(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
2019年7月25日(25.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/142692 A1

(51) 国際特許分類:
D01F 6/84 (2006.01) *C08G 63/60* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/000185

(22) 国際出願日： 2019年1月8日(08.01.2019)

(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 2018-006322 2018年1月18日(18.01.2018) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小日向 雄作 (**KOHINATA Yusaku**); 〒3003294 茨城県つくば市北原６番 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (**TANAI Sumio** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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)）

WO 2019/142692 A1

(54) **Title:** LIQUID CRYSTAL POLYESTER FIBERS

(54) 発明の名称： 液晶ポリエステル繊維

(57) **Abstract:** Provided are fibers containing a liquid crystal polyester, the liquid crystal polyester comprising a repeating unit represented by formula (1), a repeating unit represented by formula (2), and a repeating unit represented by formula (3). At least one repeating unit selected from the group consisting of the repeating unit represented by formula (1), the repeating unit represented by formula (2), and the repeating unit represented by formula (3) comprises a 2,6-naphthylene group. The amount of repeating units comprising 2,6-naphthylene groups is at least 40 mol% of the total amount of all repeating units making up the liquid crystal polyester. The degree of alignment of the liquid crystal in the length direction of the fibers is 89-95%, inclusive. (1)-O-Ar^1-CO-, (2)-CO-Ar^2-CO-, and (3)-X-Ar^3-Y- (Ar^1 represents a phenylene group, a naphthylene group, or a biphenylylene group; Ar^2 and Ar^3 each independently represent a phenylene group, a naphthylene group, or a biphenylylene group; and at least one selected from the group consisting of Ar^1, Ar^2, and Ar^3 includes a 2,6-naphthylene group. X and Y each independently represent an oxygen atom or an imino group (-NH-). Each hydrogen atom in the groups represented by Ar^1, Ar^2, and Ar^3 may be independently substituted with a halogen atom, an alkyl group comprising 1–10 carbon atoms, or an aryl group comprising 6–20 carbon atoms.)

［続葉有］

(57) 要約：液晶ポリエステルを含む繊維であって、この液晶ポリエステルが、下記式（１）で表される繰返し単位、下記式（２）で表される繰返し単位）および下記式（３）で表される繰返し単位を有し、この式（１）で表される繰返し単位、この式（２）で表される繰返し単位およびこの式（３）で表される繰返し単位からなる群から選択される少なくとも１つの繰り返し単位は、２，６－ナフチレン基を含み、この液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量が４０モル％以上であり、この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。（１）－Ｏ－Ａｒ^{1}－ＣＯ－（２）－ＣＯ－Ａｒ^{2}－ＣＯ－、及び（３）－Ｘ－Ａｒ^{3}－Ｙ－（Ａｒ^{1}は、フェニレン基、ナフチレン基またはビフェニリレン基を表し、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、またはビフェニリレン基を表し、かつＡｒ^{1}、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}からなる群から選択される少なくとも１つは２，６－ナフチレン基を含む。ＸおよびＹは、それぞれ独立に、酸素原子またはイミノ基（－ＮＨ－）を表す。Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}またはＡｒ^{3}で表される基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基で置換されていてもよい。）

明　細　書

発明の名称 ： 液晶ポリエステル繊維

技術分野

[0001] 本発明は、液晶ポリエステル繊維および高強度化された液晶ポリエステル繊維に関するものである。

本願は、２０１８年１月１８日に、日本に出願された特願２０１８－００６３２２号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 液晶ポリエステルは、優れた低吸湿性、耐熱性および薄肉形成性を有することにより、電子部品などの材料として広く用いられている。近年では、このような液晶ポリエステルの特性を活かして、液晶ポリエステルを繊維化することが検討されている。

[0003] 液晶ポリエステルを繊維化した液晶ポリエステル繊維は、一般的には、液晶ポリエステルをいったん溶融した後に、細孔を介して押し出しながら引き延ばすことにより成形される。この際、溶融状態の液晶ポリエステルは、低粘度であるほど細い繊維を得ることが可能であり、良好に繊維化が可能である（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１０－４３３８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来知られた液晶ポリエステルを用いて成形した繊維は、高強度を発現するが、さらなる高強度化が求められており改善の余地がある。

[0006] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、強度を高めた液晶ポリエステル繊維が得られる液晶ポリエステル繊維および高強度化（例えば、引張強度２５ｃＮ／ｄｔｅｘ以上）された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

[0007] 上記の課題を解決するため、本発明の一態様は、液晶ポリエステルを溶融紡糸して得られる繊維であって、液晶ポリエステルが、下記式（１）、下記式（２）および下記式（３）で表される繰返し単位を有し、

前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位を４０モル％以上含み、液晶ポリエステルの流れ方向の配向度が８９％以上９５％以下である液晶ポリエステル繊維を提供する。

（１）－Ｏ－Ａｒ^{1}－ＣＯ－

（２）－ＣＯ－Ａｒ^{2}－ＣＯ－

（３）－Ｘ－Ａｒ^{3}－Ｙ－

（Ａｒ^{1}は、フェニレン基、ナフチレン基またはビフェニリレン基を表す。Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、またはビフェニリレン基を表す。ＸおよびＹは、それぞれ独立に、酸素原子またはイミノ基（－ＮＨ－）を表す。Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}またはＡｒ^{3}で表される基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基で置換されていてもよい。）

[0008] 本発明の一態様においては、液晶ポリエステルが、全繰返し単位の合計含有量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位を６５モル％以上８５モル％以下含む構成としてもよい。

[0009] 本発明の一態様は、上記の液晶ポリエステル繊維を２５０℃以上の温度で熱処理して得られる高強度液晶ポリエステル繊維を提供する。

[0010] すなわち、本発明は以下の態様を含む。

［１］液晶ポリエステルを含む繊維であって、

前記液晶ポリエステルが、下記式（１）で表される繰返し単位、下記式（２）で表される繰返し単位および下記式（３）で表される繰返し単位を有し、

前記式（１）で表される繰返し単位、前記式（２）で表される繰返し単位および前記式（３）で表される繰返し単位からなる群から選択される少なくとも１つの繰り返し単位は、２，６－ナフチレン基を含み、

前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、前記２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量が４０モル％以上であり、

前記液晶ポリエステルの前記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。

（１）－Ｏ－Ａｒ^{1}－ＣＯ－

（２）－ＣＯ－Ａｒ^{2}－ＣＯ－

（３）－Ｘ－Ａｒ^{3}－Ｙ－

（Ａｒ^{1}は、フェニレン基、ナフチレン基またはビフェニリレン基を表し、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、またはビフェニリレン基を表し、かつＡｒ^{1}、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}からなる群から選択される少なくとも１つは２，６－ナフチレン基を含む。ＸおよびＹは、それぞれ独立に、酸素原子またはイミノ基（－ＮＨ－）を表す。Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}またはＡｒ^{3}で表される前記基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基で置換されていてもよい。）

［２］前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、前記２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量が、６５モル％以上８５モル％以下である、［１］に記載の液晶ポリエステル繊維。

［３］液晶ポリエステルを含む繊維であって、

引張強度が、２５ｃＮ／ｄｔｅｘ以上３０ｃＮ／ｄｔｅｘ以下である液晶ポリエステル繊維。

［４］［３］に記載の液晶ポリエステル繊維において、液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が９４％以上１００％未満である液晶ポリエステル

繊維。

［５］前記液晶ポリエステルが、下記式（１）で表される繰返し単位、下記式（２）で表される繰返し単位および下記式（３）で表される繰返し単位を有し、

前記式（１）で表される繰返し単位、前記式（２）で表される繰返し単位および前記式（３）で表される繰返し単位からなる群から選択される少なくとも１つの繰り返し単位は、２，６－ナフチレン基を含み、

前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、前記２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量が４０モル％以上である［３］または［４］に記載の液晶ポリエステル繊維。

（１）－Ｏ－Ａｒ^{1}－ＣＯ－

（２）－ＣＯ－Ａｒ^{2}－ＣＯ－

（３）－Ｘ－Ａｒ^{3}－Ｙ－

（Ａｒ^{1}は、フェニレン基、ナフチレン基またはビフェニリレン基を表し、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、またはビフェニリレン基を表し、かつＡｒ^{1}、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}からなる群から選択される少なくとも１つは２，６－ナフチレン基を含む。ＸおよびＹは、それぞれ独立に、酸素原子またはイミノ基（－ＮＨ－）を表す。Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}またはＡｒ^{3}で表される前記基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基で置換されていてもよい。）

