

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-76205

(P2004-76205A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
DO3D 15/00	DO3D 15/00 A	4F056
// B68F 1/00	B68F 1/00 C	4L035
DO1F 6/74	DO1F 6/74 Z	4L048

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-238458 (P2002-238458)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成14年8月19日 (2002.8.19)	(72) 発明者	黒木 忠雄 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内
		Fターム(参考)	4F056 AA07 GG06 4L035 BB32 BB91 EE07 EE08 FF01 FF07 4L048 AA19 AA48 AA51 AB07 AB11 AC09 AC12 CA01 CA04 DA24

(54) 【発明の名称】 耐久性に優れるセールクロス

(57) 【要約】

【課題】 ポリベンザゾール繊維を含むセールクロスにおいて、耐光性に優れ、かつ高温高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さい環境耐久性に優れる製品を提供せんとすることである。

【解決手段】 熱分解温度が200以上の高耐熱性であり鉱酸に溶解する有機顔料で、好ましくはその分子構造中に - N = 及び / 又は NH - 基を有するもの、なかでもペリノン及び / 又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、またはジオキサジン類を系中に含有するポリベンザゾール繊維を用いると、温度80 相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後のポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の引張強度保持率が80%以上ある耐久性に優れるセールクロスを製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリベンザゾール繊維を含み、温度 80 相対湿度 80 % 雰囲気下で 700 時間暴露した後の、ポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の引張強度保持率が 80 % 以上あること特徴とする耐久性に優れたセールクロス。

【請求項 2】

ポリベンザゾール繊維を含み、キセノン光 100 時間暴露後のポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の引張強度保持率が 50 % 以上あること特徴とする請求項 1 に記載の耐久性に優れたセールクロス。

【請求項 3】

ポリベンザゾール繊維中に熱分解温度が 200 以上の高耐熱性であり鉱酸に溶解する有機顔料を含んでいることを特徴とする請求項 1 に記載の耐久性に優れたセールクロス。

【請求項 4】

ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がその分子構造中に -N= 及び / 又は NH - 基を有することを特徴とする請求項 1 に記載の耐久性に優れたセールクロス。

【請求項 5】

ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がペリノン及び / 又はペリレン類であることを特徴とする請求項 1 に記載の耐久性に優れたセールクロス。

【請求項 6】

ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がフタロシアニン類であることを特徴とする請求項 1 に記載の耐久性に優れたセールクロス。

【請求項 7】

ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がキナクリドン類であることを特徴とする請求項 1 に記載の耐久性に優れたセールクロス。

【請求項 8】

ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がジオキサジン類であることを特徴とする請求項 1 に記載の耐久性に優れたセールクロス。

【請求項 9】

温度 80 相対湿度 80 % 雰囲気下で 700 時間暴露した後の強度保持率が 75 % 以上のポリベンザゾール繊維を含んでなることを特徴とする請求項 1 に記載の耐久性に優れたセールクロス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリベンザゾール繊維を含み、優れた耐久性を有するセールクロスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高強度、高弾性率を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られており、その繊維を含むセールクロスも広く使用されている。

【0003】

特にヨットレースで使用されるヨットセールには、設計された形状が風を受けても変化しないように高い引っ張り抵抗度や引っ張り強度が求められる。そのために、近年では、高強度・高弾性率繊維からなる織物やスクリムを 2 枚のポリエステルに代表されるようなフィルム間に挟み込みラミネート成型したセールクロスが主流となっており、例えば米国特許 5001003 号や米国特許 5403641 号に開示されている。また米国特許 5097784 号に開示されているように、ヨットセールを 3 次元一体成型により製造する方法も開発されており、本特許で言うセールクロスとは、そのような 3 次元一体成型品を含む。従来それらの技術を使った製品には、パラアラミド繊維や炭素繊維が使用されていた。

