

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))

provide an aramid single fiber which is very thin and long and has a high degree of crystallinity.

(57) 要約 : 本発明は、最大繊維径が2000nm未満であり、最小繊維長が10 μ m超である、長微細アラミド単繊維であって、式 : $x = (1 - \Delta Q_x / \Delta Q_0) \times 100$ (%) (式中 ΔQ_x は前記長微細アラミド単繊維のガラス転移点前後での熱容量変化量であり、 ΔQ_0 は非晶質アラミドのガラス転移点前後での熱容量変化量である) により決定される結晶化度 x が60%以上である、長微細アラミド単繊維に関する。本発明により、非常に細く、長く、そして、結晶化度の高いアラミド単繊維を提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

長微細アラミド単繊維及びその製造方法並びに長微細アラミド単繊維を含む複合材料及びシート

技術分野

[0001] 本発明は、非常に細く、且つ、長い、アラミド単繊維、並びに、その製造及び利用に関する。

背景技術

[0002] 芳香族ポリアミド（アラミド）には、ポリパラフェニレンテレフタルアミド等のパラ系芳香族ポリアミド、及びポリメタフェニレンイソフタルアミド等のメタ系芳香族ポリアミドがあり、ともに繊維として実用化されている。

[0003] また、芳香族ポリアミドからなる、非常に細い（微細な）繊維も製造されており、例えば、特許文献1には、アラミドの強塩基ジメチルスルホキシド溶液を水中に吐出して紡糸することで平均繊維径が20nmのアラミドナノファイバーを製造することが記載（特許文献1 [0051]～[0053]参照）されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2023-2089号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1記載の手法によって得られるアラミドナノファイバーは比較的短く、また、結晶性が低い。

[0006] 本発明は、非常に細く、長く、そして、結晶化度の高いアラミド単繊維を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の第一の態様は、
最大繊維径が2000nm未満であり、
最小繊維長が10 μ m超である、長微細アラミド単繊維であって、
下記式
$$x = (1 - \Delta Q_x / \Delta Q_0) \times 100 (\%)$$

(式中
 ΔQ_x は前記長微細アラミド単繊維のガラス転移点前後での熱容量変化量であり、
 ΔQ_0 は非晶質アラミドのガラス転移点前後での熱容量変化量である)により
決定される結晶化度xが60%以上である、長微細アラミド単繊維である。
- [0008] 上記長微細アラミド単繊維の平均繊維径は1000nm未満であることが好ましい。
- [0009] 上記長微細アラミド単繊維の平均アスペクト比が100以上であることが好ましい。
- [0010] 上記長微細アラミド単繊維のガラス転移点が300 $^{\circ}$ C超であることが好ましい。
- [0011] 上記長微細アラミド単繊維を構成するアラミドがメタアラミドであることが好ましい。
- [0012] 本発明の第二の態様は、
ジメチルスルホキシドへの可溶分が10質量%以上である原料アラミド繊維を、非プロトン性溶媒を含む膨潤用液体に接触させて、膨潤させる膨潤工程、
機械解繊により前記原料アラミド繊維を微細化する機械解繊工程、及び、
前記微細化された前記原料アラミド繊維から繊維径が2000nm未満であり、且つ、繊維長が10 μ m超の長微細アラミド単繊維を分離する分離工程
を含む、上記長微細アラミド単繊維の製造方法である。
- [0013] 前記非プロトン性溶媒がジメチルスルホキシド及び／又はジメチルアセト

アミドであることが好ましい。

[0014] 前記長微細アラミド単繊維のガラス転移点が前記原料アラミド繊維のガラス転移点より30℃以上高いことが好ましい。

[0015] 本発明の第三の態様は、上記長微細アラミド単繊維及びマトリックス樹脂を含む複合材料である。

[0016] 上記長微細アラミド単繊維が前記マトリックス樹脂中に分散して存在することが好ましい。

[0017] 前記マトリックス樹脂がエポキシ樹脂であることが好ましい。

[0018] 本発明の第四の態様は、上記長微細アラミド単繊維を含むシートである。

発明の効果

[0019] 本発明の長微細アラミド単繊維は、非常に細く、長く、そして、結晶化度が高い。

[0020] 本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法は、非常に細く、長く、そして、結晶化度が高いアラミド繊維を製造することができる。そして、本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法は、生産性が高く、工業的な長微細アラミド単繊維の生産に有利である。

[0021] 本発明の複合材料又はシートは、包含する長微細アラミド単繊維に由来する特性を発揮することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]実施例1で得られた長微細アラミド単繊維の電子顕微鏡写真

[図2]実施例1で得られた長微細アラミド単繊維の電子顕微鏡写真

[図3]実施例1で得られた長微細アラミド単繊維の電子顕微鏡写真

発明を実施するための形態

[0023] 本発明者らは、鋭意検討した結果、所定の製造方法により、非常に細く、長く、そして、結晶化度の高いアラミド単繊維を提供可能であることを見出した。

[0024] 特許文献1 [0036]に記載されているように、機械的せん断力ではナノオーダーの繊維径を有するフィブリル構造が部分的に得られるだけで、ナ

ノオーダーの繊維径を有するアラミド単繊維を製造することはできないと考えられていたところ、本発明者らは、機械的せん断力を用いてナノオーダーの繊維径を有するアラミド単繊維を製造可能であることを見出し、且つ、そのようにして得られるアラミド単繊維に高い結晶化度を付与することが可能であることを見出した。

[0025] 以下、本発明の長微細アラミド単繊維、長微細アラミド単繊維の製造方法、並びに、長微細アラミド単繊維を含む複合材料又はシートについて説明する。

[0026] [アラミド]

本発明において「アラミド」とは芳香族ポリアミドを意味する。本発明において「芳香族ポリアミド」とは、化学構造的には、アミド結合の60モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更により好ましくは90モル%以上が芳香環に直接結合した線状高分子化合物を意味する。

[0027] アラミドはベンゼン環へのアミド基の置換位置によって、パラアラミド、メタアラミド及びこれらの共重合体に分類される。パラアラミドとしては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド及びその共重合体、ポリ（パラフェニレン）-コポリ（3, 4'-ジフェニルエーテル）テレフタルアミド（ポリ（パラフェニレン）-コポリ（3, 4'-ジフェニルエーテル）テレフタルアミド）等が例示される。メタアラミドとしては、ポリメタフェニレンイソフタルアミド及びその共重合体等が例示される。これらのアラミドは、例えば従来既知の界面重合法、溶液重合法等により工業的に製造されており、市販品として入手することが可能であるが、これに限定されるものではない。本発明では、メタアラミドが好ましく選択される。メタアラミドは汎用アミド溶剤に可溶であること、ポリマー溶液を出発原料として湿式成形が可能であること、熱融着性に優れること、耐熱性や難燃性が良好であること等の特長がある。メタアラミドの中でも、ポリメタフェニレンイソフタルアミドが、良好な成型加工性、熱接着性、難燃性、耐熱性等の特性を備えている点で