［６］前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、前記２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量が、６５モル％以上８５モル％以下である［５］に記載の液晶ポリエステル繊維。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様によれば、強度を高めた液晶ポリエステル繊維が得られる液晶ポリエステル繊維および高強度化された液晶ポリエステル繊維が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、本実施形態の液晶ポリエステル繊維の製造方法に係る紡糸装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維および高強度化された液晶ポリエステル繊維について説明する。

[0014] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維は、後述する方法を用いて液晶ポリエステルを溶融紡糸して得られる。なお、本明細書においては、液晶ポリエステルをペレット状に成形した材料も、同様に「液晶ポリエステル」と称する。

[0015] ［液晶ポリエステル］

本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、溶融状態で液晶性を示し、３００℃以上４５０℃以下の温度で溶融するものであることが好ましい。なお、液晶ポリエステルは、液晶ポリエステルアミドであってもよいし、液晶ポリエステルエーテルであってもよいし、液晶ポリエステルカーボネートであってもよいし、液晶ポリエステルイミドであってもよい。液晶ポリエステルは、原料モノマーとして芳香族化合物のみを用いてなる全芳香族液晶ポリエステルであることが好ましい。

[0016] 液晶ポリエステルの典型的な例としては、

（Ｉ）芳香族ヒドロキシカルボン酸と、芳香族ジカルボン酸と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミンおよび芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物と、を重合（重縮合）させて得られる重合体；

（ＩＩ）複数種の芳香族ヒドロキシカルボン酸を重合させて得られる重合体；

（ＩＩＩ）芳香族ジカルボン酸と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミンおよび芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物と、を重合させて得られる重合体；および

（ＩＶ）ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルと、芳香族ヒドロ

キシカルボン酸と、を重合させて得られる重合体が挙げられる。

前記芳香族ヒドロキシカルボン酸、前記芳香族ジカルボン酸、前記芳香族ジオール、前記芳香族ヒドロキシアミンまたは前記芳香族ジアミンは２，６－ナフチレン基を含む。

[0017] ここで、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および芳香族ジアミンは、それぞれ独立に、その一部または全部に代えて、その重合可能な誘導体が用いられてもよい。

[0018] 芳香族ヒドロキシカルボン酸および芳香族ジカルボン酸のようなカルボキシル基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、カルボキシル基をアルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基に変換してなるもの（すなわち、エステル）、カルボキシル基をハロホルミル基に変換してなるもの（すなわち、酸ハロゲン化物）、およびカルボキシル基をアシルオキシカルボニル基に変換してなるもの（すなわち、酸無水物）が挙げられる。

[0019] 芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシアミンのようなヒドロキシ基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、ヒドロキシ基をアシル化してアシルオキシル基に変換してなるもの（すなわち、アシル化物）が挙げられる。

[0020] 芳香族ヒドロキシアミンおよび芳香族ジアミンのようなアミノ基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、アミノ基をアシル化してアシルアミノ基に変換してなるもの（アミノ基のアシル化物）が挙げられる。

[0021] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、下記式（１）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（１）」ということがある。）と、下記式（２）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（２）」ということがある。）と、下記式（３）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（３）」ということがある。）とを有する。

（１）－Ｏ－Ａｒ^{1}－ＣＯ－

（２）－ＣＯ－Ａｒ^{2}－ＣＯ－

（３）－Ｘ－Ａｒ^{3}－Ｙ－

（Ａｒ^{1}は、フェニレン基、ナフチレン基またはビフェニリレン基を表し、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基を表し、かつＡｒ^{1}、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}からなる群から選択される少なくとも１つは２，６－ナフチレン基を含む。ＸおよびＹは、それぞれ独立に、酸素原子またはイミノ基（－ＮＨ－）を表す。Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}またはＡｒ^{3}で表される前記基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基で置換されていてもよい。）

[0022] 前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

[0023] 前記アルキル基としては、炭素数１～１０のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－オクチル基およびｎ－デシル基が挙げられる。

[0024] 前記アリール基としては、炭素数６～２０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、１－ナフチル基および２－ナフチル基が挙げられる。

[0025] Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}またはＡｒ^{3}で表される前記基にある水素原子がこれらの基で置換されている場合、その数は、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}またはＡｒ^{3}で表される前記基毎に、それぞれ独立に、例えば２個以下であり、好ましくは１個である。

[0026] 繰返し単位（１）は、所定の芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し単位である。

[0027] なお、本明細書において「由来」とは、原料モノマーが重合するために化学構造が変化し、その他の構造変化を生じないことを意味する。

[0028] 繰返し単位（１）としては、Ａｒ^{1}がｐ－フェニレン基であるもの（例えば、ｐ－ヒドロキシ安息香酸に由来する繰返し単位）、およびＡｒ^{1}が２，６－ナフチレン基であるもの（例えば、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸に由来

する繰返し単位）が好ましい。

[0029] 繰返し単位（２）は、所定の芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し単位である。繰返し単位（２）としては、Ａｒ^{2}がｐ－フェニレン基であるもの（例えば、テレフタル酸に由来する繰返し単位）、Ａｒ^{2}がｍ－フェニレン基であるもの（例えば、イソフタル酸に由来する繰返し単位）、Ａｒ^{2}が２，６－ナフチレン基であるもの（例えば、２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰返し単位）、およびＡｒ^{2}がジフェニルエーテル－４，４’－ジイル基であるもの（例えば、ジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸に由来する繰返し単位）が好ましい。

[0030] 繰返し単位（３）は、所定の芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシルアミンまたは芳香族ジアミンに由来する繰返し単位である。繰返し単位（３）としては、Ａｒ^{3}がｐ－フェニレン基であるもの（例えば、ヒドロキノン、ｐ－アミノフェノールまたはｐ－フェニレンジアミンに由来する繰返し単位）、およびＡｒ^{3}が４，４’－ビフェニリレン基であるもの（例えば、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、４－アミノ－４’－ヒドロキシビフェニルまたは４，４’－ジアミノビフェニルに由来する繰返し単位）が好ましい。

[0031] 繰返し単位（１）の含有量は、前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計量（すなわち、前記液晶ポリエステルを構成する各繰返し単位の質量をその各繰返し単位の式量で割ることにより、各繰返し単位の物質量相当量（モル）を求め、それらを合計した値）に対して、例えば３０モル％以上、好ましくは３０％以上８０モル％以下、より好ましくは４０％以上７０モル％以下、さらに好ましくは４５％以上６５モル％以下である。

[0032] 繰返し単位（２）の含有量は、前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計量に対して、例えば３５モル％以下、好ましくは１０％以上３５モル％以下、より好ましくは１５％以上３０モル％以下、さらに好ましくは１７．５％以上２７．５モル％以下である。

[0033] 繰返し単位（３）の含有量は、前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計量に対して、例えば３５モル％以下、好ましくは１０％以上３５

モル％以下、より好ましくは１５％以上３０モル％以下、さらに好ましくは１７．５％以上２７．５モル％以下である。

[0034] このような所定の繰返し単位組成を有する液晶ポリエステルは、耐熱性と成形性とのバランスに優れている。繰返し単位（１）の含有量が多いほど、溶融流動性や成形品の耐熱性や強度・剛性が向上し易いが、あまり多いと、溶融温度や溶融粘度が高くなり易く、成形に必要な温度が高くなり易い。

１つの側面として、繰返し単位（１）の含有量が上記範囲内であると、溶融流動性や成形品の耐熱性や強度・剛性が向上し易く、かつ成形に適した溶融温度や溶融粘度に調整しやすい。

[0035] なお、繰返し単位（２）の含有量と繰返し単位（３）の含有量とは、実質的に等しいことが好ましい。すなわち、繰返し単位（２）の含有量と繰返し単位（３）の含有量との割合は、［繰返し単位（２）の含有量］／［繰返し単位（３）の含有量］（モル／モル）で表して、例えば０．９／１～１／０．９、好ましくは０．９５／１～１／０．９５、より好ましくは０．９８／１～１／０．９８である。

