

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ D01F 9/22, 6/18, 6/38 D06M 11/12, D01F 11/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 87/06276</p> <p>(43) 国際公開日 1987年10月22日 (22.10.87)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00219 (22) 国際出願日 1987年4月9日(09. 04. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭61-84334 特願昭61-84335 特願昭61-151680 (32) 優先日 1986年4月14日(14. 04. 86) 1986年4月14日(14. 04. 86) 1986年6月30日(30. 06. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 松名 彦 武雄 (MATSUNASE, Takeo)(JP/JP) 〒524 滋賀県守山市浮気町300-15 グランドメゾン守山1-502 Shiga, (JP) 高田 貴 (TAKADA, Takashi)(JP/JP) 〒520 滋賀県大津市園山2丁目15B1-24 Shiga, (JP) (81) 指定国 BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), NL(欧州特許), US.</p>	<p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: SULFURIZED ACRYLIC FIBERS WITH HIGH STRENGTH AND HIGH TOUGHNESS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION, AND COMPOSITE MATERIAL COMPRISING THEM</p> <p>(54) 発明の名称 高強度、高靱性アクリル系硫化繊維、その製造方法及びそれを用いた複合材料</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Sulfurized acrylic fibers having a tensile strength of at least 3.5 g/d, a toughness of 10 or more in terms of the product (TE^{1/2}) of tensile strength (T g/d) and square root of tensile elongation (E %), and a sulfur content of 0.5 wt % or more; a process for producing said fibers by heating acrylic fibers of at least 7 g/d in tensile strength in a sulfur-containing atmosphere; and a composite material reinforced by said fibers. The sulfurized acrylic fibers have high strength, high toughness, excellent heat resistance, excellent fire retardance, and excellent alkali resistance. Therefore, they are useful as a substitute for asbestos in the fields of heat- and flame-resistant textile products, reinforcement of autoclave-cured cement, abrasives, etc.</p>		

(57) 要約

本発明は、引張強度が少なくとも3.5 g/d、引張強度 (T g/d) と引張伸度 (E%) の平方根との積 ($TE^{1/2}$) で示される靱性 (タフネス) が10以上および硫黄含有量が0.5重量%以上であるアクリル系硫化繊維及び、

引張強度が少なくとも7 g/d以上のアクリル系繊維を硫黄含有雰囲気中で加熱することを特徴とするアクリル系硫化繊維の製造方法及び、

上記アクリル系硫化繊維で補強された複合材料に関する。

得られたアクリル系硫化繊維は高強力、高靱性であつて、かつ耐熱性、難燃性および耐アルカリ性に優れた繊維である。

従つて、上記硫化繊維は耐熱耐炎紡織品、オートクレーブ養生セメント補強、摩擦材などの用途においてアスベスト代替繊維として有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HC	ハンガリー	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

- 1 -

明 細 書

高強度、高靱性アクリル系硫化繊維、その
製造方法及びそれを用いた複合材料

技術分野

5 本発明は、高強度で、靱性、耐熱性、難燃性および耐アルカリ性に優れたアクリル系硫化繊維およびその製造方法に関する。

また本発明は、耐熱耐炎紡織品、摩擦材およびオートクレーブ養生セメント製品などに適用可能なアクリル系
10 硫化繊維およびその製造方法に関する。

背景技術

従来から、消防服、炉前服、溶接火花防シートなどの保護具、ガスケット、グランドパッキンなどのシール材、断熱材、バッグフィルターによって代表される濾材、ブレーキ、クラッチなどの摩擦材、電気絶縁材およびオートクレーブ養生セメント製品などの耐熱性、耐炎性および耐アルカリ性の要求される分野には、アスベストが広く使用されてきた。

しかしながら、アスベストは肺ガンを誘発するなど人体の健康を著しく阻害することが判明し、各国において法的にその使用が制限又は禁止されつつある。

そこで、このアスベストを代替する材料として、各種の繊維、例えば、炭素繊維、スチール繊維、ガラス繊維、

- 2 -

アラミド繊維、フェノール繊維および耐炎化繊維（酸化繊維）などが提案されてきた。

これらの代替繊維の中で、USP 3, 508, 874、USP 3, 961, 888号明細書で開示されているように、アクリル系繊維を空气中で加熱、酸化することによって製造されるアクリル系酸化繊維は、比重が小さく、柔軟で、難燃性に優れ、かつ比較的安価であることからアスベスト代替繊維として最も注目されている。しかし、上記アクリル系酸化繊維は、繊維の内部に比較して繊維の表皮部の酸化の程度が極めて大きい不均一な構造を有しているため、引張強度が低く、靱性（タフネス）に劣り紡績又は編織が困難であり、仮に紡編織し得たとしても得られた製品の耐摩耗性に劣る。また耐熱性も良くなく、例えば、150℃以上の高温下で長時間使用すると、その強度が低下し、実用性能を失うなどといった問題があった。

