

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年6月26日 (26.06.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/075751 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 6/60 (2006.01) C08G 73/18 (2006.01)
C08G 69/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/074585
- (22) 国際出願日: 2007年12月14日 (14.12.2007)
- (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 2006-338283 2006年12月15日 (15.12.2006) JP
特願 2006-338284 2006年12月15日 (15.12.2006) JP

社 大阪研究センター内 Osaka (JP). 伊澤一 (IZAWA, Hajime) [JP/JP]; 〒5670006 大阪府茨木市耳原三丁目4番1号帝人株式会社 大阪研究センター内 Osaka (JP). 尾崎裕美 (OZAKI, Hiromi) [JP/JP]; 〒5670006 大阪府茨木市耳原三丁目4番1号帝人株式会社 大阪研究センター内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 三原秀子 (MIHARA, Hideko); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号株式会社帝人知的財産センター内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人テクノプロダクツ株式会社 (TEIJIN TECHNO PRODUCTS LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石原繁 (ISHIHARA, Shigeru) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉田町7番地帝人テクノプロダクツ株式会社 松山製造所内 Ehime (JP). 丸本泰弘 (MARUMOTO, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出2番1号帝人テクノプロダクツ株式会社 岩国製造所内 Yamaguchi (JP). 和田典子 (WADA, Noriko) [JP/JP]; 〒5670006 大阪府茨木市耳原三丁目4番1号帝人株式会

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: HETEROCYCLIC RING-CONTAINING AROMATIC POLYAMIDE FIBER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, FABRIC COMPRISING THE FIBER, FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL REINFORCED WITH THE FIBER

(54) 発明の名称: ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維及びその製造方法、並びに該繊維から構成された布帛及び該繊維により補強された繊維強化複合材料

(57) Abstract: A heterocyclic ring-containing aromatic polyamide fiber of the invention is superior to a conventional aromatic polyamide fiber in balance of mechanical properties, particularly balance of tensile strength, initial modulus and strength in the direction perpendicular to the fiber axis, and also exhibits high strength retention under hot and humid conditions, and is excellent in flame resistance, bulletproofness and cutting resistance. Therefore, it can be preferably used in fields requiring balance of more severe mechanical properties and stability to environmental changes. That is, the heterocyclic ring-containing aromatic polyamide fiber of the invention can be preferably used in, for example, protective materials such as helmets and bulletproof vests, housings such as cars and vessels, electrically insulating materials such as print substrates and other various fields.

(57) 要約: 本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維は、従来の芳香族ポリアミド繊維と比較して、機械的特性のバランス、とりわけ、引張強度、初期モジュラス、および、繊維軸に垂直な方向における強度のバランスに優れるとともに、湿熱下での強度保持率が高く、且つ難燃性、防弾性、耐切削性に優れていることから、より過酷な機械的特性と環境変化に対する安定性とのバランスが求められる分野に好適に用いることができる。即ち、本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維は、例えば、ヘルメット、防弾チョッキ等の防護用資材、自動車、船舶などの筐体、プリント基板などの電気絶縁材料、その他種々の分野へ好適に用いることができる。

WO 2008/075751 A1

明 細 書

ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維及びその製造方法、並びに該繊維から構成された布帛及び該繊維により補強された繊維強化複合材料

5

技術分野

本発明は、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維及びその製造方法、並びに該繊維から構成された布帛及び該繊維により補強された繊維強化複合材料に関するものである。より詳しくは従来の芳香族ポリアミド繊維
10 と比べて、機械的特性のバランス、とりわけ、引張強度、初期モジュラス、および、繊維軸に垂直な方向における強度のバランスに優れるとともに、湿熱下での強度保持率の高い芳香族ポリアミド繊維及びその製造方法、並びに該繊維から構成される難燃性、防弾性に優れた布帛及び該
15 繊維により補強され、補強効果が可及的に向上された繊維強化複合材料に関するものである。

背景技術

従来、芳香族ジカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリアミド繊維は、その強度、高弾性率、高耐熱性といった特性を生
20 かして、産業用途、衣料用途に広く用いられている。とりわけ、パラ系の芳香族ポリアミド繊維（以下、パラアラミド繊維と称する場合があります）は、高剛性、高耐熱性、耐疲労性に優れることから、作業服や作業手袋等の防護衣料用途、自動車のブレーキパッド等の摩擦材、タイヤあ
るいは光ファイバーの補強材等に幅広く用いられている。

25 代表的なパラ系芳香族ポリアミド繊維としては、例えば、ポリパラフェニレンテレフタルアミド（PPTA）繊維が挙げられ、この繊維は多くの利点を有している。しかしながら、ポリマードープの光学異方性を利用した所謂液晶紡糸法により製造される点で、紡糸プロセス上の問題があること、また、繊維の機械的特性のうち強度が必ずしも高くない

こと、伸度が低く靱性が不十分であること、および、繊維軸と垂直な方向における強度が不十分であることなど、さらなる改良を必要とする点が存在している。

そこで、光学異方性を保持したままヘテロ環含有モノマーを導入し、
5 機械的特性を向上させようとした芳香族ポリアミド繊維が提案されている（例えば特開昭51-8363号公報など）。

また、公知のアミド溶媒に対して高い溶解度を有し、これにより容易に紡糸することができるとともに、高い引張強度と高い初期モジュラスを有する芳香族コポリアミド繊維の開発も実施されている。

10 例えば、特開平7-300534号公報、特開平7-278303号公報、中国特許出願公開第14733969号明細書においては、ヘテロ環含有モノマーを構造反復単位として含み、アミド溶媒に対して等方性溶液を形成することのできる芳香族コポリアミドが提案されている。該芳香族コポリアミドは、繊維への成形が容易であり、従来に比べて高
15 い引張強度と初期モジュラスを有する繊維を得ることができる。

