

(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
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/128109 A1

(51) 国際特許分類:
D01F 6/84 (2006.01) *D01F 6/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/043770

(22) 国際出願日: 2023年12月7日(07.12.2023)

(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 2022-199789 2022年12月14日(14.12.2022) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
21番地 Okayama (JP).

(72) 発明者:藤田 直輝(FUJITA, Naoki); 〒7138550
岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 辻本 拓哉(TSUJIMOTO, Takuya); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 楠戸 一正(KUSUDO, Kazumasa); 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人:杉本 修司, 外(SUGIMOTO, Shuji et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番2号 肥後橋ニッタイビル 野田・杉本特許事務所 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID CRYSTAL POLYESTER FIBER, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 液晶ポリエステル繊維およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a liquid crystal polyester fiber that has excellent tensile strength and compressive strength and has excellent disk fatigue performance. The liquid crystal polyester fiber has a melting point of 335 °C to 360 °C (exclusive of 360 °C), as measured by a differential scanning calorimeter under a nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C/min, and a crystallinity of 45-60%. The total number of voids and unmelted substances, with a major diameter of at least 5 μm, contained per 5 cm of single yarn, is at most 3. For example, the liquid crystal polyester fiber may have an orthorhombic crystallinity of at least 20% in a crystalline component.

(57) 要約: 引張強度および圧縮強度に優れ、ディスク疲労性に優れる液晶ポリエステル繊維を提供する。前記液晶ポリエステル繊維は、示差走査熱量計により、窒素雰囲気下、10°C/分の昇温速度で測定した融点が335°C以上360°C未満であり、結晶化度が45~60%であり、かつ単糸5cmあたりに含まれる長径5μm以上の未熔融物およびボイドの合計数が3個以下である。例えば、前記液晶ポリエステル繊維は、結晶成分における斜方晶化度が20%以上であってもよい。



WO 2024/128109 A1

明 細 書

発明の名称：液晶ポリエステル繊維およびその製造方法

関連出願

[0001] 本願は、日本国で2022年12月14日に出願した特願2022-199789の優先権を主張するものであり、その全体を参照により本出願の一部をなすものとして引用する。

技術分野

[0002] 本発明は、液晶ポリエステル繊維およびその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 液晶ポリエステル繊維は、剛直な分子構造を有する液晶ポリエステルを原料とした繊維であり、熔融紡糸において分子鎖を繊維軸方向に高度に配向させ、さらに、高温で長時間の熱処理を施すことによって、熔融紡糸で得られる合成繊維の中では最も高い強度が発現することが知られている。また、液晶ポリエステル繊維は、熱処理により分子量が増加するとともに、融点も上昇するため、耐熱性や寸法安定性が向上することも知られており、一般産業用資材、土木・建築資材、各種補強材料、電気・電子部品材料、防護衣等の用途に用いることができる。例えば、補強材料用途では、力学物性が求められ、また、回路基板用の基板材料等の電子部品用途では、補強材料としての力学物性に加え、部品実装時の熱加工に耐えうる耐熱性が求められる。

[0004] 特許文献1（国際公開第2019/142692号）には、液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が89%以上95%以下である液晶ポリエステル繊維を250℃以上の温度で熱処理することによって、引張強度が25cN/dtex以上30cN/dtex以下であり、高強度化された液晶ポリエステル繊維を得ることが記載されている。

[0005] 特許文献2（特開2010-43380号公報）には、繰り返し単位として、芳香族ヒドロキシカルボン酸から誘導される構造単位、芳香族ジカルボン酸から誘導される構造単位及び芳香族ジオールから誘導される構造単位を

有し、これらの構造単位のうちの40モル%以上を2,6-ナフタレンジール基として有しており、且つ、流動開始温度が280~320℃である液晶ポリエステルからなる、繊維製造用材料が開示されており、高耐熱性を有する液晶ポリエステル繊維を得ることができることが記載されている。

[0006] 特許文献3（特開2022-6590号公報）には、液晶ポリエステルの溶融紡糸法により繊維状に加工し、330℃以上の温度で加熱する製造方法が記載され、結晶子サイズの最大値が 120×10^{-10} m以上であり、より耐熱性が高められた液晶ポリエステル繊維が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2019/142692号

特許文献2：特開2010-43380号公報

特許文献3：特開2022-6590号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、液晶ポリエステル繊維は引張方向の応力には強い一方で、圧縮方向の応力には比較的弱く、用途によっては力学物性のさらなる向上が必要であった。例えば、タイヤ、タイミングベルト、ゴムホースなどのゴム資材に使用される強化繊維に関しては、繊維軸に対して引張方向だけでなく圧縮方向にも力が加わるため、両方の応力に対して高い強度および耐疲労性が要求される。

[0009] 特許文献1では、液晶ポリエステル繊維の力学物性に関して、引張強度を向上させることが記載されているものの、引張強度についてさらなる改善の余地があり、圧縮強度および耐疲労性については記載されていない。

[0010] 特許文献2では、液晶ポリエステルの溶融紡糸時の粘度を低くできることにより容易に繊維化でき、高い耐熱性を有する繊維を得ることができると記載されており、液晶ポリエステルの糸ひき性の評価は行っているが、

得られた繊維の物性について評価されておらず、力学物性について記載されていない。

[0011] 特許文献3では、液晶ポリエステル繊維の融点を高くすることが記載されているものの、実際に得られた液晶ポリエステル繊維の力学物性について記載されていない。

[0012] 本発明は上記課題を解決するものであり、引張強度および圧縮強度に優れるだけでなく、引張変形および圧縮変形に対する耐疲労性に優れる液晶ポリエステル繊維を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、使用する液晶ポリエステルの原料および液晶ポリエステル繊維の熔融紡糸時の条件によっては、繊維中に未熔融物およびボイドが生じてしまい、これらの存在が繊維の力学物性の低下を招いていることを見出した。そして、さらに研究を重ねた結果、特定の重量平均分子量および融点を有する液晶ポリエステルを使用し、押出機内での条件および紡糸温度条件を調整して熔融樹脂にせん断をかけるように熔融混練および紡糸することによって、未熔融物およびボイドの発生を抑制できるとともに、高配向化させることができることを見出した。さらに、この未熔融物およびボイドが少なく、高配向な紡糸原糸を熱処理することによって、融点および結晶化度を高めることができ、十分な引張強度および圧縮強度を有するだけでなく、引張変形および圧縮変形を交互に与えるディスク疲労試験での耐疲労性（以下、ディスク疲労性と称する場合がある）に優れる液晶ポリエステル繊維を得ることができることを見出し、本発明の完成に至った。

[0014] すなわち、本発明は、以下の態様で構成されうる。

〔態様1〕

示差走査熱量計により、窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で測定した融点が335℃以上360℃未満（好ましくは337℃以上358℃以下、より好ましくは340℃以上355℃以下）であり、結晶化度が45～60

%（好ましくは46～58%、より好ましくは48～55%）であり、かつ単糸5cmあたりに含まれる長径5 μ m以上の未溶融物およびボイドの合計数が3個以下（好ましくは2個以下、より好ましくは1個以下）である、液晶ポリエステル繊維。

〔態様2〕

態様1に記載の液晶ポリエステル繊維であって、結晶成分における斜方晶化度が20%以上（好ましくは26%以上、より好ましくは27%以上）である、液晶ポリエステル繊維。

〔態様3〕

態様1または2に記載の液晶ポリエステル繊維であって、結晶成分における繊維軸方向の配向度が97%以上100%未満である、液晶ポリエステル繊維。

〔態様4〕

態様1～3のいずれか一態様に記載の液晶ポリエステル繊維であって、引張強度が27cN/dtex以上（好ましくは28cN/dtex以上、より好ましくは30cN/dtex以上）である、液晶ポリエステル繊維。

〔態様5〕

態様1～4のいずれか一態様に記載の液晶ポリエステル繊維であって、単繊維の圧縮強度が0.70cN/dtex以上（好ましくは0.75cN/dtex以上、より好ましくは0.80cN/dtex以上）である、液晶ポリエステル繊維。

〔態様6〕

態様1～5のいずれか一態様に記載の液晶ポリエステル繊維であって、単繊維織度が7dtex以下であり、かつ単繊維織度の変動係数が7%以下（好ましくは6%以下、より好ましくは5%以下）である、液晶ポリエステル繊維。

〔態様7〕

態様1～6のいずれか一態様に記載の液晶ポリエステル繊維を少なくとも

一部に含んで構成された繊維構造物。

〔態様 8〕

態様 1～6 のいずれか一態様に記載の液晶ポリエステル繊維を強化繊維として含む複合材。

〔態様 9〕

態様 1～6 のいずれか一態様に記載の液晶ポリエステル繊維を製造する方法であって、

GPCにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量が50000以上160000以下（好ましくは60000以上150000以下、より好ましくは80000以上130000以下）であり、かつ示差走査熱量計により、窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で測定した融点 M_{p0} が300℃以上（好ましくは300～340℃、より好ましくは305～330℃）である液晶ポリエステルの、以下の（1）～（3）：

（1）押出機温度： $M_{p0} + 15℃ \sim M_{p0} + 35℃$ （好ましくは $M_{p0} + 16℃ \sim M_{p0} + 30℃$ 、より好ましくは $M_{p0} + 17℃ \sim M_{p0} + 25℃$ ）

（2）押出機のスクリュ周速度：10～40m/min（好ましくは15～35m/min、より好ましくは17～25m/min）

（3）紡糸口金温度：押出機温度－15℃～押出機温度－5℃

を満たす条件で紡糸して紡糸原糸を得る工程と、

得られた紡糸原糸に対して熱処理する工程と、

を少なくとも備える、液晶ポリエステル繊維の製造方法。

〔態様 10〕

態様 9 に記載の製造方法であって、押出機が二軸押出機である、液晶ポリエステル繊維の製造方法。

〔態様 11〕

態様 9 または 10 に記載の製造方法であって、熱処理温度が250～350℃（好ましくは255～320℃、より好ましくは260～315℃、さらに好ましくは280～310℃）である、液晶ポリエステル繊維の製造方

法。

[0015] 本明細書で使用される場合、単数形、「a」、「an」及び「the」は、内容が明確にそうでないことを示さない限り、「at least one」を含む複数形を含むことを意図している。本明細書で使用される場合、用語「および／または」、「少なくとも1」、「および「1以上」は、関連する列挙された項目の任意の及び全ての組合せを含む。

[0016] なお、請求の範囲および／または明細書に開示された少なくとも2つの構成要素のどのような組み合わせも、本発明に含まれる。特に、請求の範囲に記載された請求項の2つ以上のどのような組み合わせも本発明に含まれる。

発明の効果

[0017] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、引張強度および圧縮強度に優れ、ディスク疲労性に優れる。