好ましく用いられる。

[0028] [長微細アラミド単繊維]

本発明の長微細アラミド単繊維は単繊維である。本発明において「単繊維」とは分岐のない繊維を意味しており、フィブリル化繊維のような、分岐のある繊維を意味しない。

[0029] 本発明の長微細アラミド単繊維は最大繊維径が2000nm未満の非常に細い（すなわち微細）繊維である。本発明の長微細アラミド単繊維の最大繊維径は1900nm未満が好ましく、1800nm未満がより好ましく、1700nm未満が更により好ましい。本発明の長微細アラミド単繊維の最大繊維径は1000nm以上でもよい。

[0030] 本発明の長微細アラミド単繊維は最小繊維径が100nm超であることが好ましく、150nm超がより好ましく、200nm超が更により好ましい。本発明の長微細アラミド単繊維の最小繊維径は500nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、300nm以下が更により好ましい。

[0031] 本発明の長微細アラミド単繊維は平均繊維径が1000nm未満であることが好ましく、950nm未満がより好ましく、900nm未満が更により好ましい。また、本発明の長微細アラミド単繊維は平均繊維径が400nm超であることが好ましく、500nm超がより好ましく、600nm超が更により好ましい。本発明の長微細アラミド単繊維の平均繊維径は400nm超～1000nm未満が好ましく、500nm超～950nm未満がより好ましく、600nm超～900nm未満が更により好ましい。

[0032] 本発明の長微細アラミド単繊維の最大繊維径、最小繊維径及び平均繊維径は繊維の所定本数の集合において決定することができる。具体的には、本発明の長微細アラミド単繊維の100本の繊維径をSEM等の電子顕微鏡観察により測定し、その中で、最大のものを最大繊維径とし、最小のものを最小繊維径とし、繊維径の数平均値を平均繊維径とすることができる。

[0033] 本発明の長微細アラミド単繊維は最小繊維長が10 μ m超の比較的長い繊維である。本発明の長微細アラミド単繊維の最小繊維長は20 μ m超が好ま

しく、30 μ m超がより好ましく、40 μ m超がより好ましく、50 μ m超がより好ましく、60 μ m超が更により好ましい。一方、本発明の長微細アラミド単繊維の最小繊維長の上限は特には制限されるものではないが、例えば、100 μ m未満とすることができる。

[0034] 本発明の長微細アラミド単繊維の最大繊維長は1000 μ m未満が好ましく、800 μ m未満がより好ましく、600 μ m未満が更により好ましい。本発明の長微細アラミド単繊維の最大繊維長は200 μ m以上が好ましく、250 μ m以上がより好ましく、300 μ m以上が更により好ましい。

[0035] 本発明の長微細アラミド単繊維の平均繊維長は20 μ m超であることが好ましく、50 μ m超がより好ましく、80 μ m超が更により好ましい。また、本発明の長微細アラミド単繊維の平均繊維長は400 μ m未満であることが好ましく、300 μ m未満がより好ましく、200 μ m未満が更により好ましい。本発明の長微細アラミド単繊維の平均繊維長は20 μ m超～400 μ m未満が好ましく、50 μ m超～300 μ m未満が好ましく、80 μ m超～200 μ m未満が更により好ましい。

[0036] 本発明の長微細アラミド単繊維の最小繊維長、最大繊維長及び平均繊維長は繊維の所定本数の集合において決定することができる。具体的には、本発明の長微細アラミド単繊維の100本の繊維長をSEM等の電子顕微鏡観察により測定し、その中で、最小のものを最小繊維長とし、最大のものを最大繊維長とし、繊維長の数平均値を平均繊維長とすることができる。

[0037] 本発明の長微細アラミド単繊維はアスペクト比が比較的高い繊維である。本発明の長微細アラミド単繊維の最小アスペクト比は80以上が好ましく、90以上がより好ましく、100以上がより好ましい。一方、本発明の長微細アラミド単繊維の最大アスペクト比は特には制限されるものではないが、例えば、500未満とすることができる。本発明の長微細アラミド単繊維は平均アスペクト比が100以上であることが好ましく、150以上がより好ましく、200以上が更により好ましい。本発明の長微細アラミド単繊維の平均アスペクト比の上限は特には制限されるものではないが、例えば、40

0未満とすることができる。

[0038] 本発明の長微細アラミド単繊維の最小アスペクト比、最大アスペクト比及び平均アスペクト比も繊維の所定本数の集合において決定することができる。具体的には、本発明の長微細アラミド単繊維の100本の繊維長をSEM等の電子顕微鏡観察により測定し、各繊維の繊維長及び繊維径から各繊維のアスペクト比を決定し、その中で、最小のものを最小アスペクト比とし、最大のを最大アスペクト比とし、その数平均値を平均アスペクト比とすることができる。

[0039] 本発明の長微細アラミド単繊維は比較的高い結晶化度を備える。すなわち、本発明の長微細アラミド単繊維は、下記式

$$x = (1 - \Delta Q_x / \Delta Q_0) \times 100 (\%)$$

(式中

ΔQ_x は本発明の長微細アラミド単繊維のガラス転移点前後での熱容量変化量であり、

ΔQ_0 は非晶質アラミドのガラス転移点前後での熱容量変化量である) により決定される結晶化度 x が60%以上である。本発明の長微細アラミド単繊維の結晶化度は70%以上が好ましく、80%以上が更により好ましい。本発明の長微細アラミド単繊維の結晶化度の上限に特に制限はないが、例えば、95%以下又は90%以下とすることができる。

[0040] 前記非晶質アラミドとしては、室温(25℃)においてジメチルスルホキシド(塩基非存在下)に完全に溶解可能なアラミドを使用することができる。

[0041] 上記式中の ΔQ_x 及び ΔQ_0 は示差走査熱量計によって決定することができる。具体的には、示差走査熱量計によって、縦軸=比熱容量、横軸=温度の平面において、温度変化に対する比熱容量の変動をプロットして、温度依存性の比熱容量ベースラインを決定する。そして、前記ベースラインのシフト箇所によりガラス転移点を特定し、その前後での、ベースラインのシフト間隔から、熱容量変化量を決定することができる。なお、ベースラインのシフ