さらに、パラ系芳香族ポリアミド繊維は、そのLOI値（限界酸素指数）が29であることから分るように、難燃性の点でもナイロンやポリエステル等の従来の衣料用繊維に比べて優れている。しかしながら、
20 病院等における耐炎カーテンや航空機用のシートカバー等の各分野での要求性能が厳しさを増すと共に、さらに難燃性に優れたパラ系芳香族ポリアミド繊維の出現が強く求められている。

難燃性の芳香族ポリアミド繊維を得る方法としては、従来からいろいろな提案がされている。例えば、特公昭55-51069号公報には、
25 ポリメタフェニレンイソフタラミド繊維で代表されるメタアラミド繊維を芳香族アミンで熱処理した後、ハロゲン置換ホスファゼン等で処理して難燃性を付与する方法が提案されている。

しかしこの方法では、メタアラミドよりも結晶性の高いパラアラミドでは難燃剤の定着が必ずしも充分ではないので、耐久性のある難燃性パラアラミド繊維を得ることはできない。そこで特開平1-221537

号公報（特許文献2）に示されるように、メタアラミド繊維とパラアラミド繊維とを混紡する方法や、特開平3-837号公報に示されるように、難燃性羊毛繊維とパラアラミド繊維の織物を2層構造で用いる方法等が試みられているが、未だ十分な性能のものが得られていない。さらに、特開平7-197317号公報に示されるように、パラアラミド繊維の製糸時に難燃剤を含有させて難燃性を向上させる方法も試みられているが、この方法は難燃剤選択に制限があり、しかも十分な強度を持つ繊維が得られないという問題がある。

また、一方で、難燃性を上げるため、アラミド繊維より高い難燃性を有するポリベンザゾール繊維を用いた難燃性布帛及び衣料も提案されている。確かに、該繊維を用いると難燃性能は向上するものの、該繊維は非常に高価であり、その結果、該繊維よりなる布帛及び衣料も高価になってしまうという問題点がある。

このように、従来のパラアラミド繊維を用いた場合とほぼ同程度に安価で、かつ従来のパラアラミド繊維を用いた場合に比べて、難燃性能、防弾性能、耐切創性及び樹脂の補強効果が改善された布帛の登場が望まれている。

発明の開示

20 本発明の目的は、従来の芳香族ポリアミド繊維と比べて、機械的特性のバランス、とりわけ、引張強度、初期モジュラス、および、繊維軸に垂直な方向における強度のバランスに優れるとともに、湿熱下での強度保持率の高い芳香族ポリアミド繊維及びそれを安定して製造することができる芳香族ポリアミド繊維の製造方法を提供することにある。

25 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ヘテロ環含有芳香族ポリアミドのドープから紡糸され、紡糸の後に延伸処理された配向糸を、非酸素雰囲気下または低酸素雰囲気下で熱処理することにより、引張強度、初期モジュラス、および、繊維軸に垂直な方向における強度のバランスに優れるとともに、湿熱下での強度保持率の高い芳香族

ポリアミド繊維が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、

- ①ヘテロ環含有芳香族ポリアミドから形成される繊維であって、引張強度が 20 cN/dtex 以上、初期モジュラスが 500 cN/dtex 以上、且つ下記測定法による硫酸可容量が 45% 以下であることを特徴とするヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維。

(硫酸可容量の測定方法)

- 9%濃度の濃硫酸に、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の濃度が 10 mg/10 mL となるようヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を添加し、 20°C で24時間溶解して得られる溶液について、サイズエクスクルーションクロマトグラフィ (SPARK社製) を用いて分子量分布とピークの大きさ (P1) を測定する。同様に、繊維を形成する前のヘテロ環含有芳香族ポリアミドについて、同条件にて、分子量分布とピークの大きさ (P0) を測定する。得られたP1とP0に基づき、下記式に従って算出した値を硫酸可容量とする。

$$\text{硫酸可容量 (\%)} = (P1) / (P0) \times 100$$

- ②ヘテロ環含有芳香族ポリアミドのドープから紡糸された芳香族ポリアミド繊維を製造するに際し、延伸後、該繊維を酸素存在量が1体積%以下でかつ熱処理時の糸条張力が 1.0 cN/tex を超える条件下で熱処理することを特徴とするヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の製造方法。

- ③ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維から構成された布帛であって、該ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維が、上記①に記載されたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維であることを特徴とする難燃性、防弾性、耐切削性に優れたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維布帛。

- ④ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維とマトリックス樹脂とを含む繊維強化複合材料であって、該マトリックス樹脂の含有量は、複合材料全量に対して 30% 以上 70% 以下であり、該ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維が、上記①に記載されたヘテロ環含有芳香族ポリアミド

繊維であることを特徴とする繊維強化複合材料。
が提供される。

発明を実施するための最良の形態

5 以下本発明の実施形態について詳細に説明する。

<ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維>

本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維は、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド含有ドープから形成される繊維であって、以下の特定の物性を兼ね備えた繊維である。本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維

10 の物性、構成、および、製造方法等について以下に説明する。

[ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の物性]

[引張強度]

本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の引張強度は、 20 cN/dtex 以上である。 25 cN/dtex 以上であることが好ましく、

15 30 cN/dtex 以上であることがさらに好ましい。引張強度が 20 cN/dtex 未満である場合には、複合材料の補強用繊維として使用した場合、十分な補強効果が発現しない。

なお、本発明における「引張強度」とは、JIS L1013記載の方法に基づき、引張試験を行って得られる値をいう。

20 [初期モジュラス]

本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の初期モジュラスは、 500 cN/dtex 以上である。 600 cN/dtex 以上であることが好ましく、 850 cN/dtex 以上であることがさらに好ましい。初期モジュラスが 500 cN/dtex 未満である場合には、複合材料

25 の補強用繊維として使用した場合、十分な補強効果が発現しない。

なお、本発明における「初期モジュラス」とは、JIS L1013記載の方法に基づき、引張試験を行って得られる値をいう。

[硫酸可溶量]