[0036] なお、液晶ポリエステルは、繰返し単位（１）～（３）を、それぞれ独立に、２種以上有してもよい。

また、液晶ポリエステルは、繰返し単位（１）～（３）以外の繰返し単位を有してもよいが、その含有量は、前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計量に対して、例えば１０モル％以下、好ましくは５モル％以下である。

１つの側面として、繰返し単位（１）と繰返し単位（２）と繰返し単位（３）との合計含有量は、液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計量に対して、９０モル％以上１００モル％以下であり、好ましくは９５モル％以上１００モル％以下である。

[0037] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、繰返し単位（３）として、ＸおよびＹがそれぞれ酸素原子であるものを有することが好ましい。すなわち、液晶ポリエステルは、所定の芳香族ジオールに由来す

る繰返し単位を有することが好ましい。これにより、液晶ポリエステルの溶融粘度が低くなり易い。液晶ポリエステルは、繰返し単位（３）として、ＸおよびＹがそれぞれ酸素原子であるもののみであることがより好ましい。

[0038] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、前記液晶ポリエステルを構成する全繰り返し単位の合計含有量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の含有量が４０モル％以上である。このような液晶ポリエステルからなる液晶ポリエステル繊維に対して後述する熱処理工程を行うと、強度を高めた液晶ポリエステル繊維が得られる。また、電気特性（例えば、低誘電正接）に優れる液晶ポリエステル繊維が得られる。また、前記液晶ポリエステルを構成する全繰り返し単位の合計含有量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の含有量が８５モル％以下であることが好ましい。

さらに、本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、繰返し単位（１）のAr^1が１，４－フェニレン基、繰返し単位（２）のAr^2が１，４－フェニレン基および１，３－フェニレン基のいずれか一方、繰返し単位（３）のAr^3が４，４’－ビフェニリレン基を含むこととすると、得られる繊維の強度や弾性率に優れる。

[0039] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、前記液晶ポリエステルを構成する全繰り返し単位の合計含有量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の含有量が６５モル％以上であることが好ましく、６８モル％以上であることがより好ましく、７０％以上であることがさらに好ましい。

[0040] 前記液晶ポリエステルは、前記液晶ポリエステルを構成する全繰り返し単位の合計含有量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の含有量が８２モル％以下であることが好ましく、８０モル％以下であることがより好ましい。

[0041] 上記上限値および下限値は任意で組み合わせることができる。

１つの側面として、前記２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の含有

量は、前記液晶ポリエステルを構成する全繰り返し単位の合計含有量に対して、４０モル％以上８５モル％以下であり、好ましくは６５モル％以上８５モル％以下、より好ましくは６５モル％以上８２モル％以下、さらに好ましくは６８モル％以上８０モル％以下、特に好ましくは７０％以上８０モル％以下であり、極めて好ましくは７２モル％以上７７モル％以下である。

[0042] 別の側面として、本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、繰返し単位（１）と、繰返し単位（２）と、繰返し単位（３）とを有し、

前記式（１）で表される繰返し単位、前記式（２）で表される繰返し単位および前記式（３）で表される繰返し単位からなる群から選択される少なくとも１つの繰り返し単位は、２，６－ナフチレン基を含み、

前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計量に対して、

前記繰り返し単位（１）の含有量は、３０モル％以上、好ましくは３０％以上８０モル％以下、より好ましくは４０％以上７０モル％以下、さらに好ましくは４５％以上６５モル％以下であり、

前記繰返し単位（２）の含有量は、３５モル％以下、好ましくは１０％以上３５モル％以下、より好ましくは１５％以上３０モル％以下、さらに好ましくは１７．５％以上２７．５モル％以下であり、

前記繰返し単位（３）の含有量は、３５モル％以下、好ましくは１０％以上３５モル％以下、より好ましくは１５％以上３０モル％以下、さらに好ましくは１７．５％以上２７．５モル％以下であり、

但し、前記繰返し単位（１）と前記繰返し単位（２）と前記繰返し単位（３）との合計含有量は１００モル％を超えず、

前記２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の含有量は、前記液晶ポリエステルを構成する全繰り返し単位の合計含有量に対して、４０モル％以上８５モル％以下であり、好ましくは６５モル％以上８５モル％以下、より好ましくは６５モル％以上８２モル％以下、さらに好ましくは６８モル％以上８０モル％以下、特に好ましくは７０％以上８０モル％以下であり、極めて

好ましくは７２モル％以上７７モル％以下である、液晶ポリエステルである。

[0043] 繰返し単位（１）としては、Ａｒ[1]が２，６－ナフチレン基であるもの（例えば、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸に由来する繰返し単位）が好ましい。

[0044] 繰返し単位（２）としては、Ａｒ[2]が２，６－ナフチレン基であるもの（例えば、２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰返し単位）、およびＡｒ[2]が１，４－フェニレン基であるもの（テレフタル酸に由来する繰返し単位）が好ましい。

[0045] 繰返し単位（３）としては、Ａｒ[3]が１，４－フェニレン基であるもの（例えば、ヒドロキノンに由来する繰返し単位）、およびＡｒ[3]が４，４’－ビフェニリレン基であるもの（例えば、４，４’－ジヒドロキシビフェニルに由来する繰返し単位）が好ましい。

[0046] 耐熱性や溶融張力が高い液晶ポリエステルは、（ｉ）液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計量に対して、Ａｒ[1]が２，６－ナフチレン基である繰返し単位（１）、すなわち６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸に由来する繰返し単位を、好ましくは４０モル％以上７０モル％以下、より好ましくは４５モル％以上６５モル％以下、さらに好ましくは５０モル％以上６０モル％以下有し、

（ｉｉ）Ａｒ[2]が２，６－ナフチレン基である繰返し単位（２）、すなわち２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰返し単位を、好ましくは１０モル％以上３０モル％以下、より好ましくは１２．５モル％以上２７．５モル％以下、さらに好ましくは１５モル％以上２５モル％以下有し、

（ｉｉｉ）Ａｒ[2]が１，４－フェニレン基である繰返し単位（２）、すなわちテレフタル酸に由来する繰返し単位を、好ましくは０モル％以上１５モル％以下、より好ましくは０モル％以上１２モル％以下、さらに好ましくは０モル％以上１０モル％以下有し、

（ｉｖ）Ａｒ[3]が１，４－フェニレン基である繰返し単位（３）、すなわちヒ

ドロキノンに由来する繰返し単位を、または４，４’－ビフェニリレン基である繰返し単位（３）、すなわち４，４’－ジヒドロキシビフェニルに由来する繰返し単位を、好ましくは１２．５モル％以上３０モル％以下、より好ましくは１７．５モル％以上３０モル％以下、さらに好ましくは２０モル％以上２５モル％以下有し、かつ、

（ｖ）$Ａｒ^{2}$と$Ａｒ^{3}$が実質的に等モルとなる（すなわち、（２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰返し単位とテレフタル酸に由来する繰返し単位との合計含有量）／（ヒドロキノンに由来する繰返し単位または４，４’－ジヒドロキシビフェニルに由来する繰返し単位の含有量）（モル／モル）が、０．９／１～１／０．９、好ましくは０．９５／１～１／０．９５、より好ましくは０．９８／１～１／０．９８となる）、液晶ポリエステルである。また、昇華性が高い成分は１モル％未満の範囲内で過剰にふくまれていてもよい。

[0047] １つの側面として、本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、

前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計量に対して、

６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸に由来する繰返し単位の含有量が、４０モル％以上７０モル％以下、好ましくは４５モル％以上６５モル％以下、より好ましくは５０モル％以上６０モル％以下であり、

２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰返し単位の含有量が、１０モル％以上３０モル％以下、好ましくは１２．５モル％以上２７．５モル％以下、より好ましくは１５モル％以上２５モル％以下であり、

テレフタル酸に由来する繰返し単位の含有量が、０モル％以上１５モル％以下、好ましくは０モル％以上１２モル％以下、より好ましくは０モル％以上１０モル％以下であり、

ヒドロキノンに由来する繰返し単位または４，４’－ジヒドロキシビフェニルに由来する繰返し単位の含有量が、１２．５モル％以上３０モル％以下、好ましくは１７．５モル％以上３０モル％以下、より好ましくは２０モル

