

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5242273号
(P5242273)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F 1

DO 6M 13/224	(2006. 01)	DO 6M 13/224
DO 6M 13/402	(2006. 01)	DO 6M 13/402
DO 6M 15/53	(2006. 01)	DO 6M 15/53
DO 1 F 9/22	(2006. 01)	DO 1 F 9/22
DO 6M 101/28	(2006. 01)	DO 6M 101:28

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2008-188035 (P2008-188035)
 (22) 出願日 平成20年7月22日 (2008. 7. 22)
 (65) 公開番号 特開2010-24582 (P2010-24582A)
 (43) 公開日 平成22年2月4日 (2010. 2. 4)
 審査請求日 平成23年7月21日 (2011. 7. 21)

(73) 特許権者 000188951
 松本油脂製菓株式会社
 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号
 (72) 発明者 橋本 善夫
 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本
 油脂製菓株式会社内
 (72) 発明者 中山 武圭
 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本
 油脂製菓株式会社内
 (72) 発明者 中川 幹生
 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本
 油脂製菓株式会社内

審査官 家城 雅美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維製造用アクリル繊維油剤およびそれを用いた炭素繊維の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内に3個以上のエステル基を有するエステル化合物と水溶性アミド系化合物を必須成分として含有し、

前記水溶性アミド系化合物が、アミド化合物をカチオン化した化合物およびアミド化合物にアルキレンオキシドを付加し、さらにカチオン化した化合物から選ばれる少なくとも1種である、炭素繊維製造用アクリル繊維油剤。

【請求項 2】

前記エステル化合物が、多塩基酸と高級アルコールとを脱水縮合させた構造を有する化合物および多価アルコールと脂肪酸とを脱水縮合させた構造を有する化合物から選ばれる少なくとも1種であり、かつ分子内の1つのエステル基が炭素-炭素結合のみを介して他のどのエステル基とも結ばれている構造を有する化合物である、請求項1に記載の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤。

【請求項 3】

油剤の不揮発分全体に占めるシリコン系化合物の重量割合が10重量%未満である、請求項1または2に記載の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤。

【請求項 4】

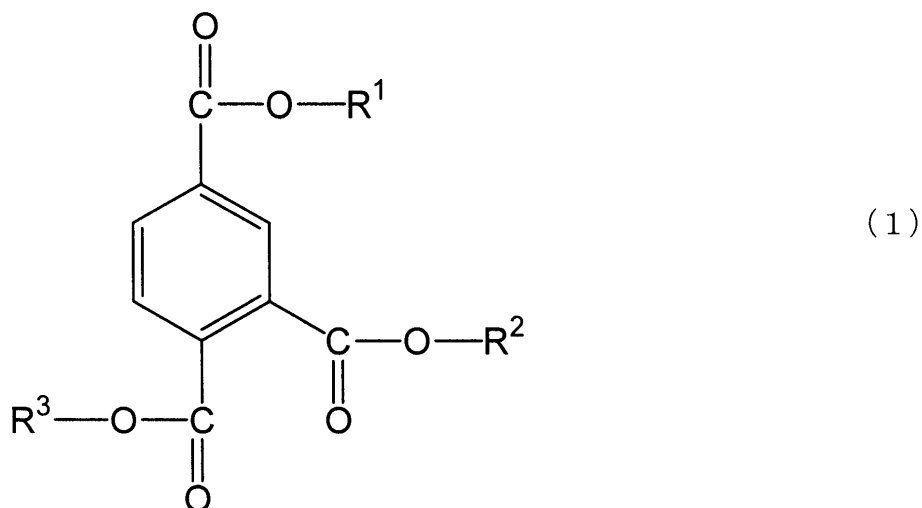
前記エステル化合物が、下記一般式(1)で示されるエステル化合物、下記一般式(2)で示されるエステル化合物および下記一般式(3)で示される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1~3のいずれかに記載の炭素繊維製造用アクリル繊維

10

20

維油剤。

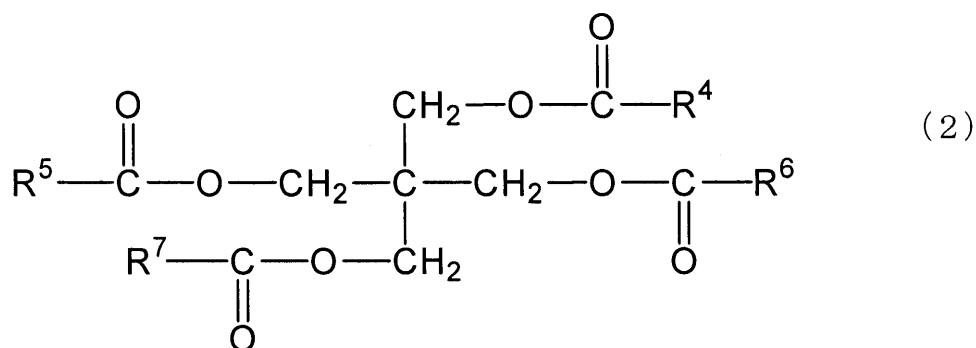
【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、いずれも炭素数 8 ~ 22 の炭化水素基であり、同一であってもよく、異なってもよい。)

【化 2】

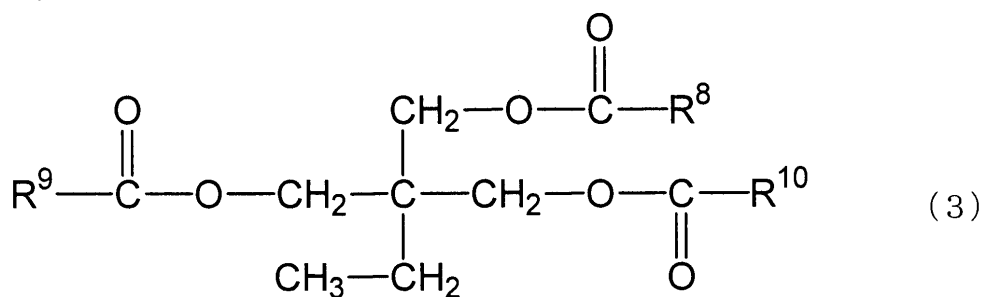


20

(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、いずれも炭素数 7 ~ 21 の炭化水素基であり、同一であってもよく、異なってもよい。)