従って、耐熱耐炎保護具、パッキン、フィルター、電気絶縁材など耐熱性、耐炎性および耐摩耗性などの要求されるアスベスト代替用途には必ずしも満足な性能が得られなかった。また、USP 4, 259, 397号明細書には上記アクリル系酸化繊維を基材とするブレーキライニングが提案されているが、高温での耐摩耗性および耐熱性に劣り、使用中摩擦材にひびが生じたり耐久性が必ずしも十分でないという実用性能上の問題があった。

さらに、アスベストの主要な用途であるセメントなど

の水硬性物質の補強繊維には、高強度のアクリル系繊維
やポリビニルアルコール繊維が試みられているが、18
0℃の水蒸気中でオートクレーブ養生される分野には高
温での強いアルカリに耐えられず、補強効果を全く失っ
5 てしまう。さらに、上記のアクリル系繊維を空气中で加
熱酸化したアクリル系酸化繊維においても高温での耐ア
ルカリ性は改善されず、この用途には使用できない。と
ころで、特公昭47-36461号公報（BP1, 28
2, 500号明細書に対応）には特殊な炭素繊維の製造
10 法の1例として、アクリル系繊維を二酸化硫黄中で加熱
して得られるアクリル系硫化繊維について記載され、こ
の硫化繊維はその引張強力が硫化する前のアクリル系繊
維よりも増加すると記載されている。

しかしながら、本発明者らの検討したところによると、
15 通常のアクリル系繊維製造用として用いられる共重合成
分、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、
アクリル酸メチル、アクリルアミドなどの共重合成分を
含む一般的な重合度のアクリロニトリル系重合体から、
前者の実施例1と同様にして得たアクリル系繊維を二酸
20 化硫黄中で加熱、硫化した場合、得られる硫化繊維は硫
黄結合の導入によって織度（デニール）が増大し、結果
として引張強度の増大は認められないばかりか、引張伸
度の著しい低下を招き、靱性（タフネス）の改良は全く
期待できない。すなわち、前記アクリル系繊維を空气中
25 で加熱酸化した酸化繊維と同様、紡績性、編織性および

耐摩耗性の問題は解消されないことが判明した。従って、この公知例に記載されている硫化繊維は、あくまでも炭素繊維の製造における1つの中間体として有用なのであって、アスベスト代替機能を満足する繊維は得られない。

- 5 本発明者らは、これらの問題点を改良すべく、鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

発明の開示

本発明は、引張強度が少なくとも 3.5 g/d 、引張強度 ($T \text{ g/d}$) と引張伸度 ($E\%$) の平方根との積
10 ($TE^{1/2}$) で示される靱性 (タフネス) が10以上で、かつ硫黄含有量が0.5重量%以上であるアクリル系硫化繊維及び、

引張強度が少なくとも 7 g/d 以上のアクリル系繊維を硫黄含有雰囲気中で加熱することを特徴とするアクリル
15 系硫化繊維の製造方法及び、

アクリル系硫化繊維で補強された複合材料、とくにオートクレーブ養生水硬性物質及び摩擦材、に関する。

本発明のアクリル系硫化繊維は、硫黄結合を含有した環化構造および硫黄の架橋結合などを持っていること
20 ある。この時、アクリル系繊維は、硫黄含有雰囲気中で比較的緩慢な反応条件下に加熱、硫化せしめ、繊維の内部まで十分に硫黄結合が導入された内外構造差の少ない硫化繊維にすることが重要である。このような本発明の硫化繊維は、高強度で、耐熱性、難燃性および耐アルカ

り性などに優れており、用いるアクリル系繊維と硫黄含有雰囲気中での反応条件を種々代えることによって種々の用途に適した繊維とすることができる。

例えば、耐熱性および難燃性が要求される保護具、パ
5 ッキンおよびフィルターなどに用いられる耐熱耐炎紡織品においては、硫黄含有量が5重量%以上、好ましくは8~25重量%であって、引張強度が3.5g/d、好ましくは4~9g/dおよび引張強度(Tg/d)と引張伸度(E%)の平方根との積($TE^{1/2}$)で表わされる
10 る靱性(タフネス)が10以上好ましくは12~35であることが好ましい。ここで、硫黄の含有量が5重量%よりも少ないと、難燃性のみならず耐熱性やその他耐薬品性などの特性を充分付与できなくなる。また、本発明の硫化繊維に耐して、より高度の難燃性を付与する上で、
15 該硫化繊維の限界酸素指数(LOI)を40以上、好ましくは45~70にするのが望ましい。

