

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/099889

発行日 平成21年7月16日 (2009. 7. 16)

(43) 国際公開日 平成19年9月7日 (2007. 9. 7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO6M 23/00 (2006.01)	DO6M 23/00 A	4J002
DO6M 11/00 (2006.01)	DO6M 11/00 140	4L031
DO6M 13/148 (2006.01)	DO6M 13/148	4L033
DO6M 13/248 (2006.01)	DO6M 13/248	4L035
DO6M 13/402 (2006.01)	DO6M 13/402	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2008-502756 (P2008-502756)	(71) 出願人 304023994 国立大学法人山梨大学 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2007/053467	
(22) 国際出願日 平成19年2月26日 (2007. 2. 26)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-54131 (P2006-54131)	(74) 代理人 100104754 弁理士 石川 英毅
(32) 優先日 平成18年2月28日 (2006. 2. 28)	(74) 代理人 100119297 弁理士 田中 正男
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 奥崎 秀典 日本国山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大学法人山梨大学内
	Fターム(参考) 4J002 AA001 BC122 CE001 GK01 GQ02 4L031 AA12 AA13 AB01 BA33 DA14 4L033 AA04 AB01 AC06 AC15 BA12 BA23 BA44 4L035 BB03 EE12

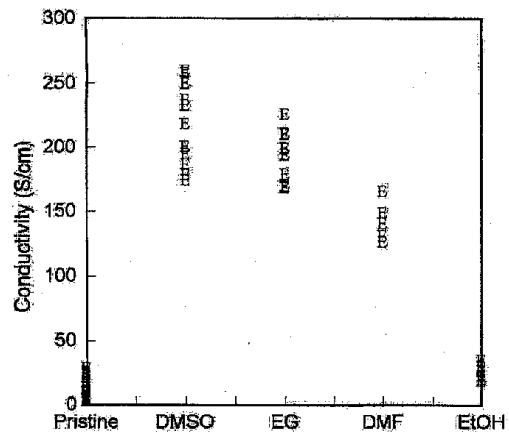
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子の処理方法

(57) 【要約】

繊維状の導電性高分子の導電特性並びに機械的特性を、簡便に改善することのできる方法を提供する。

ドーパントが添加された共役系導電性高分子材料の繊維を、エチレングリコール及び/又は非プロトン性溶媒を含む処理液中に所定時間浸漬して、該繊維の導電特性並びに機械的特性を改善する導電性高分子の処理方法であり、特に、前記導電性高分子材料がポリ3,4エチレンジオキシチオフェン(PEDOT)であり、そのドーパントがポリ4-スチレンスルホン酸(PSS)であるPEDOT/PSS系繊維において顕著な電導度向上効果が認められる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ドーパントが添加された共役系導電性高分子材料の繊維を、エチレングリコール及び/又は非プロトン性溶媒を含む処理液中に所定時間浸漬して、該繊維の導電特性並びに機械的特性を改善することを特徴とする導電性高分子の処理方法。

【請求項 2】

前記導電性高分子材料がポリ 3, 4 エチレンジオキシチオフエン (PEDOT) であり、前記ドーパントがポリ 4 - スチレンスルホン酸 (PSS) である請求項 1 に記載の導電性高分子の処理方法。

【請求項 3】

前記非プロトン性溶媒が、ジメチルスルホキシド (DMSO) 又はジメチルホルムアミド (DMF) である請求項 1 又は 2 に記載の導電性高分子の処理方法。

【請求項 4】

前記繊維が、ノズルから流出した前記導電性高分子材料のエマルジョン分散液又はその前駆体溶液であって、前記処理液を凝固浴として用い、湿式紡糸法による繊維の形成と前記特性の改善処理を同時に行うことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の導電性高分子の処理方法。

【請求項 5】

前記処理液として室温のものを用い、前記繊維の該処理液への浸漬時間を 30 秒以上とすることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の導電性高分子の処理方法。

【請求項 6】

前記浸漬時間を 3 分以上とすることを特徴とする請求項 5 に記載の導電性高分子の処理方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法により処理された前記繊維を、絶対圧 1 Torr 以下の減圧下で、0 ~ 50 の温度に 1 分以上保持する熱処理を行うことを特徴とする導電性高分子の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維状の導電性高分子を処理液中に浸漬することにより、簡便にその導電特性並びに機械的特性を改善することのできる導電性高分子の浸漬処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高分子の直鎖に共役二重結合を有し、結合に関わる電子の動き易さから導電性を示す共役系導電性高分子が注目されている。かかる共役系導電性高分子は、キャリア移動度を高めるためにドーピングでキャリアを注入して使用されるのが一般的である。導電性高分子繊維の製造方法については下記特許文献 1 がある。