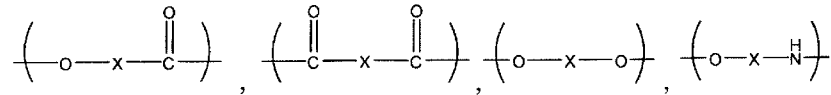
発明を実施するための形態

[0018] [液晶ポリエステル繊維]

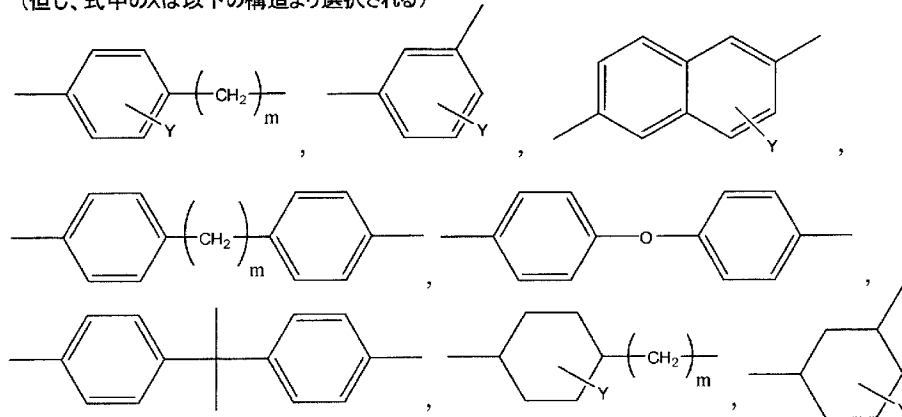
本発明の液晶ポリエステル繊維は、液晶ポリエステルを含む。液晶ポリエステルとしては、例えば芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸等に由来する構成単位からなり、本発明の効果を損なわない限り、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位は、その化学的構成については特に限定されるものではない。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、液晶ポリエステルは、芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸に由来する構成単位を含んでいてもよい。例えば、好ましい構成単位としては、表1に示す例が挙げられる。

[0019]

[表1]



(但し、式中のxは以下の構造より選択される)



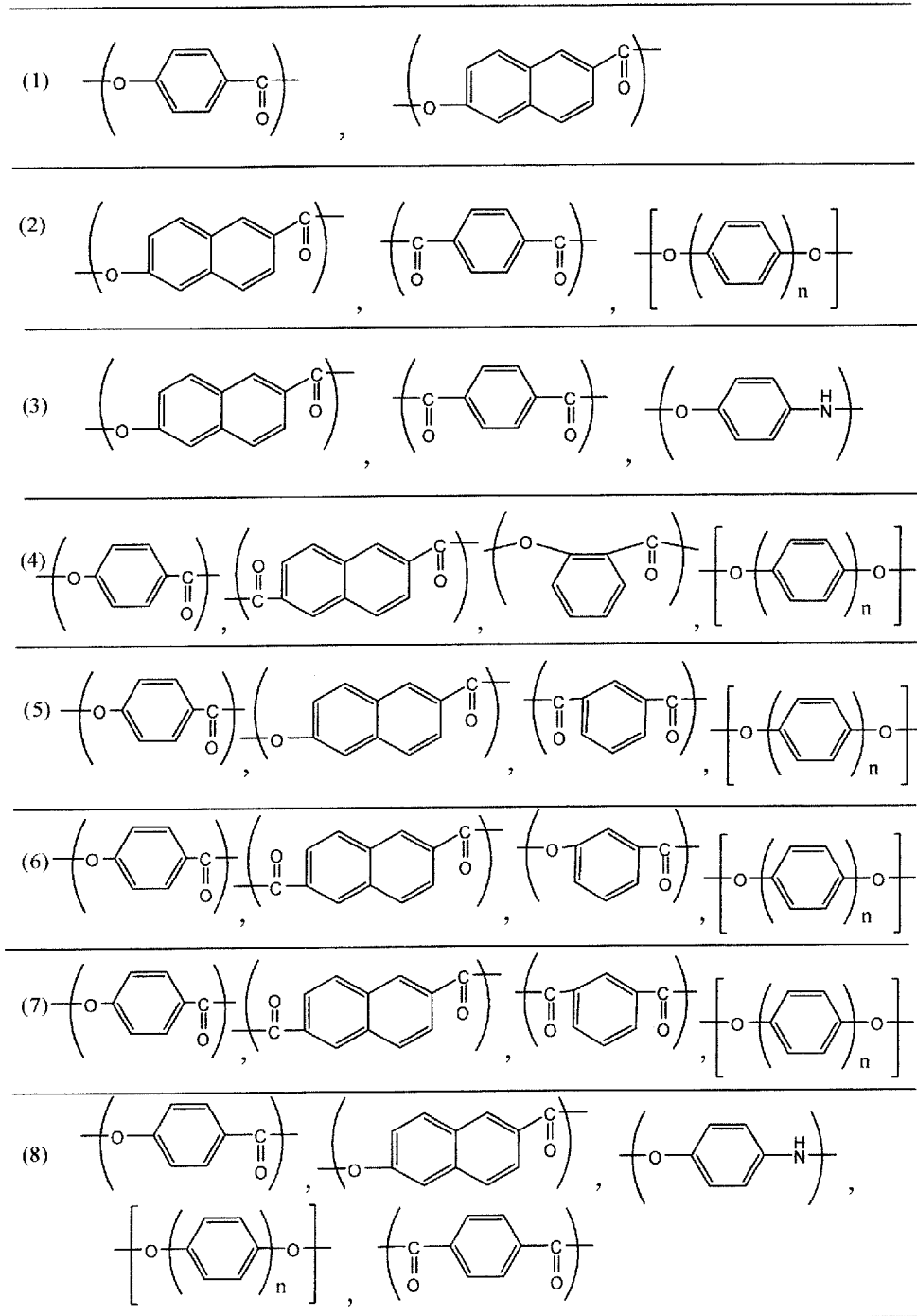
(但し、 $m=0\sim 2$ であり、 Y =水素、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキルオキシ基から選択される置換基である)

[0020] 表1の構成単位において、 m は0～2の整数であり、式中の Y は、1～置換可能な最大数の範囲において、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基などの炭素数1から4のアルキル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基など）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル基（フェニルメチル基）、フェネチル基（フェニルエチル基）など）、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ基など）、アラルキルオキシ基（例えば、ベンジルオキシ基など）などが挙げられる。

[0021] より好ましい構成単位としては、下記表2、表3および表4に示す例（1）～（20）に記載される構成単位が挙げられる。なお、式中の構成単位が、複数の構造を示しうる構成単位である場合、そのような構成単位を二種以上組み合わせて、ポリマーを構成する構成単位として使用してもよい。

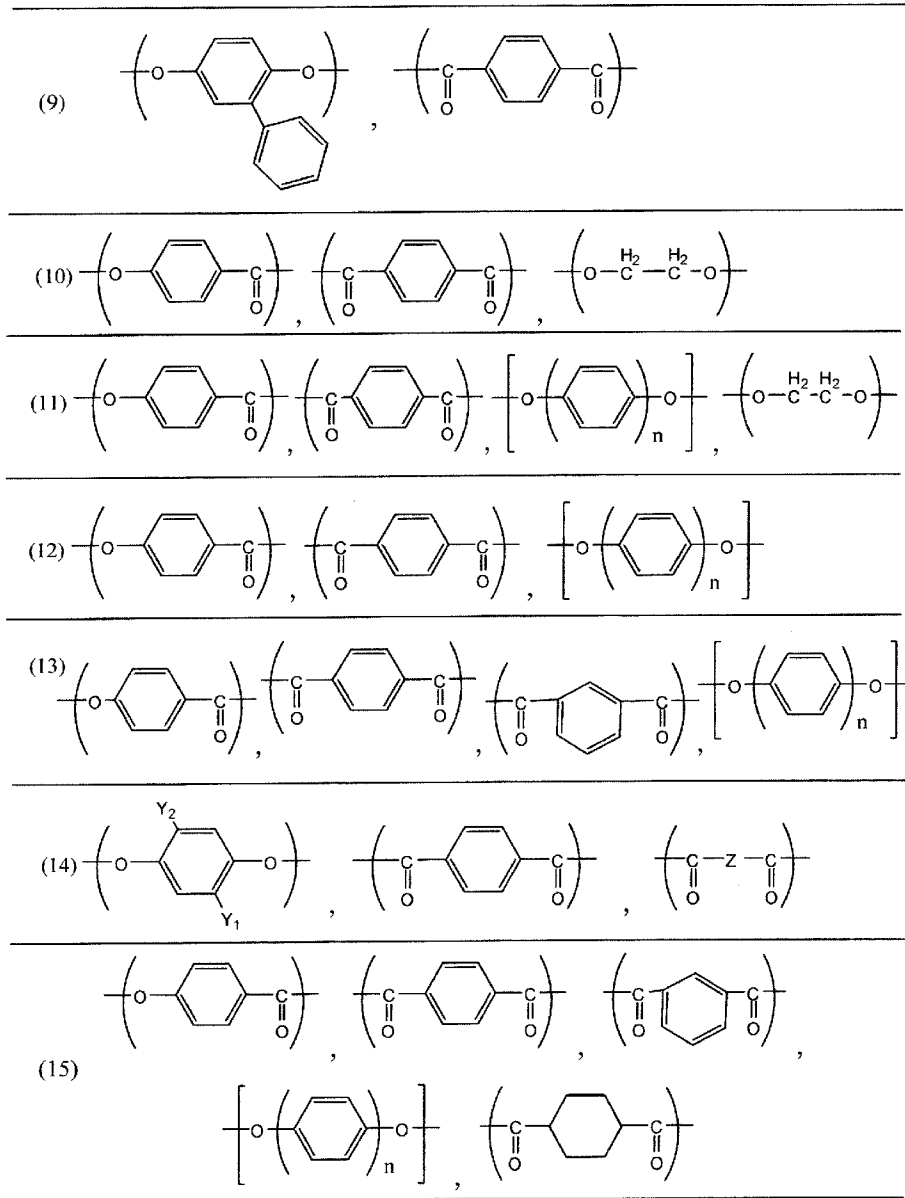
[0022]

[表2]