さらに、引張強度が3.5g/dより小さく、靱性(タフネス)が10より小さい場合は、該硫化繊維を紡績や編織などによって製品化、たとえば糸条物や布帛
20 などにする際に、風綿が発生し易く、良好な糸条物や布帛などの製品を得ることができないし、また製品として使用した場合該硫化繊維が摩耗、脱落し耐久性に乏しいものとなり、実用性能を満足しないのである。

次に、本発明の硫化繊維を摩擦材に用いる場合は、硫
25 黄含有量が3重量%、好ましくは5重量%以上であるこ

とが望ましい。すなわち、硫黄含有量が3重量%未満の場合、繊維としての耐熱性が低下するほか、摩擦材としての耐久性および耐摩耗性の大巾な向上が期待できないので好ましくない。

- 5 さらに、本発明の硫化繊維を高温の水蒸気中でオートクレーブ養生されるセメントなどの水硬性無機質製品の補強材として用いるには、引張強度が3.5 d/g、好ましくは4.5 g/d以上であり、硫黄含有量が0.5重量%以上20重量%以下、好ましくは1重量%以上10 5重量%以下であることが必要である。

この硫黄含有量が0.5重量%よりも少なくなると、補強繊維の耐アルカリ性が低下し、高温下での水蒸気養生によって繊維の強度が低下し、水硬性無機質製品に対する補強効果が失われる。また、この硫黄含有量が余り
15 多くなり過ぎると、補強繊維の強度が低くなってしまふ。次に、本発明になる硫化繊維の製造方法を述べる。硫化に用いるアクリル系繊維としては、その重合度が極限粘度で少なくとも1.5、好ましくは2.0~5.0の高重合度ポリマを使用し、このような高重合度ポリマから
20 できる限り高強度、高弾性率のアクリル系繊維、即ち、引張強度が少なくとも7 g/d、好ましくは9 g/d以上、さらに好ましくは10 g/d以上のアクリル系繊維を用いることである。

上記のような高強度アクリル系繊維を硫黄含有雰囲気
25 中で加熱、硫化してはじめて、本発明の高強度で、靱性

- 7 -

(タフネス)に優れた硫化繊維が達成されるのであって、従来のように空気中で加熱、酸化した場合は、高強度アクリル系繊維を用いても高強度で、靱性(タフネス)に優れた酸化繊維は得られない。例えば、USP 3, 505 8, 874号明細書には強度4.8g/dのアクリ系繊維を空気中で加熱、酸化して強度1.3g/dの酸化繊維を得ている。これに対して、USP 3, 961, 888号明細書に記載されているように強度8.08g/dの高強度アクリル系繊維を酸素雰囲気中で加熱した場合でも、得られた酸化繊維は不燃性であるが強度1.5~2.44g/d程度にすぎない。また、上記のいずれの特許明細書にも伸度の記載はないが多分伸度は著しく小さく、靱性(タフネス)に劣るものであろう。このように、アクリル系繊維を空気中で加熱、酸化するという従来技術では強度の高いアクリル系繊維を用いても、強度が高く、靱性(タフネス)に優れた酸化繊維は得られないのが常識であった。従って、本発明の意義は、アクリル系繊維を硫黄含有雰囲気中で加熱、硫化した場合、強度の高いアクリル系繊維を用いると強度が高く、靱性(タフネス)に優れた硫化繊維が得られることを見出したところにある。

ここで、本発明に用いられるアクリル系繊維を構成するアクリロニトリル(以下ANという)系重合体としては、AN単独重合体又は少くとも95モル%のANと5モル%以下の該ANに対して共重合性を有するモノマ、

- 例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのカルボン酸およびそれらの低級アルキルエステル類、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタアクリレートなどのカルボン酸の水酸基を有するヒドロキシアルキルアクリレート、
- 5 アクリルアミド、メタクリルアミド、 α -クロルアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ヒドロキシエチルアクリル酸、アクリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸などとの共重合体を挙げる事ができる。
- 10 これらのAN系重合体は、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルアセタミド（DMAC）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの有機溶剤、塩化カルウム、塩化亜鉛、ロダンソーダなどの無機塩濃厚水溶液、硝酸などの無機系溶剤に溶解して、重合体濃度が5~2
- 15 0%の紡糸原液とし、湿式、乾式又は乾湿式紡糸法、好ましくは乾・湿式紡糸法によって繊維度が0.5~7デニール（d）、好ましくは1~5dの繊維を作成する。特に極限粘度が2.5以上の高重合度AN系重合体のDMSO溶液を用いて、乾・湿式紡糸法、たとえば紡糸口金
- 20 面と凝固浴液面との間の距離が1~20mm、好ましくは3~10mmに設定された該紡糸口金孔を通して、前記溶液を凝固浴に導き、得られた凝固繊維糸条を常法により、水洗、脱溶媒1次延伸、乾燥、緻密化した後、150~
- 25 270℃の乾熱下に1.1倍、好ましくは1.5倍以上延伸し、全延伸倍率が少なくとも10倍、好ましくは1