10

20

30

40

50

炭素繊維はパラアラミド繊維と比較して引っ張り弾性率が高くヨットセールの性能向上が期待されるが、一方で、折り曲げに弱く疲労性に劣るといった問題があった。そのためポリベンザゾール繊維を含むヨットセールが開発され、すでに世界各国のヨットレースで好成績を収めている。しかし、ポリベンザゾール繊維を含むヨットセールは、その初期性能は非常に高いが、太陽光により強度が低下するために、例えば世界一周レースのような長時間にわたるヨットレースでは、レースの途中でヨットセールが破断するなどの問題があった。またそのような長期のレースでは、ヨット内に数種類のヨットセールを積み込むことが多く、高温多湿の環境に曝される。ポリベンザゾール繊維は、高温かつ高湿度下では強度が低下する傾向があるため、その意味での耐久性の向上も望まれている。

【0004】

10

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、ポリベンザゾール繊維を含むセールクロスにおいて、耐光性に優れ、かつ高温高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さい環境耐久性に優れた製品を提供せんとすることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。熱分解温度が200以上の高耐熱性であり鉱酸に溶解する有機顔料で、好ましくはその分子構造中に-N=及び/又はNH-基を有するもの、なかでもペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、またはジオキサジン類を系中に含有するポリベンザゾール繊維を用いると、耐光性に優れかつ高温高湿度下に長時間暴露した後の強度低下率が小さいセールクロスを製造できることを見だし、本発明を完成するに至った。

20

1. ポリベンザゾール繊維を含み、温度80 相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の、ポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の引張強度保持率が80%以上あること特徴とする耐久性に優れたセールクロス。

2. ポリベンザゾール繊維を含みキセノン光100時間暴露後の、ポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の引張強度保持率が50%以上あること特徴とする上記第1記載の耐久性に優れたセールクロス。

3. ポリベンザゾール繊維中に熱分解温度が200以上の高耐熱性であり鉱酸に溶解する有機顔料を含んでいることを特徴とする上記第1記載の耐久性に優れたセールクロス。

30

4. ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がその分子構造中に-N=及び/又はNH-基を有することを特徴とする上記第1記載の耐久性に優れたセールクロス。

5. ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がペリノン及び/又はペリレン類であることを特徴とする上記第1記載の耐久性に優れたセールクロス。

6. ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がフタロシアニン類であることを特徴とする上記第1記載の耐久性に優れたセールクロス。

7. ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がキナクリドン類であることを特徴とする上記第1記載の耐久性に優れたセールクロス。

8. ポリベンザゾール繊維中に含有される有機顔料がジオキサジン類であることを特徴とする上記第1記載の耐久性に優れたセールクロス。

40

9. 温度80 相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の強度保持率が75%以上のポリベンザゾール繊維を含んでなることを特徴とする上記第1記載の耐久性に優れたセールクロス。

以下、本発明を詳述する。

【0006】

本発明における熱分解温度が200以上の高耐熱性を有し鉱酸に溶解する有機顔料として不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、染色レーキ、イソインドリノン類、イソインドリン類、ジオキサジン類、ペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類等が挙げられる。その中でも分子内に-N=及び/又はNH-基を有するものが好ましく

50

、より好ましくはジオキサジン類、ペリノン及びノ又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類である。

【0007】

ペリノン及びノ又はペリレン類としては、ビスベンズイミダゾ[2, 1-b: 2', 1'-i]ベンゾ[1mn][3, 8]フェナントロリン-8, 17-ジオン、ビスベンズイミダゾ[2, 1-b: 1', 2'-j]ベンゾ[1mn][3, 8]フェナントロリン-6, 9-ジオン、2, 9-ビス(p-メトキシベンジル)アントラ[2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(p-エトキシベンジル)アントラ[2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(3, 5-ジメチルベンジル)アントラ[2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(p-メトキシフェニル)アントラ[2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(p-エトキシフェニル)アントラ[2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)アントラ[2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ジメチルアントラ[2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(4-フェニルアゾフェニル)アントラ[2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、8, 16-ピランスレンジオン等があげられる。これらのペリノン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%~20%、好ましくは0.1%~10%である。