【0003】

かかる共役系導電性高分子の中でも、ポリ 3, 4 エチレンジオキシチオフエン (PEDOT) は、ドーパされた状態で、1.5 ~ 1.6 eV と比較的低いバンドギャップを有する導電性高分子であり、導電性や透明性、安定性に優れ、帯電防止剤、エレクトロクロミックウィンドウ、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の正孔注入材料として注目されている。

【0004】

ポリ 4 - スチレンスルホン酸 (PSS) をドーパした PEDOT に関する従来の研究の多くは、キャストイングや電気化学的手法により作られた薄いコーティング膜あるいは厚めのフィルムを用いて行われており、ファイバーの作製に関する研究は比較的少ない。

【0005】

しかし、導電性ファイバーの作製は、材料のバルクにおける電氣的、機械的特性を理解

10

20

30

40

50

するための基礎的な観点からだけでなく、ファイバーという形状による電磁気シールド材、導電性織物、人工筋肉繊維、高感度センサーなどの応用面においても重要である。

【特許文献1】特開2005-330624号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のような背景から、本発明者らは湿式紡糸法による導電性高分子のファイバーの作製に関する研究を行っており、PSSをドーブしたPEDOTに湿式紡糸法を適用することで、直径がマイクロオーダーのPEDOT/PSSマイクロファイバーの作製に成功している。

10

【0007】

かかる研究の過程において、本発明者らは、導電性高分子繊維をある種の処理液中に浸漬するだけで、その導電特性や機械的特性を改善できることを知見し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち本発明の課題は、繊維状の導電性高分子の導電特性並びに機械的特性を、簡便に改善することのできる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するための本発明は、ドーパントが添加された共役系導電性高分子材料の繊維を、エチレングリコール及び/又は非プロトン性溶媒を含む処理液中に所定時間浸漬して、該繊維の導電特性並びに機械的特性を改善することを特徴とする導電性高分子の処理方法である。

20

【0010】

とくに、導電性高分子材料がポリ3,4エチレンジオキシチオフェン(PEDOT)であり、そのドーパントがポリ4-スチレンスルホン酸(PSS)である場合に、上記処理により、電気導度が数十倍になることが知見されており、本発明の処理方法は、極めて簡便かつ安価に導電性高分子繊維の特性を改善できる画期的な方法である。

【0011】

なお、上記の処理液は、エチレングリコール及び/又は非プロトン性溶媒の1種又は2種以上を作用物質として含有するものであればよく、この作用物質の純溶液であっても、作用物質を水、アルコール等の溶媒で希釈した溶液であってもよい。また、本発明で改善される機械的特性としては、繊維のヤング率、引張切断強度、切断伸度等が挙げられる。このような改善効果が得られる理由については、後に詳述する。

30

【0012】

上記の処理方法において、前記非プロトン性溶媒としては、ジメチルスルホキシド(DMSO)又はジメチルホルムアミド(DMF)が好適である。

【0013】

また、本発明の方法は、湿式紡糸プロセスにおいて、繊維の形状形成と同時に繊維特性の改善を行い得ることが特徴である。すなわち、処理対象の繊維が、ノズルから流出した高分子材料のエマルジョン分散液又はその前駆体溶液であって、前記処理液を凝固浴として用いることにより、湿式紡糸法による繊維の形状形成と前記の特性改善処理を同時に行うことができる。これにより、湿式紡糸プロセスの中で、ファイバーの特性改善の処理を行うことができ、簡略化を図ることができる。

40

【0014】

本発明における浸漬処理の処理条件としては、処理液として室温のものを用いた場合に、前記繊維の該処理液への浸漬時間を30秒以上とすればよい。より好ましくは、この浸漬時間を3分以上とする。

【0015】

なお、本発明の処理方法は、高分子を溶解する能力を有する溶媒中に、高分子繊維を浸

50

漬するものであるから、浸漬後の繊維に残存した溶媒（処理液成分）が、繊維を劣化させるおそれがある。これを防止するため、本発明においては、上記の方法により処理された前記繊維を、絶対圧1 Torr以下の減圧下で、0～50の温度に1分以上保持する熱処理を行うことが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、ドーパントが添加された共役系導電性高分子繊維の導電特性並びに機械的特性を簡便かつ安価な手段で改善することが可能になった。とくに、PSSをドーブしたPEDOT繊維の電導度の向上効果が顕著である。