ト間隔はベースラインを直線近似した上で決定することができる。

[0042] 上記式による高分子の結晶化度の測定乃至決定は、例えば、高分子論文集第31巻第2号第138-139頁(1972年)に記載されるように公知である。

[0043] 本発明の長微細アラミド単繊維はガラス転移点が300℃超であることが好ましく、310℃超がより好ましく、320℃超が更により好ましい。ガラス転移点が高いとブラウン運動を行う非晶質部分が少なく、結晶性が高いことを意味する。

[0044] 本発明の長微細アラミド単繊維は単繊維であり、非分岐であるために、樹脂等との混合性に優れている。

[0045] また、本発明の長微細アラミド単繊維は、微細である一方で、比較的長いために、樹脂等と複合化した際に、より優れた機械的特性を発揮することができる。

[0046] そして、本発明の長微細アラミド単繊維は、高い結晶性を備えるので、繊維形状が安定しており、各種の物理的又は化学的作用に対して、繊維形状を良好に維持することができる。

[0047] [長微細アラミド単繊維の製造方法]

本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法は、

ジメチルスルホキシドへの可溶分が10質量%以上である原料アラミド繊維を、非プロトン性溶媒を含む膨潤用液体に接触させて、膨潤させる膨潤工程、

機械解繊により前記原料アラミド繊維を微細化する機械解繊工程、及び、

前記微細化された前記原料アラミド繊維から繊維径が2000nm未満であり、且つ、繊維長が10 μ m超の長微細アラミド単繊維を分離する分離工程

を含む。

[0048] 本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法は、アラミド溶液を紡糸するのではなく、所定の原料アラミド繊維を膨潤させ、機械的に解繊して単繊維化

することを特徴とする。

[0049] 本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法は、非常に細く、長く、そして、結晶化度が高いアラミド繊維を製造することができる。

[0050] アラミド溶液を紡糸する場合は比較的長いアラミド繊維を製造することが困難であるが、本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法は比較的長いアラミド単繊維を容易に製造することができる。

[0051] 本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法は高い生産性を発揮することが可能であり、工業的に有利である。一方、エレクトロスピニングによりアラミド単繊維を製造することが知られているが、エレクトロスピニングは生産性が低く、工業生産には不利である。

[0052] 以下、本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法について順次説明する。

[0053] (原料)

本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法では、原料として、ジメチルスルホキシドへの可溶分が10質量(重量)%以上であるアラミド繊維を使用する。原料アラミド繊維の可溶分は、原料アラミド繊維の全質量(全重量)に基づく。

[0054] ジメチルスルホキシドへの可溶分が10質量(重量)%以上の原料アラミド繊維としては、ジメチルスルホキシド(純度99.5%以上であり、且つ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基を含まない)に室温(25℃)で72時間浸漬した場合の質量(重量)変化が10%以上のアラミド繊維を使用することができる。

[0055] ジメチルスルホキシドへの可溶分が10質量(重量)%以上の原料アラミド繊維は非晶質部分が溶媒和し易く、繊維が膨潤し易い。原料アラミド繊維のジメチルスルホキシドへの可溶分は10質量(重量)%以上であれば特に限定されるものではないが、例えば、15質量(重量)%以上でもよく、20質量(重量)%以上でもよく、25質量(重量)%以上でもよく、30質量(重量)%以上でもよい。一方、原料アラミド繊維のジメチルスルホキシドへの可溶分は80質量(重量)%以下が好ましく、70質量(重量)%以

下がより好ましく、60質量（重量）%以下が更により好ましい。

[0056] 原料アラミド繊維の形態は特には限定されるものではなく、分岐のある又は分岐のない繊維のいずれも使用することができる。例えば、原料アラミド繊維はアラミドブロック又はアラミドフィブリッドの形態でもよい。

[0057] 「アラミドブロック」とは、アラミドからなる短繊維である。アラミドブロックの（数）平均繊維長は、特には限定されるものではないが、例えば、1～50mmの範囲とすることができ、2～40mmの範囲が好ましく、3～30mmの範囲がより好ましい。また、アラミドブロックの（数）平均繊維径も特には限定されるものではないが、例えば、10～30 μm とすることができ、12～28 μm の範囲が好ましく、14～26 μm がより好ましい。

[0058] アラミドブロックの平均繊維長及び平均繊維径は、アラミドブロックの所定本数（例えば100本）の長さ及び幅を平均して得ることができる。具体的には、アラミドブロックの100本の繊維長及び繊維径をSEM等の電子顕微鏡観察により測定し、繊維長の平均値を平均繊維長とし、繊維径の平均値を平均繊維径とすることができる。

[0059] 「アラミドフィブリッド」とは、アラミドからなるフィルム状又は繊維状の微小粒子であり、アラミドパルプと称されることもある（アラミドフィブリッドについては特公昭35-11851号、特公昭37-5752号等を参照）。なお、フィブリッドは、通常の木材（セルロース）パルプと同じように抄紙性を有するため、水中分散後、抄紙機にてシート状に成形することができる。

[0060] アラミドフィブリッドの（数）平均繊維径は、特には限定されるものではないが、例えば、4～40 μm とすることができ、5～35 μm の範囲が好ましく、6～30 μm がより好ましい。

[0061] アラミドフィブリッドの平均繊維径は、アラミドフィブリッドの所定本数（例えば100本）の幅を平均して得ることができる。具体的には、アラミドフィブリッドの100本の繊維径をSEM等の電子顕微鏡観察により測定

し、繊維径の平均値を平均繊維径とすることができる。

[0062] (膨潤工程)

本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法の膨潤工程では、ジメチルスルホキシドへの可溶分が10質量(重量)%以上である原料アラミド繊維を、非プロトン性溶媒を含む膨潤用液体に接触させて、膨潤させる。

[0063] 前記非プロトン性溶媒としては、原料アラミド繊維を膨潤可能なものであれば特に限定されるものではないが、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、又は、両者の混合物を好ましく使用することができる。

[0064] 非プロトン性溶媒により、原料アラミド繊維中の結晶性の低い部分同士の水素結合が切断され、当該部分を除く結晶性の高い部分が微細繊維として分離されやすくなると考えられる。

[0065] 膨潤用液体は、必要に応じて、酸、塩基、塩、水等の非プロトン性溶媒以外の他の任意成分を含むことができる。任意成分の配合量は特に限定されるものではないが、例えば、膨潤用液体の全質量(全重量)を基準にして、0.001~10質量(重量)%、0.01~5質量(重量)%、若しくは、0.1~1質量(重量)%とすることができる。