2倍以上に延伸して、引張強度が少なくとも10g/d、引張弾性率が180g/d以上、結節強度が2.2g/d以上およびX線結晶配向度が93%以上の内外構造差の少ない緻密なアクリル系繊維を製造するのが望ましい。

- 5 かくして得られたアクリル系繊維は、硫黄含有雰囲気、例えば二硫化炭素、硫化水素、二酸化硫黄および硫黄ガスなどの単独又は混合ガス中で加熱、硫化される。このうち、二酸化硫黄は繊維断面方向に均一に硫黄を導入することができ、二重構造をもたない繊維を再現性よく製造
- 10 できるので好ましく用いられる。また、加熱温度は230~400℃の範囲で行なうのがよい。

この二酸化硫黄雰囲気中で上記アクリル繊維を加熱する場合には、硫化反応が従来の空気などの酸化性雰囲気中での酸化反応に比較して緩慢であり、二酸化硫黄が繊維

15 中にスムーズに浸透し、結果として硫黄原子が繊維断面全体に均一に分布した、内外構造差のない繊維構造を有する硫化繊維にすることができるのである。

なお、前記硫黄含有雰囲気、特に二酸化硫黄雰囲気中には窒素、酸素など他のガスを適宜混合した加熱雰囲気

20 であってもよく、特に二酸化硫黄と窒素との混合ガスは二酸化硫黄と繊維とを効率よく反応させる上で有効である。この硫化工程の加熱は、一定温度条件下でもよいし、昇温下でもよい。例えば、第1段加熱を230~280℃の温度範囲に保たれた加熱炉中に行ない、第2段加熱

25 を280~400℃の温度範囲内で、かつ段階的な昇温

条件に設定された加熱炉内で硫化させることができる。
また、アクリル系繊維を加熱、硫化する際に弛緩、緊張
および定長のいずれの条件下に加熱してもよいが、引張
強度の大きい硫化繊維を得るにはできるだけ高張力下、
5 たたとえば少なくとも0.3 g/d以上の張力を加えるの
が良い。一方、引張伸度を大きくし、靱性（タフネス）
を高めるには弛緩状態が望ましい。

かくして得られた本発明のアクリル系硫化繊維は、高
強度で、靱性（タフネス）、耐熱性、難燃性、耐アルカ
10 リ性などに著しく優れており、通常の衣料用繊維と同等
の紡績性を示し、糸状物、布帛、その他繊維製品への加
工が容易で、取扱い性に優れている。従って、オートク
レーブ養生セメント補強材、摩擦材、グランドパッキン、
ガスケット、電気絶縁紙、消防服、溶接火花防護シート
15 などアスベスト代替繊維としての用途に広く使用するこ
とができ、その工業的意義は極めて大きい。

ここで、本発明の硫化繊維をオートクレーブ養生セメ
ント補強と摩擦材に適用した例を述べる。

まず、オートクレーブ養生セメント補強の場合、補強
20 繊維として用いる本発明の硫化繊維は、長さ0.5～1
5 mmにカットされ、セメントのような水硬性無機物質に
配合されるが、配合量としては配合組成物重量当り0.
1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の範囲内
がよく、この配合範囲内で、水硬性無機物質に対して安
25 定、かつ十分な補強効果を奏するのである。

水硬性無機物質としては、石灰質および珪酸質などの水硬性を有する無機物であって、たとえば珪石、珪ソウ土、高炉スラグ、フライアッシュ、石灰、石膏およびポルトランドセメントなどの各種セメント類を代表例として挙げる事ができる。

もちろん、得られる繊維補強水硬性無機質製品に多孔性を与え、軽量化するために、パーライト、シラスバルーン、ガラスバルーンなどを適宜混合することができる。さらに、後述するスラリーの抄造性およびペーストの流動性を改良、向上させるために、木パルプ、アクリル系繊維や芳香族ポリアミド繊維などから作成したフィブリル化繊維、無機繊維などおよびその他の充填材を添加、配合することができる。

そして、このような本発明の補強繊維を前記水硬性無機物質に配合したスラリー状またはペースト状配合物は所望の形状に成形される。たとえば水硬性無機物質と補強繊維とを混合し、得られたスラリーを抄造して所望の形状に成形するハチェック法と称される方法または水硬性無機物質のペーストに該補強繊維を配合し、この配合物を金型に注入して所望の形状に成形する方法などを適用することができる。