％以上２５モル％以下であり、かつ

（前記２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰返し単位と前記テレフタル酸に由来する繰返し単位との合計含有量）／（前記ヒドロキノンに由来する繰返し単位または前記４，４’－ジヒドロキシビフェニルに由来する繰返し単位の含有量）（モル／モル）が０．９／１～１／０．９、好ましくは０．９５／１～１／０．９５、より好ましくは０．９８／１～１／０．９８である、

液晶ポリエステルである。

[0048] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、２，６－ナフチレン基を有するモノマーの合計量（６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸および２，６－ナフタレンジオールの合計量）が、全モノマーの合計量に対して、４０モル％以上８５モル％以下になるようにして、重合（重縮合）させることにより、製造することができる。

[0049] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、それを構成する繰返し単位に対応する原料モノマーを溶融重合させ、得られた重合物（以下、「プレポリマー」ということがある。）を固相重合させることにより、製造することが好ましい。これにより、耐熱性や強度・剛性が高い高分子量の液晶ポリエステルを操作性良く製造することができる。溶融重合は、触媒の存在下に行ってもよく、この触媒の例としては、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモンなどの金属化合物や、４－（ジメチルアミノ）ピリジン、１－メチルイミダゾールなどの含窒素複素環式化合物が挙げられ、含窒素複素環式化合物が好ましく用いられる。

[0050] 液晶ポリエステル繊維の原料として用いる上記液晶ポリエステルは、流動開始温度が、例えば２８０℃以上、好ましくは２８０℃以上４００℃以下、より好ましくは２８０℃以上３６０℃以下である。流動開始温度が高いほど、耐熱性や強度・剛性が向上し易いが、あまり高いと、溶融温度や溶融粘度

が高くなり易く、繊維化しにくい傾向がある。

すなわち、流動開始温度が上記範囲内であると耐熱性や強度・剛性が向上し易く、かつ繊維化に適した溶融温度や溶融粘度に調整しやすい。

[0051] なお、流動開始温度は、フロー温度または流動温度とも呼ばれ、毛細管レオメーターを用いて、９．８ＭＰａ（１００ｋｇ／ｃｍ２）の荷重下、４℃／分の速度で昇温しながら、液晶ポリエステルを溶融させ、内径１ｍｍおよび長さ１０ｍｍのノズルから押し出すときに、４８００Ｐａ・ｓ（４８０００ポイズ）の粘度を示す温度であり、液晶ポリエステルの分子量の目安となるものである（小出直之編、「液晶ポリマー－合成・成形・応用－」、株式会社シーエムシー、１９８７年６月５日、ｐ．９５参照）。

[0052] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維に係る液晶ポリエステルは、押出機を用いて溶融混練した後、ペレット状に成形することが好ましい。

[0053] 押出機としては、シリンダーと、シリンダー内に配置された少なくとも１本のスクリュウと、シリンダーに設けられた少なくとも１箇所の供給口と、を有するものが好ましく用いられる。さらに、押出機としては、シリンダーに設けられた少なくとも１箇所のベント部を有するものがより好ましい。また、供給口の下流側には（複数の供給口が設けられている場合には、各供給口の下流側にそれぞれ）、ニーディング部を備えた押出機を用いることが好ましい。ここでニーディング部とは、スクリュウの一部に設けられて溶融混練を効率的に行うための部分をいう。前記ニーディング部としては、ニーディングディスク（右ニーディングディスク、ニュートラルニーディングディスク、右ニーディングディスク）、ミキシングスクリュウなどを挙げることができる。

[0054] 押出機は、少なくとも１箇所のベント部を有する箇所に減圧設備が接続されていることが好ましい。液晶ポリエステルの溶融混練時に減圧設備を用いて押出機のシリンダー内を脱気することで、液晶ポリエステルから残存する低分子量成分を除去することができる。

[0055] ［液晶ポリエステル繊維および高強度化された液晶ポリエステル繊維］

本実施形態の液晶ポリエステル繊維は、上述した液晶ポリエステルを溶融紡糸することにより得られる。

１つの側面として、本実施形態の液晶ポリエステル繊維は繊維径が５～１００μｍであることが好ましい。

[0056] また、本実施形態の液晶ポリエステル繊維をさらに２５０℃以上３５０℃以下の温度で熱処理することにより、熱処理前の前記液晶ポリエステル繊維よりも強度を高めた液晶ポリエステル繊維を得ることができる。

[0057] これは、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り、液晶ポリエステル繊維中の液晶ポリエステルが高分子量化するためであると考えられる。このことは、液晶ポリエステル繊維の良溶媒に対して液晶ポリエステル繊維が不溶または難溶となることから推測できる。

[0058] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの流れ方向（ＭＤ方向）の配向度は８９％以上９５％以下である。液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルのＭＤ方向の配向度が高いほど、液晶ポリエステル繊維中で液晶ポリエステルの配向方向が揃いやすい。これにより、液晶ポリエステル繊維のＭＤ方向への強度が高くなると考えられる。そのため、最終的に得られる液晶ポリエステル繊維の強度も高くなると考えられる。

なお、本明細書において「液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの流れ方向」または「ＭＤ方向」とは、液晶ポリエステル繊維の長さ方向を意味し、「流れ方向」および「ＭＤ方向」を「繊維の長さ方向」と称する場合があり、「流れ方向の配向度」を「繊維の長さ方向の配向度」と称する場合がある。

[0059] このような理由から、液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度は９０％以上であることが好ましく、９３％以上であることがより好ましく、９４％以上であることがさらに好ましい。

[0060] しかし、発明者らの検討により、液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が高すぎる（例えば９５％を超える）と、熱処理を施しても液晶ポリエステル繊維の強度が向上せず、高強度化され

た液晶ポリエステル繊維を得られないことが分かった。このような現象は、液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位を４０モル％以上含む液晶ポリエステルであれば、構造によらずに生じることが分かった。

[0061] 発明者らは、液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が高すぎる（９５％を超える）と、液晶ポリエステルが高分子量化しにくい構造を有していると予想した。そこで、発明者らは、液晶ポリエステル繊維の熱処理時間を長くすることにより、液晶ポリエステル繊維中の液晶ポリエステルを高分子量化させ、液晶ポリエステル繊維の強度を向上させることを試みた。

[0062] しかし、液晶ポリエステル繊維の熱処理時間を長くしても、液晶ポリエステル繊維の強度が向上しないことが分かった。以上のことから、原因は不明ではあるが、液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が高すぎる（９５％を超える）と、熱処理工程前後の液晶ポリエステル繊維の強度の上昇幅が小さく、高強度化された液晶ポリエステル繊維を得られないと言える。したがって、本実施形態の液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度は９５％以下であることが好ましい。

[0063] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度の上限値および下限値は任意で組み合わせることができる。

１つの側面として、液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度は、９０％以上９５％以下であることが好ましく、９３％以上９５％以下であることがより好ましく、９４％以上９５％以下であることが特に好ましい。

[0064] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度は、後述する繊維化工程および巻取工程の条件を適切に制御することにより、８９％以上９５％以下の範囲に調整される。

[0065] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維は、液晶ポリエステル以外の樹脂や添加材を含んでいてもよいが、液晶ポリエステルの強度を高めるためには、液

晶ポリエステルの含有量が、液晶ポリエステル繊維の総質量に対して、８０質量％以上１００質量％以下であることが好ましい。

[0066]（配向度）

液晶ポリエステル繊維および高強度化された液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度は、下記式（Ｓ１）に基づいて算出される。半値幅Ｗは、株式会社リガク製の回転対陰極型Ｘ線回折装置ＲＩＮＴ２５００型を用い、回折角２θを２０°付近の回折ピークに固定し、デバイ環の回折ピークの強度分布を０°から３６０°まで測定して求めることができる。式（Ｓ１）のＷは、回折ピーク強度の半値幅（単位：°）を表す。