【0017】

また、湿式紡糸プロセスにおける凝固浴に前記の処理液を用いることにより、繊維の形状形成とその特性改善処理を同時に行うことができ、簡単な方法で特性の優れた導電性高分子のマイクロファイバーを作製することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】PEDOT/PSSの化学構造を示す図である。

【図2】本実施例で用いた湿式紡糸装置の構成を示す概念図である。

【図3】4端子法による電導度測定の説明図である。

【図4】応力-歪曲線の説明図である。

【図5】本実施例におけるファイバー電導度の変化に及ぼす処理液種類の影響を示す図である。

【図6】本実施例におけるファイバー電導度の変化に及ぼす浸漬時間の影響を示す図である。

【図7】本実施例におけるファイバー直径の測定結果の例を示す図である。

【図8】本実施例におけるファイバー電導度の温度依存性の測定結果の例を示す図である。

【図9】図8のデータを \ln と $T^{-1/2}$ を縦横軸にとって表示した図である。

【図10】本実施例における浸漬処理前後のファイバーの応力-歪曲線の比較を示す図である。

【符号の説明】

【0019】

1：PEDOT/PSS溶液

2：シリンダー

3：注射針

4：凝固槽（凝集槽）

5：シリンジポンプ

6：マグネット

7：ピストン

8：コントローラー

9：マイクロファイバー

10：ピン

11：ケルピンクリップ

12：デジタルマルチメータ

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、実施例に基づいて本発明の好ましい実施形態について説明するが、本発明の実施形態は、この実施例に限られるものではない。

本実施例においては、PSSをドーブしたPEDOT（以下、PEDOT/PSSと略記する）のマイクロファイバーを湿式紡糸法により作製し、固化したファイバーを処理液に所定時間浸漬した後、熱処理により繊維に付着した溶媒を完全に揮散・除去して供試サ

10

20

30

40

50

ンプルを作製し、浸漬処理前後における繊維径、導電特性、機械的特性の変化等を調査した。以下、供試材の作製方法、試験方法や測定方法についてやや詳しく説明する。

【0021】

< マイクロファイバーの作製 >

図1は、本実施例で用いたPEDOT/PSSの化学構造を示す図である。このPEDOT/PSSは、水溶液の状態ではBaytron P, Bayer Co.Ltdから市販されているモノマーである3,4エチレンジオキシチオフェンを、ドーパントであるPSSの存在下で重合することにより作製した。PEDOTからPSSの繰り返し単位の比率は約0.8であり、ドーパ比は0.33であった。

【0022】

図2は、本実施例で用いた湿式紡糸装置の構成を示す概念図である。約1mlのPEDOT/PSS水溶液(エマルジョン分散液)1を、ガラスシリンダー2(直径12mm)内に充填し、注射針3(内径180~410 μ m)から、室温のアセトンで充填した凝集槽4内に流出させる。その際、スタンドを用いて地面に直立させたシリンジポンプ5に、マグネット6を介してピストン7を取付け、コントローラ8によりシリンジポンプ5のストロークを制御し、注射針3からの液の流速を調節した。注射針3から流出したPEDOT/PSSのファイバーは、約20秒間アセトン中で固化させた後、凝集槽4から引き上げ、予めアセトンで濡らしておいたワイヤラップタイプICソケットにかけて、乾燥させた。

【0023】

< 浸漬処理 >

上記の方法で作製したマイクロファイバーを適当な長さに切り、処理液を満したガラスパット(大きさ145 \times 80 \times 10mm)に所定時間浸漬した後、ファイバーを注意深く引き上げ、上記と同様に予めアセトンで濡らしておいたワイヤラップタイプICソケットに掛けた。処理液としては、エチレングリコール(EG)、ジメチルスルホキシド(DMSO)又はジメチルホルムアミド(DMF)の3種を用い、いずれも純溶液に浸漬して供試サンプルを作製した。浸漬時間は、30秒、3分、10分、20分、30分の5段階に変えた。

【0024】

< 熱処理 >

マイクロファイバーを掛けたICソケットをセラミック板の上のせ、風除けのシャーレをかぶせ、真空オーブンに入れ、所定時間加熱する熱処理を行った。熱処理条件は、PEDOT/PSS水溶液から作製したファイバーでは、160 $^{\circ}$ Cで1時間保持した。

【0025】

< 直径の測定 >

上記の方法で作製したマイクロファイバーの直径dは、CCDカラーカメラと対物レンズを搭載したマイクロスコープ(54590-F, Infinity Photo-Optical Company)の画像をデジタルビデオカメラ(Sony製, HANDYCAM DCR-PC1000)で撮影し、コンピューター上で画像計測ソフト(Image SXM, 175-2C)を用いて測定した。