このようにして得られた成形物は、通常オートクレーブ中に投入し、180℃の温度条件下に水蒸気養生させるが、180℃を越える温度条件または110～180℃の温度条件を採用しても勿論問題はない。

-12-

また、水蒸気養生の時間としては、上記養生温度によって相違するが、3～15時間の範囲内がよい。

つぎに、摩擦材に適用した場合、補強繊維として用いる本発明の硫化繊維は、長さ1～10mmにカットし、マトリックス樹脂およびその他の添加物と共に混合した後、成形し摩擦材にすることができる。補強繊維は上記カット繊維のみならず、フィラメントや紡績系などの長繊維から各種の布帛を作成し、これらの布帛を摩擦材の基布としてもよいし、長繊維または短繊維不織布を作成し、この不織布を摩擦材の基布としてもよい。

マトリックス樹脂としては、特に限定されるものではないが、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、含硫黄耐熱性樹脂など耐熱性や摩擦特性に優れた樹脂を使用するのがよい。

添加物としては、耐熱性を有する各種繊維類、たとえばアラミド繊維、炭素繊維、スチール繊維、ガラス繊維、フェノール繊維、ポリイミド繊維およびアスベストを例示することができる。また、摩擦特性の改質を目的に各種無機および有機充填剤、たとえば黒鉛、シリカ粉、アルミナ粉、硫酸バリウム、金属粉、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、二硫化モリブデン、バライト、カシュダスト、ラバーダストなどを配合することができる。

そして、本発明の硫化繊維は、硫黄が含有されていることに起因して、マトリックス樹脂に対する接着性に優れているために、摩擦材におけるマトリックス樹脂の配

合量を少なくすることができる。摩擦材中のマトリックス樹脂は、繊維やフィラーの接着剤の役割を有するが、通常マトリックス樹脂量が多くなるにつれて摩擦材の耐熱性が低下する。従って、マトリックス樹脂量を少なく
 5 できることは摩擦材の耐熱性を向上させる上で有効である。このような摩擦材は自動車のディスクパッド、ブレーキライキング材料、クラッチなどのみならず、一般産業用の摩擦材として極めて有用である。以下、実施例により本発明の効果をさらに具体的に説明するが、これに
 10 限定されるものでない。

なお、本発明において、重合体の極限粘度、繊維の引張強伸度、耐熱性、限界酸素指数および耐アルカリ性は次の測定法により測定した値である。

極限粘度：75 mgの乾燥AN系ポリマをフラスコに入れ、
 15 0.1 Nのチオシアン酸ソーダを含有するDMF 25 mlを加えて、完全に溶解する。得られたポリマ溶液をオストワルド粘度計を用いて20℃で比粘度を測定し、次式に従って極限粘度を算出する。

20 極限粘度 =

$$\left[\sqrt{1 + 1.32 \times (\text{比粘度})} - 1 \right] / 0.198$$

引張強伸度：JIS-L-1069に規定されている測定法に準じて測定した。

耐熱性：試料繊維を180℃の空气中に弛緩状態で
 25 10日間加熱した後の強力保持率(%)によ

り表示した。

限界酸素指数 (LOI) : JIS-K-7201に規定されている測定法に準じて測定される値であり、さらに具体的には、次の通り。

- 5 測定試料約 1 g を直径約 1 mm の針金 (支持体) に巻付け、直径が約 4 mm の紐状にしてタテ 150 mm の枠に固定する。次いでこれを燃焼筒内にセットし、その中に酸素と窒素の混合ガスを 11.4 ℓ/min の流速で約 30 秒
- 10 間流した後、試料の上端に点火し、試料が 3 分間以上燃焼し続けるかまたは着火した後 50 mm 以上の燃焼長まで燃え続けるのに必要な最低の酸素流量 (A) と、その時の窒素流量 (B) とを決定する。その混合ガスの総流量
- 15 に対する酸素流量の割合が LOI であり、次式によって示される。

$$LOI = \{ A / (A + B) \} \times 100$$

- 耐アルカリ性 : セメント 5 重量 % の水溶液の上澄液に試料繊維を弛緩状態で浸漬し、180℃の加圧
- 20 下に 6 時間処理した後、引張強力を測定する。

前記セメント上澄液による処理前後の繊維の引張強力から強力保持率 (%) を算出し、これをもって耐アルカリ性とした。

実施例 1 ~ 6, 比較例 1 ~ 5

AN99、7モル%、イタコン酸0.3モル%をDM
SO中で溶液重合し、第1表に示す極限粘度の異なるA
N系ポリマを作成した。得られたポリマ溶液を紡糸原液
とし、それぞれ湿式および乾・湿式紡糸を行なった。凝
5 固浴としては、いずれの方法においても20℃、55%
DMSO水溶液を使用した。また、乾・湿式紡糸の場合
の紡糸口金と凝固浴液面との間の距離は5mmに設定し、
凝固液面から集束ガイドまでの距離は400mmとした。