30

【化 3】



40

(式中、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、いずれも炭素数 7 ~ 21 の炭化水素基であり、同一であってもよく、異なってもよい。)

【請求項 5】

前記アミド化合物が、分子内に 2 個以上のアミノ基を有するポリアミンと脂肪酸とを反応して得られる化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤。

【請求項 6】

不揮発分全体に占める前記エステル化合物の重量割合が 10 ~ 95 重量%であり、不揮発分全体に占める前記水溶性アミド系化合物の重量割合が 3 ~ 65 重量%である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤。

50

【請求項 7】

さらにポリカルボン酸ポリエーテル系化合物を含有し、不揮発分全体に占める重量割合が 0.5 ~ 40 重量%である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤。

【請求項 8】

さらに酸化防止剤を含有し、不揮発分全体に占める重量割合が 0.1 ~ 10 重量%である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤。

【請求項 9】

空气中 250℃にて 1 時間加熱処理後の重量減少率が 30%未満である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤。

10

【請求項 10】

水中に分散したエマルジョンとなっている、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤を炭素繊維製造用アクリル繊維に付着させる付着処理工程と、付着処理後のアクリル繊維を 200 ~ 300℃の酸化性雰囲気中で耐炭化繊維に転換する耐炭化処理工程と、前記耐炭化繊維をさらに 300 ~ 2000℃の不活性雰囲気中で炭化させる炭素化処理工程とを含む、炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維製造用アクリル繊維油剤およびそれを用いた炭素繊維の製造方法に関する。より詳しくは、炭素繊維製造用アクリル繊維(以下、プレカーサーと称することがある)に使用した場合に、優れた工程通過性が得られる炭素繊維製造用アクリル繊維油剤(以下、プレカーサー油剤と称することがある)と、それを用いた炭素繊維の製造方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

炭素繊維はその優れた機械的特性を利用して、マトリックス樹脂と称されるプラスチックとの複合材料用の補強繊維として、航空宇宙用途、スポーツ用途、一般産業用途等に幅広く利用されている。

30

炭素繊維を製造する方法としては、プレカーサーを 200 ~ 300℃の酸化性雰囲気中で耐炭化繊維に転換し、続いて 300 ~ 2000℃の不活性雰囲気中で炭素化する方法が一般的である。これらの高熱による焼成時には、単繊維同士の融着が発生し、得られた炭素繊維の品質、品位を低下させるという問題がある。

【0003】

この融着を防止するため、優れた耐熱性および繊維 - 繊維間の平滑性による優れた剥離性を有するシリコン系油剤、特に架橋反応により耐熱性をさらに向上出来るアミノ変性シリコン系油剤をプレカーサーに付与する技術が多数提案され(特許文献 1 ~ 6 参照)、工業的に広く利用されている。

40

【特許文献 1】特開平 6 - 220722 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 117128 号公報

【特許文献 3】特開 2001 - 172879 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 371477 号公報

【特許文献 5】特開 2003 - 201346 号公報

【特許文献 6】特開 2004 - 244771 号公報

【0004】

しかしながら一方で、付着処理したシリコン系油剤は、繊維から脱落して粘着物となり、それがプレカーサー製造工程における乾燥ローラーやガイド等に堆積し、繊維が巻き

50

付いたり断系したりする等の操業性低下を引き起こす原因になるという問題があった。また、耐炎化工程の酸化性雰囲気中でその一部が酸化ケイ素を、炭素化工程の不活性雰囲気中で不活性ガスとして窒素が使用される場合窒化ケイ素を生成し、これらスケールが堆積して、操業性や稼働性を低下させたり、焼成炉の損傷を招いたりするという問題を有していた。

さらに、シリコン系油剤の持つ繊維 - 繊維間平滑性による優れた剥離性は、単繊維間の融着防止には有効に働く一方で、非常に多数の繊維束が同時に平行に走行する焼成工程においては、各々の繊維束幅がシリコン系油剤の平滑性で広がることにより、隣接する繊維束との間隔が狭くなり、場合によってはその干渉により毛羽が生じるという不都合がある。

10

これらの問題を回避するため、シリコン系化合物の含有量を低減した油剤や、シリコン系化合物を使用しない油剤等が提案されている。たとえば、ビスフェノール A 系の芳香族化合物とアミノ変性シリコンとを組み合わせた油剤(特許文献 7 ~ 10 参照)や、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物の脂肪酸エステルを主成分とする油剤(特許文献 11 および 12 参照)がある。

【0005】

しかしながらこれらの油剤は、シリコン系化合物に起因する上記の操業性等の問題を抑制する事には効果があるが、油剤組成中に、内分泌攪乱物質(いわゆる環境ホルモン)に該当する疑いのあるビスフェノール A 系化合物を含有するという使用上の安全性に劣るとの欠点があった。

20

【特許文献 7】特開 2000 - 199183 号公報

【特許文献 8】特開 2002 - 266239 号公報

【特許文献 9】特開 2004 - 211240 号公報

【特許文献 10】特開 2005 - 89884 号公報

【特許文献 11】再公表 WO 97 - 09474 号パンフレット

【特許文献 12】特開 2004 - 143645 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

かかる従来の技術背景に鑑み、本発明の目的は、炭素繊維製造における繊維間の融着防止と安定した操業性とを両立させることができ、しかも、環境ホルモンの疑いのない、炭素繊維製造用アクリル繊維油剤と、それを用いた炭素繊維の製造方法とを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、特定のエステル化合物と水溶性アמיד系化合物を必須成分として含有する炭素繊維製造用アクリル繊維油剤であれば、上記問題点を一挙に解決できるという知見を得て、本発明に到達した。