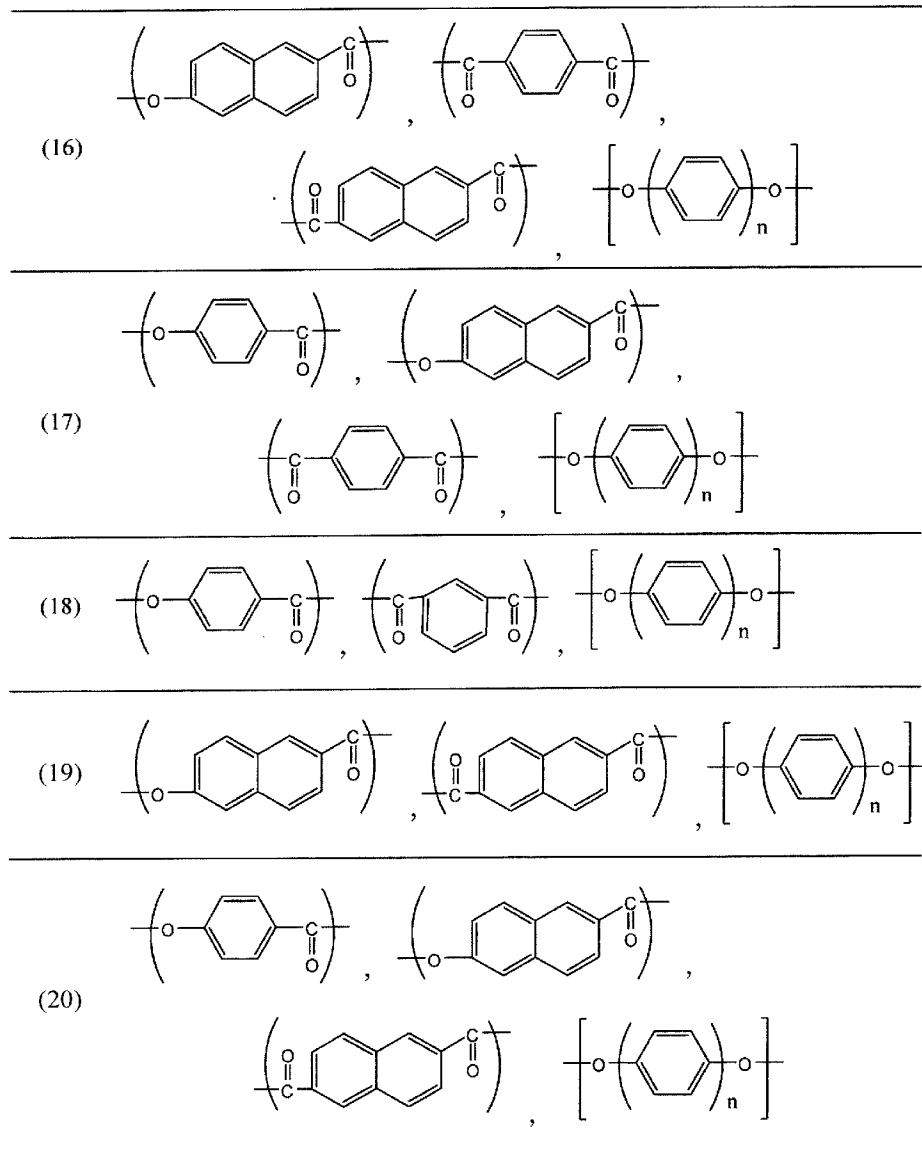
[0023]

[表3]



[0024]

[表4]

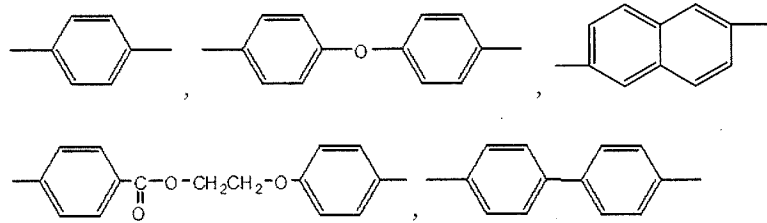


[0025] 表2、表3および表4の構成単位において、nは1または2の整数で、それぞれの構成単位n=1、n=2は、単独でまたは組み合わせて存在してもよく、Y₁およびY₂は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基などの炭素数1から4のアルキル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基など）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル基（フェニル

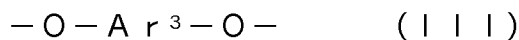
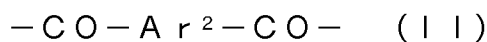
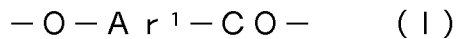
メチル基)、フェネチル基(フェニルエチル基)など)、アリアルオキシ基(例えば、フェノキシ基など)、アラルキルオキシ基(例えば、ベンジルオキシ基など)などであってもよい。これらのうち、水素原子、塩素原子、臭素原子、またはメチル基が好ましい。

[0026] また、Zとしては、下記式で表される置換基が挙げられる。

[0027] [化1]



[0028] 液晶ポリエステルは、好ましくは、下記式(Ⅰ)で表される構成単位(構成単位(Ⅰ))と、下記式(Ⅱ)で表される構成単位(構成単位(Ⅱ))と、下記式(Ⅲ)で表される構成単位(構成単位(Ⅲ))および下記式(Ⅳ)で表される構成単位(構成単位(Ⅳ))からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位とを含んでもよい。



(式中、 Ar^1 は、フェニレン基、ナフチレン基およびビフェニリレン基からなる群から選択される少なくとも一種であり、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基およびジフェニルエーテルジイル基からなる群から選択される少なくとも一種であり、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 の芳香環の水素原子は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アラルキル基、アリアルオキシ基またはアラルキルオキシ基で置換されていてもよい)

[0029] 構成単位(Ⅰ)は、芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位であり、 Ar^1 が、1,4-フェニレン基である構成単位(4-ヒドロキシ安息香

酸に由来する構成単位)、および2, 6-ナフチレン基である構成単位(6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する構成単位)が好ましい。

[0030] 構成単位(II)は、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位であり、 $A r^2$ が、1, 4-フェニレン基である構成単位(テレフタル酸に由来する構成単位)、1, 3-フェニレン基である構成単位(イソフタル酸に由来する構成単位)、2, 6-ナフチレン基である構成単位(2, 6-ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位)、およびジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル基である構成単位(ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸に由来する構成単位)が好ましい。

[0031] 構成単位(III)は、芳香族ジオールに由来する構成単位であり、 $A r^3$ が、1, 4-フェニレン基である構成単位(ヒドロキノンに由来する構成単位)、4, 4'-ビフェニレン基である構成単位(4, 4'-ジヒドロキシビフェニルに由来する構成単位)、フェニル-1, 4-フェニレン基である構成単位(フェニルヒドロキノンに由来する構成単位)、およびジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル基である構成単位(4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルに由来する構成単位)が好ましい。

[0032] 構成単位(IV)は、芳香族ヒドロキシアミンに由来する構成単位であり、 $A r^4$ が、1, 4-フェニレン基である構成単位(4-アミノフェノールに由来する構成単位)、および4, 4'-ビフェニレン基である構成単位(4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニルに由来する構成単位)が好ましい。

[0033] 液晶ポリエステルにおける構成単位(I)の含有量は、全構成単位の合計量に対して、20~80モル%であってもよく、好ましくは30~75モル%、より好ましくは40~70モル%であってもよい。

[0034] 液晶ポリエステルにおける構成単位(II)の含有量は、全構成単位の合計量に対して、10~40モル%であってもよく、好ましくは12.5~35モル%、より好ましくは15~30モル%であってもよい。

[0035] 液晶ポリエステルにおける構成単位(III)および(IV)の合計含有

量は、全構成単位の合計量に対して、10～40モル%であってもよく、好ましくは12.5～35モル%、より好ましくは15～30モル%であってもよい。

[0036] 構成単位(ⅠⅠ)の含有量と、構成単位(ⅠⅠⅠ)および(ⅠⅤ)の合計含有量とのモル比は、液晶ポリエステルの分子量を高くしやすくして力学物性を向上させる観点からは、 $(ⅠⅠ) / [(ⅠⅠⅠ) + (ⅠⅤ)]$ として、 $90/100 \sim 100/90$ であってもよく、好ましくは $95/100 \sim 100/95$ 、より好ましくは $98/100 \sim 100/98$ 、さらに好ましくは $100/100$ であってもよい。

[0037] 液晶ポリエステル中、各構成単位(Ⅰ)～(ⅠⅤ)は、それぞれ二種以上が含まれていてもよい。各構成単位の上記含有量は、各構成単位に該当する全ての構成単位の含有量を表し、例えば、構成単位(Ⅰ)の含有量は、液晶ポリエステルに構成単位(Ⅰ)が二種以上含まれている場合、それらの合計含有量を表す。

[0038] 液晶ポリエステルは、構成単位(Ⅰ)～(ⅠⅤ)の合計含有量が、全構成単位の合計量に対して、例えば、90モル%以上であってもよく、好ましくは95モル%以上、より好ましくは99モル%以上、さらに好ましくは100モル%であってもよい。

[0039] 液晶ポリエステルは、結晶性の高い構造を持たせて融点および結晶化度を高める観点から、ナフタレン骨格を構成単位として有する組み合わせが好ましい。例えば、液晶ポリエステルにおける2,6-ナフチレン基を含む構成単位の合計含有量は、全構成単位の合計量に対して、40モル%以上であってもよく、好ましくは50モル%以上、より好ましくは65モル%以上、さらに好ましくは68モル%以上、さらにより好ましくは70モル%以上であってもよく、また、90モル%以下であってもよく、好ましくは85モル%以下、より好ましくは83モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下であってもよい。2,6-ナフチレン基を含む構成単位としては、Ar¹が2,6-ナフチレン基である構成単位(Ⅰ)(6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸

に由来する構成単位) および $A r^2$ が 2, 6-ナフチレン基である構成単位 (11) (2, 6-ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位) が好ましい。

[0040] なお、液晶ポリエステル繊維には、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等の熱可塑性ポリマーを含んでもよい。また、酸化チタン、カオリン、シリカ、酸化バリウム等の無機物、カーボンブラック、染料や顔料等の着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種添加剤を含んでもよい。

[0041] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、液晶ポリエステルを50重量%以上含有していてもよく、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、さらにより好ましくは99.9重量%以上含有していてもよい。

[0042] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、示差走査熱量計により、窒素雰囲気下、10°C/分の昇温速度で測定した融点が335°C以上360°C未満である。本発明の液晶ポリエステル繊維は融点が高く、耐熱性に優れる。液晶ポリエステル繊維の融点は、好ましくは337°C以上358°C以下、より好ましくは340°C以上355°C以下であってもよい。なお、液晶ポリエステル繊維の融点は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

[0043] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、結晶化度が45~60%である。本発明の液晶ポリエステル繊維は、結晶化度が特定の範囲にあるため、力学物性に優れる。結晶化度が低すぎると繊維軸方向への配向性が低くなり、引張強度および圧縮強度が低くなる傾向にある。また、結晶化度が高すぎると靱性が損なわれ、圧縮強度やディスク疲労性が悪化する傾向にある。液晶ポリエステル繊維の結晶化度は、好ましくは46~58%、より好ましくは48~55%であってもよい。本明細書において、液晶ポリエステル繊維の結晶化度は、広角X線回折測定により得られるX線回折プロファイルの各結晶に由