本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の下記測定法による硫酸

可容量は45%以下である。硫酸可容量が45%を超える場合には、水素結合や共有結合に起因すると思われる架橋構造が十分に形成されず、引張強度や初期モジュラスが向上しない。

ただ、あまり架橋構造が進みすぎると分子鎖間の相互作用が強くなり過ぎ、製糸工程において毛羽や単糸切れが発生し易くなるので好ましくない。

(硫酸可容量の測定法)

9.7%濃度の濃硫酸に、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の濃度が10mg/10mLとなるようヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を添加し、20℃で24時間溶解して得られる溶液について、サイズエクスクルーションクロマトグラフィ(SPARK社製)を用いて分子量分布とピークの大きさ(P1)を測定する。同様に、繊維を形成する前のヘテロ環含有芳香族ポリアミドについて、同条件にて、分子量分布とピークの大きさ(P0)を測定する。得られたP1とP0に基づき、下記式に従って算出した値を硫酸可容量とする。

$$\text{硫酸可容量 (\%)} = (P1) / (P0) \times 100$$

硫酸に不溶となる部分は、水素結合や共有結合に起因すると思われる分子鎖の架橋により不溶となる部分であることから、硫酸可容量が少ないことは、分子鎖の架橋部分が大きく、したがって、繊維軸に垂直な方向における強度が大きいことを示す。但し、硫酸可容量が45%以下であれば、硫酸可容量がいくら小さくなくても、繊維軸に垂直な方向における強度がその値に比例して大きくなるわけではなく、引張強度や初期モジュラス向上の効果が必ずしも大きくなるとは限らない。

[引張強度保持率]

本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を、温度37℃、相対湿度95%の雰囲気下で1400時間暴露した後の引張強度保持率は、90%以上である。95%以上であることが好ましく、99%以上であることがさらに好ましい。引張強度保持率が90%未満である場合には、例えば防弾性布帛を形成して高温熱下の環境で長時間使用した場合、布

帛としての強度が低下するため好ましくない。

なお、本発明における「引張強度保持率」とは、以下の測定法にて得られる値をいう。

(引張強度保持率の測定法)

- 5 本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を、温度37℃、相対湿度95%の雰囲気下で1400時間暴露した後の引張強度(S_{t1})をJIS L1013記載の方法に基づいて測定し、S_{t1}と熱処理前の引張強度(S_{t0})の値から下記式に従って算出した値を強度保持率とする。

10
$$\text{強度保持率 (\%)} = (S_{t1}) / (S_{t0}) \times 100$$

[ヘテロ環含有芳香族ポリアミドの構成]

- 本発明でいうヘテロ環含有芳香族ポリアミドとは、1種又は2種以上の2価の芳香族基が、アミド結合により直接連結されており、ヘテロ環を含有するポリマーである。なお、ヘテロ環の含有位置は特に限定されるものではなく、主鎖または側鎖のいずれであってもよく、芳香環と一緒に
- 15 りなって芳香族基を形成していてもよい。また、芳香族基には、2個の芳香環が酸素、硫黄、または、アルキレン基を介して結合されたもの、あるいは、2個以上の芳香環が直接結合したものも含まれる。さらに、これらの2価の芳香族基には、メチル基やエチル基等の低級アルキル基、
- 20 メトキシ基、クロル基等のハロゲン基等が含まれていてもよい。2価の芳香族基を直接連結するアミド結合の位置は限定されず、パラ型、メタ型のどちらであってもよい。

[ヘテロ環含有芳香族ポリアミドの原料]

- 本発明に用いられるヘテロ環含有芳香族ポリアミドは、芳香族ジカルボン酸クロライドと芳香族ジアミンとを原料として用い、これらを反応
- 25 せしめることにより得ることができる。本発明に用いられるヘテロ環含有芳香族ポリアミドにおいては、芳香族ジアミンの成分の一部として、ヘテロ環含有化合物を用いることにより、ヘテロ環を導入することができる。

〔芳香族ジカルボン酸〕

- 本発明に用いられるヘテロ環含有芳香族ポリアミドの原料となる芳香族ジカルボン酸ジクロライドは、特に限定されるものではなく、一般的に公知なものをを用いることができる。このような芳香族ジカルボン酸として、例えば、テレフタル酸ジクロライド、2-クロロテレフタル酸ジクロライド、3-メチルテレフタル酸ジクロライド、4、4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、2，6-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド等を挙げることができる。

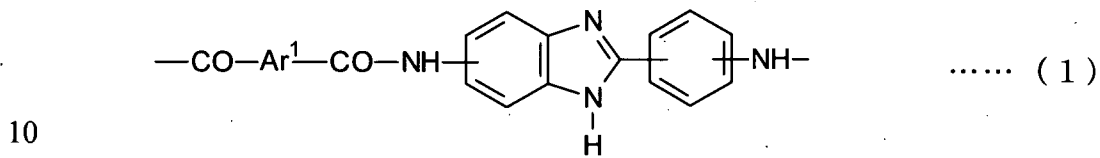
〔芳香族ジアミン〕

10. 本発明に用いられるヘテロ環含有芳香族ポリアミドの原料となる芳香族ジアミンとしては、成分の一部または全部をヘテロ環含有化合物とすることが好ましい。成分の一部をヘテロ環含有化合物とする場合には、例えば、2種類の芳香族ジアミンを用いて、そのうちの一方をヘテロ環含有芳香族ジアミンとすることが好ましい。
15. ヘテロ環を含まない芳香族ジアミンとしては、得られる繊維の機械的特性に優れることから、パラ型芳香族ジアミンから選ばれる1種であることが好ましく、その芳香環は置換されていても、また非置換であってもよい。ヘテロ環を含まない芳香族ジアミンとしては、パラフェニレンジアミン、パラビフェニレンジアミン等の一般的に公知なものをを用いることができる。
20. また、ヘテロ環を含む芳香族ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、水素結合に起因すると思われる架橋構造が十分に形成されるという点から、置換または非置換のフェニルベンゾイミダゾール骨格を有する芳香族ジアミン類から選ばれる1種であることが好ましい。中でも、入手のし易さ、得られる繊維の引張強度、初期モジュラス等が優