10

20

【0008】

フタロシアニン類としては、フタロシアニン骨格を有していればその中心に配位する金属の有無および原子種は問わない。これらの化合物の具体例としては、29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32銅、29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32鉄、29H, 31H-フタロシアニネート-N29, N30, N31, N32コバルト、29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32銅、オキソ(29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32), (SP-5-12)チタニウム等があげられる。また、これらのフタロシアニン骨格が1個以上のハロゲン原子、メチル基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

30

これらのフタロシアニン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%~20%、好ましくは0.1%~10%である。

【0009】

キナクリドン類としては、5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジメチルキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジクロロキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジブromoキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン等があげられる。

40

これらのキナクリドン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%~20%、好ましくは0.1%~10%である。

【0010】

ジオキサジン類としては9, 19-ジクロロ-5, 15-ジエチル-5, 15-ジヒドロジインドロ[2, 3-c: 2', 3'-n]トリフェノジオキサジン、8, 18-ジクロロ-5, 15-ジエチル-5, 15-ジヒドロジインドロ[3, 2-b: 3', 2'-m]トリフェノジオキサジン等が挙げられる。これらのジオキサジン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%~20%、

50

好ましくは0.1%～10%である。

【0011】

また、ペリレン類、ペリノン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、およびジオキサジン類の2つまたは3つ以上の化合物の併用も可能である。

勿論本発明技術内容はこれらに限定されるものではない。

【0012】

本発明におけるポリベンザゾール繊維とは、ポリベンザゾールポリマーよりなる繊維をいい、ポリベンザゾール(PBZ)とは、ポリベンゾオキサゾール(PBO)、ポリベンゾチアゾール(PBT)、またはポリベンズイミダゾール(PBI)から選ばれる1種以上のポリマーをいう。本発明においてPBOは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーをいい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要は無い。さらにPBOは、ポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、PBTやPBIにも適用される。また、PBO、PBT及び、またはPBIの混合物、PBO、PBT及びPBIのブロックもしくはランダムコポリマー等のような二つまたはそれ以上のポリベンザゾールポリマーの混合物、コポリマー、ブロックポリマーも含まれる。好ましくは、ポリベンザゾールは、鉱酸中、特定濃度で液晶を形成するライオトロピック液晶ポリマーである。

10

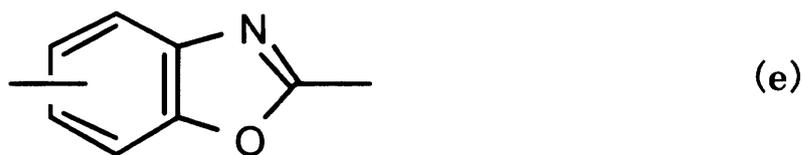
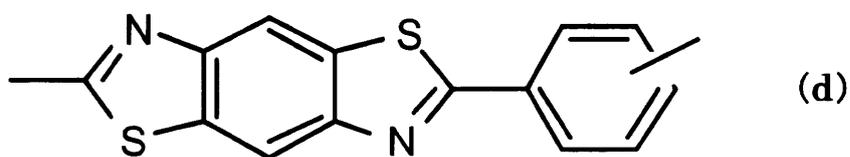
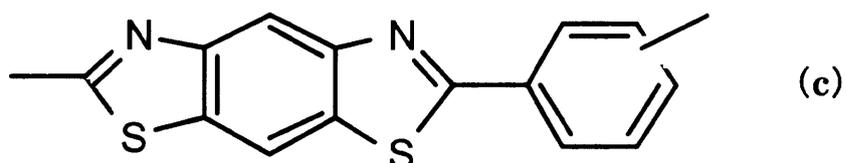
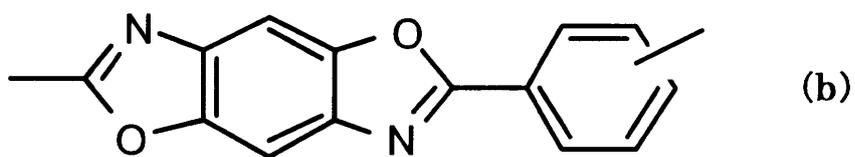
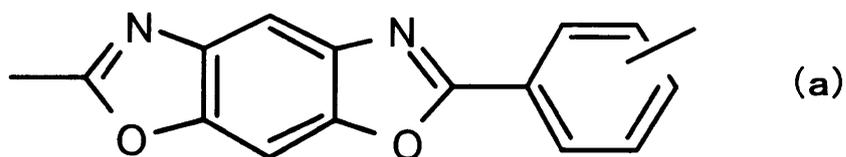
【0013】

PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。当該ポリマーは構造式(a)～(f)に記載されているモノマー単位から成る。

20

【0014】

【化1】



10

20

30

40

50

【0015】

ポリベンザゾール繊維は、ポリベンザゾールポリマーの溶液（PBZポリマードープ）より製造されるが、当該ドープを調製するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の鉱酸が挙げられる。好適な非酸化性鉱酸の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸および高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。その中でもポリリン酸及びメタンスルホン酸が、最も好ましくはポリリン酸である。

【0016】

ドープ中のポリマー濃度は、1～30%、好ましくは1～20%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20重量%を越えることはない。

【0017】

本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドープは公知の方法で合成される。例えばWolf eらの米国特許第4,533,693号明細書(1985.8.6)、Sybertらの米国特許第4,772,678号明細書(1988.9.22)、Har

r i sの米国特許第4, 847, 350号明細書(1989.7.11)またはG r e g o r yらの米国特許第5, 089, 591号明細書(1992.2.18)に記載されている。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気で高速攪拌及び高剪断条件のもと約60 から230 までの間で段階的または任意の昇温速度で温度を上げることで反応させられる。

【0018】

このようにして得られるドーブを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5, 034, 250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドーブは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、
10 溶媒を除去すること無く、かつ、ドーブと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。

【0019】

紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーを溶解している鉱酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に繊維またはフィラメントを接触させ、ドーブから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉱酸金属原子濃度が重量で8000 ppm以下、更に好ましくは5
20 000 ppm以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

【0020】

本発明に係る耐久性に優れるセールクロスの特徴は、有機顔料を含んでいる温度80 相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の強度保持率が75%以上のポリベンザゾール繊維を含んでいることであり、それによって温度80 相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が80%以上を達成できる。ここでいう有機顔料は前述のごとく熱分解温度が200 以上であり、鉱酸に溶解するものであり、好ましくはその分子構造中に-N=及び/又はNH-を有する顔料である。より好ましくは、ペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、またはジオキサジ
30 ン類である。また、鉱酸とは、メタン磺酸またはポリリン酸である。

【0021】

これらの有機顔料を糸中に含有させる方法としては、特に限定されず、ポリベンザゾールの重合のいずれの段階または重合終了時のポリマードープの段階で含有させることができる。例えば、有機顔料をポリベンザゾールの原料を仕込む際に同時に仕込む方法、段階的または任意の昇温速度で温度を上げて反応させている任意の時点で添加する方法、また、重合反応終了時に反応系中に添加し、攪拌混合する方法が好ましい。

【0022】

水洗後、50 以上、通常300 以下でフィラメントを乾燥することにより有機顔料を固定する。乾燥処理後の引っ張り強度保持率は、有機顔料を含有していないポリベンザゾール繊維に対して80%以上を有しており、乾燥処理によるポリマーへの悪影響は少ない
40 。このように本発明に係るポリベンザゾール繊維の特徴は、糸中での有機顔料が欠点となって繊維の初期強度が低下することも無く、良好に保持されることである。また、紡糸時の可紡性も良好であり、糸切れの無い良好な操作性が維持される。これは、添加した顔料が鉱酸に溶解するため、ポリマードープ中でも溶解しているためと推測される。有機顔料含有量が20%を超えるとフィラメント繊維度の増加で初期の糸強度が低くなるため好ましくない。