来する回折ピーク（例えば、回折角 $2\theta = 19 \sim 21^\circ$ 付近および $2\theta = 27^\circ$ 付近等に現れる回折ピーク）から算出され、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

[0044] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、単糸 5 cm 当たりに含まれる長径 $5 \mu\text{m}$ 以上の未熔融物およびボイドの合計数が 3 個以下である。本明細書において、未熔融物とは、紡糸中に熔融せずに溶け残った液晶ポリエステル由来のものであり、総じて繊維軸方向に配向する結晶とは異なる配向を有する微結晶を意味し、偏光顕微鏡観察により確認できる。また、ボイドとは、紡糸中に樹脂から発生する分解ガスまたは熔融混練不良により発生する気泡が残存したものであり、繊維内部または側面に存在する気泡を意味し、透過光による顕微鏡観察により確認できる。

[0045] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、結晶化度が特定の範囲にあるだけでなく、未熔融物およびボイドが少ないため、力学物性に優れる。繊維中に未熔融物やボイドが存在すると、その箇所は局所的に弱い欠陥部分であるため、引張方向の力が加わった際に、その箇所が起点となり破断してしまい、引張強度は低くなる。また、液晶ポリエステル繊維は圧縮方向の力が加わった際にキंकバンドと呼ばれる座屈変形が生じることで強力の低下が起きることが知られており、未熔融物やボイドを起点としたキंकバンドが入りやすいため、結果的に圧縮強度が低くなる。また、未熔融物およびボイドは紡糸中に生じる欠陥であるため、そのような欠陥（特に、ボイド）を伴うことで単繊維繊維度が変化しやすくなり、得られる繊維の均一性が損なわれやすい。

[0046] これらの未熔融物およびボイドが所定の大きさに含まれている場合に力学物性や繊維の均一性の低下が起こりやすいため、本発明では、未熔融物およびボイドとして、長径（最大径）が $5 \mu\text{m}$ 以上のものを測定対象としている。単糸 5 cm 当たりに含まれる長径 $5 \mu\text{m}$ 以上の未熔融物およびボイドの合計数は、好ましくは 2 個以下、より好ましくは 1 個以下であってもよい。未熔融物およびボイドの合計数は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。なお、液晶ポリエステル繊維の繊維長が 5 cm に満たない短

繊維を対象とする場合、合わせて5 cmになる複数本の短繊維を観察し、その複数本の短繊維における長径5 μm 以上の未熔融物およびボイドの個数をカウントすることにより、5 cm当たりに含まれる長径5 μm 以上の未熔融物およびボイドの合計数を測定することができる。

[0047] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、結晶成分における斜方晶化度が20%以上であってもよい。液晶ポリエステルは斜方晶系や六方晶系等の結晶成分を有するが、それらの結晶成分において斜方晶化度が高いと、耐熱性および力学物性をさらに向上できる傾向にある。斜方晶化度は、使用する液晶ポリエステルの組成や、紡糸条件および熱処理条件などの製造条件等によって調整することができる。斜方晶化度は、好ましくは26%以上、より好ましくは27%以上であってもよい。また、斜方晶化度の上限は特に限定されないが、例えば、35%以下であってもよい。本明細書において、液晶ポリエステル繊維の斜方晶化度は、広角X線回折測定により得られるX線回折プロファイルの斜方晶および六方晶に由来する回折ピーク（例えば、回折角 $2\theta = 19 \sim 21^\circ$ 付近等に現れる回折ピーク）から算出され、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

[0048] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、結晶成分における繊維軸方向の配向度が97%以上100%未満であってもよい。配向度は、結晶成分が繊維軸方向にどの程度配向しているかを示す指標であり、配向度が高い程、力学物性をさらに向上できる傾向にある。本明細書において、液晶ポリエステル繊維の配向度は、広角X線回折測定により得られる方位角プロファイルから算出され、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

[0049] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、引張強度が27 cN/dtex以上であってもよく、好ましくは28 cN/dtex以上、より好ましくは30 cN/dtex以上であってもよい。また、引張強度の上限値は特に限定されないが、例えば、40 cN/dtex程度であってもよい。液晶ポリエステル繊維の引張強度は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

- [0050] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、単繊維の圧縮強度が 0.70 cN/dtex 以上であってもよく、好ましくは 0.75 cN/dtex 以上、より好ましくは 0.80 cN/dtex 以上であってもよい。また、圧縮強度の上限値は特に限定されないが、例えば、 1.5 cN/dtex 程度であってもよい。液晶ポリエステル繊維の圧縮強度は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。
- [0051] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、後述の実施例に記載した方法によるディスク疲労試験での強力保持率が50%以上であってもよく、好ましくは55%以上、より好ましくは60%以上であってもよい。
- [0052] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、用途等により単繊維繊度を適宜選択することができ、例えば、単繊維繊度が 50 dtex 以下であってもよく、好ましくは 15 dtex 以下、より好ましくは 10 dtex 以下であってもよいが、電子部品用途等の小型化に対応する観点からは細繊度であることが好ましく、例えば、 7 dtex 以下であってもよい。また、単繊維繊度の下限は特に限定されないが、例えば、 0.01 dtex 程度であってもよい。単繊維繊度は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。
- [0053] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、単繊維繊度の変動係数が7%以下であってもよく、好ましくは6%以下、より好ましくは5%以下であってもよい。電子部品用途等では、製品の小型化に伴い繊維や織物の薄葉化が求められているが、より単糸径が細い場合には特に繊維の均一性が必要であるため、細繊度であっても単繊維繊度のバラツキの小さいことが好ましい。単繊維繊度の変動係数は、単繊維繊度の標準偏差 (σ) / 単繊維繊度 (平均値) (\times) $\times 100$ で算出でき、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。
- [0054] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、モノフィラメントであってもよく、マルチフィラメントであってもよい。マルチフィラメントの場合、そのフィラメント本数は用途等により適宜選択することができ、例えば、フィラメント本数は2~5000本であってもよく、好ましくは3~4000本、より好

ましくは5～3000本であってもよい。

[0055] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、用途等により総繊度を適宜選択することができ、例えば、総繊度が50000 dtex以下であってもよく、好ましくは10000 dtex以下、より好ましくは2000 dtex以下、さらに好ましくは600 dtex以下であってもよい。電子部品用途等の小型化に対応する観点からは細繊度であることが好ましく、例えば、300 dtex以下であってもよい。また、総繊度の下限は特に限定されないが、例えば、1 dtex程度であってもよい。

[0056] [液晶ポリエステルの製造方法]

本発明の液晶ポリエステルの製造方法は、

GPCにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量が50000以上160000以下であり、かつ示差走査熱量計により、窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で測定した融点 M_{p0} が300℃以上である液晶ポリエステルを、以下の(1)～(3)：

(1) 押出機温度： $M_{p0} + 15^{\circ}\text{C} \sim M_{p0} + 35^{\circ}\text{C}$

(2) 押出機のスクリュ周速度：10～40 m/min

(3) 紡糸口金温度：押出機温度－15℃～押出機温度－5℃

を満たす条件で紡糸して紡糸原糸を得る工程と、

得られた紡糸原糸に対して熱処理する工程と、を少なくとも備えていてもよい。

[0057] 本発明では、原料樹脂として特定の重量平均分子量および融点を有する液晶ポリエステルを用いることによって、紡糸工程および熱処理工程において結晶化度を高めやすいため、熱処理後の繊維として結晶化度および融点の高い液晶ポリエステル繊維を得ることが可能となる。

一方で、本発明の発明者らは、このような液晶ポリエステルは、未熔融物およびボイドが発生しやすいことを見出した。すなわち、特定の重量平均分子量の範囲に対して融点が高いという関係を有している液晶ポリエステルは、熔融粘度が低い傾向にあるため、熔融混練時にせん断がかかりにくく、完

全には溶融しきらずに未溶融物が異物として残存してしまう。また、未溶融物を減らすために溶融混練温度を高く設定すると、分解ガスが発生してボイドが生じてしまう。この未溶融物および／またはボイドの発生によって、紡糸時に断糸が多発し、均一な繊維を安定的に得ることが困難になるとともに、繊維の結晶化度の向上が阻害される原因にもなり得る。さらに、この液晶ポリエステルは、溶融粘度が低いことで、吐出が安定せず織度斑が生じやすく、また、吐出時にもせん断がかかりにくいいため、高度に配向できず結晶化度を高めることが困難であることも見出した。

そこで、本発明では、押出機での温度およびスクリュの周速度を調整して、分解ガスが発生せず、液晶ポリエステルが劣化しない温度でせん断をかけることで溶融を促進し、未溶融物およびボイドの発生を抑制している。さらに、紡糸口金温度をその上流側の押出機温度よりも特定の関係で低くなるように調整することで、液晶ポリエステルの粘度を高くして吐出を安定させて織度斑を抑制するとともに、吐出時にもせん断をかけて配向させて結晶化を促進することができる。このように、本発明では、特定の重量平均分子量および融点を有する液晶ポリエステルの原料として用いた場合であっても、紡糸条件を調整して未溶融物およびボイドを低減し、結晶性を調整した紡糸原糸を熱処理することによって、上述の液晶ポリエステル繊維を得ることを可能としている。

[0058] 本発明で用いられる液晶ポリエステルの重量平均分子量は50000以上160000以下であることが好ましく、より好ましくは60000以上150000以下、さらに好ましくは80000以上130000以下であってもよい。このような重量平均分子量を有する液晶ポリエステルは、分子鎖の運動性が高く、熱処理時に分子鎖が密にパッキングし、結晶化度が高まりやすい。本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）におけるポリスチレン換算の重量平均分子量として算出され、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

[0059] 本発明で用いられる液晶ポリエステルの融点（以下、 M_p と称することが

ある)は300℃以上であることが好ましく、より好ましくは300~340℃、さらに好ましくは305~330℃であってもよい。このような融点を有する液晶ポリエステルを原料として用いることで熱処理後の液晶ポリエステル繊維の融点を向上させることができ、耐熱性を向上させることができる。本明細書において、融点は、JIS K 7121試験法に準拠し、示差走査熱量計(DSC)で測定し、観察される主吸収ピーク温度である。具体的には、DSC装置に、試料を4~6mgをとりアルミ製パンへ封入した後、キャリアーガスとして窒素を200mL/分の流量で流し、室温(例えば、25℃)から10℃/分で昇温したときの吸熱ピークを測定する。ポリマーの種類によってDSC測定において1st runで明確なピークが現れない場合は、予想される流れ温度よりも50℃高い温度まで50℃/分で昇温し、その温度で3分間完全に溶融した後、80℃/分の降温速度で50℃まで降温し、しかる後に10℃/分の昇温速度で吸熱ピークを測定するとよい。