繊維の長さ方向の配向度（％）＝｛（３６０－ΣＷ）／３６０｝×１００　（Ｓ１）

[0067]［液晶ポリエステル繊維とその製造方法］

本実施形態の液晶ポリエステル繊維の製造方法について図面を用いて説明する。図１は、本実施形態の液晶ポリエステル繊維の製造方法に用いられる紡糸装置の一例を示す概略図である。

[0068] 紡糸装置１は、押出機１１と、ギヤポンプ１２と、ノズル部１３と、引取ローラー１４と、巻取部１５と、樹脂流路１６と、を備えている。

[0069] なお、紡糸装置１は、樹脂流路１６の途中に設けられたステンレス製などのフィルターや、ノズル部１３と引取ローラー１４との間に設けられた収束剤や油剤などを付与する付与装置を備えていてもよい。

[0070] 押出機１１とノズル部１３とが、樹脂流路１６で接続されている。ギヤポンプ１２は、樹脂流路１６の途中に設けられている。引取ローラー１４は、ノズル部１３の下方に設けられている。

[0071] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維の製造方法（溶融紡糸）は、溶融工程と、繊維化工程と、巻取工程と、を含む。

[0072]（溶融工程）

本実施形態に係る溶融工程では、押出機１１により液晶ポリエステルを流

動開始温度以上で溶融させる。

[0073] 押出機１１は、液晶ポリエステルを流動開始温度以上で溶融させることができる限り特に限定されず、単軸押出機であっても、二軸押出機であってもよい。

[0074] 押出機１１での液晶ポリエステルの溶融温度および溶融時間は、溶融時に液晶ポリエステルが分解しない範囲で調整することが好ましい。例えば、溶融温度は３３０～３７０℃が好ましく、溶融時間は５分間～３０分間が好ましい。

[0075] なお、液晶ポリエステル繊維に用いられる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、耐光剤、カーボンブラック、酸化チタンなど各種の粒子、顔料、染料などの着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤などを添加することもできる。

[0076] （繊維化工程）

本実施形態に係る繊維化工程では、溶融状態の液晶ポリエステルをギヤポンプ１２によってノズル部１３に圧送し、ノズル部１３から押し出して液晶ポリエステルの単繊維を得る。

[0077] ノズル部１３は複数のノズルを有する。ノズルの孔径は、０．０５ｍｍ以上０．２０ｍｍ以下であることが好ましく、０．０７ｍｍ以上０．１５ｍｍ以下であることがより好ましい。ノズルの孔径が０．２０ｍｍ以下であると、ノズルから押し出される液晶ポリエステルに強いせん断応力が掛かりやすい。その結果、液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が高くなりやすい。一方、ノズルの孔径が０．０５ｍｍ以上であるとノズルに液晶ポリエステルが詰まるおそれが少ない。

[0078] ノズル部１３での液晶ポリエステルの吐出量は、溶融紡糸時に液晶ポリエステル繊維の糸切れが発生しない範囲で調整することが好ましい。液晶ポリエステルの吐出量は、例えば１～４０ｇ／分であり、１０～３０ｇ／分であると好ましい。

[0079] ノズル部１３におけるせん断速度は、１００００ｓ$^{-1}$以上１０００００ｓ$^{-}$

$^{-1}$以下であることが好ましく、３００００ｓ$^{-1}$以上８００００ｓ$^{-1}$以下であることがより好ましい。せん断速度が１００００ｓ$^{-1}$以上であると、ノズルから押し出される液晶ポリエステルに強いせん断応力が掛かりやすい。その結果、液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が高くなりやすい。一方、せん断速度が１０００００ｓ$^{-1}$以下であると溶融紡糸時に液晶ポリエステル繊維の糸切れが発生するおそれが少ない。

[0080] ノズル部１３におけるノズルの孔数は、特に制限されるものではなく、使用する溶融紡糸装置の種類や、必要とする生産量に応じて適宜選択すればよい。

[0081] （巻取工程）

本実施形態の液晶ポリエステル繊維の製造方法に係る巻取工程は、複数の単繊維を引取ローラー１４で引き取り、巻取部１５によってＳＵＳ製のボビンなどに巻き取ることにより、複数の単繊維から構成される液晶ポリエステル繊維を得ることを含む。この場合の液晶ポリエステル繊維は、いわゆるマルチフィラメントと呼ばれる繊維である。

[0082] 巻取部１５における液晶ポリエステル繊維の巻取速度は、２００ｍ／分以上１５００ｍ／分以下であることが好ましく、４００ｍ／分以上１２００ｍ／分以下であることが好ましい。液晶ポリエステル繊維の巻取速度が２００ｍ／分以上であると、液晶ポリエステル繊維中の液晶ポリエステルが長手方向に引き伸ばされやすい。その結果、液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が高くなりやすい。一方、液晶ポリエステル繊維の巻取速度が１５００ｍ／分以下であると、液晶ポリエステル繊維が破断するおそれが少ない。

[0083] 本実施形態の巻取工程後に得られる液晶ポリエステル繊維は、「アズスパン（ａｓ－ｓｐｕｎ）繊維」と呼ばれる。本実施形態の液晶ポリエステル繊維の強度は、５～８ｃＮ／ｄｔｅｘ程度である。本実施形態の液晶ポリエステル繊維の強度は、ナイロンや液晶ポリエステル以外のポリエステルからなる有機繊維の強度より高いと言える。

[0084] なお、液晶ポリエステル繊維の強度は、引張試験機、例えば株式会社島津製作所製のオートグラフＡＧ－１ＫＮＩＳを用い、測定温度２３℃、試料間隔２０ｃｍ、引張速度２０ｃｍ／分で測定して得られる引張強度をいう。

[0085] 本実施形態の液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度は、液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度と、ノズル部１３におけるせん断速度および巻取部１５における巻取速度と、の関係に基づいて、８９％以上９５％以下の範囲に調整される。

[0086] ［高強度化された液晶ポリエステル繊維］

本実施形態の液晶ポリエステル繊維は、必要に応じて、さらに熱処理を施してもよい。

本実施形態の液晶ポリエステル繊維に対して熱処理を施すことにより、液晶ポリエステル繊維の強度を高めた液晶ポリエステル繊維を得ることができる。

[0087] ［高強度化された液晶ポリエステル繊維とその製造方法］

本実施形態の高強度化された液晶ポリエステル繊維の製造方法は、熱処理工程を含む。

本実施形態に係る熱処理工程は、ボビンなどに巻き取った液晶ポリエステル繊維を、オーブンなどにより加熱する。これにより、液晶ポリエステル繊維中の液晶ポリエステルを高分子量化させて、液晶ポリエステル繊維の強度を向上させる。

[0088] 本実施形態に係る熱処理工程における熱処理温度は、２５０℃以上３５０℃以下であり、２７０℃以上３４０℃以下であることが好ましく、２８０℃以上３３０℃以下であることがより好ましく、２９０℃以上３２０℃以下がさらに好ましい。

[0089] 熱処理温度が２５０℃以上であると、液晶ポリエステル繊維中の液晶ポリエステルの高分子量化が進行しやすい。その結果、強度を高めた液晶ポリエステル繊維を得ることができる。一方、熱処理温度が３５０℃以下であると、液晶ポリエステル繊維中の液晶ポリエステルが溶融するおそれが少ない。

これにより、液晶ポリエステルの単繊維同士が熱融着するのを抑制し、液晶ポリエステルの単繊維の強度が発揮されやすい。その結果、液晶ポリエステル繊維全体の強度を維持しやすい。

[0090] 本実施形態に係る熱処理工程における熱処理時間は、０．５時間以上５０時間以下であることが好ましく、１時間以上２０時間以下がより好ましい。

[0091] 熱処理時の雰囲気としては、窒素やアルゴンなどの不活性気体雰囲気または１３．３ｋＰａ（１００ｍｍＨｇ）以下の真空度の真空が好ましい。ただし、液晶ポリエステルは加水分解を受けやすい傾向があるので、除湿された不活性ガスであることが好ましい。例えば、不活性ガスの露点は、－２０℃以下が好ましく、－５０℃以下がより好ましい。

[0092] なお、１つの側面として、本実施形態に係る熱処理工程は、ノズル部１３から吐出された液晶ポリエステル繊維をそのまま加熱炉中に通過させることにより液晶ポリエステル繊維を熱処理してもよい。