[0066] 原料アラミド繊維を膨潤用液体に接触させる態様は特に限定されるものではなく、例えば、原料アラミド繊維を膨潤用液体中に浸漬したり、原料アラミド繊維上に膨潤用液体を散布乃至噴霧したりすることができる。原料アラミド繊維を膨潤用液体中に浸漬する態様が好ましい。

[0067] 接触温度及び接触時間も、原料アラミド繊維が膨潤する限り、特に限定されるものではなく、例えば、室温(25℃)~40℃、10分~1時間の範囲とすることができる。

[0068] 膨潤工程により膨潤した原料アラミド繊維は機械解繊工程に供される。

[0069] (機械解繊工程)

本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法の機械解繊工程では、機械解繊により、前記膨潤工程後の原料アラミド繊維を微細化する。

[0070] 前記膨潤工程を経て、原料アラミド繊維中の結晶性の低い部分同士の水素

結合が切断され、当該部分が分離されやすくなったところに、機械解繊により、せん断力等の物理的な力が作用し、原料アラミド繊維から微細繊維が分離するものと考えられる。

[0071] 機械解繊は、機械的に解繊する限り、公知の手法により行うことができる。機械解繊は、膨潤した原料アラミド繊維にせん断力を付与することが好ましい。

[0072] 機械解繊に用いる装置は、特に限定されるものではなく、例えば、遊星ボールミル及びビーズミルのような衝突せん断力を印加する装置、ディスクリファイナー及びグラインダーのような回転せん断力を印加する装置、各種ニーダー及びプラネタリーミキサーのような混練、攪拌及び分散を高効率で実施可能な装置、高圧ホモジナイザー等を用いることができる。高速回転ローターと微小なクリアランスで配置されたスクリーンを備えたクレアミックス装置（例えば、MTECHNIQUE社製のもの）を使用することが好ましい。

[0073] （分離工程）

本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法の分離工程では、前記機械解繊工程後の、微細化された原料アラミド繊維から繊維径が2000nm未満であり、且つ、繊維長が10 μ m超の長微細アラミド単繊維を分離する。

[0074] 分離工程では、前記機械解繊工程において、原料アラミド繊維から分離した微細繊維のうち、繊維径が2000nm未満であり、且つ、繊維長が10 μ m超の長微細アラミド単繊維を分離する。

[0075] 分離の手法は特に限定されるものではなく、公知の手法により行うことができる。例えば、機械解繊工程において微細化された原料アラミド繊維を希釈後に遠心分離し、上澄み液を濾過することで繊維径が2000nm未満であり、且つ、繊維長が10 μ m超の長微細アラミド単繊維を原料アラミド繊維から分離することができる。

[0076] 前記希釈用の媒体（液体）としては非プロトン性溶媒が好ましい。非プロトン性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、又は、両者の混合物を好ましく使用することができる。前記希釈用の媒体は必要

に応じて、酸、塩基、塩、水等の非プロトン性溶媒以外の他の任意成分を含むことができる、任意成分の配合量は特には限定されるものではないが、例えば、希釈用の媒体（液体）の全質量（全重量）を基準にして、0.001～10質量（重量）%、0.01～5質量（重量）%、若しくは、0.1～1質量（重量）%とすることができる。

[0077] 本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法により、本発明の長微細アラミド単繊維を得ることができる。

[0078] 特に、本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法では、原料アラミド繊維のガラス転移点よりも30℃以上高いガラス転移点を有する本発明の長微細アラミド単繊維を得ることができる。ガラス転移点が高いと、ブラウン運動を行う非晶質部分が少なく、結晶性が高いことを意味する。したがって、本発明の長微細アラミド単繊維の製造方法は、原料アラミド繊維よりも結晶化度が高い長微細アラミド単繊維を製造することができる。

[0079] [長微細アラミド単繊維を含む複合材料又はシート]

本発明は上記長微細アラミド単繊維を含む複合材料又はシートにも関する。

[0080] (複合材料)

本発明の複合材料は上記長微細アラミド単繊維及びマトリックス樹脂を含む。

[0081] 上記長微細アラミド単繊維がマトリックス樹脂中に分散して存在することが好ましい。上記長微細アラミド単繊維は分岐がないために、マトリックス樹脂との混合が容易である。また、上記長微細アラミド単繊維は比較的長いために、複合材料の機械的強度を高めることが容易である。

[0082] マトリックス樹脂は特には限定されるものではなく、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂、或いは、両者の混合物を使用することができる。

[0083] 熱可塑性樹脂の種類は特には限定されるものではなく、ポリオレフィン樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、フェノキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、

ポリフェニレンサルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂等の1種又は2種以上を使用することができる。

[0084] 熱硬化性樹脂の種類も特には制限されるものではなく、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等の1種又は2種以上を使用することができる。エポキシ樹脂が好ましい。

[0085] マトリックス樹脂と上記長微細アラミド単繊維との質量（重量）比（マトリックス樹脂の質量（重量）／長微細アラミド単繊維の質量（重量））は、複合材料の強度の観点から、50／50～90／10が好ましく、さらに好ましくは55／45～80／20であり、特に好ましくは60／40～70／30である。

[0086] マトリックス樹脂が熱可塑性樹脂である場合、本発明の複合材料は、例えば、上記長微細アラミド単繊維を、溶融した熱可塑性マトリックス樹脂に投入し、混合・混練して、押出成形、射出成形する方法等により得ることができる。

[0087] マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂である場合、本発明の複合材料は、例えば、上記長微細アラミド単繊維をマトリックス樹脂と混合し、加熱成形する方法等により得ることができる。複合材料は、完全に硬化している必要はないが、成形された複合材料が形状を維持できる程度に硬化していることが好ましい。成形後、さらに加熱して完全に硬化させてもよい。

[0088] 本発明の複合材料は、マトリックス樹脂自体の絶縁耐力に比べて、より高い絶縁耐力を備えることができる。したがって、本発明の複合材料は電気絶縁体として好適に使用することができる。

[0089] 特に、本発明の複合材料は、マトリックス樹脂自体のガラス転移点に比べて、より高いガラス転移点を備えることができる。したがって、本発明の複合材料は、マトリックス樹脂に比べて形状がより安定しており、様々な用途に好適に使用することができる。