【0026】

< 電導度測定 >

マイクロファイバーの電導度測定は、図3に示す4端子法を用いて行った。マイクロファイバー9をピン10上に架け渡し、テスターのプローブを隣り合う2本のピンに差し込んで接触の確認をする。そのうち隣り合う4本のピンにマイクロファイバーが掛かり、抵抗を示しているピンを確認する。確認した後、銅線をはんだ付けしたICソケットを、マイクロファイバーがしっかり付いているピンに差し込み、ケルピンクリップ11で銅線を挟む。このときケルピンクリップの間に絶縁体としてプラスチック片を挟んだ。この状態で、デジタルマルチメータ12(Model2000, Keithley)を用いて抵抗を測定した。また、読み取り顕微鏡(株式会社島津製作所製)を用いて、中央2本のピンの間隔を測定し、電極間距離l(cm)とした。前記の方法で測定したファイバー直径d(cm)と抵抗値R(Ω)を用

10

20

30

40

50

い、下式から電導度 (S/cm) を算出した。

$$= 1 / R \times (d / 2)^2$$

【0027】

< 電導度の温度依存性 >

測定には、デジタルマルチメータ (Model2000, Keithley)、温度コントローラー (Mode 19700, Scientific Instruments社) 水循環 (EYELA CA-112) を取り付けたクライオスタット (ダイキン工業(株)製、クライオケルビン (PS22型)) を使用した。温度コントローラーはコンピューターによって制御し、以下の条件で測定を行った。

昇温速度：1 K / min

測定温度：8 K ~ 300 K

サンプリング：6 sec

10

【0028】

測定の手順は以下のとおりである。

まず、サンプルホルダーにマイクロファイバーを固定したワイヤラップタイプソケットを取り付ける。この時、デジタルマルチメータの抵抗が示されていることを確認する。1回の測定で2個のサンプルを取り付ける。次にサンプルホルダー部をクローズし、真空吸引するとともに、圧縮機用の冷却水を流して、測定を開始する。

【0029】

圧縮機の電源を入れると同時に、コンピューター上の温度コントロールプログラムを走らせる。8Kまで温度を低下させた後、300 Kまで上昇させた。温度制御と同時に、4端子法で抵抗値を測定した。

20

【0030】

測定後、ホルダー内のサンプルを取り出し、直径と電極間距離を測定し、電導度を算出した。求めた電導度と温度Tを用い、次式から活性化エネルギー T_0 、プレエクスポネンシャルファクター σ_0 を算出した。

$$= \sigma_0 \cdot \exp \{ - (T_0 / T)^{1/2} \}$$

σ_0 は温度を無限大に外挿した電導度、 T_0 は、次式で示されるように、局在間の電荷担体のホッピングの実際のエネルギー障壁を意味している。

$$T_0 = 16 / k_B \cdot N(E_F) \cdot L_{//} \cdot L_{\perp}^2$$

ここで、 $N(E_F)$ はフェルミレベルにおける状態密度、 k_B はボルツマン定数、 $L_{//}$ は高分子鎖に対して平行方向における局在長、 L_{\perp} は高分子鎖に対して垂直方向における局在長を意味している。

30

【0031】

< 引張試験 >

測定には、(株)オリエンテック製の引張試験機 (TENSILON UTM-2型) を使用した。この装置の試料取り付け上部にはロードセルが取り付けられており、これがコンピューターに接続されている。これにより、図4に示すような応力 (STRESS) - 歪 (STRAIN) 曲線が得られ、ヤング率、切断強度、切断伸度を求めることができる。測定条件は下記のとおりである。

チャック間隔：2 cm

フルスケール：50 g

サンプリング時間：0.1 s

ヘッドスピード：2 mm / min

歪速度：10 % / min

測定温度：25

40

【0032】

試料は、サンプルホルダーとして作った厚紙に、両面テープとメンディングテープによって固定した。試料の直径は前述と同様に、顕微鏡とパソコンのソフトにより、予め計測した。

【0033】

50

測定により得られた応力 - 歪曲線よりヤング率、切断強度、切断伸度を下式により算出した。

$$L_0 = a + 15 \text{ (mm)}$$

$$E = \{(F \times L_0) / (b \times S)\} \times 9.807 \times 10^{-5} \text{ (GPa)}$$

$$S_t = (F / S) \times (1 + E L / 100) \times 9.807 \times 10^{-5} \text{ (GPa)}$$

$$E L = L / L_0 \times 100 \text{ (%)}$$

ここで、 L_0 : 試料の初長 (mm)