また別の側面として、本実施形態の熱処理工程は、巻取工程後、ボビンなどから液晶ポリエステル繊維を引き出して、熱処理してもよい。

[0093] こうして得られる高強度化された液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度は９０％以上１００％未満であり、好ましくは９４％以上１００％未満であり、液晶ポリエステル繊維の長さ方向の配向度よりも向上していることが分かった。これは、液晶ポリエステル繊維中の液晶ポリエステルの高分子量化に伴って、液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向方向が揃ったためであると考えられる。

[0094] 本実施形態の高強度化された液晶ポリエステル繊維の引張強度は、２５ｃＮ／ｄｔｅｘ以上３０ｃＮ／ｄｔｅｘ以下である。別の側面として、前記高強度化された液晶ポリエステル繊維の引張強度は、２６ｃＮ／ｄｔｅｘ以上３０ｃＮ／ｄｔｅｘ以下であってもよく、２５ｃＮ／ｄｔｅｘ以上２６ｃＮ／ｄｔｅｘ以下であってもよい。本実施形態の高強度化された液晶ポリエステル繊維の引張強度は、液晶ポリエステル繊維の引張強度の３倍以上６倍以下である。

[0095] 本実施形態によれば、引張強度を高めた液晶ポリエステル繊維が得られる液晶ポリエステル繊維および高強度化された液晶ポリエステル繊維が得られる。

[0096] １つの側面として、本実施形態の液晶ポリエステル繊維は、液晶ポリエステルを含む繊維であって、

前記液晶ポリエステルが、

繰返し単位（１）として６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸に由来する繰返し単位と、繰返し単位（２）としてテレフタル酸に由来する繰返し単位および２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰返し単位と、繰返し単位（３）としてヒドロキノンに由来する繰返し単位とを含み、または

繰返し単位（１）として６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸に由来する繰返し単位と、繰返し単位（２）として２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰返し単位と、繰返し単位（３）として４，４’－ジヒドロキシビフェニルに由来する繰返し単位とを含み、

前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計量に対して、

前記繰り返し単位（１）の含有量は、３０モル％以上、好ましくは３０％以上８０モル％以下、より好ましくは４０％以上７０モル％以下、さらに好ましくは４５％以上６５モル％以下であり、

前記繰返し単位（２）の含有量は、３５モル％以下、好ましくは１０％以上３５モル％以下、より好ましくは１５％以上３０モル％以下、さらに好ましくは１７．５％以上２７．５モル％以下であり、

前記繰返し単位（３）の含有量は、３５モル％以下、好ましくは１０％以上３５モル％以下、より好ましくは１５％以上３０モル％以下、さらに好ましくは１７．５％以上２７．５モル％以下であり、

但し、前記繰返し単位（１）と前記繰返し単位（２）と前記繰返し単位（３）との合計含有量は１００モル％を超えず；

前記液晶ポリエスエルは、２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の含有量が、前記液晶ポリエステルを構成する全繰り返し単位の合計含有量に対

して、４０モル％以上８５モル％以下であり、好ましくは６５モル％以上８５モル％以下、より好ましくは６５モル％以上８２モル％以下、さらに好ましくは６８モル％以上８０モル％以下、特に好ましくは７０％以上８０モル％以下、極めて好ましくは７２モル％以上７７モル％以下であり；

前記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％以下であり、好ましくは９０％以上９５％以下、より好ましくは９３％以上９５％以下、さらに好ましくは９４％以上９５％以下であり；

繊維の引張強度は、５～８ｃＮ／ｄｔｅｘである

液晶ポリエステル繊維である。

[0097] １つの側面として、本実施形態の高強度化された液晶ポリエステル繊維は、

前記液晶ポリエステル繊維における前記液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が９０％以上１００％未満であり、好ましくは９４％以上１００％未満であり；

前記高強度化された液晶ポリエステル繊維の引張強度は、２５ｃＮ／ｄｔｅｘ以上３０ｃＮ／ｄｔｅｘ以下である、

液晶ポリエステル繊維である。

実施例

[0098] 以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

[0099] 〔液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度の測定〕

液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度は、下記式（Ｓ１）に基づいて算出した。半値幅Wは、株式会社リガク製の回転対陰極型Ｘ線回折装置ＲＩＮＴ２５００型を用い、回折角２θを２０°付近の回折ピークに固定し、デバイ環の回折ピークの強度分布を０°から３６０°まで測定して求めた。式（Ｓ１）のWは、回折ピーク強度の半値幅（単位：°）を表す。

繊維の長さ方向の配向度（％）＝｛（３６０－ΣW）／３６０｝×１０

０　（Ｓ１）

[0100]〔液晶ポリエステル繊維の引張強度の測定〕

液晶ポリエステル繊維の引張強度は、株式会社島津製作所製のオートグラフＡＧ－１ＫＮＩＳを用い、測定温度２３℃、試料間隔２０ｃｍ、引張速度２０ｃｍ／分で測定して求めた。測定回数は５回とし、それらの平均値を用いた。

[0101]〔液晶ポリエステルの流動開始温度の測定〕

液晶ポリエステルの流動開始温度は、株式会社島津製作所製の流動特性評価装置「フローテスターＣＦＴ－５００型」を用いて測定した。試料約２ｇを内径１ｍｍ、長さ１０ｍｍのダイスを取り付けた毛細管型レオメーターに充填し、９．８ＭＰａ（１００ｋｇｆ／ｃｍ２）の荷重下において昇温速度４℃／分で液晶ポリエステルをノズルから押し出すときに、溶融粘度が４８００Ｐａ・ｓ（４８０００ポアズ）を示す温度を流動開始温度とした。

[0102]［製造例１］

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸１０３４．９９ｇ（５．５モル）、ヒドロキノン２７２．５２ｇ（２．４７５モル、０．２２５モル過剰仕込み）、２，６－ナフタレンジカルボン酸３７８．３３ｇ（１．７５モル）、テレフタル酸８３．０７ｇ（０．５モル）、無水酢酸１２２６．８７ｇ（１２．０モル）および触媒として１－メチルイミダゾール０．１７ｇを添加し、室温で１５分間にわたって攪拌した後、攪拌しながら昇温した。内温が１４５℃となったところで、１４５℃を保持したまま１時間にわたって攪拌した。

[0103]　原料モノマーの仕込み量から算出される２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量は、７２．５モル％であった。

[0104]　その後、１－メチルイミダゾールをさらに１．７ｇ添加した後、留出する副生酢酸および未反応の無水酢酸を留去しながら３時間３０分かけて３１０℃まで昇温した。３１０℃で３時間保温して液晶ポリエステルを、厚さが２

ｃｍとなるように溶融状態でバットの中に取り出した。

[0105] こうして得られた液晶ポリエステルを室温程度まで冷却し、固化させ、竪型粉砕機（株式会社セイシン企業製の“オリエントＶＭ－１６”）で粉砕して、約０．１ｍｍ～約１ｍｍの粒径を有するプレポリマーの粉末を得た。得られたプレポリマーの粉末を一部取り出し、その流動開始温度を測定したところ、２６６℃であった。

[0106] プレポリマーの粉末を２５℃から２５０℃まで１時間かけて昇温した後、この温度から２８５℃まで７時間かけて昇温し、さらに２８５℃で５時間保温して、固相重合させた。

固相重合後の粉末を冷却して、液晶ポリエステルの粉末（樹脂Ａ）を得た。得られた液晶ポリエステルの流動開始温度を測定した結果、３１５℃であった。

[0107] ［製造例２］

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸９８７．９０ｇ（５．２５モル）、４，４’－ジヒドロキシビフェニル４４２．２０ｇ（２．３７５モル）、２，６－ナフタレンジカルボン酸５１３．５０ｇ（２．３７５モル）、無水酢酸１２２９．８０ｇ（１１．５モル）および触媒として１－メチルイミダゾール０．１７ｇを添加し、室温で１５分間にわたって攪拌した後、攪拌しながら昇温した。内温が１４５℃となったところで、１４５℃を保持したまま１時間にわたって攪拌した。

[0108] 原料モノマーの仕込み量から算出される２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量は、７６．３モル％であった。