〔ヘテロ環含有芳香族ポリアミドの構造反復単位〕

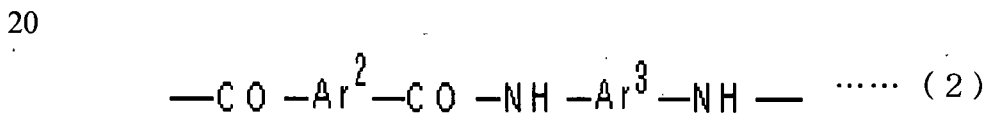
本発明に用いられるヘテロ環含有芳香族ポリアミドは、下記式(1)

で示される構造反復単位を、構造単位の全量に対して30モル%以上100モル%以下含むものであることが好ましい。下記式(1)で示される構造反復単位の含有量が30モル%未満の場合には、重合反応において反応溶液が濁ってしまい、次工程の紡糸工程において濁ったドープを用いて紡糸せねばならないことから、紡糸が困難となる。下記式(1)で示される構造反復単位の含有量は、好ましくは5.0モル%以上100モル%以下の範囲である。



(式中、Ar¹は2価の芳香族残基であり、それら芳香環の水素の一部又は全部が低級アルキル基もしくはメトキシ基又はハロゲン基で置換されていても良い。)

また、本発明に用いられる補強繊維の原料となるヘテロ環含有芳香族ポリアミドにおいては、上記式(1)で示される構造反復単位以外の構造反復単位として、下記式(2)で示される構造反復単位を挙げることができる。なお、下記式(2)で示される構造反復単位の含有量は、上記式(1)で示される構造反復単位の含有量の残り全体であっても、あるいは、残りの一部であってもよい。



25 (式中、Ar²およびAr³は、同一でも異なっていてもよく、非置換または置換基を有する2価の芳香族残基を表す。)

[ヘテロ環含有芳香族ポリアミドの製造方法]

本発明に用いられるヘテロ環含有芳香族ポリアミドは、従来公知の方法にしたがって製造することができる。具体的には、例えば、アミド系極性溶媒中において、芳香族ジカルボン酸クロライドと芳香族ジアミンとを反応せしめることにより、芳香族ポリアミドの溶液を得る方法を挙

30

げることができる。

ここで、ヘテロ環含有芳香族ポリアミドの製造に用いられるアミド系極性溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等を挙げることができる。これらの中では、ヘテロ環含有芳香族ポリアミドの重合からドープ調整、湿式紡糸工程に至るまでの一連の工程における取り扱い性や安定性に優れ、また、溶媒の毒性が低い等の点から、N-メチル-2-ピロリドンを用いることが好ましい。

本発明においては、ヘテロ環含有芳香族ポリアミドのアミド系極性溶媒に対する溶解性を向上させることを目的として、公知の無機塩を適量添加することが好ましい。無機塩の添加時期は特に限定されるものではなく、重合の開始前、途中、あるいは、重合終了時等、任意の時期に添加することができる。添加可能な無機塩としては、例えば、塩化リチウム、塩化カルシウム等が挙げられる。また、その添加量としては、アミド系極性溶媒に対して3質量%以上10質量%以下の範囲とすることが好ましい。添加量が10質量%を超える場合には、アミド系極性溶媒に対して無機塩の全量溶解させることが困難となるため好ましくない。一方で、添加量が3質量%未満の場合には、ヘテロ環含有芳香族ポリアミドの溶解性向上の効果が不十分となり好ましくない。

反応終了後、必要に応じて、塩基性の無機化合物、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム等を添加して中和反応を実施することが好ましい。

なお、均質な高重合度のポリマーを得るためには、重合反応において生成するポリマーの、アミド系極性溶媒に対する濃度が重要である。生成ポリマーの濃度として、10質量%以下とすることが好ましく、とりわけ3質量%から8質量%の範囲にあると、均質な高重合度のポリマーを安定して得ることができる。

<ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の製造方法>

本発明のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維は、上記の製造方法に

よって得られたヘテロ環含有芳香族ポリアミドを含有するドープを用いて、以下に説明する紡糸工程、延伸工程、および、熱処理工程を経て製造される。

[紡糸工程]

- 5 紡糸工程においては、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド含有ドープを口金に設けられた吐出孔から凝固浴中に吐出することにより、未延糸を得る。

本発明において用いられるヘテロ環含有芳香族ポリアミド含有ドープとしては、上記のヘテロ環含有芳香族ポリアミドの製造方法における製造溶媒を溶媒とし、生成したヘテロ環含有芳香族ポリアミドが溶解した
10 溶液を、ドープとしてそのまま用いてもよいし、あるいは、粒子等として分離されているヘテロ環含有芳香族ポリアミドを溶媒に溶解して溶液とし、この溶液をドープとして用いてもよい。これらの中では、ヘテロ環含有芳香族ポリアミドの分離工程を削減することができることから、
15 製造溶媒として用いられた溶媒に生成した芳香族ポリアミドが溶解した溶液を、ドープとしてそのまま用いることが好ましい。

また、繊維に機能性等を付与する目的で、本発明の要旨を超えない範囲において、添加剤等のその他の任意成分を、ドープの調整において導入してもよい。導入の方法は特に限定されるものではなく、例えば、
20 ドープに対して、ルーダーやミキサ等を使用してその他の任意成分を導入することができる。

紡糸工程においては、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド含有ドープを、公知の芳香族ポリアミド繊維の製造方法によって凝固液中に吐出して未延伸糸を得る。ここで用いられる凝固液は、アミド系溶媒と水との2成分で構成される水溶液である。アミド系溶媒としては、取り扱い性や安定性に優れ、また、溶媒の毒性が低い等の点から、N-メチル-2-ピ
25 ロリドンを用いることが好ましい。