得られた未延伸繊維糸条は熱水中で5倍に延伸した後、
-10 水洗し、油剤を付与し、100℃のスチーム中または1
80~200℃の乾熱チューブ中で最高延伸倍率の90
%で二次延伸し、第1表に示すアクリル系繊維を得た。

第1表

15	アクリル 系繊維の 種類	ポリマ の極限 粘度	紡 糸 方 法	繊 維 の 性 能			
				繊度 (d)	引張強度 (g/d)	引張伸度 (%)	引張弾性 率 (g/d)
	A	1.2	湿 式	1.5	4.7	10.9	72
	B	1.7	湿 式	1.0	7.1	12.2	133
	C	1.7	乾湿式	0.8	11.5	15.2	178
20	D	3.1	乾湿式	1.2	13.3	12.3	200

次いで、第1表に示したアクリル系繊維を種々の反応
条件下の二酸化硫黄(SO₂)中および空気中で硫化ま
たは酸化した。得られた硫化または酸化繊維について引

張強度、靱性（タフネス）、耐熱性および難燃性（LOI）を測定した。また、これらの繊維にクランプを付与し、120mmにカットしてモデル紡績機を用いて紡績性を評価し、それらの結果を第2表に示した。

- 5 第2表の結果から、本発明の硫化繊維は、硫化する前のアクリル系繊維の強度が高い程、高強度で優れた靱性（タフネス）を保持している。一方、従来の空気中での加熱によって得られる酸化繊維では、酸化する前のアクリル系繊維の強度を高くしても、強度が低く靱性（タフ
- 10 ネス）に劣るものしか得られない。

また、硫化による硫黄含有量の増大につれて、得られる硫化繊維の耐熱性および難燃性が増大する。そして、靱性（タフネス）の低い繊維を用いた場合、紡績性は悪く、品質の良い紡績糸を得ることが出来なかった。

第 2 表

	アクリル系 繊維の種類	反応条件			繊維の性能					繊維の 紡績性
		ガスの種類	温度×時間 (°C) (hr)	張力状態 (g/d)	硫黄含有量 (重量%)	引張強度 (g/d)	靱性 (タフネス) (g/d) × √(%)	耐熱性 (%)	LOI	
実施例 1	B	SO ₂	280×2	定長	11	5.2	14	33	45	良
実施例 2	C	SO ₂	280×2	定長	11	6.5	20	31	47	良
実施例 3	D	SO ₂	280×2	定長	12	7.3	24	35	46	良
比較例 1	A	SO ₂	280×2	定長	12	4.0	8	38	44	不良
比較例 2	A	空 気	250×1.5	定長	0	1.9	5	12	48	不良
比較例 3	D	空 気	250×1.5	定長	0	2.7	8	13	51	不良
実施例 4	C	SO ₂	370×0.5	0.3	22	4.1	11	51	70	良
実施例 5	D	SO ₂	340×0.5	弛緩	20	4.2	16	80	70	良
実施例 6	C	SO ₂	280×1	0.3	6	6.6	25	22	27	良
比較例 4	B	SO ₂	310×1	弛緩	19	3.3	9	55	70	不良
比較例 5	A	SO ₂	295×1.5	定長	19	3.9	7	70	70	不良

実施例 7～14， 比較例 6～7

B， C， Dのアクリル系繊維を用いて、第3表に示した反応条件下で、それぞれ硫化および酸化し、第3表に示す性能の繊維を得た。

- 5 得られた繊維を繊維長5 mmにカットし、第3表に示す繊維10 g、木パルプ10 g、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10 gおよび $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10 gを水10 lからなる配合物を調製し、攪拌した後、ポルトランドセメント460 gを加え、再度攪拌した。次いで低速攪拌下でアニオン
- 10 性ポリアクリルアミド系高分子凝集剤200 ppmを添加しセメントスラリーを作成した。得られたセメントスラリーを50メッシュの金網を敷いた20 cm×25 cmの金型内に移して濾過した後、 100 kg/cm^2 の圧力で1分間プレスして厚さ約6 mmのグリーンシートを成形した。
- 15 このグリーンシートを70℃、15時間水中で前養生した後、オートクレーブに移し、180℃で5時間水蒸気養生を行ない、比重が1.6のセメント板を得た。このセメント板から試験片を切出し、湿潤状態で曲げ強度を測定した。その結果を第3表に示した。
- 20 本発明の硫化繊維は、空气中で加熱、酸化することにより得られた酸化繊維に比較し、引張強度および耐アルカリ性において優れているのみならず、オートクレーブ養生によって得られたセメント板に対する補強効果において明白に優れていることが判る。
- 25 特に、高重合度AN系ポリマから得られたアクリル系