[0060] 本発明で用いられる液晶ポリエステルは、例えば、 $M_p + 15^\circ\text{C}$ におけるせん断速度 1216sec^{-1} での溶融粘度が $3\sim 28\text{Pa}\cdot\text{s}$ であってもよく、好ましくは $4\sim 25\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $5\sim 20\text{Pa}\cdot\text{s}$ であってもよい。溶融粘度は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

[0061] 本発明で用いられる液晶ポリエステルは、上述した構成単位を有する液晶ポリエステルであってもよい。耐熱性および力学物性がさらに向上した液晶ポリエステル繊維を得る観点からは、ナフタレン骨格を構成単位として有する組み合わせが好ましく、より好ましくは、2,6-ナフチレン基を含む構成単位の合計含有量が、全構成単位の合計量に対して、40モル%以上である液晶ポリエステルであってもよい。

[0062] 液晶ポリエステルは、公知の重縮合法により合成することができる。重縮合に供するモノマーとして、各種芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミンを用いてもよく、これ

らのモノマー末端を活性化したヒドロキシ基のアシル化物や、カルボキシル基のエステル化物、酸ハロゲン化物、酸無水物などのカルボン酸誘導体を用いてもよい。

[0063] 重縮合は種々の重合触媒の存在下で行ってもよく、例えば、有機スズ系触媒（ジアルキルスズ酸化物等）、アンチモン系触媒（三酸化アンチモン等）、チタン系触媒（二酸化チタン等）、カルボン酸のアルカリ金属塩類またはアルカリ土類金属塩類（酢酸カリウム等）、ルイス酸塩（ BF_3 等）等が挙げられる。

[0064] なお、液晶ポリエステルには、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の熱可塑性ポリマーや各種添加剤を添加してもよい。

[0065] 紡糸工程では、上記液晶ポリエステルを押出機内に投入し、押出機内で加熱するとともにスクリュの回転により溶融混練する。その後、溶融混練物はギアポンプで計量され、紡糸頭に輸送され、紡糸口金を通して吐出される。得られた糸条を巻き取ることによって、紡糸原糸を得ることができる。

[0066] 押出機内では、ヒーター等の公知の加熱手段により加熱することができ、押出機温度は、液晶ポリエステルの融点 Mp_0 に対して、 $Mp_0 + 15^\circ\text{C} \sim Mp_0 + 35^\circ\text{C}$ であってもよく、好ましくは $Mp_0 + 16^\circ\text{C} \sim Mp_0 + 30^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $Mp_0 + 17^\circ\text{C} \sim Mp_0 + 25^\circ\text{C}$ であってもよい。このような温度範囲に調整することによって、分解ガスが発生せず、液晶ポリエステルが劣化しない範囲で溶融を促進することができる。なお、本明細書において、押出機温度は、押出機内の最高温度を意味する。

[0067] また、押出機の加熱手段からの伝熱に加えて、スクリュの回転により、スクリュとシリンダ（バレル）の内壁との間やスクリュ同士の間でせん断を加える。スクリュの周速度は、 $10 \sim 40 \text{ m/min}$ であってもよく、好ましくは $15 \sim 35 \text{ m/min}$ 、より好ましくは $17 \sim 25 \text{ m/min}$ であってもよい。このような周速度に調整することによって、液晶ポリエステルが劣化しない範囲で機械的エネルギーを付与して、液晶ポリエステルの溶融を促進することができる。すなわち、スクリュ周速度が上記下限値以上であると

、十分に混練が可能であり、溶融を促進することができるため、未溶融物が残りにくい。スクリュ周速度が上記上限値以下であると、混練樹脂中に気泡を噛みにくいためボイドが残りにくく、また、せん断による発熱が大きくなりすぎないため分解ガスの発生や樹脂劣化を引き起こしにくい。

[0068] 液晶ポリエステルを押出機に投入してから紡糸口金から吐出するまでの装置内での合計滞留時間は、樹脂劣化や分解を抑制する観点から、60分以下であってもよく、好ましくは40分以下、より好ましくは30分以下であってもよい。

[0069] 押出機内において、分解によるガスの発生やエアの噛み込み等により溶融混練時に気泡を包含することがあるため、ボイドの発生を抑制する観点から、例えば、押出機にベントを設置して減圧ポンプ等を接続して、押出機内を減圧することにより脱気することが好ましい。例えば、真空度は、絶対圧で100kPa以下であってもよく、好ましくは80kPa以下、より好ましくは60kPa以下であってもよい。

[0070] 押出機としては、単軸押出機、多軸押出機（二軸以上）等の公知の押出機を用いることができ、混練性および脱気性を向上させる観点から、二軸押出機が好ましい。

[0071] 押出機内で溶融混練して得られた溶融混練物を紡糸頭に供給し、特定の温度である紡糸口金から吐出する。紡糸口金温度は、押出機温度−15℃～押出機温度−5℃であってもよい。紡糸口金温度を、紡糸頭より上流側の押出機における温度より低く、特定の関係を有するように調整することによって、吐出時の液晶ポリエステルの粘度を高くして吐出を安定させるとともに、せん断をかけて配向結晶化を促進することができる。また、紡糸口金温度は、液晶ポリエステルの融点 Mp_0 に対して、 $Mp_0+5℃\sim Mp_0+15℃$ であってもよい。

[0072] 溶融紡糸は公知または慣用の方法により行うことができ、上記特定の温度を有する紡糸口金から溶融混練物を吐出して、ゴデットローラー等により巻き取ることで紡糸原糸を得ることができる。

- [0073] 紡糸原糸に熱処理を施すことにより、液晶ポリエステル⁽¹⁾の固相重合が進行し、融点が紡糸原糸の融点 (M_p) から上昇し、結晶化度が向上する。熱処理工程では、熱処理の方法は特に限定されず、例えば、バッチ式での熱処理であってもよく、搬送による連続熱処理であってもよい。なお、紡糸原糸の融点 (M_p) は、液晶ポリエステル繊維の融点と同様の方法により測定することができる。
- [0074] 例えば、バッチ式での熱処理では、例えば、ボビンにパッケージ状に巻き付けた状態や、カセ状、トウ状で熱処理を行ってもよく、設備が簡素化でき、生産性も向上する点からパッケージ状で行うことが好ましい。ボビンは固相重合の温度に耐える必要があり、アルミや真鍮、鉄、ステンレス等の金属製であることが好ましい。
- [0075] 搬送による連続熱処理の場合、その搬送方法として、接触搬送（例えば、コンベア方式、サポートロール方式、加熱されたローラー状での熱処理方式）、非接触搬送（ロール・トゥ・ロール方式）のいずれで行ってもよい。また、処理経路は一直線でもよく、装置内に折り返しローラーやガイドを配置して、処理経路の長さ、角度、曲率等を適宜変更して熱処理を行ってもよい。
- [0076] 熱処理工程は、公知の方法を用いることができ、例えば、雰囲気加熱、接触加熱等の手段が挙げられる。雰囲気としては空気、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン）あるいはそれらを組み合わせた雰囲気等が好適に用いられる。また、熱処理を減圧下で行っても何等差し支えない。
- [0077] 熱処理工程では、熱処理温度は $250 \sim 350^\circ\text{C}$ であってもよく、好ましくは $255 \sim 320^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $260 \sim 315^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $280 \sim 310^\circ\text{C}$ であってもよい。このような温度範囲に設定することによって、結晶化度を適度に高めることができる。また、熱処理温度は、融解を防ぐために熱処理工程に供する紡糸原糸の融点 (M_p) 未満であってもよく、例えば、 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲において、 $M_p - 50^\circ\text{C}$ 以上 $M_p^\circ\text{C}$ 未満であってもよく、好ましくは $M_p - 40^\circ\text{C}$ 以上 $M_p^\circ\text{C}$ 未満、より好ましく

は $M_p - 30^\circ\text{C}$ 以上 $M_p^\circ\text{C}$ 未満であってもよい。熱処理工程では、固相重合の進行と共に液晶ポリエステル繊維の融点は上昇するため、熱処理工程における最初の熱処理温度を紡糸原糸の融点 (M_p) 未満にすればよく、効率的な強度向上の観点から、熱処理温度を固相重合の進行状態に応じて段階的に高め、熱処理工程に供する時点の融点 (紡糸原糸の融点) を超えた温度で熱処理してもよい。

[0078] 熱処理の方法や熱処理温度に応じて熱処理工程の熱処理時間を適宜設定することができる。例えば、15分～30時間の範囲から設定することができ、好ましくは2～24時間、より好ましくは3～20時間であってもよく、ここでの熱処理時間とは、所定の熱処理温度 (例えば、最高温度) における保持時間を示す。

[0079] 本発明の液晶ポリエステル繊維の製造方法では、液晶ポリエステル繊維の熱処理工程前後の強度比が1.5倍以上であってもよく、好ましくは1.8倍以上、より好ましくは2.0倍以上であってもよい。液晶ポリエステル繊維の熱処理工程前後の強度比の上限は特に限定されないが、例えば、10倍以下であってもよい。ここで、熱処理工程前後の強度比とは、熱処理工程後の液晶ポリエステル繊維の引張強度を熱処理工程前の液晶ポリエステル繊維 (紡糸原糸) の引張強度で除した値のことをいう。

[0080] 本発明の液晶ポリエステル繊維の製造方法では、例えば、繊維の集束性向上や熱処理での融着防止のため、熱処理工程前に公知の油剤を付与してもよい。

[0081] [繊維構造体]

本発明の液晶ポリエステル繊維は、複合材を製造するための強化繊維として使用することができる。強化繊維として使用するにあたり、液晶ポリエステル繊維を少なくとも一部に含む繊維構造体を複合材製造の中間材料として使用することができる。

[0082] 本発明の液晶ポリエステル繊維を含む繊維構造体は、ステープルファイバー、ショートカットファイバー、フィラメントヤーン、紡績糸、紐状物、口

ープなどのあらゆる繊維形態として使用することができるし、また、液晶ポリエステル繊維を用いた不織布、織物、編物などの各種布類として使用することもできる。このような繊維や布類は、公知の方法により液晶ポリエステル繊維を用いて製造することができる。

[0083] 本発明の繊維構造体は、本発明の効果を損なわない限り、液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを組み合わせてもよい。例えば、液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを使用した複合繊維（例えば、液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを混織した混織糸等）を用いることができる。また、液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを使用した複合布類（例えば、液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを混織した混織布類や、液晶ポリエステル繊維からなる布類と他の繊維からなる布類との積層物等）を用いることができる。繊維構造体を複合材の製造に用いる場合、繊維構造体は、他の繊維として複合材のマトリックスを形成する融着繊維を含む、複合繊維や複合布類であってもよい。