L : 試料の伸び (mm)

a, b : 図 4 中に示した数値

F : 切断時の荷重 (kg)

S : 試料の断面積 (cm^2)

E : ヤング率 (GPa)

S_t : 切断強度 (GPa)

$E L$: 切断伸度 (%)

である。

【0034】

次に、本発明の処理方法による導電特性及び機械的特性の改善効果について説明する。

< 電導度の改善 >

図 5 に、処理液の種類を変え、処理前のファイバー (Prestine) とこれを室温の下記処理液で 3 分間浸漬処理をし、さらに前記条件で熱処理をしたファイバーの電導度の比較を示す。使用した処理液は、EG, DMSO, DMF (いずれも本発明例) とエタノール (EtOH, 比較例) の純溶液である。図に見られるように、処理前の電導度が 1 ~ 30 (平均で約 10) S/cm であるのに対し、EG で処理した場合は、160 ~ 230 (平均で約 200) S/cm、DMSO, DMF では、それぞれ 160 ~ 230, 120 ~ 170 S/cm となり、いずれも電導度が処理前の 20 倍近くまで増大していることが知れる。これに対して EtOH に浸漬した場合は、20 ~ 50 S/cm で、改善効果が小さかった。

【0035】

処理液が EG の場合について、処理液中への浸漬時間の電導度に対する影響を調べた結果を図 6 に示す。図に見られるように、浸漬時間 30 秒で電導度は 110 ~ 210, 浸漬時間 3 分で 160 ~ 230 S/cm まで増大し、それ以降 30 分まであまり大きな電導度の変化はない。すなわち、浸漬した直後の 0.5 ~ 1 分間で、電導度は急増し、3 分程度で飽和することが知れた。したがって、本発明においては、ファイバーの処理液への浸漬時間は、30 秒以上とすることが好ましく、より好ましくは 3 分以上とする。

【0036】

参考までに、本実施例におけるファイバー直径の測定結果の例を図 7 に示す。ファイバー直径が 5 μm 程度であることが知れる。また、この図の横軸は浸漬時間であり、測定値のバラツキはあるが、浸漬処理によってファイバー直径に有意な変化が生じたとは言えない。

【0037】

< 電導度の温度依存性 >

図 8 に、浸漬処理前のファイバー (図では PEDOT/PSS と表示) 及びエチレングリコールに 3 分間浸漬後熱処理したファイバー (PEDOT/PSS/EG と表示) の 8 ~ 300 K の間の電気電導度の温度変化の測定結果を示す。また、図 9 はこのデータを \ln と $T^{-1/2}$ を縦横軸にとって表示したものである。一般に、PEDOT/PSS の温度依存性は擬一次元のホッピングモデルに従うことが報告されており、PEDOT/PSS マイクロファイバーにおいても、図 9 から、100 K 以上で特性が擬一次元のホッピングモデルで表わされることが知れ、直線部分を外挿することで T_0 を求めることができる。このようにして求めた、 σ_{300} , σ_0 , T_0 の値の比較を表 1 に示す。

【0038】

10

20

30

40

【表 1】

Fiber	σ_{300} (S/cm)	σ_0 (S/cm)	T_0 (K)
PEDOT/PSS	5.3	9.1	85
PEDOT/PSS/EG	205	232	4.3

【0039】

浸漬処理によって活性化エネルギー T_0 が、85 K から 4.3 K と 1/20 に低下した。一方、電導度の値は 5.3 S/cm から 205 S/cm へと大きく上昇している。この理由は、EG がマイクロファイバーの内部に入り込み、PEDOT/PSS と反応することで、キャリアのホッピングにおける活性化エネルギーを低下させたためでないかと考えられる。すなわち、フェルミレベル準位における状態密度や局在長の増加が考えられる。

10

【0040】

さらに、電導度増加の理由として、EG により PEDOT/PSS 粒子を取り囲む過剰な絶縁層 (PSS) を洗い流すことで、粒子間のキャリアの移動がスムーズになっていることが考えられる。同時に EG は PEDOT/PSS の良溶媒であるため、PSS 鎖が伸び 3 次元ネットワークを形成することで、PEDOT がより均一に分布したためでないかと考えられる。

20

【0041】

処理液として DMSO や DMF を用いた場合にも、これと同様な効果により、電導度が増大したものと考えられる。また、その他の非プロトン性溶媒、例えば、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、グリセリン等を用いた場合、ポリエチレングリコール、ソルビトール等を溶媒に溶かして用いた場合にも同様の効果が得られると期待される。