[0090] （シート）

本発明のシートは上記長微細アラミド単繊維を含む。

- [0091] 上記長微細アラミド単繊維を含む本発明のシートは優れた強度、電気絶縁性等を発揮することができる。
- [0092] 本発明のシートは多孔性であることが好ましい。本発明のシートの形態は特に限定されるものではなく、織布、不織布、紙等の各種形態が挙げられるが、不織布又は紙の形態であることが好ましい。
- [0093] 本発明のシートの厚みは、 $1\sim 300\mu\text{m}$ が好ましく、 $2\sim 200\mu\text{m}$ がより好ましく、 $3\sim 100\mu\text{m}$ が更により好ましい。また、本発明のシートの坪量は、 $10\sim 500\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $20\sim 400\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましく、 $30\sim 300\text{g}/\text{m}^2$ が更により好ましい。
- [0094] 本発明のシートは、シートの全質量（全重量）に対して上記長微細アラミド単繊維を、 $50\sim 99$ 質量（重量）%含むことが好ましく、 $60\sim 95$ 質量（重量）%含むことがより好ましく、 $70\sim 90$ 質量（重量）%含むことが更により好ましい。
- [0095] 本発明のシートは上記長微細アラミド繊維から主に（全質量の 80 質量（重量）%以上）構成されることが好ましい。本発明のシートが上記長微細アラミド単繊維を主に含む場合、当該シートの厚みを抑制して、非常に薄いシートを得ることが容易である。
- [0096] 本発明のシートは、例えば、上記長微細アラミド単繊維を公知の方法でシート化する方法により製造可能である。具体的には、例えば、上記長微細アラミド単繊維を、必要に応じて他の繊維等と共に、乾式で分散してシートを形成する方法；上記長微細アラミド単繊維を水等の液体媒体中に、必要に応じて他の繊維等と共に、分散混合してスラリーを得た後、液体透過性の網、ベルト等の支持体上に当該スラリーを吐出してシート化し、液体媒体を除いて乾燥する方法を使用することができるが、後者が好ましく、その中でも、水を液体媒体として使用する、いわゆる湿式抄造法が好ましい。
- [0097] 湿式抄造法では、上記長微細アラミド単繊維を少なくとも含有する水性スラリーを抄紙機に供給し分散後、脱水、搾水及び乾燥することによって、シートとして巻き取る方法（湿式抄紙法）が一般的である。抄紙機としては長

網抄紙機、円網抄紙機、傾斜型抄紙機及びこれらを組み合わせたコンビネーション抄紙機等が利用可能である。抄造の際に必要な応じて分散性向上剤、消泡剤、紙力増強剤などの添加剤が使用される。

実施例

[0098] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。また、各実施例及び各比較例は、以下に示す方法により評価を行った。

[0099] <可溶分の測定>

原料アラミド繊維、長微細アラミド単繊維又は非晶質アラミドナノファイバー：0.1gをジメチルスルホキシド：10gに投入し、室温（25℃）で72時間浸漬した。測定対象が繊維の場合は、これをメンブレンフィルター（メルクミリポア、親水性PTFE、穴径：1.0μm（原料アラミド繊維）、0.2μm（長微細アラミド単繊維及び非晶質アラミドナノファイバー））で吸引ろ過した上で、99.0質量%のジメチルスルホキシドで十分に洗浄後、脱イオン水で洗浄した。洗浄したろ物を105℃で24時間乾燥し、その質量を不溶分として以下の計算式で可溶分を算出した。

$$\text{可溶分 (\%)} = (1 - \text{不溶分} / 0.1) * 100\%$$

[0100] <ガラス転移点の測定>

長微細アラミド単繊維又は非晶質アラミドナノファイバーを脱イオン水で洗浄し、105℃のオーブンで24時間乾燥し、熱容量の変化を以下の条件で測定し、ベースライン変異の midpoint をガラス転移点とした。

示差走査熱量測定：ネッチ・ジャパン株式会社 DSC214-SKK27

温度範囲：昇温過程 25～340℃ 10℃/min

雰囲気：窒素ガス 40ml/min

試料容器：アルミニウム製標準容器（蓋つき）

[0101] <結晶化度の測定>

長微細アラミド単繊維及び非晶質アラミドナノファイバーをジメチルスルホキシド、脱イオン水の順で洗浄し、105℃のオーブンで24時間乾燥し

、その後、以下の条件でそれぞれの熱容量の変化を測定した。

示差走査熱量測定器：株式会社日立ハイテクサイエンス X-DSC7000型。

温度範囲 ：昇温過程 25～340℃ 10℃/min
 冷却過程 340～25℃ 20℃/min

雰囲気 ：窒素ガス 40ml/min

試料容器 ：アルミニウム製標準容器（蓋つき）

標準物質 ：サファイア

下記式により、長微細アラミド単繊維の結晶化度を決定した。

$$x = (1 - \Delta Q_x / \Delta Q_0) \times 100 (\%)$$

ΔQ_x ：長微細アラミド単繊維のガラス転移点前後での熱容量変化量

ΔQ_0 ：非晶質アラミドナノファイバーのガラス転移点前後での熱容量変化量

[0102] <繊維径及び繊維長の測定>

長微細アラミド単繊維又は非晶質アラミドナノファイバーを脱イオン水で洗浄し、105℃のオーブンで乾燥し、その後、以下の条件で測定し、最大繊維径、最小繊維径、最大繊維長及び最小繊維長を画像解析により求めた。

顕微鏡：電界放射型走査電子顕微鏡：株式会社日立ハイテク SU8010

電圧 ：5kV

測定本数：100本

[0103] <複合材料のガラス転移点の測定>

長微細アラミド単繊維又は非晶質アラミドナノファイバー、及び、マトリックス樹脂を含む複合材料を80℃、-100kPaで減圧乾燥し、その後、複合材料の熱容量の変化を以下の条件で測定し、ベースライン変異の中点をガラス転移点とした。

示差走査熱量測定：ネッチ・ジャパン株式会社 DSC214-SKK277

温度範囲 ：昇温過程 25～140℃ 10℃/min

雰囲気 : 窒素ガス 40 ml / min

試料容器 : アルミニウム製標準容器 (蓋つき)

[0104] <複合材料の絶縁耐力の測定>

長微細アラミド単繊維又は非晶質アラミドナノファイバー、及び、マトリックス樹脂を含む複合材料を6 cm×6 cmのフィルム状に成形し、脱イオン水で洗浄し、80℃、-100 kPaで減圧乾燥し、以下の条件で測定した。

高電圧耐電圧試験器 : (株)計測技術研究所 Voltage Tester 7473

Rmap Up : 30秒

電圧域 : 0~20 kV

上記条件で複合材料の破壊電圧とフィルムの膜厚から以下の計算式を用いて絶縁耐力を算出した。

絶縁耐力 (kV/mm) = 破壊電圧 (kV) / 膜厚 (mm)