[0084] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、各種繊維構造体の形態で一般産業用資材、土木・建築資材、各種補強材料、電気・電子部品材料、防護衣等の各種用途に使用することができる。例えば、テンションメンバー（電線、光ファイバー等）、ヒーター線芯糸、イヤホンコード等の各種電気製品のコード類、ロープ、スリングベルト、ザイル、命綱、釣糸、漁網、延縄、陸上ネット（安全ネット、ゴルフ練習場のネット等）、カテーテル、プラスチックやコンクリート、ゴムの補強材、プリント基板用基布、セールクロス、防護服、防護手袋等の各種繊維製品として使用することができる。特に、細繊維度（例えば、単繊維繊維度が7 d t e x以下）の液晶ポリエステル繊維は、プリント基板用基布等の電子部品用途で使用することができる。

[0085] [複合材]

本発明において、複合材は、液晶ポリエステル繊維を強化繊維として用い、マトリックス樹脂を成形して得ることができるものであればよい。液晶ポリエステル繊維は上記繊維構造体を用いて成形することができる。

[0086] マトリックス樹脂としては、一般に複合材に使用される樹脂を使用するこ

とができ、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を使用することができる。例えば、熱硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ビスマレイミド系樹脂、フェノール系樹脂、ユリア系樹脂、メラミン系樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、熱硬化性ポリウレタン系樹脂、ベンゾオキサジン樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、本発明の液晶ポリエステル繊維の融点より軟化温度が低ければその種類は特に限定されないが、例えば、ビニル系樹脂（ビニル基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ またはビニリデン基 $\text{CH}_2=\text{C}<$ を有するモノマーからなるポリマーまたは誘導体）；脂肪族ポリアミド系樹脂（ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド612等）、半芳香族ポリアミド系樹脂等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリテトラフルオロエチレン系樹脂等のフッ素系樹脂；ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂等のポリスルホン系樹脂；ポリエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルケトンケトン系樹脂等のポリエーテルケトン系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリフェニレンエーテル系樹脂；非晶性ポリアリレート系樹脂；全芳香族ポリエステル系樹脂等の液晶ポリエステル系樹脂等が挙げられる。

実施例

[0087] 以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。なお、以下の実施例及び比較例においては、下記の方法により各種物性を測定した。

[0088] (重量平均分子量)

溶媒としてペンタフルオロフェノール／クロロホルム＝1／2（重量比）の混合溶媒を用い、溶媒中の液晶ポリエステルの濃度が0.03重量%となるように溶解させ、GPC測定用試料とした。これを、高速GPC測定装置（東ソー株式会社製、「HLC-8420GPC」）を用いて下記条件で測

定し、標準ポリスチレン換算により重量平均分子量を求めた。

カラム：TSKgel guardcolumn SuperH-L 4.6mm×3.5cm 1本、

TSKgel SuperH2000 6.0mmID×15cm 1本、

TSKgel SuperHM-H 6.0mmID×15cm 2本

検出器：RI検出器

温度：40℃

流速：0.6mL/分

注入量：100μL

[0089] (樹脂チップ(粒状成型体)および繊維の融点)

JIS K 7121に準拠し、示差走査熱量計(DSC; 株式会社島津製作所製「DSC60A Plus」)を用いて測定し、観察される主吸収ピーク温度を融点とした。具体的には、前記DSC装置に、試料を4~6mgをとりアルミ製パンへ封入した後、キャリアガスとして窒素を200mL/分の流量で流し、25℃から10℃/分で昇温したときの液晶ポリエステル由来の吸熱ピークを測定した。

[0090] (樹脂チップ(粒状成型体)の溶融粘度)

原料樹脂の溶融粘度は、溶融粘度測定装置(東洋精機株式会社製キャピログラフ1C)を用いて測定した。樹脂チップを装置シリンダ内に充填し、1.00mmφ×10mmのキャピラリーを用いて、液晶ポリエステルの融点Mp₀(上記で測定した樹脂チップの液晶ポリエステルの融点)に対してMp₀+15℃の各温度条件下、せん断速度1216sec⁻¹での溶融粘度を測定した。

[0091] (結晶化度)

液晶ポリエステル繊維を繊維専用ホルダーに装着し、下記測定条件で透過法にて、繊維軸に対して直交方向にX線を入射させ、広角X線回折(WAXD)測定を行った。

測定装置：ブルカー社製「D8 Discover IμS」

検出器：2次元PSPC・VANTEC-500

X線源：Cu

電流：1 mA

電圧：50 kV

露光時間：10分

コリメーター径：0.5 mm

カメラ長：17 cm

検出器位置 (2θ)： 20°

サンプル位置 (ω)： 10°

煽り角 (Ψ)： 90°

測定温度：室温 (約 25°C)

[0092] 下記条件により、横軸が回折角 (2θ)、縦軸が強度であるX線回折プロファイルを得た。

積分範囲： $2\theta = 5 \sim 35^\circ$ 、 γ (方位角) = $250 \sim 290^\circ$

ステップ幅： 0.05° (回折角)

[0093] 得られたX線回折プロファイルにおいて、 $2\theta = 5^\circ$ および 35° の値を直線で結び、ベースラインを設定した。この新たに設定したベースラインを基に、実測データからベースラインまでの縦軸の強度の差分を新たな強度としたプロファイルデータに変換した。

[0094] ベースライン補正後のプロファイルデータに対して、擬フォークト関数 (ローレンツ関数の割合： $\alpha = 0$) を用い、ピーク高さ、ピークトップ位置、 σ 、および非対称性パラメータを変数とし、非晶ピークをフィッティングした。この時、フィッティング関数のピークトップ位置の初期値は 20.6° 付近に設定した。このフィッティング関数のピーク面積を非晶量 (D) として算出した。

[0095] ベースライン補正後のプロファイルデータのピークA (ピークトップ位置 19° 付近)、ピークB (ピークトップ位置 20.5° 付近) およびピークC (ピークトップ位置 27° 付近) に対して、下記の関数を用い、ピーク高さ、ピークトップ位置、および σ を変数とし、結晶ピークをフィッティング

した。結晶ピークはいずれも対称性とした。

ピークA：擬フォークト関数 ($\alpha = 1$)

ピークB：擬フォークト関数 ($\alpha = 0$)

ピークC：擬フォークト関数 ($\alpha = 0.5$)

[0096] そして、先で求めた非晶ピークのフィッティング関数も含め、すべてのフィッティング関数の和と、ベースライン補正後のプロファイルデータとの差が最小になるように最小二乗法によってフィッティングした。これらのフィッティング関数のピーク面積をそれぞれ結晶量 (A)、(B)、(C) として算出した。

[0097] 上記非晶量および結晶量を用いて、下記式から結晶化度を算出した。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \{ (A) + (B) + (C) \} / \{ (A) + (B) + (C) + (D) \} \times 100$$

[0098] (斜方晶化度)

上記結晶化度の測定でX線回折プロファイル (ベースライン補正後のプロファイルデータ) から算出した六方晶に由来するピークAの結晶量 (A) および斜方晶に由来するピークBの結晶量 (B) を用いて、下記式から斜方晶化度を算出した。

$$\text{斜方晶化度 (\%)} = (B) / \{ (A) + (B) \} \times 100$$

[0099] (配向度)

上記結晶化度の測定条件での広角X線回折測定において、下記条件により、横軸が方位角 (γ)、縦軸が強度である方位角プロファイルを得た。

積分範囲： $\gamma = 225 \sim 315^\circ$ 、 $2\theta = 19.0 \sim 21.0^\circ$

ステップ幅： 0.5°

[0100] 得られた方位角プロファイルにおいて、 $\gamma = 225^\circ$ 及び 315° の値を直線で結び、ベースラインを設定した。この新たに設定したベースラインを基に、実測データからベースラインまでの縦軸の強度の差分を新たな強度としたプロファイルデータに変換した。

[0101] ベースライン補正後のプロファイルデータにおいて、確認されるピークの

半値幅を算出した。ピークの半値幅を用いて、下記式から配向度（％）を算出した。

$$\text{配向度（％）} = (180 - \text{半値幅}) / 180 \times 100$$

[0102] (ボイドの個数)

液晶ポリエステル繊維（マルチフィラメント）から単繊維を1本取り出し、顕微鏡（株式会社ニコン製「ECLIPSE C i - E」）を用いて透過照明による顕微鏡観察を糸長5 cmの範囲で行い、長径（最大径）のサイズが5 μ m以上のボイドの個数をカウントした。単繊維5本についてボイドの個数をカウントし、その平均個数を単繊維5 cmあたりに含まれる長径5 μ m以上のボイドの個数とした。

[0103] (未溶融物の個数)

上記ボイドの測定と同じ試料について、偏光顕微鏡観察（クロスニコル）を行った。具体的には、同じ顕微鏡を用いて、顕微鏡のステージの上下に偏光子「鋭敏色偏光ポラライザーユニットC - T P」と検光子「鋭敏色偏光アナライザーユニットC - I A」をセットし、偏光子と検光子の透過軸を互いに直交させた状態（クロスニコル）で試料を観察した。液晶ポリエステル繊維は高度に配向しており光学的異方性（複屈折性）を有するため、ある角度で観察した際に繊維全体が光った状態（明視野）で観察できる。この状態から45° ステージを回転させ、繊維全体が暗くなった状態（暗視野）で繊維を観察した場合に、未溶融物が存在すると、その部分が光って確認できる。このような方法により、糸長5 cmの範囲で、長径（最大径）のサイズが5 μ m以上の未溶融物の個数をカウントした。単繊維5本について未溶融物の個数をカウントし、その平均個数を単繊維5 cmあたりに含まれる長径5 μ m以上の未溶融物の個数とした。

[0104] (総繊維度、単繊維繊維度)

J I S L 1 0 1 3 : 2 0 1 0 8 . 3 . 1 A法に基づき、株式会社大栄科学精器製作所製検尺器「W r a p R e e l b y M o t o r D r i v e n」を用いて液晶ポリエステル繊維を1周1 m×100周（計10

0 m) のカセに巻き、その重量 (g) を 100 倍して 1 水準当たり 2 回の測定を行い、その平均値を、得られた液晶ポリエステル繊維の総繊度 (d t e x) とした。また、この値をフィラメント本数で除した商を単繊維繊度 (d t e x) とした。

[0105] (引張強度)