【0008】

すなわち、本発明にかかる炭素繊維製造用アクリル繊維油剤は、分子内に 3 個以上のエステル基を有するエステル化合物と水溶性アמיד系化合物を必須成分として含有する炭素繊維製造用アクリル繊維油剤である。

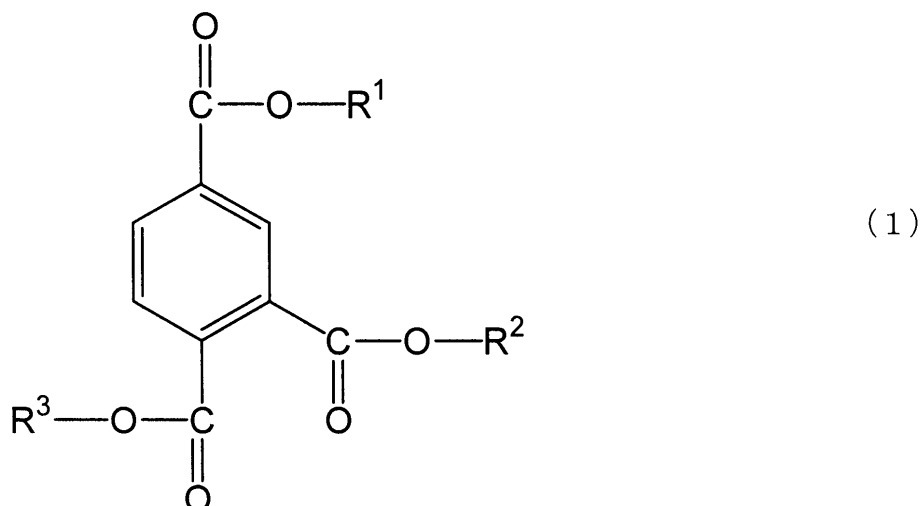
40

また、発明にかかる炭素繊維製造用アクリル繊維油剤において、油剤の不揮発分全体に占めるシリコン系化合物の重量割合が 10 重量%未満であることが好ましい。

【0009】

前記エステル化合物は、下記一般式(1)で示されるエステル化合物、下記一般式(2)で示されるエステル化合物および下記一般式(3)で示される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。

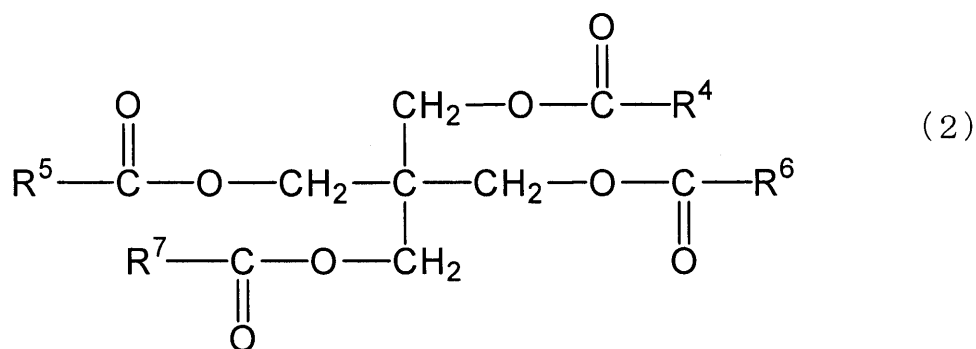
【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、いずれも炭素数 8 ~ 22 の炭化水素基であり、同一であってもよく、異なってもよい。)

【化 2】

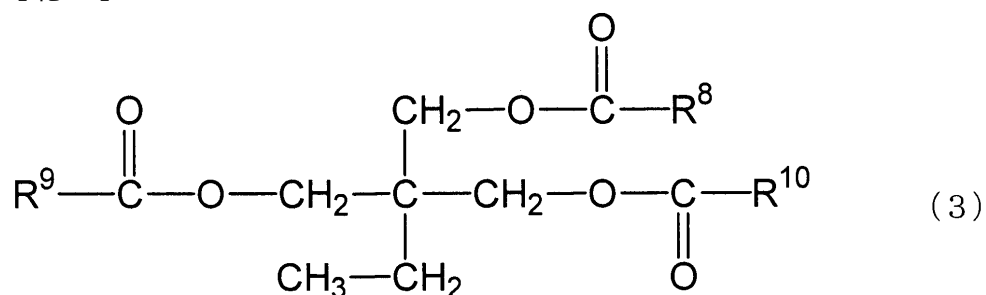


20

(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、いずれも炭素数 7 ~ 21 の炭化水素基であり、同一であってもよく、異なってもよい。)

30

【化 3】



(式中、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、いずれも炭素数 7 ~ 21 の炭化水素基であり、同一であってもよく、異なってもよい。)

40

【0010】

前記水溶性アミド系化合物は、前記水溶性アミド系化合物が、アミド化合物をカチオン化した化合物、アミド化合物にアルキレンオキシドを付加した化合物およびアミド化合物にアルキレンオキシドを付加し、さらにカチオン化した化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。また前記アミド化合物は、分子内に 2 個以上のアミノ基を有するポリアミンと脂肪酸とを反応して得られる化合物であることが好ましい。

【0011】

不揮発分全体に占める前記エステル化合物の重量割合は 10 ~ 95 重量%、不揮発分全

50

体に占める前記水溶性アמיד系化合物の重量割合は3～65重量%であることが好ましい。

【0012】

また、本発明にかかる炭素繊維製造用アクリル繊維油剤は、さらにポリカルボン酸ポリエステル系化合物を含有し、不揮発分全体に占める重量割合が0.5～40重量%であることが好ましい。また、さらに酸化防止剤を含有し、不揮発分全体に占める重量割合が0.1～10重量%であることが好ましい。