【0042】

< 機械的特性の改善 >

浸漬処理前のファイバー (PEDOT/PSS) 及びエチレングリコールに 3 分間浸漬後熱処理したファイバー (PEDOT/PSS/EG) の応力 - 歪曲線の比較を図 10 に示す。また、このデータから前述の方法で求めた、ヤング率、切断強度、切断伸度の値を表 2 に示す。

30

【0043】

【表 2】

Fiber	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PEDOT/PSS	2.47±0.73	98.53±34.42	12.28±6.87
PEDOT/PSS/EG	3.66±0.64	125.07±26.69	12.50±8.15

40

【0044】

ヤング率については、処理前 2.47 ± 0.73 GPa から処理後 3.66 ± 0.64 GPa に、切断強度については、処理前 98.53 ± 34.42 MPa から処理後 125.07 ± 26.69 MPa に、それぞれ高くなっている。この理由は、処理前のファイバーでは、アセトン中に紡糸した際に、急激な脱水により生じた構造欠陥に応力集中が起り、破断しやすくなるため、同じ材料のキャストフィルムに比べ、ヤング率、切断強度ともに低い。これに対して、EG に浸漬することで分子鎖の再配列が起り、構造欠陥が減少するため、引張特性が改善されるものと考えられる。

【0045】

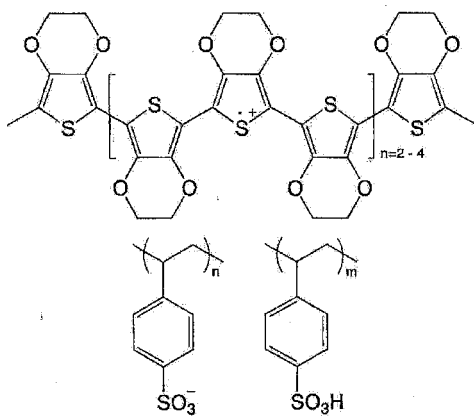
50

上記の実施例で用いたファイバーは、アセトン凝固浴の湿式紡糸法で製造されたものであるが、本発明の処理対象物となるファイバーをこれに限る必要はなく、本発明は如何なる方法で製造されたファイバーにも適用することができる。また、前記の処理液を凝固浴として用いることにより、共役導電性高分子材料のエマルジョン分散液又はその前駆体溶液をノズルから凝固浴中に注入して、湿式紡糸法による繊維の形成と上記のような特性改善処理を同時に行い得ることも確かめられている。

