 13/12
D21G 1/00 - 9/00
D21H 11/00 - 27/42
D21J 1/00 - 7/00