また、凝固液におけるアミド系溶媒の濃度は、10質量%以上50質量%以下の範囲とすることが好ましい。アミド系溶媒の濃度が50質

- 量%を超える場合には、ヘテロ環含有芳香族ポリアミドドープの凝固が進まないことから、得られる未延伸糸同士の密着が発生し、連続的に紡糸することが困難となる。また、濃度が10質量%未満の場合には、得られる未延伸糸の可塑化が十分に進まないことから、続いて行なわれる
- 5 延伸工程における延伸性が低下するため好ましくない。

凝固浴の温度は、凝固液の組成と密接な関係があることから、凝固液に応じて適宜選択することが好ましいが、あまりに高温にした場合には、得られる未延伸糸同士の密着が激しくなるうえ作業性も悪くなり好ましくない。好適な凝固浴の温度は、0℃以上50℃以下の範囲である。

10 [延伸工程]

延伸工程においては、上記の紡糸工程で得られた未延伸糸を延伸することにより、配向糸を得る。

- 延伸工程にあたっては、まず、上記の紡糸工程により凝固液中に形成されたヘテロ環含有芳香族ポリアミドの未延伸糸を、凝固浴から引き取る。その後、引き取った未延伸糸をアミド系溶媒と水との2成分からなる延伸用水溶液中に移送し、該水溶液中で1.2～5.0倍に延伸して
- 15 配向糸を得る。アミド系溶媒としては、取り扱い性や安定性に優れ、また、溶媒の毒性が低い等の点から、N-メチル-2-ピロリドンを用いることが好ましい。

- 20 また、延伸用水溶液におけるアミド系溶媒の濃度は、30質量%以上80質量%以下の範囲とすることが好ましい。アミド系溶媒の濃度が80質量%を超える場合には、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド糸が延伸用水溶液に溶解するため、連続的に配向糸を得ることが困難となる。また、アミド系溶媒の濃度が30質量%未満である場合には、得られる配向糸
- 25 の可塑化が十分に進まないことから、上記の延伸倍率を確保することが困難となる。

延伸用水溶液の温度は、特に限定されるものではないが、あまりに高温にした場合には、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド糸同士の密着が激しくなるうえ作業性も悪くなる。好適な延伸用水溶液の温度は、0℃以

上50℃以下の範囲である。

[水洗工程・乾燥工程]

延伸工程の後、熱処理工程の前段階として、水洗工程および乾燥工程を実施する。水洗工程においては、水洗にて、上記で得られたヘテロ環含有芳香族ポリアミド配向糸から延伸用水溶液を十分に除去する。引き
5 続き乾燥工程にて、延伸用水溶液を除去した配向糸を、後の熱処理工程に備えて十分に乾燥する。

[熱処理工程]

熱処理工程においては、非酸素雰囲気下または酸素濃度が1体積%以下の低酸素雰囲気下で、上記で得られた配向糸を熱処理することにより、
10 ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を得る。

熱処理時の酸素濃度としては、非酸素雰囲気下または酸素濃度が1体積%以下の低酸素雰囲気下とする。好ましくは0.5体積%以下、さらに好ましくは0.2体積%以下とすることが望ましい。熱処理時の酸素濃度
15 度が1体積%を超える場合には、存在する酸素により、ポリマー鎖の分解が促進されることから、繊維の高強度化と繊維軸に垂直な方向における強度とのバランスを達成することが困難となる。

また、熱処理工程における熱処理温度は、300℃以上550℃以下の範囲とすることが好ましい。熱処理温度が300℃未満の場合には、
20 十分な配向結晶化を起こさせることができないことから、十分な引張強度、初期モジュラスを有する繊維を得ることが困難となる。また、十分な架橋を形成することができないことから、繊維軸に垂直な方向における強度を得ることが困難となる。一方で、熱処理温度が550℃を超える場合には、繊維が熱劣化を引き起こすため、十分な引張強度、初期モ
25 ジュラスを得ることが困難となる。

熱処理工程における熱処理時間は、1分以下とすることが望ましい。熱処理時間が1分を超える場合には、ポリマー鎖の分解が促進されることから、繊維の高強度化を達成することが困難となる。

熱処理時の繊維の張力としては、1.0 cN/texを超え、3.0

cN/tex以下とすることが望ましい。1.0cN/tex以下とした場合には、十分な分子鎖配向が得られないことから高強度を達成することが困難となり、一方で、3.0cN/texを超える場合には、繊維に毛羽が多発し、品位の良好な繊維を得ることが困難となる場合がある。

5
なお、熱処理工程に施されるヘテロ環含有芳香族ポリアミド配向糸の繊維度は、単糸繊維度として、0.55d tex以上22d tex以下の範囲とすることが好ましく、1.67d tex以上16.7d tex以下の範囲とすることが特に好ましい。単糸繊維度が0.55d tex未満の場合には、得られた繊維の製糸工程において、毛羽や単糸切れが発生し
10 やすくなるため好ましくない。一方で、22d texを超えると撚糸あるいは製網等が困難となるため好ましくない。

[難燃布帛の製造及び用途]

15 上述のような方法で製造された難燃性ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の糸条は、必要に応じ、撚糸、捲縮加工等が施された後、公知の方法に従って編物、織物、不織布等の布帛とされる。この布帛は、JIS K 7201法に基づく難燃性試験において、32以上、好ましくは33~42、という非常に高いLOI値（限界酸素指数）を示す。

20 この難燃性の芳香族コポリアミド繊維布帛は、多くの場合、複数積層して積層物として使用されるが、該積層物は芳香族コポリアミド繊維布帛を単独で使用しても、他の高強力繊維布帛と組み合わせて使用してもよい。この際、組み合わせる他の高強度繊維布帛としては、他のアラミド繊維、ポリアリレート繊維、ポリベンザゾール繊維等の引張り強度が20cN/d tex以上の繊維の布帛を使用することが必要である。