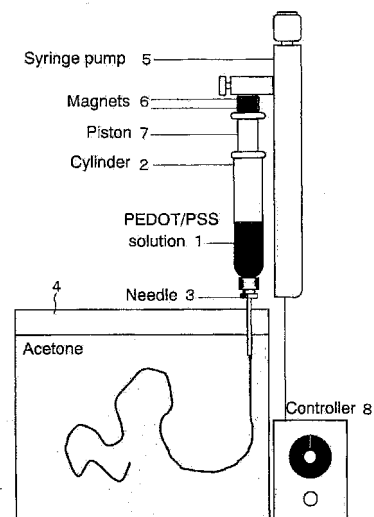
【 0 0 4 6 】

本明細書は、2006年2月28日出願の特願2006-054131に基づく。この内容はすべてここに含めておく。

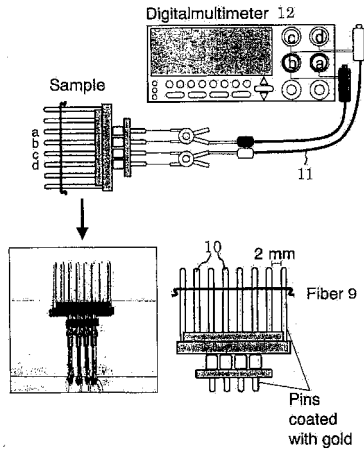
【 図 1 】



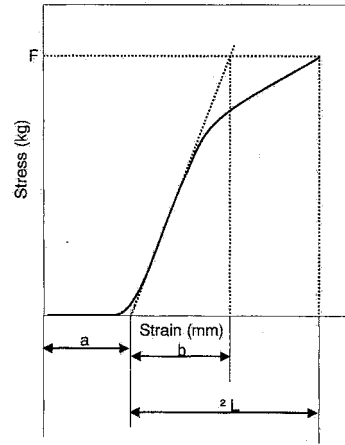
【 図 2 】



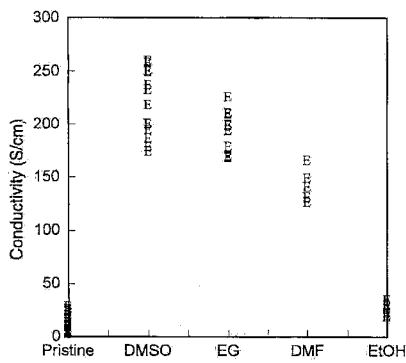
【 図 3 】



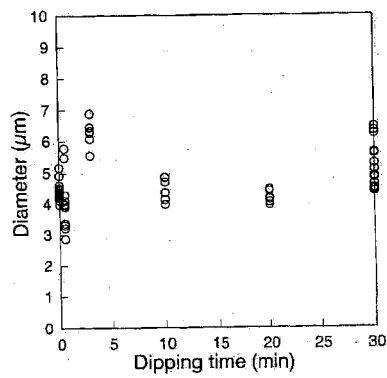
【 図 4 】



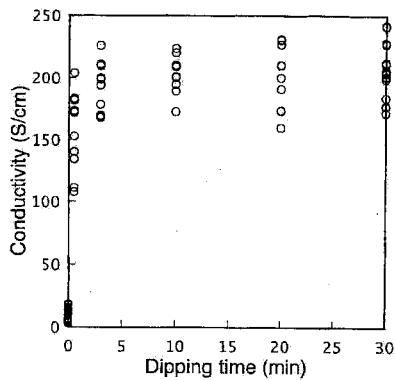
【 図 5 】



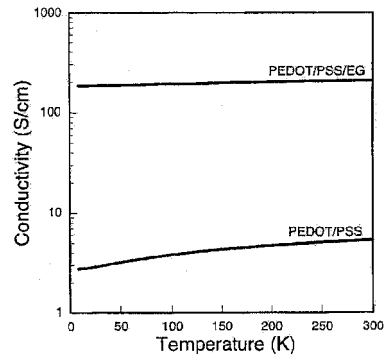
【 図 7 】



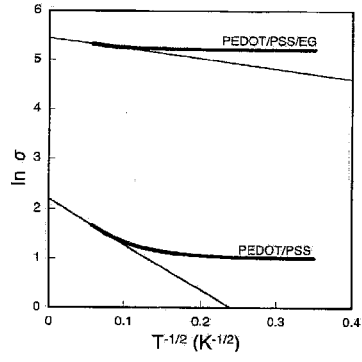
【 図 6 】



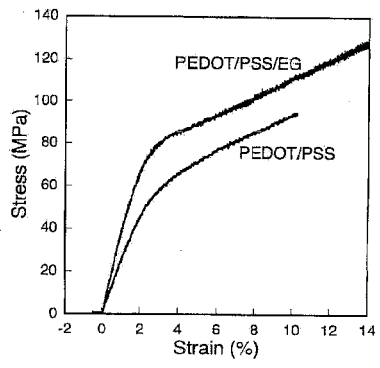
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/053467
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER D06M13/148(2006.01)i, C08J7/02(2006.01)i, D01F1/09(2006.01)i, D01F6/96(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) D06M13/00-15/715, D01F1/00-6/96 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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JCHEM(JDream2), JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2004/042743 A1 (SANTA FE SCIENCE & TECHNOLOGY, INC.), 21 May, 2004 (21.05.04), Full text & JP 2006-511675 A & US 2004-119187 A1 & EP 1576622 A & CN 1701393 A	1, 3, 5-7 2, 4
X	JP 1-33140 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 03 February, 1989 (03.02.89), Claims; page 3, upper right column, line 6 to page 4, upper left column, line 11 & JP 1-9220 A & JP 1-9221 A & JP 1-9222 A & JP 1-9223 A & JP 1-20234 A & JP 63-178138 A & US 4868284 A & US 5053166 A & DE 3704411 A & DE 3743443 C	1, 3, 5-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "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 17 May, 2007 (17.05.07)		Date of mailing of the international search report 05 June, 2007 (05.06.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053467

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-163709 A (ACHILLES CORP.), 15 July, 1991 (15.07.91), Claims; page 3, upper left column, line 12 to upper right column, line 11 (Family: none)	1, 3, 5-7
X	WO 94/10371 A1 (ACHILLES CORP.), 11 May, 1994 (11.05.94), Description, page 13, line 21 to page 16, line 19 & JP 6-220776 A & EP 667413 A1 & CN 1111170 A	1, 3, 5-7
Y	S.Ashizawa, R.Horikawa and H.Okuzaki, Effects of solvent on carrier transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate), Synthetic Metals, Volume 153, Issues 1-3, 2005.09.21, Pages 5-8	1-7
Y	JP 2005-330624 A (University of Yamanashi), 02 December, 2005 (02.12.05), Full text & US 2005-287366 A1	1-7
Y	JP 1-306608 A (Toray Industries, Inc.), 11 December, 1989 (11.12.89), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 4-202856 A (ACHILLES CORP.), 23 July, 1992 (23.07.92), Full text (Family: none)	1, 3-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053467