本発明にかかる炭素繊維製造用アクリル繊維油剤は、空气中250℃にて1時間加熱処理後の重量減少率が30%未満であることが好ましい。また、本発明にかかる炭素繊維製造用アクリル繊維油剤は、水中に分散したエマルジョンとなっていることが好ましい。

10

【0013】

また、本発明にかかる炭素繊維の製造方法は、上記炭素繊維製造用アクリル繊維油剤を炭素繊維製造用アクリル繊維に付着させる付着処理工程と、付着処理後のアクリル繊維を200～300℃の酸化性雰囲気中で耐炭化繊維に転換する耐炭化処理工程と、前記耐炭化繊維をさらに300～2000℃の不活性雰囲気中で炭化させる炭素化処理工程とを含む製造方法である。

【発明の効果】

【0014】

本発明の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤は、これを予めプレカーサーに付着させる処理を行うことによって、炭素繊維製造における繊維間の融着防止と安定した操作性とを両立させることができる。しかも、この炭素繊維製造用アクリル繊維油剤は、環境ホルモンの疑いがない。また、本発明の炭素繊維の製造方法では、この炭素繊維製造用アクリル繊維油剤を付着させるので、高品位の炭素繊維を製造できる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の炭素繊維製造用アクリル繊維油剤（プレカーサー油剤）は、炭素繊維製造に用いられるアクリル繊維（炭素繊維のプレカーサー）に付与することを目的とした油剤であり、分子内に3個以上のエステル基を有するエステル化合物と水溶性アמיד系化合物を必須成分として含有するものである。まず、炭素繊維製造用アクリル繊維油剤を構成する各成分を説明する。

30

〔エステル化合物〕

本発明のプレカーサー油剤においては、分子内に3個以上のエステル基を有するエステル化合物が油剤構成の必須成分である。上記エステル化合物は、炭素繊維の製造において、製糸時操作性を維持しつつ、焼成時操作性を高める成分である。このエステル化合物は、その優れた耐熱性により、後述するアמיד系カチオン化合物と共に耐炭化処理工程中においても繊維上に残存し、単繊維間の融着を防止する。また、繊維—繊維間摩擦が高いことにより繊維束の集束性を向上させ、良好な焼成時操作性を実現する。

【0016】

エステル化合物は、分子内に3個以上のエステル基を有する化合物であれば、特に限定はないが、たとえば、分子内に3個以上のエステル基を有し、さらに、その1つのエステル基が炭素—炭素結合のみを介して他のどのエステル基とも結ばれている構造を有するエステル化合物等を挙げることができる。このようなエステル化合物は、たとえば、多塩基酸と高級アルコールとを脱水縮合させたり、多価アルコールと脂肪酸とを脱水縮合させたりして製造される。

40

【0017】

エステル化合物の具体例としては、上記一般式(1)で示されるエステル化合物(1)、上記一般式(2)で示されるエステル化合物(2)、上記一般式(3)で示されるエステル化合物(3)、ジペンタエリスリトールの6つの水酸基がエステル化された化合物等を挙げることができる。これらのエステル化合物は1種または2種以上を併用してもよい。

50

エステル化合物のうちでも、エステル化合物(1)、エステル化合物(2)およびエステル化合物(3)から選ばれる少なくとも1種の化合物は、その耐熱性が高く、しかも、後述する炭素繊維の製造方法の耐炎化処理工程において、繊維-繊維間の融着防止および繊維束の集束性維持について著しい効果を得ることができるため好ましい。

【0018】

エステル化合物(1)は、公知の製造方法で製造することができ、たとえば、トリメリット酸と高級アルコールとの脱水縮合により製造される。エステル化合物(1)中の $R^1 \sim R^3$ は、いずれも炭素数8~22(好ましくは炭素数が8~18、より好ましくは10~13)の炭化水素基であり、直鎖状であってもよく、側鎖を有していてもよい。 $R^1 \sim R^3$ としては、たとえば、2-エチルヘキシル基、イソデシル基、ラウリル基、イソトリデシル基、ステアリル基、イソステアリル基、オレイル基等を挙げることができる。

10

エステル化合物(1)の具体例としては、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート、トリイソトリデシルトリメリテート等を挙げることができる。これらのエステル化合物(1)は1種または2種以上を併用してもよい。

【0019】

エステル化合物(2)は、公知の製造方法で製造することができ、たとえば、ペンタエリスリトールと高級脂肪酸との脱水縮合により製造される。エステル化合物(2)中の $R^4 \sim R^7$ は、いずれも炭素数7~21(好ましくは炭素数が11~21、より好ましくは15~17)の炭化水素基であり、直鎖状であってもよく、側鎖を有していてもよい。また、 $R^4 \sim R^7$ は、いずれも飽和炭化水素基であってもよく、不飽和炭化水素基であってもよい。 $R^4 \sim R^7$ としては、たとえば、カプリル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸からカルボキシル基を除いた構造の炭化水素基等を挙げることができる。これらの $R^4 \sim R^7$ のうちでも、耐熱性の点で、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸からカルボキシル基を除いた構造の炭化水素基等が好ましい。

20

エステル化合物(2)の具体例としては、ペンタエリスリトールテトララウレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトライソステアレート、ペンタエリスリトールテトラオレート等を挙げることができる。これらのエステル化合物(2)は1種または2種以上を併用してもよい。

【0020】

30

エステル化合物(3)は、公知の製造方法で製造することができ、たとえば、トリメチロールプロパンと高級脂肪酸との脱水縮合により製造される。エステル化合物(3)中の $R^8 \sim R^{10}$ は、いずれも炭素数7~21(好ましくは炭素数が11~21、より好ましくは15~17)の炭化水素基であり、直鎖状であってもよく、側鎖を有していてもよい。また、 $R^8 \sim R^{10}$ は、いずれも飽和炭化水素基であってもよく、不飽和炭化水素基であってもよい。 $R^8 \sim R^{10}$ としては、たとえば、上記 $R^4 \sim R^7$ として例示した炭化水素基等をそのまま挙げることができ、好ましいものについても同様である。