[0105] <複合材料の可溶分の測定>

長微細アラミド単繊維又は非晶質アラミドナノファイバー、及び、マトリックス樹脂を含む複合材料 : 0.1 gをジメチルスルホキシド : 10 gに投入し、室温 (25℃)で72時間浸漬した。これをメンブレンフィルター (メルクミリポア、親水性PTFE、孔径 : 2.0 μm)で吸引ろ過した上で、99.0質量%のジメチルスルホキシドで十分に洗浄後、脱イオン水で洗浄した。洗浄したる物を80℃で24時間乾燥し、その質量を不溶分として以下の計算式で可溶分を算出した。

可溶分 (%) = (1 - 不溶分 / 0.1) * 100%

[0106] <実施例1 長微細アラミド単繊維の作製>

原料アラミド繊維 : 2 gを105℃のオーブンで24時間乾燥し、ジメチルスルホキシド : 198 gに投入して膨潤させ、ホモキサー (プライミクス社、MARK II 2.5型)で10000 rpm、60分解繊し、これをクリアミキサ (エム・テクニク社、CLM0.8)で10000 rpm、20

分解織し、長微細アラミド単繊維分散液を得た。

得られた長微細アラミド単繊維分散液を孔径0.2 μmのメンブレンフィルターで吸引ろ過し、105℃のオーブンで乾燥し、長微細アラミド単繊維の最大繊維径、最小繊維径、最大繊維長、最小繊維長、可溶分、結晶化度、及び、ガラス転移点を測定した（図1～3、表1参照）。

一方、得られた長微細アラミド単繊維分散液を16000Gで遠心分離し、ジメチルスルホキシドをデカンテーションで除去し、沈殿物を回収した。

上記、沈殿物にN, N'-ジメチルアセトアミドを加え混合し、再度16000Gで遠心分離し、デカンテーションして沈殿物を回収した操作を3回繰り返して、長微細アラミド単繊維のペーストを得た。

得られたペーストの固形分濃度は10質量%であった。

・原料アラミド繊維 TAK, inc. m-Aramid Flocc
可溶分20質量%

・ジメチルスルホキシド 富士フィルム和光純薬株式会社 特級 99.0質量%

・ジメチルアセトアミド 富士フィルム和光純薬株式会社 特級 99.0質量%

[0107] <実施例2 10質量%長微細アラミド単繊維含有複合材料の作製>

溶媒としてジメチルアセトアミド：10gとアセトン：10gを混合し、主剤EPICLON850：51.09g、硬化剤TD-2131：28.27g、硬化促進剤2P4MHZ-pw：0.794gを投入して外観が均一になるまで攪拌し、更に、実施例1で作製された長微細アラミド単繊維を含むペースト：80.1gを加えた。

得られた組成物をシェアミキサー（KAKUHUNTER製 SK-300S11）で攪拌脱泡し、PETフィルムにキャストした。

キャストしたPETフィルムを100℃のホットプレート上で1時間加熱し、上記組成物を予備硬化したものをフィルムよりはく離し、170℃のオーブンで2時間硬化させた。

得られた複合材料は脱イオン水で洗浄し、乾燥し、絶縁抵抗の測定を行った（表2参照）。

・ビスフェノールAエポキシ樹脂 DIC株式会社 EPICLON850

・フェノライト樹脂 DIC株式会社 TD-2131

・2-フェニル-4-メチルイミダゾール 四国化成工業株式会社 2P4MHZ-pw

・アセトン 富士フィルム和光純薬 純度99.5質量%

・ジメチルアセトアミド 富士フィルム和光純薬株式会社 特級 99.0質量%

[0108] <実施例3 30質量%長微細アラミド単繊維含有複合材料の作製>

溶媒としてジメチルアセトアミド：10gとアセトン：10gを混合し、主剤EPICLON850：51.09g、硬化剤TD-2131：28.27g、硬化促進剤2P4MHZ-pw：0.794gを投入して外観が均一になるまで攪拌し、更に、実施例1で作製された長微細アラミド単繊維を含むペースト：240.3gを加えた。

得られた組成物をシェアミキサー（KAKUHUNTER製 SK-300S11）で攪拌脱泡し、PETフィルムにキャストした。

キャストしたPETフィルムを100℃のホットプレート上で1時間加熱し、上記組成物を予備硬化したものをフィルムよりはく離し、170℃のオーブンで2時間硬化させた。

得られた複合材料は脱イオン水で洗浄し、乾燥し、可溶分およびガラス転移点の測定を行った（表2参照）。

・ビスフェノールAエポキシ樹脂 DIC株式会社 EPICLON850

・フェノライト樹脂 DIC株式会社 TD-2131

・2-フェニル-4-メチルイミダゾール 四国化成工業株式会社 2P

4 M H Z - p w

・アセトン 富士フィルム和光純薬 純度 99.5
質量%

・ジメチルアセトアミド 富士フィルム和光純薬株式会社 特級 99.
0質量%

[0109] <比較例 1 非晶質アラミドナノファイバーの作製>

水酸化カリウム：3 g と水：4 g を攪拌し、105℃のオーブンで24時間乾燥した原料アラミド繊維：2 g、ジメチルスルホキシド：198 g に投入して70℃で加熱し、60分攪拌し、更に、ジメチルスルホキシド：100 g を混合してアラミド繊維分散液を作製した。

脱イオン水：2 L の入った容器に得られたアラミド繊維分散液を攪拌しながら投入した。

上記、脱イオン水のpHがpHメータ（堀場製作所製 LAQUAtwin）で7 ± 0.1 になるまで硫酸で中和し、16000 G で遠心分離し、デカンテーションで上澄み液を除去し、脱イオン水：200 g を投入し、再度、16000 G で遠心分離した。

デカンテーションで上澄み液を除去し、脱イオン水：200 g を投入して非晶質アラミドナノファイバー分散液を得た。

得られた非晶質アラミドナノファイバー分散液を乾燥し、最大繊維径、最小繊維径、最大繊維長、最小繊維長、可溶分、及び、ガラス転移点を測定した。なお、非晶質アラミドナノファイバーの可溶分が100%であったので、非晶質アラミドナノファイバーの結晶化度を0とした（表1参照）。

一方、得られた非晶質アラミドナノファイバー分散液：220 g を105℃のオーブンで乾燥し、ジメチルアセトアミド：198 g を投入し、均一に分散するまで混合し、16000 G で遠心分離し、デカンテーションして非晶質アラミドナノファイバーのペーストを得た。