25 本発明に係る難燃性布帛は、例えば、航空宇宙服、軍服、警備隊員の出勤服、消防隊員の消火作業服、溶鉱炉の炉前作業服等の難燃衣料用素材として有用であるばかりでなく、耐火耐炎カーテン、航空機や自動車の座席シート等の分野でも有効に使用することができる。この際、該布帛中に導電性繊維を少量交織しておくことにより静電気の発生が防止す

することもできる。

[防弾布帛の製造及び用途]

上述のような方法で製造されたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の糸条は、必要に応じ、撚糸、捲縮加工等が施された後、公知の方法に従って編物、織物、不織布等の防弾布帛とされる。中でも、布帛が織物であるとそれぞれの繊維が経緯一方向に配列するため繊維の性能が発揮されやすく、高い防弾性能が達成されやすい。さらに、織り組織の形態を維持しやすく、織り目が開き難くなる。したがって着弾によって繊維がずれず、繊維性能のロスが少なくなり高い耐弾性能を示すため好ましい。

この高防弾性のヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維布帛は、積層して積層物として使用されるが、該積層物を単独で使用しても、他の高強度繊維布帛と組み合わせて使用してもよい。この際、組み合わされる高強度繊維布帛としては、他のアラミド繊維、ポリアリレート繊維、高強度ポリエチレン繊維など引張り強度が18cN/dtex以上の繊維の布帛を使用することが好ましい。

[耐切創性布帛の製造及び用途]

上述のような方法で製造されたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の糸条は、必要に応じ、撚糸、捲縮加工等が施された後、公知の方法に従って編物、織物、不織布等の耐切創性布帛とされる。この際、他の繊維と組み合わせた複合布帛も本発明の範囲である。ここで、他の繊維とは、天然繊維、有機繊維、無機繊維、金属繊維、鈹物繊維等である。組み合わせ方法については、特に限定されるものではなく、混織、交編織など任意の方法が採用できる。

また、織物としては、平織、二重織、リップストップ等、編物としては、丸編、横編、経編、ラッセル編等が可能である。さらに不織布としては、短繊維からなる不織布、長繊維からなる不織布いずれも可能である。また、短繊維不織布は、乾式不織布でも、湿式不織布（紙も含む）でもよく、長繊維不織布は、いわゆるスパンボンド不織布でも、トウ開

織不織布でも、さらには長繊維を一方向に配列させた後その配列方向が交叉するように該配列シートを複数枚積層したものであってもよい。これらの不織布は、必要に応じて接着剤や、熱接着性繊維を併用して繊維間を相互に結合していてもよい。また、ニードルパンチやウォーター

5 ジェットにより交絡処理を施しておいてもよい。

布帛を構成する繊維束についても特に限定されるものではない。すなわち、モノフィラメント、マルチフィラメント、撚糸、合撚糸、カバリング糸、紡績糸、牽切紡績糸、芯鞘構造糸等を使用することができる。

なお、本発明の耐切創性布帛はその全部または一部に用いて防護服や

10 防護具とすることができる。

[マトリックス樹脂]

上述のような方法で製造されたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の糸条を、繊維強化複合材料の補強繊維として使用する場合に必須成分となるマトリックス樹脂としては、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を

15 複合させることができるものであれば特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサル

20 ファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂などを挙げるができる。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニルエステル樹脂などを用いることができる。

ここで、マトリックス樹脂の含有量は、複合材料全体に対して30質量%以上70質量%以下の範囲である。マトリックス樹脂の含有量が3

25 0質量%未満の場合は、マトリックス樹脂中にヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維が均一に分散した繊維強化複合材料を作製するのが困難となる。一方で、マトリックス樹脂の含有量が70質量%を超える場合には、得られる繊維強化複合材料の繊維補強効果が著しく低減する。

[その他成分]

本発明の繊維強化複合材料には、本発明の要旨を超えない範囲において、機能性等を付与する目的で、その他の任意成分を導入することができる。導入にあたっては、公知の方法を用いることができ、例えば、マトリックス樹脂に任意成分を予め分散させておき、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維と複合させる方法を挙げることができる。

<繊維強化複合材料の製造方法>

本発明の繊維強化複合材料の製造方法としては、特に限定されるものではなく、目的とする形状や、マトリックス樹脂の種類に応じて、公知の製造方法から適宜選択することができる。本発明においては、例えば、

10 ハンドレイアップ法、コールドプレス法、レジンインジェクション法、BMC法、SMC法などから、最適な製造方法を適用することができる。

実施例

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する

15 が、本発明の範囲は、その要旨を超えない限りこれらに何ら限定されるものではない。

<測定・評価方法>

実施例および比較例においては、以下の項目について、以下の方法によって測定・評価を実施した。

20 [インヘレント粘度 (η_{inh})]

98%濃度の濃硫酸を溶媒とし、30℃で測定を実施して、インヘレント粘度を求めた。

[熱処理時の酸素濃度]

テルコム株式会社製酸素濃度測定器 (TM-3500) を使用し、測

25 定した。

[引張強度、初期モジュラス]

JIS L1013記載の方法に基づき、引張試験を行って引張強度及び初期モジュラスを算出した。

[引張強度保持率]

ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を、温度37℃、相対湿度95%の雰囲気下で1400時間暴露した後の引張強度(S_{t1})をJIS L1013記載の方法に基づいて測定し、S_{t1}と熱処理前の引張強度(S_{t0})の値から下記式に従って算出した。

$$5 \quad \text{強度保持率 (\%)} = (S_{t1}) / (S_{t0}) \times 100$$

[硫酸可容量]