エステル化合物(3)の具体例としては、トリメチロールプロパントリラウレート、トリメチロールプロパントリステアレート、トリメチロールプロパントリイソステアレート、トリメチロールプロパントリオレート等を挙げることができる。これらのエステル化合物(3)は1種または2種以上を併用してもよい。

40

【0021】

〔水溶性アמיד系化合物〕

本発明のプレカーサー油剤においては、水溶性アמיד系化合物が第2の必須成分となる。水溶性アמיד系化合物は、耐熱性に優れ且つ、その構造中に窒素原子を有することから、アクリル系繊維であるプレカーサーに対する親和性に優れる為、繊維上に均一な耐熱皮膜を形成する事ができる。さらに、本化合物自身が水溶性である為、特に本発明のプレカーサー油剤を水エマルジョンとしてプレカーサーに付与する際には、繊維上に均一皮膜を形成する能力が高い。よって、前述のエステル化合物と共に耐炎化処理工程および炭素化初期工程においても繊維上に均一皮膜として残存し、単繊維間の融着を効果的に防止

50

する。また、エステル化合物とともに水溶性アמיד系化合物を必須成分として含有することにより、優れた焼成時操業性、融着防止性を得るに適切な摩擦特性を有する皮膜を繊維上に形成することとなり、後述のシリコン系化合物を不要または大幅に低減することができる。また、シリコン系化合物に起因する操業性等の問題を大幅に抑制することが可能となる。

【0022】

水溶性アמיד系化合物は、水溶性を有するアמיד化合物であれば特に限定されないが、繊維 - 繊維間平滑性および耐熱性の点から、アמיד化合物をカチオン化した化合物、アמיד化合物にアルキレンオキシドを付加した化合物、アמיד化合物にアルキレンオキシドを付加し、さらにカチオン化した化合物が好ましい。水溶性アמיד系化合物は 1 種または 2 種以上を併用してもよい。またこれら水溶性アמיד系化合物は、公知の製造方法で製造することができる。

10

【0023】

上記のアמיד化合物としては、分子内にアミド結合を有する化合物であれば特に限定されないが、分子内に 2 個以上（好ましくは 2 ~ 5 個、さらに好ましくは 2 ~ 3 個）のアミノ基を有するポリアミンと脂肪酸とを反応して得られる化合物であることが好ましい。これらアמיד化合物は公知の製造方法で製造することができ、例えば 140 ~ 170 でアמיד化反応を行い、アמיד化合物を得ることができる。

【0024】

上記のポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリエチレンポリアミン、プロピレンジアミン、ジプロピレンジアミン、トリプロピレンテトラミン等のポリプロピレンポリアミン、ブチレンジアミン、ジブチレントリアミン等のポリブチレンポリアミン等のポリアルキルポリアミン、フェニレンジアミン等が挙げられ、これらの中でも、繊維 - 繊維間平滑性および焼成後のタール化残存物低減の観点から、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンが好ましい。

20

上記の脂肪酸としては、炭素数 8 ~ 30 の脂肪酸が好ましく、炭素数が 12 ~ 22 の脂肪酸がより好ましく、炭素数が 16 ~ 18 の脂肪酸がさらに好ましい。炭素数が 8 未満であると化合物の耐熱性が低下することがあり、また、炭素数が 30 を超えると化合物の水に対する分散性が悪くなることがある。また脂肪酸は、飽和脂肪酸であっても、不飽和脂肪酸であってもよく、脂肪酸からカルボキシル基を除いた炭化水素基は直鎖状であっても、分岐を有してもよい。脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられ、これらのなかでもパルミチン酸、ステアリン酸が好ましい。

30

【0025】

アמיד化合物をカチオン化した化合物として特に限定はないが、例えばエピクロルヒドリン、トリメチルホスフェート、トリエトキシホスフェート、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、トリメチルクロライド等のカチオン化剤により公知の方法に従い、100 ~ 130 でアמיד化合物のカチオン化反応を行い、水溶性アמיד系化合物を得ることができる。

40

アמיד化合物にアルキレンオキシドを付加した化合物として特に限定はないが、例えば公知の方法に従い、アルキレンオキシドを付加して得ることができる。アルキレンオキシドとしては、炭素数が 2 ~ 4 のアルキレンオキシドが好ましく、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどが挙げられ、これらの中でもエチレンオキシドが好ましい。これらのアルキレンオキシドは 2 種以上を併用することができ、その単位はランダムまたはブロックのいずれであってもよい。アルキレンオキシドの付加モル数は 5 ~ 100 が好ましく、10 ~ 30 がより好ましく、10 ~ 20 がさらに好ましい。付加モル数が 5 未満であると水に対する分散性が低下する場合があります、100 を超えると熱安定性や繊維に対する親和性が低くなり場合がある。

アמיד化合物にアルキレンオキシドを付加し、さらにカチオン化した化合物として特

50

に限定はないが、例えば公知の方法に従い、上記に例示されるアルキレンオキシドを付加し、さらに公知の方法に従い、上記に例示されるカチオン化剤によりカチオン化して得ることができる。

【0026】

〔シリコン系化合物〕

本発明のプレカーサー油剤において、上記のエステル化合物と水溶性アミド系化合物を必須成分として含有することにより、シリコン系化合物を不要にまたは大幅に低減することができる。本発明の効果を阻害しない範囲でシリコン系化合物を含有してもよいが、シリコン系化合物に起因する操作性等の問題を確実に抑制するためには、プレカーサー油剤の不揮発分全体に占めるシリコン系化合物の重量割合を小さくすることが好ましく、例えば10重量%未満とすることが好ましい。