得られたペーストの固形分濃度は10質量%であった。

・原料アラミド繊維 TAK, inc. m-Aramid Floc

可溶分 20 質量%

・ジメチルスルホキシド 富士フィルム和光純薬株式会社 特級 99.0 質量%

0 質量%

・ジメチルアセトアミド 富士フィルム和光純薬株式会社 特級 99.0 質量%

0 質量%

・水酸化カリウム 富士フィルム和光純薬株式会社 特級 純度 85.0 質量%

・硫酸 富士フィルム和光純薬株式会社 特級 純度 95.0 質量%

[0110] <比較例 2 10 質量%非晶質アラミドナノファイバー含有複合材料の作製>

比較例 1 で得られた非晶質アラミドナノファイバーのペーストを用いること以外は実施例 2 と同様の操作で複合材料を作製した。

[0111] <比較例 3 30 質量%非晶質アラミドナノファイバー含有複合材料の作製>

比較例 1 で得られた非晶質アラミドナノファイバーのペーストを用いること以外は実施例 3 と同様の操作で複合材料を作製した。

[0112] 実施例 1 の長微細アラミド単繊維及び比較例 1 の非晶質アラミドナノファイバーの最大繊維径、最小繊維径、最大繊維長、最小繊維長、可溶分、結晶化度及びガラス転移点 (T_g) を下記表 1 に示す。

[0113] [表1]

	最大径 [nm]	最小径 [nm]	最大長 [um]	最小長 [um]	可溶分 [質量%]	結晶化度 [%]	T _g [°C]
実施例 1	1960	300	360	70	0	80	>330
比較例 1	200	10	10	0.1	100	0	270

[0114] 実施例 2 及び比較例 2 の複合材料の絶縁耐力、並びに、実施例 3 及び比較例 3 のガラス転移点及び可溶分を下記表 2 に示す。

[0115]

[表2]

	絶縁耐力 [kV/mm]	ガラス転移点 [°C]	可溶分 [質量%]
実施例2	27.5	>130	0
実施例3			
比較例2	6.0	95	12
比較例3			

[0116] 実施例1で得られた長微細アラミド単繊維は、最大繊維径1960nm、最小繊維径300nm、最大繊維長360 μ m、最小繊維長70 μ m、結晶化度が80%であり、SEM観察することで分岐のない単繊維であることが確認できた(図1~3)。一方で、比較例1で得られた非晶質アラミドナノファイバーは、最大繊維径200nm、最小繊維径10nm、最大繊維長10 μ m、最小繊維長0.1 μ mであった。また、長微細アラミド単繊維及びマトリックス樹脂を含む複合材料である実施例2、3の絶縁抵抗(絶縁耐力)は27.5kV/mmと高く、ガラス転移点が130°C以上に上昇し、可溶分は0質量%だった。一方で、非晶質アラミドナノファイバー及びマトリックス樹脂を含む複合材料である比較例2、3の絶縁抵抗(絶縁耐力)は6.0kV/mmと低く、ガラス転移点は原料のエポキシ樹脂(ガラス転移点:93°C)からほぼ変化が無く、可溶分は12質量%だった。

請求の範囲

[請求項1] 最大繊維径が2000nm未満であり、
最小繊維長が10 μ m超である、長微細アラミド単繊維であって、
下記式

$$x = (1 - \Delta Q_x / \Delta Q_0) \times 100 (\%)$$

(式中

ΔQ_x は前記長微細アラミド単繊維のガラス転移点前後での熱容量変化量であり、

ΔQ_0 は非晶質アラミドのガラス転移点前後での熱容量変化量である)により決定される結晶化度 x が60%以上である、長微細アラミド単繊維。

[請求項2] 平均繊維径が1000nm未満である、請求項1記載の長微細アラミド単繊維。

[請求項3] 平均アスペクト比が100以上である、請求項1記載の長微細アラミド単繊維。

[請求項4] ガラス転移点が300 $^{\circ}$ C超である、請求項1記載の長微細アラミド単繊維。

[請求項5] 前記アラミドがメタアラミドである、請求項1記載の長微細アラミド単繊維。

[請求項6] ジメチルスルホキシドへの可溶分が10質量%以上である原料アラミド繊維を、非プロトン性溶媒を含む膨潤用液体に接触させて、膨潤させる膨潤工程、

機械解繊により前記原料アラミド繊維を微細化する機械解繊工程、
及び、

前記微細化された前記原料アラミド繊維から繊維径が2000nm未満であり、且つ、繊維長が10 μ m超の長微細アラミド単繊維を分

離する分離工程

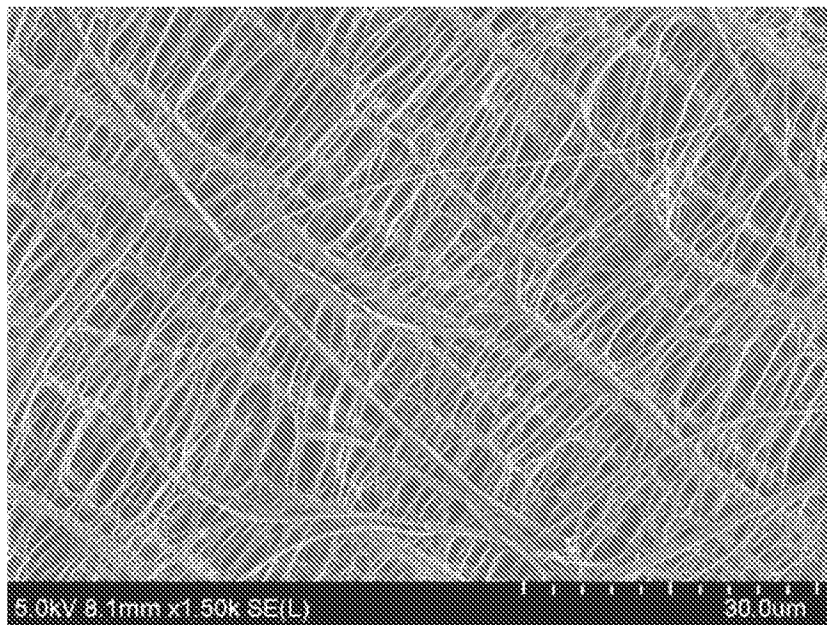
を含む、請求項 1 記載の長微細アラミド単繊維の製造方法。

- [請求項7] 前記非プロトン性溶媒がジメチルスルホキシド及び／又はジメチルアセトアミドである、請求項 6 記載の製造方法。
- [請求項8] 前記長微細アラミド単繊維のガラス転移点が前記原料アラミド繊維のガラス転移点より 30℃以上高い、請求項 6 記載の製造方法。
- [請求項9] 請求項 1 記載の長微細アラミド単繊維及びマトリックス樹脂を含む複合材料。
- [請求項10] 前記長微細アラミド単繊維が前記マトリックス樹脂中に分散して存在する、請求項 9 記載の複合材料。
- [請求項11] 前記マトリックス樹脂がエポキシ樹脂である、請求項 9 記載の複合材料。
- [請求項12] 請求項 1 記載の長微細アラミド単繊維を含むシート。