9%濃度の濃硫酸に、ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の濃度が10mg/10mLとなるようヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を添加し、20℃で24時間溶解して得られる溶液について、サイズエクスクルーシオンクロマトグラフィ(SPARK社製)を用いて分子量分布とピークの大きさ(P₁)を測定する。同様に、繊維を形成する前のヘテロ環含有芳香族ポリアミドについて、同条件にて、分子量分布とピークの大きさ(P₀)を測定する。得られたP₁とP₀に基づき、下記式に従って算出した値を硫酸可容量とする。

$$15 \quad \text{硫酸可容量 (\%)} = (P_1) / (P_0) \times 100$$

[難燃性]

JIS K7201法に基づいて、難燃性試験を行い、LOI値(限界酸素指数)を算出した。

[防弾性]

20 MIL(米国軍用規格)-C-44050に準拠し、V50の値を防弾性の指標とした。

[耐切創性]

縦横とも10cmの正方形ピン枠(幅1cm;外寸11×11cm、内寸10×10cm)を45度の角度で固定し、そこに試験する布帛をセツトする。引張圧縮試験機を用い、先端に丸刃のカッター刃(オルファ製20mmΦ)を取り付けたクロスヘッドを降下させて布帛を構成する糸が1本切断するまでの最大抵抗力を測定する。

[ヘテロ環含有芳香族ポリアミドの製造]

窒素を内部にフローしている攪拌翼を有する攪拌槽に、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 1.940 Lを投入し、さらに、十分に乾燥させた塩化カルシウム60.0 g投入して溶解させた。引き続き、パラ

5 フェニレンジアミン (PPD) 11.0 g (30 mol%) と、5-(6)-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール (DAPBI) 53.0 g (70 mol%) を秤量してそれぞれ投入し、溶解させた。続いて、テレフタル酸クロライド (TDC) 68.6 g (100 mol%) を投入し、反応せしめることによりヘテロ環含有芳香族

10 ポリアミド溶液を得た。得られたヘテロ環含有芳香族ポリアミド溶液に22.5重量%の水酸化カルシウムを含有するNMP分散液110.0 gを添加し、中和反応を行った。

中和反応後に得られたポリアミド溶液から析出せしめたヘテロ環含有芳香族ポリアミドについてインヘレント粘度 (η_{inh}) を求めたところ、5.5であった。

15

[紡糸工程]

中和反応後に得られたヘテロ環含有芳香族ポリアミド溶液をドープとして用いて、孔径0.15 mm、孔数25ホールの紡糸口金から毎分2.5 ccの割合で吐出し、エアーギャップと呼ばれる空隙部分を介して、

20 NMP濃度30質量%、温度50℃のNMP水溶液 (凝固液) 中に紡出することにより、未延伸糸 (凝固糸) を得た。

[延伸工程]

次いで、得られた未延伸糸を、NMP濃度70質量%、温度30℃のNMP水溶液 (延伸用水溶液) 中で、2.0倍の延伸倍率で可塑延伸した。

25

[熱処理工程]

延伸後、水洗、乾燥し、次いで、温度450℃、酸素濃度0.2体積%の条件下で、30秒間の熱処理を行った。熱処理後、30.0 m/分の速度で巻き取って、42 dtex / 25 filのヘテロ環含有芳香

族ポリアミド繊維を得た。

[ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の測定評価]

得られたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維について、上記の測定方法により各種の測定を行った。結果を表1に示す。

5

実施例2～3、比較例1～4

[ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維の製造]

10 実施例1と同様にしてヘテロ環含有芳香族ポリアミドを製造し、熱処理条件を表1に記載のとおりにした以外は、実施例1と同様にしてヘテロ環含有芳香族コポリアミド繊維を得た。得られたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維について、実施例1と同様に各種の測定を行った。結果を表1に示す。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3
DAPBI (mol%)	70	70	70
PPD (mol%)	30	30	30
TDC (mol%)	100	100	100
熱処理時酸素濃度 (体積%)	0.2	0.2	5
熱処理温度 (°C)	450	420	420
熱処理時間 (分)	0.5	1.0	0.5
硫酸可溶量 (%)	40	3	10
1400時間後の湿熱下 引張強度保持率 (%)	99	99	95
繊度 (d tex)	42	42	42
引張強度 (cN/d tex)	36	35	34
破断伸度 (%)	3.6	3.4	3.2
初期モジュラス (cN/d tex)	950	900	850

DAPBI : 5(6)-アミノ-2-(4-アミノフェニル)

ベンゾイミダゾール

5. PPD : パラフェニレンジアミン

TDC : テレフタル酸クロライド

表1 (続き)

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
DAPBI (mol%)	7.0	7.0	7.0	7.0
PPD (mol%)	3.0	3.0	3.0	3.0
TDC (mol%)	10.0	10.0	10.0	10.0
熱処理時酸素濃度 (体積%)	2.1	8	2.1	1.0
熱処理温度 (°C)	450	450	280	560
熱処理時間 (分)	0.5	3.0	10.0	1.5
硫酸可溶量 (%)	6.0	2	4.5	2
1400時間後の湿熱下 引張強度保持率 (%)	9.8	8.9	8.0	8.0
繊度 (dtex)	4.2	4.2	4.2	4.2
引張強度 (cN/dtex)	1.9	1.8	1.5	1.8
破断伸度 (%)	2.8	2.5	2.0	2.2
初期モジュラス (cN/dtex)	700	750	400	450

DAPBI : 5 (6) -アミノ-2-(4-アミノフェニル)

ベンゾイミダゾール

5 PPD : パラフェニレンジアミン

TDC : テレフタル酸クロライド

実施例 4

実施例 1 と同様にして得たヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を合糸し、1176 dtex のフィラメント糸条とした。