【0023】

本発明に係る耐久性に優れるセールクロスの第二の特徴は、耐光性の向上である。通常、ポリベンザゾール繊維を含むセールクロスは、太陽光に長時間曝されるとその強度が低下
50

することが知られている。例えば、ポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)繊維を含むセルククロスの場合、キセノン光100時間照射により、ポリベンザゾール繊維により補強された方向の引張強度は初期強度に対して50%未満に低下する。これに対し、本発明の繊維中に高耐熱性有機顔料を含有せしめた繊維を含むセルククロスでは、キセノン光100時間照射後の同じく補強方向の引張強度は初期強度に対して50%以上、好ましくは75%以上保持している。

【0024】

繊維内部における高耐熱性有機顔料の化学的な存在状態あるいはその作用については明確には分かっていない。高耐熱性有機顔料分子がポリベンザゾール繊維中のミクロポイド内に満たされているため、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても外からの水蒸気がポリベンザゾール分子に到達しにくくなり強度低下が起こりにくくなるのか、あるいは、ポリベンザゾール繊維中に残留している鉱酸が水分により解離して放出した水素イオンを有機顔料が捕捉して系内を中性化することにより強度低下を抑制しているのか、あるいは、発達した共役系を有する高耐熱性有機顔料が繊維中で何らかの理由で発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させているのか等が推定される。

10

【0025】

耐光性についても同様のことが言える。高耐熱性有機顔料の機能は、遮光効果により光照射が緩和されるのか、または、光照射により励起したポリベンザゾール分子を直ちに基底状態に戻すのか、あるいは、酸素分子との相互作用等により発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させているのか等が推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

20

【0026】

本特許におけるセルククロスは、有機顔料を含んでいるポリベンザゾール繊維を一部に含んでいることが重要であり、例えばポリエチレン繊維、パラアラミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維または炭素繊維などのその他の高強度繊維を組み合わせて使用することができる。セルククロスでは、複雑な方向に繊維で補強されている。本発明では、実質的にポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の強度保持率が改善されていることが重要である。

【0027】

【実施例】

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

30

【0028】

(高温かつ高湿度下における強度低下の評価方法)

高温かつ高湿度下における強度低下の評価は、恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態(温度: 20 ± 2 、相対湿度 $65 \pm 2\%$)の試験室内に取り出し、30分以内に引張試験を実施し、処理前の強度に対する処理後の強度保持率で評価を行った。なお、高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製 Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80、相対湿度80%の条件下にて700時間処理を実施した。

40

【0029】

(金属濃度測定)

フィラメント中の残留リン濃度は、試料をペレット状に固めて蛍光X線測定装置(フィリップスPW1404/DY685)を用いて測定し、ナトリウム濃度は中性子活性化分析法で測定した。

【0030】

(光暴露試験)

水冷キセノンアーク式ウェザーメーター(アトラス社製、形式Ci35A)を使用し、金属フレームにセルククロスを固定して装置にセットし、内側フィルターガラスに石英、外側フィルターガラスにボロシリケート、タイプSを使用し、放射照度: 0.35 W/m^2

50

(a t 3 4 0 n m)、ブラックパネル温度：8 0 ± 3 、試験槽内湿度：5 0 % ± 5 %で1 0 0時間連続照射を行った。

【0 0 3 1】

(強度の測定方法)

セールクロス強度測定は、J I S L 1 0 9 6 に準じて試料幅2 . 5 c mで行った。

【0 0 3 2】

(紡糸)

フィラメント径が1 1 . 5 μ m、1 . 5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度1 7 5 で孔径1 8 0 μ m、孔数1 6 6のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントのように配置された第1洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は3 0 c mとした。6 0 の空气中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を2 0 0 m / 分とし、紡糸延伸倍率を3 0とした。ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が6 0 0 0 p p m以下になるまで水洗した。さらに、1 % N a O H水溶液で1 0秒間中和した後3 0秒間水洗後、2 0 0で3分間乾燥して、糸を糸管に巻き取った。