[0109] その後、１－メチルイミダゾールをさらに１．７ｇ添加した後、留出する副生酢酸および未反応の無水酢酸を留去しながら３時間３０分かけて３１０℃まで昇温した。３１０℃で３時間保温して液晶ポリエステルを、厚さが２ｃｍとなるように溶融状態でバットの中に取り出した。

[0110] こうして得られた液晶ポリエステルを室温程度まで冷却し、固化させ、竪

型粉砕機（株式会社セイシン企業製の“オリエントＶＭ－１６”）で粉砕して、約０．１ｍｍ～約１ｍｍの粒径を有するプレポリマーの粉末を得た。得られたプレポリマーの粉末を一部取り出し、その流動開始温度を測定したところ、２６１℃であった。

[0111] プレポリマーの粉末を２５℃から２５０℃まで１時間かけて昇温した後、この温度から２８５℃まで１０時間かけて昇温し、さらに２８５℃で５時間保温して、固相重合させた。固相重合後の粉末を冷却して、液晶ポリエステルの粉末（樹脂Ｂ）を得た。得られた液晶ポリエステルの流動開始温度を測定した結果、３２４℃であった。

[0112] ［製造例３］

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、ｐ－ヒドロキシ安息香酸を９１１ｇ（６．６モル）、４，４’－ジヒドロキシビフェニルを４０９ｇ（２．２モル）、イソフタル酸を９１ｇ（０．５５モル）、テレフタル酸を２７４ｇ（１．６５モル）、無水酢酸を１２３５ｇ（１２．１モル）加え、これらを攪拌した。次に、攪拌後の混合物中に１－メチルイミダゾールを０．１７ｇ添加し、反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で１５分かけて１５０℃まで昇温し、そのまま温度を保持して１時間還流させた。

[0113] 原料モノマーの仕込み量から算出される２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量は、０モル％であった。

[0114] その後、１－メチルイミダゾールをさらに１．７ｇ添加した後、留出する副生酢酸および未反応の無水酢酸を留去しながら２時間５０分かけて３２０℃まで昇温した。トルクの上昇が認められた時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。

[0115] 製造例１と同様にして、約０．１ｍｍ～約１ｍｍの粒径を有するプレポリマーの粉末を得た。得られたプレポリマーの粉末を一部取り出し、その流動開始温度を測定したところ、２５７℃であった。

[0116] プレポリマーの粉末を２５℃から２５０℃まで１時間かけて昇温した後、

この温度から２７０℃まで２．５時間かけて昇温し、さらに同温度で５時間保温して、固相重合させた。固相重合後の粉末を冷却して、液晶ポリエステルの粉末（樹脂Ｃ）を得た。得られた液晶ポリエステルの流動開始温度を測定した結果、３１６℃であった。

[0117] ［製造例４］

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、４－ヒドロキシ安息香酸１２０９．９ｇ（８．７６モル）、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸６０９．７ｇ（３．２４モル）、無水酢酸を１３４７．６ｇ（１３．２モル）加え、反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で１５分かけて１５０℃まで昇温し、そのまま温度を保持して３時間還流させた。

[0118] 原料モノマーの仕込み量から算出される２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量は、２７．０モル％であった。

[0119] その後、留出する副生酢酸および未反応の無水酢酸を留去しながら４時間かけて２９０℃まで昇温した。２９０℃で１．５時間保温して液晶ポリエステルを、厚さが２ｃｍとなるように溶融状態でバットの中に取り出した。

[0120] 製造例１と同様にして、約０．１ｍｍ～約１ｍｍの粒径を有するプレポリマーの粉末を得た。得られたプレポリマーの粉末を一部取り出し、その流動開始温度を測定したところ、２３５℃であった。

[0121] プレポリマーの粉末を２５℃から２６５℃まで１０時間かけて昇温した後、この温度から２６５℃まで７時間かけて昇温し、さらに同温度で５時間保温して、固相重合させた。

固相重合後の粉末を冷却して、液晶ポリエステルの粉末（樹脂Ｄ）を得た。得られた液晶ポリエステルの流動開始温度を測定した結果、２８８℃であった。

[0122] ［実施例１～３、比較例１～１０］

製造例１～４で得られた液晶ポリエステルを、株式会社池貝鉄工製二軸押出機（ＰＣＭ－３０）を用いて、表１の加工温度にて溶融混練してペレット

状に造粒加工した。

[0123] 次いで、株式会社中部化学機械製作所製のマルチフィラメント紡糸装置「ポリマーメイトＶ」を用い、溶融させた液晶ポリエステルをフィルター（ステンレス製）により濾過した後、表１の条件にて孔径０．１５ｍｍ、孔数２４個のノズルから吐出し、溶融紡糸して得られた繊維を穴あき金属ボビンに巻き取った。液晶ポリエステル繊維の液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度および引張強度を測定し、それらの測定結果を表２に示した。

[0124] 液晶ポリエステル繊維をボビンに巻き取った状態で、表１の条件にて加熱処理した。

こうして得られた熱処理後の液晶ポリエステル繊維における液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度および引張強度を測定し、それらの測定結果を表２に示した。

[0125]

[表1]

評価サンプル		実施例/比較例	2,6-ナフチレン基含有量(モル%)	造粒温度(℃)(ペレット加工温度)	紡糸温度(℃)	吐出量(g/min)	巻取速度(m/min)	熱処理条件
液晶ポリエステル	樹脂A	比較例1	72.5	340	345	11	380	300℃×12hr
		実施例1			350	11	410	
		実施例2			355	12	460	
		比較例2			355	12	495	
	樹脂B	比較例3	76.3	340	345	10	350	300℃×12hr
		実施例3			350	11	455	
		比較例4			355	12	495	
	樹脂C	比較例5	0	340	345	11	380	310℃×12hr
		比較例6			355	12	450	
		比較例7			360	13	495	
	樹脂D	比較例8	27.0	290	310	12	410	280℃×12hr
		比較例9			315	13	470	
		比較例10			315	13	495	

[0126] [表2]

実施例/比較例	熱処理前		熱処理後	
	配向度 (%)	強度 (cN/dtex)	配向度 (%)	強度 (cN/dtex)
比較例1	85	8	91	20
実施例1	90	8	95	25
実施例2	94	8	95	26
比較例2	96	8	95	22
比較例3	87	7	93	21
実施例3	93	7	94	25
比較例4	96	7	96	22
比較例5	86	8	92	20
比較例6	93	8	96	22
比較例7	96	8	96	22
比較例8	84	7	90	17
比較例9	92	7	95	21
比較例10	96	7	96	22

[0127] 表１、２に示される結果より、本発明の一態様を適用した液晶ポリエステル繊維は、引張強度を高めた液晶ポリエステル繊維が得られることが分かった。

[0128] 以上のことから本発明が有用であることが示された。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明によれば、強度を高めた液晶ポリエステル繊維が得られる液晶ポリエステル繊維および高強度化された液晶ポリエステル繊維が提供できるので

、産業上極めて有用である。

符号の説明

[0130] １　紡糸装置

１１　押出機

１２　ギヤポンプ

１３　ノズル部

１４　引取ローラー

１５　巻取部

１６　樹脂流路

請求の範囲

[請求項1] 液晶ポリエステルを含む繊維であって、

前記液晶ポリエステルが、下記式（１）で表される繰返し単位、下記式（２）で表される繰返し単位および下記式（３）で表される繰返し単位を有し、

前記式（１）で表される繰返し単位、前記式（２）で表される繰返し単位および前記式（３）で表される繰返し単位からなる群から選択される少なくとも１つの繰り返し単位は、２，６－ナフチレン基を含み、

前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、前記２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量が４０モル％以上であり、

前記液晶ポリエステルの前記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。

（１）－Ｏ－Ａｒ^{1}－ＣＯ－

（２）－ＣＯ－Ａｒ^{2}－ＣＯ－

（３）－Ｘ－Ａｒ^{3}－Ｙ－

（Ａｒ^{1}は、フェニレン基、ナフチレン基またはビフェニリレン基を表し、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、またはビフェニリレン基を表し、かつＡｒ^{1}、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}からなる群から選択される少なくとも１つは２，６－ナフチレン基を含む。ＸおよびＹは、それぞれ独立に、酸素原子またはイミノ基（－ＮＨ－）を表す。Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}またはＡｒ^{3}で表される前記基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基で置換されていてもよい。）