- 19 -

繊維を用いた場合は、得られる硫化繊維の強度および耐アルカリ性が大きく、セメントに対する補強効果を大きく向上させることができる。

第 3 表

	アクリル系 繊維の種類		反 応 条 件			繊 維 の 性 能				セメント板の性質	
	繊維の種類	種類	温度×時間 (°C) (hr)	張力状態 (g/d)	硫黄含有量 (重量%)	引張強度 (g/d)	韌性 (タフネス) (g/d) × √(%)	耐アルカリ性 (%)	曲げ強度 (kg/ cm ²)		
実施例7	C	SO ₂	250×0.5	0.3	1	10.0	35	52	160		
実施例8	C	SO ₂	260×1	0.3	3	9.0	31	75	175		
実施例9	C	SO ₂	280×1	0.3	5	8.0	26	86	182		
実施例10	C	SO ₂	295×1	0.3	16	5.5	16	75	155		
実施例11	C	SO ₂	340×1	0.3	20	4.6	12	53	150		
比較例6	C	空 気	250×2	0.3	0	2.6	8	0	130		
比較例7	C	未 反 応			0	11.5	45	0	137		
実施例12	B	SO ₂	280×2	定長	11	5.2	14	80	162		
実施例13	C	SO ₂	280×2	定長	11	6.5	20	85	170		
実施例14	D	SO ₂	280×2	定長	12	7.3	24	95	185		

実施例 15, 比較例 8 ~ 10

D のアクリル系繊維を用いて、第 4 表に示した反応条件下で、それぞれ硫化および酸化し、第 4 表に示す性能の繊維を得た。

- 5 この繊維を約 1 mm にカットし、該繊維、フェノール系樹脂および CaCO_3 フィラーを容積比率で 57 : 25 : 18 で混合し、この配合物を金型に入れ、 180°C 、 200 kg/cm^2 の条件下にホットプレスして成形した後、得られた成形品の表面を研磨し 600 番のサンドペーパー
-10 (水有り状態) で仕上げて水洗、乾燥して摩擦材を作成した。

- 得られた板状の摩擦材を鈴木式摩耗試験機を用いて、荷重 10 kg/cm^2 、周速度 100 m/min 、温度 250°C 、および 350°C で摩耗した時の摩擦係数と摩耗量を求め、
15 現行素材のアスベストの摩耗量を 100 とし、その相対値を以て第 4 表に示した。

- 本発明の硫化繊維を補強材とする摩擦材は補強繊維の高強度と優れた耐熱性を反映して、アスベストや従来の酸化繊維からなる摩擦材に比較して摩耗量が少なく優れて
20 ていた。

第 4 表

	アクリル系繊維の種類	反応条件			繊維の性能				摩擦材の特性			
		ガスの種類	温度×時間(°C)(hr)	張力状態(g/d)	硫黄含有量(重量%)	引張強度(g/d)	靱性(g/d) × $\sqrt{\text{耐熱性}}(\%)$	耐熱性(%)	温度(°C)	摩擦係数	摩耗量(相対値)	摩耗状態
実施例15	D	SO ₂	300×0.7	0.3	15	5.4	15	61	250	0.27	20	
比較例8	D	未反応			0	13.3	47	9	250	—	—	発熱による融解
									350	—	—	で測定不可
比較例9	D	空気	250×2	0.3	0	2.6	8	13	250	0.27	39	
									350	0.33	53	ひび割れ摩耗音大
比較例10	アスベスト	—	—		—	—	—	—	250	0.40	100	
									350	0.44	100	

請求の範囲

1. 引張強度が少なくとも3.5 g/d、引張強度 (T g/d) と引張伸度 (E%) の平方根との積 ($TE^{1/2}$) で示される靱性 (タフネス) が10以上および硫黄含有量が0.5重量%以上であるアクリル系硫化繊維。
5
2. 強度が4 g/d以上、靱性が12以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のアクリル系硫化繊維。
3. 硫黄含有量が8~20重量%であることを特徴とする請求の範囲第1および2項記載のアクリル系硫化繊維。
10
4. 引張強度が少なくとも7 g/d以上のアクリル系繊維を硫黄含有雰囲気中で加熱することを特徴とするアクリル系硫化繊維の製造方法
- 15 5. アクリル系繊維乾湿式紡糸して得られたアクリル系繊維であることを特徴とするアクリル系硫化繊維の製造方法
6. アクリル系繊維が、極限粘度が少なくとも2.5であるアクリロニトリル系重合体から乾湿式紡糸して得られたアクリル系繊維であって、引張強度10 g/d以上、引張弾性率180 g/d以上、結節強度2.2 g/d以上で、かつX線結晶配向度が93%以上のアクリル系繊維であることを特徴とする請求の範囲第4項記載のアクリル系硫化繊維の製造方法
20
- 25 7. 硫黄含有雰囲気が二酸化硫黄および窒素との混合