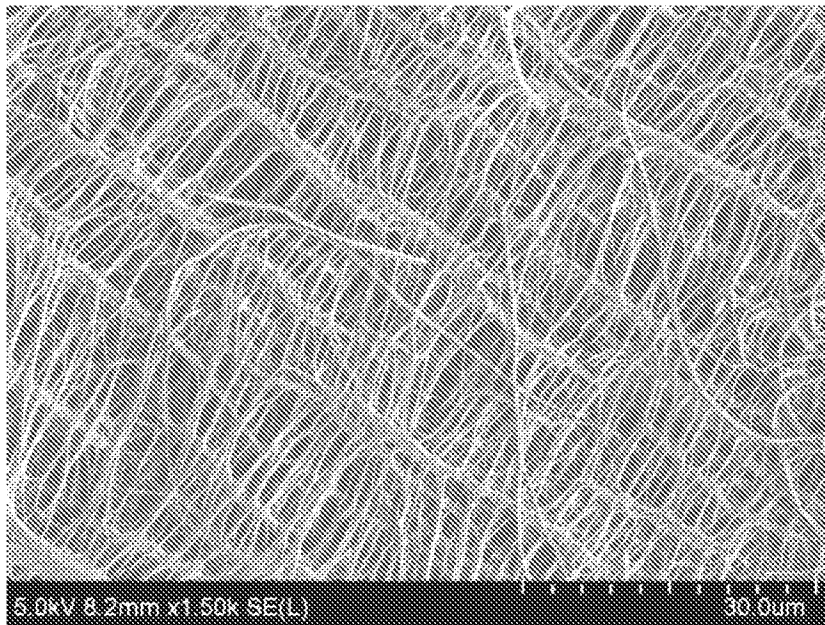
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>D01F 6/60</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/04</i> (2006.01)i; <i>D04H 1/4342</i> (2012.01)i; <i>D04H 1/4382</i> (2012.01)i FI: D01F6/60 371Z; C08J5/04; D01F6/60 321C; D04H1/4342; D04H1/4382		
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) D01F1/00-6/96;9/00-9/04;B29B11/16;15/08-15/14;C08J3/00-5/24;C08J99/00;D21B1/00-1/38;D21C1/00-11/14;D21D1/00-99/00;D21F1/00-18/04;H01M50/00-50/77		
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.
X	JP 2009-7702 A (GUNEI KAGAKU KOGYO KK) 15 January 2009 (2009-01-15) claims 1, 8, 10, example 2, paragraphs [0015]-[0016], [0042], [0051], [0057]	1-5, 9-12
A		6-8
A	JP 2023-2089 A (TEIJIN LIMITED) 10 January 2023 (2023-01-10) claims 1, 8, examples	1-12
A	JP 2005-200779 A (TEIJIN LIMITED) 28 July 2005 (2005-07-28) claim 1, examples	1-12
A	JP 2021-118055 A (NIPPON KODOSHI CORP.) 10 August 2021 (2021-08-10) claim 1, examples	1-12
<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 27 August 2024		Date of mailing of the international search report 17 September 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/JP2024/023019

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-7702 A	15 January 2009	(Family: none)	
JP 2023-2089 A	10 January 2023	(Family: none)	
JP 2005-200779 A	28 July 2005	(Family: none)	
JP 2021-118055 A	10 August 2021	US 2023/0089405 A1 claim 1, examples	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D01F 6/60(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; D04H 1/4342(2012.01)i; D04H 1/4382(2012.01)i FI: D01F6/60 371Z; C08J5/04; D01F6/60 321C; D04H1/4342; D04H1/4382</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） D01F1/00-6/96;9/00-9/04;B29B11/16;15/08-15/14;C08J3/00-5/24;C08J99/00;D21B1/00-1/38;D21C1/00-11/14;D21D /00-99/00 D04H1/00-18/04;H01M50/00-50/77</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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										
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																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-7702 A（群栄化学工業株式会社）15.01.2009（2009 - 01 - 15） 請求項 1, 8, 10, 実施例 2, 段落 0015 - 0016, 0042, 0051, 0057</td> <td>1 - 5, 9 - 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6 - 8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2023-2089 A（帝人株式会社）10.01.2023（2023 - 01 - 10） 請求項 1, 8, 実施例</td> <td>1 - 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-200779 A（帝人株式会社）28.07.2005（2005 - 07 - 28） 請求項 1, 実施例</td> <td>1 - 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-118055 A（ニッポン高度紙工業株式会社）10.08.2021（2021 - 08 - 10） 請求項 1, 実施例</td> <td>1 - 12</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 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</p>			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 2009-7702 A（群栄化学工業株式会社）15.01.2009（2009 - 01 - 15） 請求項 1, 8, 10, 実施例 2, 段落 0015 - 0016, 0042, 0051, 0057	1 - 5, 9 - 12	A		6 - 8	A	JP 2023-2089 A（帝人株式会社）10.01.2023（2023 - 01 - 10） 請求項 1, 8, 実施例	1 - 12	A	JP 2005-200779 A（帝人株式会社）28.07.2005（2005 - 07 - 28） 請求項 1, 実施例	1 - 12	A	JP 2021-118055 A（ニッポン高度紙工業株式会社）10.08.2021（2021 - 08 - 10） 請求項 1, 実施例	1 - 12
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 2009-7702 A（群栄化学工業株式会社）15.01.2009（2009 - 01 - 15） 請求項 1, 8, 10, 実施例 2, 段落 0015 - 0016, 0042, 0051, 0057	1 - 5, 9 - 12																		
A		6 - 8																		
A	JP 2023-2089 A（帝人株式会社）10.01.2023（2023 - 01 - 10） 請求項 1, 8, 実施例	1 - 12																		
A	JP 2005-200779 A（帝人株式会社）28.07.2005（2005 - 07 - 28） 請求項 1, 実施例	1 - 12																		
A	JP 2021-118055 A（ニッポン高度紙工業株式会社）10.08.2021（2021 - 08 - 10） 請求項 1, 実施例	1 - 12																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.08.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.09.2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>齋藤 克也 4S 2384</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p>																			

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/023019

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2009-7702 A	15.01.2009	(ファミリーなし)	
JP 2023-2089 A	10.01.2023	(ファミリーなし)	
JP 2005-200779 A	28.07.2005	(ファミリーなし)	
JP 2021-118055 A	10.08.2021	US 2023/0089405 A1 請求項 1, 実施例	