このフィラメント糸条を用い、撚り係数 6 で撚りを加えた後、経、緯の織密度を 45 本/in として織成し、目付け 210 g/m² の平織物を作成した。

この織物の JIS K7201 法に基づいて測定した LOI 値（限界酸素指数）は 32 であった。

10 実施例 5

実施例 4 で製造した平織物を 24 枚積層し、防弾織物とした。この防弾織物の耐弾試験を行なったところ、V50 は 580 m/s であった。

比較例 5

15 1100 dtex のポリパラフェニレンテレフタルアミド（PPTA）繊維（Dupont 社製、登録商標「ケブラー」）に、撚り係数 7.6 で撚りを掛けた後、経、緯の織密度を 30 本/in として織成し、目付け 285 g/m² の平織物を得た。この織物を、18 枚重ね上記実施例と同様に耐弾試験を行なったところ、V50 は 494 m/s であった。

20

実施例 6

実施例 1 と同様にして得たヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を用いて常法により紡績糸（番手：20/2）を製造し、該紡績糸を経糸及び緯糸に配して 2/1 の綾織物（目付：280 g/m²）を織成した。

25 該綾織物の耐切創性を測定したところ、1.3 kg という良好な耐切創性を示した。

比較例 6

実施例 5 において、紡績糸を構成する繊維をポリパラフェニレンテレ

フタルアミド（PPTA）繊維（Dupont社製、登録商標「ケブラー」）とした以外は、実施例1と同様に実施した。

得られた綾織物の耐切創性は0.7kgであった。

に記載されたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維であることを特徴とする耐切創性に優れたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維布帛。

12. ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維とマトリックス樹脂とを含む繊維強化複合材料であって、該マトリックス樹脂の含有量は、複合材料
- 5 全量に対して30質量%以上70質量%以下であり、該ヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維が、請求項1～3のいずれか1項に記載されたヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維であることを特徴とする繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/074585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D01F6/60(2006.01) i, C08G69/32(2006.01) i, C08G73/18(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)
D01F1/00-6/96, C08G69/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
P, A	WO 2008/012925 A1 (TEIJIN TECHNO PRODUCTS LTD.), 31 January, 2008 (31.01.08), Whole document (Family: none)	1-12
P, A	JP 2007-154328 A (TEIJIN TECHNO PRODUCTS LTD.), 21 June, 2007 (21.06.07), Full text (Family: none)	1-12
P, A	JP 2007-154329 A (TEIJIN TECHNO PRODUCTS LTD.), 21 June, 2007 (21.06.07), Full text (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 February, 2008 (07.02.08)	Date of mailing of the international search report 19 February, 2008 (19.02.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/074585

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-300534 A (Hoechst AG.), 14 November, 1995 (14.11.95), Claims 1, 9, 13; Par. Nos. [0018], [0020]; examples 8 to 11, 14, 15 & US 5646234 A1 & EP 695776 A2 & DE 4411755 A	1-12
A	JP 7-278303 A (Hoechst AG.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claim 1; examples 3 to 10, 12 & US 5571891 A1 & EP 678539 A2 & DE 4411757 A & DE 4421885 A & IL 113243 A	1-12
A	JP 7-150413 A (Hoechst AG.), 13 June, 1995 (13.06.95), Full text & US 5698324 A & EP 647731 A1 & DE 4334004 A	1-12
A	US 5738940 A (Hoechst Trevira GmbH & Co., KG.), 14 April, 1998 (14.04.98), Claim 7 & EP 790335 A1	1-12
A	JP 56-312 A (Teijin Ltd.), 06 January, 1981 (06.01.81), Claim 4 (Family: none)	1-3, 8-12
A	JP 60-17113 A (Teijin Ltd.), 29 January, 1985 (29.01.85), Page 4, upper right column, line 3 to the last line (Family: none)	4-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/074585

The invention of claims 1 and 2 includes every heterocyclic ring-containing aromatic polyamide fiber having a desired property as a physical property related to strength, modulus and the like. However, what is disclosed within the meaning of PCT Article 5 is only a substance which includes a subordinate concept unit of a specific formula (1) described in the specification and is obtained by a specific heat treatment or the like, and claims 1 and 2 lack the support within the meaning of PCT Article 6.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. D01F6/60(2006.01)i, C08G69/32(2006.01)i, C08G73/18(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. D01F1/00-6/96, C08G69/32

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 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
P, A	WO 2008/012925 A1 (TEIJIN TECHNO PRODUCTS LIMITED) 2008.01.31, whole document (ファミリーなし)	1-12
P, A	JP 2007-154328 A (帝人テクノプロダクツ株式会社) 2007.06.21, 全文 (ファミリーなし)	1-12
P, A	JP 2007-154329 A (帝人テクノプロダクツ株式会社) 2007.06.21, 全文 (ファミリーなし)	1-12

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。

<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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 07.02.2008	国際調査報告の発送日 19.02.2008
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 菊地 則義	4 S	9 0 4 7
	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 請求の範囲の番号
A	JP 7-300534 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1995. 11. 14, 請求項 1, 9, 13、【0018】、【0020】、実施例 8-11, 14, 15 & US 5646234 A1 & EP 695776 A2 & DE 4411755 A	1-12
A	JP 7-278303 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1995. 10. 24, 請求項 1、実施例 3-10, 12 & US 5571891 A1 & EP 678539 A2 & DE 4411757 A & DE 4421885 A & IL 113243 A	1-12
A	JP 7-150413 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1995. 06. 13, 全文 & US 5698324 A & EP 647731 A1 & DE 4334004 A	1-12
A	US 5738940 A (Hoechst Trevira GmbH & Co KG) 1998. 04. 14, 請求項 7 & EP 790335 A1	1-12
A	JP 56-312 A (帝人株式会社) 1981. 01. 06, 特許請求の範囲第 4 項 (ファミリーなし)	1-3, 8-12
A	JP 60-17113 A (帝人株式会社) 1985. 01. 29, 公報第 4 頁右上欄第 3 行-最下行 (ファミリーなし)	4-7

請求の範囲1, 2に係る発明に関し、強度、モジュラス等に関わる物性として所望の特性を有するあらゆるヘテロ環含有芳香族ポリアミド繊維を包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された特定の(1)式の下位概念の単位を含み、特定の熱処理等により得られたもののみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。