10

シリコン系化合物は、分子内にシリコン結合(- O - Si - O -)を複数有する有機ケイ素化合物であれば、特に限定はなく、ジメチルシリコン；アミノ変性シリコン、エポキシ変性シリコン、アルキレンオキサイド変性シリコン等の各種変性シリコン；それらの混合物等が挙げられる。

【0027】

〔ポリカルボン酸ポリエーテル系化合物〕

本発明のプレカーサー油剤においては、ポリカルボン酸ポリエーテル系化合物をさらに含有することが好ましい。ポリカルボン酸ポリエーテル系化合物は、その優れた耐熱性および構造・性状の特性より、上述の必須成分であるエステル化合物および水溶性アミド系化合物の相溶化剤として働く。このポリカルボン酸ポリエーテル系化合物の存在により、エステル化合物および水溶性アミド系化合物はより均一に繊維表面に耐熱皮膜を形成し、焼成工程における単繊維の融着をより効果的に防止する。

20

ポリカルボン酸ポリエーテル系化合物は、ポリカルボン酸とポリエーテルより合成される化合物であれば特に限定はないが、例えばコハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸またはその無水物と、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールまたはそのアルキル、アリルエーテルなどとの縮合物などが挙げられる。

ポリカルボン酸化合物としては、具体的には、日油(株)製の“マリアリム”(登録商標)AKM-0531、“マリアリム”(登録商標)AWS-0851、“マリアリム”(登録商標)HKM-50A、“マリアリム”(登録商標)AAB-0851などが挙げられる。

30

なお、これらのポリカルボン酸ポリエーテル系化合物は1種または2種以上を併用してもよい。

【0028】

〔酸化防止剤〕

酸化防止剤は、耐炎化処理工程における加熱によってプレカーサー油剤の熱分解を効果的に抑制し、繊維-繊維間の融着防止効果を高める成分である。

酸化防止剤としては、特に限定はないが、焼成炉汚染防止の観点から、有機酸化防止剤が好ましい。有機酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤等が挙げられ、たとえば、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール、トリオクタデシルフォスファイト、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、ジオレイル-チオジプロピオネート等を挙げることができる。これらの有機酸化防止剤は1種または2種以上を併用してもよい。

40

【0029】

〔界面活性剤〕

界面活性剤は、乳化剤として使用され、プレカーサー油剤を乳化または分散させた状態にする成分であり、繊維への均一な付着性および作業環境の安全性を向上させることがで

50

きる。

界面活性剤としては、特に限定されず、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤から、公知のものを適宜選択して使用することができる。界面活性剤は、1種または2種以上を併用してもよい。

非イオン系界面活性剤としては、たとえば、アルキレンオキサイド付加非イオン系界面活性剤（高級アルコール、高級脂肪酸、アルキルフェノール、スチレン化フェノール、ベンジルフェノール、ソルビタン、ソルビタンエステル、ヒマシ油、硬化ヒマシ油等にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド（2種以上の併用可）を付加させたもの）、ポリアルキレングリコールに高級脂肪酸等を付加させたもの、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体等を挙げることができる。

10

アニオン系界面活性剤としては、たとえば、カルボン酸（塩）、高級アルコール・高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、スルホン酸塩、高級アルコール・高級アルコールエーテルの磷酸エステル塩等を挙げることができる。

カチオン系界面活性剤としては、たとえば、第4級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤（ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、オレイルメチルエチルアンモニウムエトサルフェート等）、アミン塩型カチオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルアミン乳酸塩等）等を挙げることができる。

両性界面活性剤としては、たとえば、アミノ酸型両性界面活性剤（ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等）、ベタイン型両性界面活性剤（ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等）等を挙げることができる。

20

【0030】

〔プレカーサー油剤〕

本発明のプレカーサー油剤は、上記のエステル化合物と水溶性アמיד系化合物とを必須成分として含む油剤である。本発明のプレカーサー油剤において、シリコン系化合物の含有量は少ないほうが好ましく、詳細には不揮発分全体に占めるシリコン系化合物の重量割合は10重量%未満が好ましく、5重量%以下がより好ましく、3重量%以下がさらに好ましく、1重量%以下が特に好ましい。不揮発分全体に占めるシリコン系化合物の重量割合が10%重量以上となると、耐炎化工程および炭素化工程でのスケール堆積により操作性や稼働性があり好ましくない。なお、本発明において不揮発分とは、油剤を105℃で熱処理して溶媒等を除去し、恒量に達した時の絶乾成分を意味する。

30

【0031】

本発明のプレカーサー油剤の不揮発分全体に占めるエステル化合物の重量割合については、特に限定はないが、炭素繊維の製造における焼成時操作性および繊維-繊維間の融着防止性のバランス保持という観点からは、10~95重量%が好ましく、20~80重量%がより好ましく、30~60重量%がさらに好ましく、40~50重量%が特に好ましい。エステル化合物の重量割合が95重量%を超えると、必然的にもう一つの必須成分である水溶性アמיד系化合物の重量割合が5重量%未満となり、繊維-繊維間の融着防止性が不十分となる。一方、エステル化合物の重量割合が10重量%より少なくなると、耐炎化処理工程における繊維束の集束性が不足して良好な焼成時操作性が得られないことがある。

40

【0032】

本発明のプレカーサー油剤の不揮発分全体に占める水溶性アמיד系化合物の重量割合については、特に限定はないが、炭素繊維の製造における焼成時操作性および繊維-繊維間の融着防止性のバランス保持という観点からは、3~60重量%が好ましく、5~50重量%がより好ましく、10~40重量%がさらに好ましく、15~30重量%が特に好ましい。水溶性アמיד系化合物の重量割合が3重量%より少なくなると、プレカーサーへの油剤の親和性および耐熱性が不足し、繊維-繊維間の融着防止性が不十分となる。一方、水溶性アמיד系化合物の重量割合が60重量%を超えると、焼成時操作性が不足し、また、プレカーサー焼成後の油剤成分のタール化残存物により、かえって繊維-繊維間の融着が大きくなり、炭素繊維の強度が低くなることがある。