10

【0 0 3 3】

(実施例1)

窒素気流下、4 , 6 - ジアミノレゾルシノール二塩酸塩3 3 4 . 5 g , テレフタル酸2 6 0 . 8 g , 1 2 2 %ポリリン酸2 0 7 8 . 2 gを6 0 で3 0分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して1 3 5 で2 0時間、1 5 0 で5時間、1 7 0 で2 0時間反応せしめた。得られた3 0 のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が3 0 d L / gのポリ(p - フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2 . 0 k gに2 9 H , 3 1 H - フタロシアニネート(2 -) - N 2 9 , N 3 0 , N 3 1 , N 3 2銅1 5 . 2 gを添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。

20

得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール1 5 0 0の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ1 2ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、3 2 0 g / m²であった。得られたセールクロスに、補強繊維が5本含まれるように幅2 . 5 c m、長さ5 0 c mの大きさに切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表1に示す。

30

【0 0 3 4】

(実施例2)

実施例1と同様にして得られた固有年度2 9 d L / gのポリ(p - フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2 . 0 k gにビスベンズイミダゾ[2 , 1 - b : 2 ' , 1 ' - i]ベンゾ[1 m n] [3 , 8]フェナントロリン- 8 , 1 7 - ジオン1 5 . 2 gを添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。

得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール1 5 0 0の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ1 2ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、3 2 0 g / m²であった。得られたセールクロスに、補強繊維が5本含まれるように幅2 . 5 c m、長さ5 0 c mの大きさに切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表1に示す。

40

【0 0 3 5】

(実施例3)

実施例1と同様にして得られた固有年度2 9 d L / gのポリ(p - フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2 . 0 k gに9 , 1 9 - ジクロロ - 5 , 1 5 - ジエチル - 5 , 1 5 - ジヒドロジインドロ[2 , 3 - c : 2 ' , 3 ' - n]トリフェノジオキサジン1 5 . 2

50

g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。

得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール1500の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、320g/m²であった。得られたセールクロスに、補強繊維が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表1に示す。

【0036】

(実施例4)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸260.8g、5,12-ジヒドロ-2,9-ジメチルキノ[2,3-b]アクリジン-7,14-ジオン19.4g、12.2%ポリリン酸2078.2gを60で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135で20時間、150で5時間、170で20時間反応せしめた。30のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール1500の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、320g/m²であった。得られたセールクロスに、補強繊維が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表1に示す。

【0037】

(比較例1)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸260.8g、12.2%ポリリン酸2078.2gを60で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135で20時間、150で5時間、170で20時間反応せしめた。得られた30のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgを用いて、前述の方法により紡糸した。

得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール1500の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、320g/m²であった。得られたセールクロスに、補強繊維が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表1に示す。

【0038】

表1より明らかなように、比較例と比べ、実施例のポリベンザゾール繊維を含むセールクロスは高温高湿度下に暴露あるいは光暴露した後の強度保持率が非常に高いことがわかる。

【0039】

【表1】

10

20

30

40

	繊維中リン濃度 ppm	繊維中ナトリウム濃度 ppm	Na/P (モル比)	高温高湿度暴露試験			光暴露試験		
				初期強度 kgf/3cm	処理後強度 kgf/3cm	強度保持率 %	初期強度 kgf/3cm	処理後強度 kgf/3cm	強度保持率 %
実施例1	4010	2351	0.79	282	248.0	88	282	217	77
実施例2	3603	2942	1.10	287	285.0	82	287	207	72
実施例3	3503	2626	1.01	274	222.0	81	274	192	70
実施例4	4523	3256	0.97	270	221.0	81	270	192	71
比較例1	3402	3055	1.21	290	194.0	64	290	163	47

10

20

30

40

【0040】

【発明の効果】

本発明によると、高温高湿度条件や光暴露条件下において高い耐久性を有する高性能セールクロスを提供することを可能にした。