J I S L 1013 : 2010 8. 5. 1 を参考に、株式会社島津製作所製オートグラフ「AGS-100B」を用いて、試験長 20 cm、引張速度 10 cm/分の条件で、糸条 1 サンプルにつき 8 回の引張試験を行い、その平均引張強力 (c N) を上述の方法で測定した総繊度 (d t e x) で割り、引張強度 (c N / d t e x) を算出した。

[0106] (圧縮強度)

液晶ポリエステル繊維 (マルチフィラメント) から単繊維 1 本を取り出し、この単繊維をガラスプレートの上にその端部からはみ出るように乗せて接着剤で固定した。はみ出た単繊維のガラスプレート端部より繊維直径の 1.5 倍の長さ離れた位置を、集束イオンビーム (F o c u s e d I o n B e a m : F I B) 装置で切断した。これにより、繊維軸に対して正確に直交する断面を有する、単繊維圧縮強度測定用サンプルを作製した。単繊維圧縮試験機 (T H K プレシジョン株式会社製「型式 B 20-049」) を用いて、測定用サンプルの切断面に対して、200 nm / s e c の速度で圧子押し付け、押圧力-歪み曲線を取得した。この測定を 5 つの各サンプルに対して行い、5 回の試験から得られた押圧力-歪み曲線の降伏点における押圧力の平均値を算出した。その平均押圧力を上述の方法で測定した単繊維繊度で割り、単繊維の圧縮強度 (c N / d t e x) を算出した。

[0107] (単繊維繊度変動係数)

液晶ポリエステル繊維 (マルチフィラメント) から単繊維を 15 本取り出した。サーチ制御電機有限会社製「Denier Computer DC-11」を用いて、測定長 50 mm の単繊維に 0.9 d t e x 当たり 0.1 g の初荷重をかける条件で単繊維繊度を測定した。15 本の単繊維繊度の測

定値の標準偏差を平均値で割り、100倍した値を単繊維織度変動係数（％）として算出した。

[0108]（ディスク疲労試験）

総織度280dtexの液晶ポリエステル繊維6本を合糸（総織度170dtexの場合は10本を合糸；総織度が約1700dtexになるように合糸）して328T/mの下撚り（Z撚）をかけ、その下撚糸3本を合糸して268T/mの上撚り（S撚り）をかけ、コードを作製した。

[0109] これに下記ディッピング処理を行い、ディップコードを得た。

1回目：

マーポマーセ（70％；松本油脂製薬株式会社製）を1重量％、デナコールEX313（ナガセケムテックス株式会社製）を4重量％、水酸化ナトリウム水溶液（10％）を0.3重量％、水94.7重量％を混合したディップ液を使用してディッピング処理を行った。その後、150℃で30秒間乾燥した後、240℃で30秒間熱処理した。

2回目：

RFL液をディップ液として使用してディッピング処理を行った。その後、150℃で30秒間乾燥した後、240℃で30秒間熱処理した。なお、RFL液は以下のように調製した。レゾルシノール3.3重量％、ホルムアルデヒド（37％）2.46重量％、水酸化ナトリウム水溶液（10％）1.4重量％、水32.2重量％を混合したA液を25℃の温度で6時間熟成した。VPラテックス（JSR-0650；40％；JSR株式会社製）52.86重量％、水7.78重量％を混合したB液を、熟成済みのA液と混合した後、25℃の温度で16時間熟成しRFL液とした。

[0110] 作製したディップコードをゴム（SBR：NR＝1：1）に埋設して、150℃で30分間加硫して、ゴムコンポジット試験体を作製した。JIS L 1017：2002を参考に、下記条件下でグッドリッチ法によりディスク疲労試験を実施した。

装置：ディスク疲労試験機（株式会社マイズ試験機製）

ディスク間隔：24.5 mm

歪み量：2%（伸長率、圧縮率）

回転数：2500 rpm

温度：100℃

回数：30万回

[0111] ディスク疲労試験前後のゴムコンポジット試験体から取り出したディップコードに対して、JIS L 1013:2010 8.5.1を参考に、株式会社島津製作所製オートグラフ「AGS-100B」を用いて、試験長20cm、引張速度10cm/分の条件で、1サンプルにつき6回の引張試験を行い、その平均引張強力をディスク疲労試験前後のディップコードの引張強力(N)として測定した。下記式から強力保持率(%)を算出した。

$$\text{強力保持率 (\%)} = \frac{\text{(ディスク疲労試験後ディップコードの引張強力)}}{\text{(ディスク疲労試験前ディップコードの引張強力)}} \times 100$$

[0112] [参考例1]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸20.66g(60モル%)、2,6-ナフタレンジカルボン酸7.91g(20モル%)、ヒドロキノン3.02g(15モル%)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル1.70g(5モル%)、無水酢酸20.55g、および重合触媒として酢酸カリウム3.77mgを反応容器に投入し、窒素雰囲気下でアセチル化(160℃、還流下約2時間)後、280℃0.5時間、320℃1時間、360℃1時間保持し、続いて減圧処理(100Pa)を発泡が収まったのが確認されるまで(30~120分間)行い、その後、窒素置換をして、液晶ポリエステルを得た。得られた液晶ポリエステルは、重量平均分子量が109000、融点が309℃であった。

[0113] [参考例2]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸19.74g(60モル%)、2,6-ナフタレンジカルボン酸7.56g(20モル%)、ヒドロキノン0.96g(5モル%)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル4.88g(15モル%)

%)、無水酢酸 19.64 g、および重合触媒として酢酸カリウム 3.77 mg を反応容器に投入し、窒素雰囲気下でアセチル化 (160°C、還流下約 2 時間) 後、280°C 0.5 時間、320°C 1 時間、360°C 2 時間保持し、続いて減圧処理 (100 Pa) を発泡が収まったのが確認されるまで (30~120 分間) 行い、その後、窒素置換をして、液晶ポリエステルを得た。得られた液晶ポリエステルは、重量平均分子量が 91000、融点が 302°C であった。

[0114] [参考例 3]

重合反応時の最高温度を 365°C に変更した以外は参考例 1 と同様にして液晶ポリエステルを得た。得られた液晶ポリエステルは、重量平均分子量が 167000、融点が 320°C であった。

[0115] [参考例 4]

4-ヒドロキシ安息香酸 22.64 g (73 モル%)、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 11.41 g (27 モル%)、無水酢酸 23.38 g、および酢酸カリウム 3.77 mg を反応容器に投入し、窒素雰囲気下でアセチル化 (160°C、還流下約 2 時間) 後、250°C 0.5 時間、280°C 1 時間、320°C 1 時間保持し、続いて 30 分間減圧処理 (100 Pa) を行い、発泡が収まったのが確認された後、窒素置換をして、液晶ポリエステルを得た。得られた液晶ポリエステルは、重量平均分子量が 159000、融点が 278°C であった。

[0116] [実施例 1]

参考例 1 で得られた液晶ポリエステルのチップ (粒状成型体) を 120°C で 4 時間以上熱風乾燥させた。その後、Φ15 mm 二軸押出機 (株式会社テクノベル製、「KZW15TW-45MG-NH (-700) 」) に投入し、ヒーター温度 330°C、スクリュ周速度 18 m/min で溶融混練し、ギアポンプで計量しつつ紡糸頭に溶融混練物を供給した。このとき、二軸押出機の途中のベント部より金属管を介して減圧ポンプ (オリオン機械株式会社製ドライポンプ「KRF40A-V-01B」) を接続し、二軸押出機内の

樹脂非充満空間を50kPaまで減圧を行った。また、押出機出口から紡糸頭までの温度設定は330℃とし、紡糸口金温度設定を315℃とした。紡糸頭には孔径0.10mmφ、ランド長0.14mm、孔数50個の紡糸口金を備え、吐出量28g/分で熔融混練物を吐出し、巻き取り速度1000m/分でポビンに巻き取り液晶ポリエステル繊維の紡糸原糸を得た。この際、紡糸口金直下に配置したオイリングガイドから、2重量%のドデシルリン酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬工業株式会社製、和光一級）水溶液を紡糸原糸に付与した。この水溶液の付与量は1.4g/分であり、紡糸原糸に対するドデシルリン酸ナトリウムの付着比率は計算上0.1重量%であった。

[0117] 次に、ここで得られた紡糸原糸500mを、巻密度0.6g/cm³になるようアルミニウム製ポビンに巻き返し、密閉型オーブンをを用いて窒素雰囲気下で、室温から段階的に昇温し、300℃に到達後、300℃、8時間熱処理を行い、液晶ポリエステル長繊維の熱処理糸を得た。得られた液晶ポリエステル繊維の分析結果を表5に示す。

[0118] [実施例2]

参考例2で得られた液晶ポリエステルを使用し、紡糸時の押出機のヒーター温度および押出機出口から紡糸頭までの温度設定を320℃とし、紡糸口金温度設定を310℃にしたこと以外は実施例1と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0119] [実施例3]

孔径0.08mmφ、ランド長0.11mm、孔数100個の紡糸口金を使用し、紡糸時の吐出量を17g/分にしたこと以外は実施例1と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0120] [実施例4]

紡糸時の押出機のスクリュ周速度を15m/minとし、押出機のヒーター温度および押出機出口から紡糸頭までの温度設定を325℃とし、紡糸口金温度設定を315℃にしたこと以外は実施例1と同様にして液晶ポリエ

テル繊維を得た。

[0121] [実施例 5]

紡糸時の紡糸口金温度設定を 320℃にしたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0122] [実施例 6]

紡糸原糸に対して、330℃で8時間熱処理を行うこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0123] [比較例 1]

紡糸時の押出機のスクリュ周速度を 7 m/minにしたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0124] [比較例 2]

紡糸時の押出機のスクリュ周速度を 45 m/minにしたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0125] [比較例 3]

紡糸時の押出機のヒーター温度および押出機出口から紡糸頭までの温度設定を 320℃とし、紡糸口金温度設定を 310℃にしたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0126] [比較例 4]

紡糸時の紡糸口金温度設定を 340℃にしたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0127] [比較例 5]

紡糸時の押出機のヒーター温度および押出機出口から紡糸頭までの温度設定を 360℃とし、紡糸口金温度設定を 350℃にしたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0128] [比較例 6]

参考例 3 で得られた液晶ポリエステルを使用し、紡糸時の押出機のヒーター温度および押出機出口から紡糸頭までの温度設定を 340℃とし、紡糸口金温度設定を 325℃にしたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエス

テル繊維を得た。

[0129] [比較例 7]

参考例 4 で得られた液晶ポリエステルを使用し、紡糸時の押出機のヒーター温度および押出機出口から紡糸頭までの温度設定を 310℃とし、紡糸口金温度設定を 310℃としたこと以外は実施例 1 と同様にして紡糸原糸を得た。次に、得られた紡糸原糸に対して、270℃で 5 時間熱処理を行うこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0130] [比較例 8]