雰囲気であることを特徴とする請求の範囲第4項記載の
アクリル系硫化繊維の製造方法

8. アクリル系硫化繊維で補強された複合材料。

9. 複合材料が湿熱養生される水硬性物質であること
5 を特徴とする請求の範囲第7項記載の複合材料。

10. アクリル系硫化繊維の強度が3.5 g/d以上、
硫黄含有量が0.5～20重量%であることを特徴とす
る請求の範囲第9項記載の複合材料。

11. 複合材料が摩擦材であることを特徴とする請求の
10 範囲第8項記載の複合材料。

12. アクリル系硫化繊維の硫黄含有量が3重量%以上
であることを特徴とする請求の範囲第11項記載の複合材
料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP87/00219

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴	D01F9/22, D01F6/18, D01F6/38, D06M11/12, D01F11/06	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	D01F9/22, D01F6/18, D01F6/38, D06M11/12, D01F11/06	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1987	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1987	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
Y	JP, B1, 47-24967 (Toray Industries, Inc.) 8 July 1972 (08. 07. 72) All pages, (Family: none)	1-5
Y	JP, B1, 47-29932 (Toray Industries, Inc.) 5 August 1972 (05. 08. 72) All pages, (Family: none)	1-5
Y	JP, B2, 53-19692 (Japan Exlan Co., Ltd.) 22 June 1978 (22. 06. 78) All pages & US, A, 4113847	1-5
Y	JP, B2, 54-19491 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 16 July 1979 (16. 07. 79) Columns 5, 7 (Family: none)	1-5
Y	JP, A, 51-75119 (G.m.b.H) 29 June 1976 (29. 06. 76) Page 118, upper part, left column, line 8 to page 118, upper part, right column, last line, (Family: none)	1-5
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁵ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
June 19, 1987 (19. 06. 87)	July 6, 1987 (06. 07. 87)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	JP, B1, 47-24967 (Toray Industries, Inc.) 8 July 1972 (08. 07. 72) All pages, (Family: none)	6, 7
A	Otani Sugio and two others (Authors) "Tanso Sen-i" 1 July 1983 (01. 07. 83) P.626-P.627, P.628-P.630	8-12

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

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

1. Claim numbers..... because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers..... 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 out¹³, specifically:

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This international Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. 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 claim numbers:

4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the international Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号PC1/JP 87/ 00219

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. D01F9/22, D01F6/18, D01F6/38, D06M11/12, D01F11/06		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	D01F9/22, D01F6/18, D01F6/38, D06M11/12, D01F11/06	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1987年 日本国公開実用新案公報 1971-1987年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリ ※	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	請求の範囲の番号
Y	JP, B1, 47-24967 (東レ株式会社) 8. 7月. 1972 (08. 07. 72) 全頁, (ファミリーなし)	1-5
Y	JP, B1, 47-29932 (東レ株式会社) 5. 8月. 1972 (05. 08. 72) 全頁, (ファミリーなし)	1-5
Y	JP, B2, 53-19692 (日本エクスラン工業株式会社) 22. 6月. 1978 (22. 06. 78) 全頁 & US, A, 4113847	1-5
Y	JP, B2, 54-19491 (三菱レイヨン株式会社) 16. 7月. 1979 (16. 07. 79) 5 横, 7 欄 (ファミリーなし) 横	1-5
<p>※引用文献のカテゴリ</p> <p>「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」 先行文献ではあるが、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日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の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の文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
19. 06. 87	06. 07. 87	
国際調査機関	権限のある職員	4 L 6 7 9 1
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	官 本 晴 視

第2ページから続く情報		
	(Ⅰ 欄の続き)	
Y	JP, A, 51-75119 (ゲゼルシャフト・ミット・ベシ ュレンクル・ハフシング) 29. 6月, 1976 (29. 06. 76) 第118頁上段左欄8行-同右欄末行 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, B1, 47-24967 (東レ株式会社) 8. 7月, 1972 (08. 07. 72) 全頁. (ファミリーなし)	6, 7
V. <input type="checkbox"/> 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見		
<p>次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度に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。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。</p>		
VI. <input type="checkbox"/> 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見		
<p>次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。</p> <p>追加手数料異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。</p>		

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリ*	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	請求の範囲の番号
A	<p>大谷杉郎外二名著「炭素繊維」 1. 7月, 1983(01, 07, 83) P. 626-P. 627, P. 628-P. 630</p>	8-12