50

【0033】

本発明のプレカーサー油剤はポリカルボン酸ポリエーテル系化合物をさらに含んでもよく、プレカーサー油剤の不揮発分全体に占めるポリカルボン酸ポリエーテル系化合物の重量割合については、特に限定はないが、エステル化合物と水溶性アמיד系化合物の相溶化効果と製糸時操業性という観点からは、0.5～40重量%が好ましく、1～30重量%がより好ましく、1～10重量%がさらに好ましく、2～5重量%が特に好ましい。ポリカルボン酸ポリエーテル系化合物の重量割合が40重量%を超えると、製糸工程における乾燥ローラーなどに油剤粘着物が堆積し、製糸時操業性が悪くなることがある。

【0034】

本発明のプレカーサー油剤は酸化防止剤をさらに含んでもよく、プレカーサー油剤の不揮発分全体に占める酸化防止剤の重量割合については、特に限定はないが、油剤の熱分解抑制効果と、例えば本油剤をエマルジョンとする場合の乳化安定性という観点からは、0.1～10重量%が好ましく、0.5～5重量%がより好ましく、1～3重量%がさらに好ましい。

【0035】

本発明のプレカーサー油剤は界面活性剤をさらに含んでもよい。プレカーサー油剤の不揮発分全体に占める界面活性剤の重量割合については、特に限定はないが、乳化剤として使用したときのエマルジョンの乳化安定性と、油剤の耐熱性維持の観点からは、5～50重量%が好ましく、10～40重量%がより好ましく、20～30重量%がさらに好ましい。

【0036】

本発明のプレカーサー油剤はさらに上記した成分以外にも、高級アルコール・高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、スルホン酸塩、高級アルコール・高級アルコールエーテルの燐酸エステル塩、第4級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤、アミン塩型カチオン系界面活性剤等の制電剤；高級アルコールのアルキルエステル、高級アルコールエーテル、ワックス類等の平滑剤；抗菌剤；防腐剤；防錆剤；および吸湿剤等を、本発明の効果を阻害しない範囲で含有してもさしつかえない。

【0037】

プレカーサー油剤は、不揮発分のみからなる上述の成分で構成されていてもよいが、繊維への均一な付着性および作業環境の安全性の面からは、乳化剤として界面活性剤を含み、水に乳化または分散させて、水中に分散したエマルジョンとなっている状態が好ましい。

本発明のプレカーサー油剤が水を含む場合、プレカーサー油剤全体に占める水の重量割合、不揮発分の重量割合については、特に限定はなく、たとえば、本発明のプレカーサー油剤を輸送する際の輸送コストや、エマルジョン粘度に因るところの取扱い性等を考慮して適宜決定すればよい。プレカーサー油剤全体に占める水の重量割合は、好ましくは0.1～99.9重量%、さらに好ましくは10～99.5重量%、特に好ましくは50～99重量%である。プレカーサー油剤全体に占める不揮発分の重量割合（濃度）は、好ましくは0.01～99.9重量%、さらに好ましくは0.5～90重量%、特に好ましくは1～50重量%である。

【0038】

本発明のプレカーサー油剤は、上記で説明した成分を混合することによって製造することができる。特に、プレカーサー油剤が水中で乳化または分散させた状態の組成物である場合、上記で説明した成分を乳化・分散させる方法については特に限定されず、公知の手法が採用できる。このような方法としては、たとえば、プレカーサー油剤を構成する各成分を攪拌下の温水中に投入して乳化分散する方法や、プレカーサー油剤を構成する各成分を混合し、ホモジナイザー、ホモミキサー、ボールミル等を用いて機械せん断力を加えつつ、水を徐々に投入して転相乳化する方法等が挙げられる。

【0039】

本発明のプレカーサー油剤の重量減少率については、特に限定はないが、耐炎化処理工

10

20

30

40

50

程における耐熱性および繊維 - 繊維間の融着防止効果の点からは、空气中 250 にて 1 時間加熱処理後の重量減少率が 30 % 未満であると好ましく、25 % 未満であるとさらに好ましい。重量減少率が 30 % 以上の場合、耐炭化処理工程において繊維上に残存する油剤皮膜が少なくなり、繊維 - 繊維間の融着防止効果が十分に得られないことがある。

【0040】

本発明のプレカーサー油剤を用いて炭素繊維を製造することができる。本発明のプレカーサー油剤を用いた炭素繊維の製造方法は、特に限定されないが、たとえば、以下の製造方法を挙げることができる。

〔炭素繊維の製造方法〕

本発明の炭素繊維の製造方法は、付着処理工程と、耐炭化処理工程と、炭素化処理工程とを含む。

付着処理工程は、炭素繊維製造用アクリル繊維（プレカーサー）を製糸し、得られたプレカーサーに炭素繊維製造用アクリル繊維油剤（プレカーサー油剤）を付着させる工程である。付着処理工程では、プレカーサー油剤をプレカーサーに付着させる。

プレカーサーは、少なくとも 95 モル % 以上のアクリロニトリルと、5 モル % 以下の耐炭化促進成分とを共重合させて得られるポリアクリロニトリルを主成分とするアクリル繊維から構成される。耐炭化促進成分としては、アクリロニトリルに対して共重合性を有するビニル基含有化合物が好適に使用できる。プレカーサーの単繊維繊維度については、特に限定はないが、性能と製造コストのバランスから、好ましくは 0.1 ~ 2.0 dTex である。また、プレカーサーの繊維束を構成する単繊維の本数についても特に限定はないが、性能と製造コストのバランスから、好ましくは 1,000 ~ 96,000 本である。