Claims 1 and 3-7 include a wide range of technical ideas that fibers of all conjugated conductive polymeric materials containing a dopant added thereto are immersed in a specific treating liquid to thereby improve the conductivity characteristics and mechanical properties of the fibers; the technical ideas are considered to be based on an unexpected new effect obtained experimentally. However, the methods which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to ones in which the specific conductive polymeric materials described in the description are treated. The claims hence lack a support in the meaning of Article 6 of the PCT.

The description does not clearly disclose as to what mechanism the effect of improving the conductivity characteristics and mechanical properties of fibers is based on and as to what specific property improvement that effect corresponds to. In the case other than the Examples specifically disclosed in the description, it is impossible to grasp what behavior of fibers through a treatment with a specific treating liquid can be used to judge as to whether an effect involved in the range of the technical ideas of this application has been produced.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 5 3 4 6 7									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. D06M13/148(2006.01)i, C08J7/02(2006.01)i, D01F1/09(2006.01)i, D01F6/96(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. D06M13/00-15/715, D01F1/00-6/96											
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 <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>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007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) JCHEM(JDream2), JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)											
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									
X	WO 2004/042743 A1 (SANTA FE SCIENCE & TECHNOLOGY, INC.) 2004.05.21, 全文 & JP 2006-511675 A & US 2004-119187 A1 & EP 1576622 A & CN 1701393 A	1, 3, 5-7									
Y		2, 4									
X	JP 1-33140 A (工業技術院長) 1989.02.03, 特許請求の範囲, 公報 第3頁右上欄第6行一同第4頁左上欄第11行 & JP 1-9220 A & JP 1-9221 A & JP 1-9222 A & JP 1-9223 A & JP 1-20234 A & JP 63-178138 A & US 4868284 A & US 5053166 A & DE 3704411 A & DE 3743443 C	1, 3, 5-7									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 17.05.2007		国際調査報告の発送日 05.06.2007									
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	3 4 7 4								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 5 3 4 6 7
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
X	JP 3-163709 A (アキレス株式会社) 1991.07.15, 特許請求の範囲, 公報第3頁左上欄第12行—同右上欄第11行 ファミリーなし	1, 3, 5-7
X	WO 94/10371 A1 (ACHILLES CORPORATION) 1994.05.11, 明細書第13 頁第21行—第16頁第19行 & JP 6-220776 A & EP 667413 A1 & CN 1111170 A	1, 3, 5-7
Y	S.Ashizawa, R.Horikawa and H.Okuzaki, Effects of solvent on carrier transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate), Synthetic Metals, Volume 153, Issues 1-3, 2005.09.21, Pages 5-8	1-7
Y	JP 2005-330624 A (国立大学法人山梨大学) 2005.12.02, 全文 & US 2005-287366 A1	1-7
Y	JP 1-306608 A (東レ株式会社) 1989.12.11, 全文 ファミリーなし	1-7
A	JP 4-202856 A (アキレス株式会社) 1992.07.23, 全文 ファミリー なし	1, 3-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2007/053467

請求の範囲 1, 3-7 は、ドーパントが添加されたあらゆる共役系導電性高分子材料の繊維に関し、特定処理液中に浸漬することにより繊維の導電特性並びに機械的特性を改善するという、実験的に得られた予測できない新たな効果に基づくと思料される広範な技術的思想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導電性高分子材料に係るもののみであり、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

そして、繊維の導電特性並びに機械的特性を改善するという効果が、どのようなメカニズム等に基づく、どのような具体的な特性の改善に対応したものを包含しているのかが明りように開示されておらず、具体的に開示されている例以外の場合において、特定処理液による処理前後の繊維のどのような挙動をもって、本願発明の技術的思想の範囲に包含される効果を奏することとなるのかが把握できない。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
D 0 6 M	13/535	(2006.01)	D 0 6 M 13/535
D 0 1 F	1/09	(2006.01)	D 0 1 F 1/09
D 0 1 F	6/96	(2006.01)	D 0 1 F 6/96
C 0 8 L	101/12	(2006.01)	C 0 8 L 101/12
C 0 8 L	25/18	(2006.01)	C 0 8 L 25/18
C 0 8 L	67/00	(2006.01)	C 0 8 L 67/00

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。