紡糸原糸に対して、245℃で 8 時間熱処理を行うこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0131] [比較例 9]

紡糸原糸に対して、355℃で 8 時間熱処理を行うこと以外は実施例 1 と同様にして液晶ポリエステル繊維を得た。

[0132]

[表5]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	
液晶 ポリエステル	重量平均分子量	109000	91000	109000	109000	109000	109000	109000	109000	109000	109000	167000	159000	109000	109000	
	融点 [Mp] [°C]	309	302	309	309	309	309	309	309	309	309	320	278	309	309	
紡糸工程	溶融粘度 [Pa·s]	10	6	10	10	10	10	10	10	10	10	28	50	10	10	
	スクリュウ周速度 [m/min]	18	18	18	15	18	18	7	45	18	18	18	18	18	18	
	押出機温度 [°C]	330	320	330	325	330	330	330	330	320	330	340	310	330	330	
	紡糸口金温度 [°C]	315	310	315	315	320	315	315	315	310	340	350	325	310	315	315
	単糸切れ回数 [回/1h]	0	0	0	0	0	0	2	4	8	6	10	2	0	0	0
紡糸原糸	総繊度 [dtex]	280	280	170	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	
	単繊維繊度 [dtex]	5.6	5.6	1.7	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	
	ファイメント本数 [本]	50	50	100	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	引張強度 [cN/dtex]	6.8	7.0	6.8	6.7	6.8	6.8	6.7	6.7	6.8	6.6	7.0	8.0	9.0	6.8	
	熱処理温度 [°C]	300	300	300	300	300	330	300	300	300	300	300	300	270	245	355
熱処理工程	熱処理時間 [h]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
	未溶融物個数 [個/5cm]	0.8	1.0	1.0	1.2	0.0	0.6	5.0	2.0	7.0	0.2	1.4	6.0	1.0	0.8	0.6
	ポイド個数 [個/5cm]	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	1.0	4.0	1.0	5.0	8.0	1.0	0.0	0.0	0.0
	融点 [°C]	350	349	349	349	350	355	344	344	344	345	345	340	330	330	366
	結晶化度 [%]	50	50	50	48	49	58	46	46	46	47	47	41	45	40	62
	約力晶化度 [%]	28	28	27	26	28	30	25	25	25	25	25	27	14	15	35
	配向度 [%]	97	97	97	96	97	97	95	95	96	95	95	97	97	94	98
	引張強度 [cN/dtex]	32	30	29	27	32	28	26	26	25	25	26	24	24	20	22
	単繊維圧縮強度 [cN/dtex]	0.85	0.80	0.90	0.75	0.93	0.74	0.55	0.63	0.50	0.60	0.62	0.50	0.63	0.65	0.59
	単繊維繊度変動係数 [%]	5	6	6	5	5	5	7	9	7	12	10	8	5	5	6
ダイスク破れ試験 強力保持率 [%]	65	62	61	60	68	55	46	46	43	46	42	45	38	40	36	

[0133] 表5に示すように、実施例1～6では、原料樹脂として特定の液晶ポリエステルを用い、特定の条件で溶融混練および溶融紡糸を行っているため、未

溶融物およびボイドを低減でき、融点および結晶化度を特定の範囲に調整できている。そのため、実施例1～6の液晶ポリエステル繊維は、引張強度および圧縮強度に優れ、ディスク疲労性に優れ、単繊維織度の均一性に優れている。

[0134] 一方、比較例1～5では、実施例1、および3～6と同じ液晶ポリエステルの原料樹脂を用いているものの、押出機での温度、スクリュ周速度、または紡糸口金温度が特定の範囲ではないため、未溶融物またはボイドが多く生じている。そのため、比較例1～5の液晶ポリエステル繊維は、実施例1～6と比較して引張強度および圧縮強度が低く、ディスク疲労性に劣っており、単繊維織度の変動係数が大きく、バラつきを生じている。

[0135] また、比較例6では、原料樹脂の液晶ポリエステルの重量平均分子量が大きいため、押出機内で溶融し難く未溶融物が残存してしまっている。また、分子鎖の運動性が低いためか、熱処理時に分子鎖が密にパッキングすることができず、結晶化度を高めることができていない。そのため、比較例6の液晶ポリエステル繊維は、実施例1～6と比較して引張強度および圧縮強度が低く、ディスク疲労性に劣っており、単繊維織度の変動係数が大きく、バラつきを生じている。

[0136] また、比較例7では、原料樹脂の液晶ポリエステルの融点が低いため、紡糸原糸を熱処理したとしても融点を十分に高めることができていない。そのため、比較例7の液晶ポリエステル繊維は、実施例1～6と比較して耐熱性が低い。

[0137] また、比較例8および9では、未溶融物またはボイドが少ないものの、結晶化度が特定の範囲から外れている。そのため、比較例8および9の液晶ポリエステル繊維は、実施例1～6と比較して引張強度および圧縮強度が低く、ディスク疲労性に劣っている。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明の液晶ポリエステル繊維は、一般産業用資材、土木・建築資材、各種補強材料、電気・電子部品材料、防護衣等の各種用途に使用することがで

き、例えば、複合材の強化繊維として使用することができる。

[0139] 以上のとおり、本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々の追加、変更または削除が可能であり、そのようなものも本発明の範囲内に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 示差走査熱量計により、窒素雰囲気下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定した融点が 335°C 以上 360°C 未満であり、結晶化度が $45\sim 60\%$ であり、かつ単糸 5cm あたりに含まれる長径 $5\mu\text{m}$ 以上の未熔融物およびボイドの合計数が3個以下である、液晶ポリエステル繊維。
- [請求項2] 請求項1に記載の液晶ポリエステル繊維であって、結晶成分における斜方晶化度が 20% 以上である、液晶ポリエステル繊維。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の液晶ポリエステル繊維であって、結晶成分における繊維軸方向の配向度が 97% 以上 100% 未満である、液晶ポリエステル繊維。
- [請求項4] 請求項1または2に記載の液晶ポリエステル繊維であって、引張強度が $27\text{cN}/\text{d tex}$ 以上である、液晶ポリエステル繊維。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の液晶ポリエステル繊維であって、単繊維の圧縮強度が $0.70\text{cN}/\text{d tex}$ 以上である、液晶ポリエステル繊維。
- [請求項6] 請求項1または2に記載の液晶ポリエステル繊維であって、単繊維繊維度が 7d tex 以下であり、かつ単繊維繊維度の変動係数が 7% 以下である、液晶ポリエステル繊維。
- [請求項7] 請求項1または2に記載の液晶ポリエステル繊維を少なくとも一部に含んで構成された繊維構造物。
- [請求項8] 請求項1または2に記載の液晶ポリエステル繊維を強化繊維として含む複合材。
- [請求項9] 請求項1または2に記載の液晶ポリエステル繊維を製造する方法であって、
GPCにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量が 50000 以上 160000 以下であり、かつ示差走査熱量計により、窒素雰囲気下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定した融点 M_{p0} が 300°C 以上であ

る液晶ポリエステルを、以下の（１）～（３）：

（１）押出機温度： $Mp_0 + 15^{\circ}\text{C} \sim Mp_0 + 35^{\circ}\text{C}$

（２）押出機のスクリュ周速度： $10 \sim 40 \text{ m} / \text{min}$

（３）紡糸口金温度：押出機温度 $-15^{\circ}\text{C} \sim$ 押出機温度 -5°C

を満たす条件で紡糸して紡糸原糸を得る工程と、

得られた紡糸原糸に対して熱処理する工程と、

を少なくとも備える、液晶ポリエステル繊維の製造方法。

[請求項10] 請求項9に記載の製造方法であって、押出機が二軸押出機である、液晶ポリエステル繊維の製造方法。

[請求項11] 請求項9に記載の製造方法であって、熱処理温度が $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ である、液晶ポリエステル繊維の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>D01F 6/84</i> (2006.01)i; <i>D01F 6/62</i> (2006.01)i FI: D01F6/84 311; D01F6/62 308; D01F6/84 303B 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) D01F6/84; D01F6/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
A	WO 2008/105439 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 September 2008 (2008-09-04) example 20, paragraphs [0043]-[0044]	1-11
A	JP 2011-202290 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 October 2011 (2011-10-13) example 1	1-11
A	JP 2014-167174 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 11 September 2014 (2014-09-11) example 4, paragraphs [0106], [0109]	1-11
A	WO 2021/205757 A1 (KURARAY CO., LTD.) 14 October 2021 (2021-10-14) example 12	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 02 February 2024		Date of mailing of the international search report 13 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/043770

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2008/105439	A1	04 September 2008	EP 2123807 A1 example 20, paragraphs [0043]-[0044]	
				JP 2008-240230 A	
				JP 2008-240228 A	
				US 2010/0104870 A1	
				US 2014/0106169 A1	
				EP 2594668 A1	
				CN 101622384 A	
				KR 10-2009-0115227 A	
				TW 200902782 A	
				CN 103122493 A	

JP	2011-202290	A	13 October 2011	(Family: none)	

JP	2014-167174	A	11 September 2014	(Family: none)	

WO	2021/205757	A1	14 October 2021	EP 4134473 A1 example 12	
				US 2023/0055144 A1	
				KR 10-2022-0140861 A	
				CN 115398048 A	
				TW 202144636 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D01F 6/84(2006.01)i; D01F 6/62(2006.01)i FI: D01F6/84 311; D01F6/62 308; D01F6/84 303B		
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（IPC）） D01F6/84; D01F6/62 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	WO 2008/105439 A1 (東レ株式会社) 04.09.2008 (2008-09-04) 実施例20, [0043]-[0044]	1-11
A	JP 2011-202290 A (東レ株式会社) 13.10.2011 (2011-10-13) 実施例1	1-11
A	JP 2014-167174 A (東レ株式会社) 11.09.2014 (2014-09-11) 実施例4, [0106], [0109]	1-11
A	WO 2021/205757 A1 (株式会社クラレ) 14.10.2021 (2021-10-14) 実施例12	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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	02.02.2024	国際調査報告の発送日 13.02.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 齋藤 克也 4S 9344 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/043770

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2008/105439	A1	04.09.2008	EP 2123807 A1 Example 20, [0043]-[0044] JP 2008-240230 A JP 2008-240228 A US 2010/0104870 A1 US 2014/0106169 A1 EP 2594668 A1 CN 101622384 A KR 10-2009-0115227 A TW 200902782 A CN 103122493 A	
JP	2011-202290	A	13.10.2011	(ファミリーなし)	
JP	2014-167174	A	11.09.2014	(ファミリーなし)	
WO	2021/205757	A1	14.10.2021	EP 4134473 A1 Example 12 US 2023/0055144 A1 KR 10-2022-0140861 A CN 115398048 A TW 202144636 A	