[請求項2] 前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対し

て、前記２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量が、６５モル％以上８５モル％以下である、請求項１に記載の液晶ポリエステル繊維。

[請求項3] 液晶ポリエステルを含む繊維であって、

引張強度が、２５ｃＮ／ｄｔｅｘ以上３０ｃＮ／ｄｔｅｘ以下である液晶ポリエステル繊維。

[請求項4] 請求項３に記載の液晶ポリエステル繊維において、液晶ポリエステルの繊維の長さ方向の配向度が９４％以上１００％未満である液晶ポリエステル繊維。

[請求項5] 前記液晶ポリエステルが、下記式（１）で表される繰返し単位、下記式（２）で表される繰返し単位および下記式（３）で表される繰返し単位を有し、

前記式（１）で表される繰返し単位、前記式（２）で表される繰返し単位および前記式（３）で表される繰返し単位からなる群から選択される少なくとも１つの繰り返し単位は、２，６－ナフチレン基を含み、

前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、前記２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量が４０モル％以上である請求項３または４に記載の液晶ポリエステル繊維。

（１）－Ｏ－Ａｒ^{1}－ＣＯ－

（２）－ＣＯ－Ａｒ^{2}－ＣＯ－

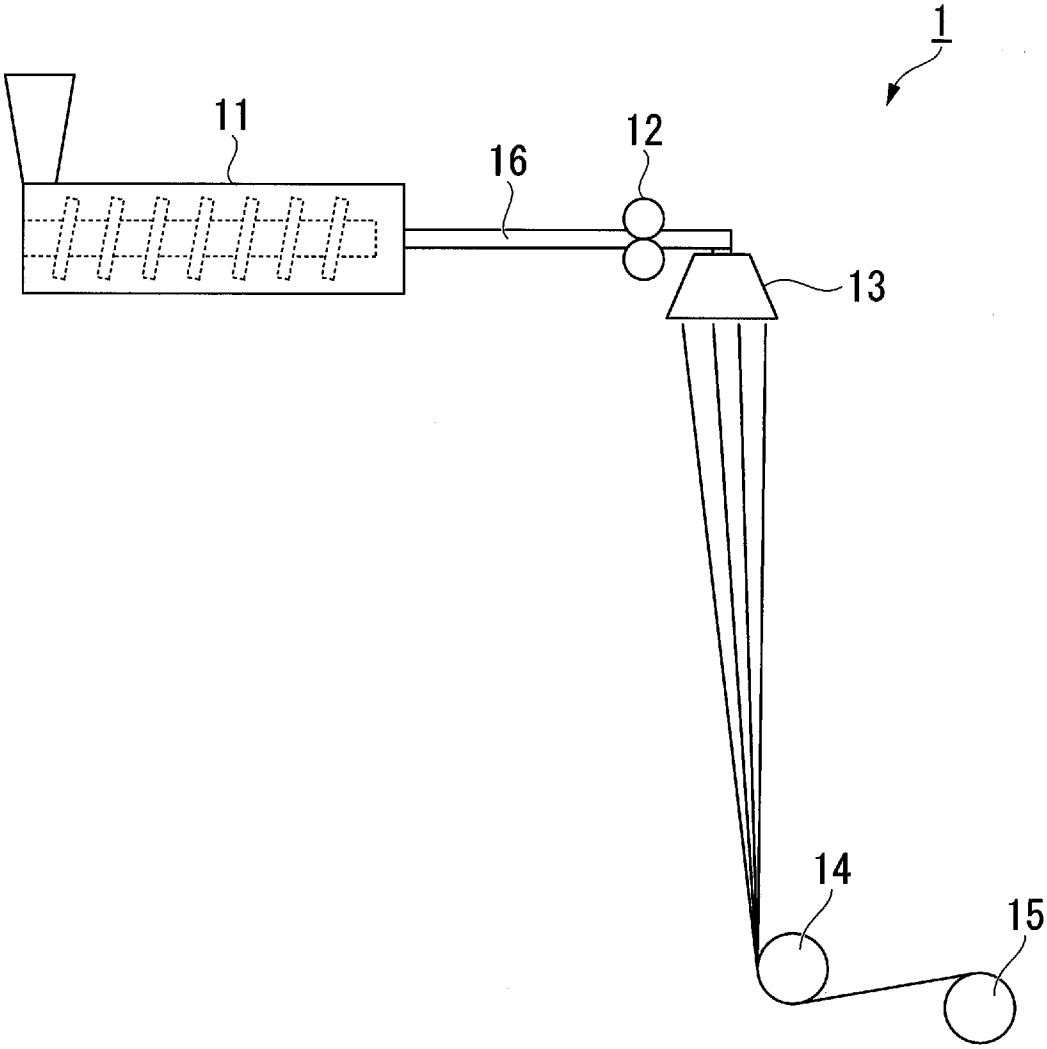
（３）－Ｘ－Ａｒ^{3}－Ｙ－

（Ａｒ^{1}は、フェニレン基、ナフチレン基またはビフェニリレン基を表し、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、またはビフェニリレン基を表し、かつＡｒ^{1}、Ａｒ^{2}およびＡｒ^{3}からなる群から選択される少なくとも１つは２，６－ナフチレン基を含む。ＸおよびＹは、それぞれ独立に、酸素原子またはイミノ基（－ＮＨ－）を表す。Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}またはＡｒ^{3}で表される前記

基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基で置換されていてもよい。）

[請求項6] 前記液晶ポリエステルを構成する全繰返し単位の合計含有量に対して、前記２，６－ナフチレン基を含む繰返し単位の含有量が、６５モル％以上８５モル％以下である請求項５に記載の液晶ポリエステル繊維。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/000185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. D01F6/84(2006.01)i, C08G63/60(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. D01F6/84, C08G63/60

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X	JP 2012-31556 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 16 February 2012, claim 1, synthesis example 1, example 1 & KR 10-2012-0001622 A	1-6
X A	JP 3-294517 A (KURARAY CO., LTD.) 25 December 1991, claim 1, page 2, lower left column, line 10, table 1 (Family: none)	3 1-2, 4-6
X A	JP 2017-166110 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 21 September 2017, claim 2, example 5, table 1 (Family: none)	3 1-2, 4-6

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 13.02.2019	Date of mailing of the international search report 26.02.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/000185

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2017/022589 A1 (KB SEIREN, LTD.) 09 February 2017, paragraphs [0048], [0040] & US 2018/0134098 A1, paragraphs [0059], [0051] & EP 3178977 A1 & CN 107075747 A & KR 10-2018-0033115 A & TW 201711872 A	3 1-2, 4-6
A	JP 2011-202290 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 October 2011 (Family: none)	1-6
A	JP 6-341014 A (KOREA INSTITUE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 December 1994 & US 5454910 A & DE 4128943 A1 & KR 10-1993-0005104 B1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０００１８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D01F6/84(2006.01)i, C08G63/60(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D01F6/84, C08G63/60

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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
X	JP 2012-31556 A（住友化学株式会社）2012.02.16, 請求項１、合成例１、実施例１ & KR 10-2012-0001622 A	1-6
X	JP 3-294517 A（株式会社クラレ）1991.12.25, 請求項１、２頁左下欄１０行、表１（ファミリーなし）	3
A		1-2,4-6
X	JP 2017-166110 A（東レ株式会社）2017.09.21, 請求項２、実施例５、表１（ファミリーなし）	3
A		1-2,4-6

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０２．２０１９	２６．０２．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４８６６
春日　淳一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	WO 2017/022589 A1（ＫＢセーレン株式会社）2017.02.09, 段落００４８、００４０ & US 2018/0134098 A1 [0059],[0051] & EP 3178977 A1 & CN 107075747 A & KR 10-2018-0033115 A & TW 201711872 A	3 1-2,4-6
A	JP 2011-202290 A（東レ株式会社）2011.10.13,（ファミリーなし）	1-6
A	JP 6-341014 A（財団法人韓国科学技術研究院）1994.12.13, & US 5454910 A & DE 4128943 A1 & KR 10-1993-0005104 B1	1-6