プレカーサー油剤は、付着処理工程のどの段階でプレカーサーに付着させても良い。すなわち、プレカーサー油剤を紡糸直後に付着しても良いし、延伸後に付着しても良いし、その後の巻き取り段階で付着しても良い。その付着方法に関しては、プレカーサー油剤が不揮発分のみからなる場合は、ストレートオイルとしてローラー等を使用して付着しても良いし、プレカーサー油剤が水や有機溶剤等の溶媒中に乳化または分散させたエマルジョンの場合は、浸漬法、スプレー法等で付着しても良い。

付着処理工程において、プレカーサー油剤の付与率は、繊維 - 繊維間の融着防止効果を得ることと、炭素化処理工程において油剤のタール化物物によって炭素繊維の品質低下を防止することとのバランスからは、プレカーサーの重量に対して好ましくは 0.1 ~ 2 重量 % であり、さらに好ましくは 0.3 ~ 1.5 重量 % である。プレカーサー油剤の付与率が 0.1 重量 % 未満であると、単繊維間の融着を十分に防止できず、得られる炭素繊維の強度が低下することがある。一方、プレカーサー油剤の付与率が 2 重量 % 超であると、プレカーサー油剤が単繊維間を必要以上に覆うため、耐炭化処理工程において繊維への酸素の供給が妨げられ、得られる炭素繊維の強度が低下することがある。なお、ここでいうプレカーサー油剤の付与率とは、プレカーサー重量に対するプレカーサー油剤の付着した不揮発分重量の百分率で定義される。

【0041】

耐炭化処理工程は、付着処理後のアクリル繊維（プレカーサー油剤が付着したアクリル繊維）を 200 ~ 300 の酸化性雰囲気中で耐炭化繊維に転換する工程である。酸化性雰囲気とは、通常、空気雰囲気であればよい。酸化性雰囲気の温度は好ましくは 230 ~ 280 である。耐炭化処理工程では、付着処理後のアクリル繊維に対して、延伸比 0.90 ~ 1.10（好ましくは 0.95 ~ 1.05）の張力をかけながら、20 ~ 100 分間（好ましくは 30 ~ 60 分間）にわたって熱処理が行われる。この耐炭化処理では、分子内環化および環への酸素付加を経て、耐炭化構造を持つ耐炭化繊維が製造される。

【0042】

炭素化処理工程は、耐炭化繊維をさらに 300 ~ 2000 の不活性雰囲気中で炭化させる工程である。炭素化処理工程では、まず、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中、300 から 800 まで温度勾配を有する焼成炉で、耐炭化繊維に対して、延伸比 0.95 ~ 1.15 の張力をかけながら、数分間熱処理して、予備炭素化処理工程（第一炭素化処

理工程)を行うのが好ましい。その後、より炭素化を進行させ、且つグラファイト化を進行させるために、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中で、第一炭素化処理工程に対して延伸比0.95~1.05の張力をかけながら、数分間熱処理して、第二炭素化処理工程を行い、耐炎化繊維が炭素化される。第二炭素化処理工程における熱処理温度の制御については、温度勾配をかけながら、最高温度を1000以上(好ましくは1000~2000)とすることがよい。この最高温度は、所望する炭素繊維の要求特性(引張強度、弾性率等)に応じて適宜選択して決定される。

【0043】

本発明の炭素繊維の製造方法では、弾性率がさらに高い炭素繊維が所望される場合は、炭素化処理工程に引き続いて、黒鉛化処理工程を行うこともできる。黒鉛化処理工程は、通常、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中、炭素化処理工程で得られた繊維に対して張力をかけながら、2000~3000の温度で行われる。

10

このようにして得られた炭素繊維には、目的に応じて、複合材料とした時のマトリックス樹脂との接着強度を高めるための表面処理を行うことができる。表面処理方法としては、気相または液相処理を採用でき、生産性の観点からは、酸、アルカリなどの電解液による液相処理が好ましい。さらに、炭素繊維の加工性、取り扱い性を向上させるために、マトリックス樹脂に対して相溶性の優れる各種サイジング剤を付与することもできる。

【実施例】

【0044】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、ここに記載した実施例に限定されるものではない。なお、実施例4、8は参考例とする。以下の実施例に示されるパーセント(%)は特に限定しない限り、「重量%」を示す。各特性値の測定は以下に示す方法に基づいて行った。

20

【0045】

<油剤の付与率>

油剤付与後のプレカーサーの油剤の付与率は、ソックスレー抽出器によるエタノール抽出法により算出した。但し、シリコン系化合物を含む実施例8、9、比較例1については、以下の方法で付与率を算出した。

油剤付与後のプレカーサーを水酸化カリウム/ナトリウムブチラートでアルカリ溶融した後、水に溶解して塩酸でpH1に調整した。これを亜硫酸ナトリウムとモリブデン酸アンモニウムを加えて発色させ、ケイモリブデンブルーの比色定量(波長815nm)を行い、ケイ素の含有量を求めた。ここで求めたケイ素含有量と予め同法で求めた油剤中のケイ素含有量の値を用いて、プレカーサー油剤の付与率を算出した。

30

【0046】

<製糸操業性(ローラー汚れ)>

プレカーサー50kgに油剤を付与した後の乾燥ローラーの汚染度合い(ガムアップ)を下記の評価基準で判定した。

- : ガムアップによるローラー汚染が無く、製糸操業性問題無し
- : ガムアップによるローラー汚染が少なく、製糸操業性問題無し
- : ガムアップによるローラー汚染がややあるが、製糸操業性問題無し
- × : ガムアップによるローラー汚染があり、やや製糸操業性に劣る
- ×× : ガムアップによるローラー汚染が著しく、製糸時に単糸取られ、捲き付きあり

40

【0047】

<焼成時操業性(集束性)>

プレカーサー焼成工程において、耐炎化炉通過直後の耐炎化繊維束の通過状態を下記の評価基準で判定した。

- : 繊維束の集束性が良好で、隣の繊維束との干渉等なく、操業性良好
- × : 繊維束幅がやや広がり、一部で隣の繊維束と干渉あり、毛羽が発生することがある。

【0048】

50

< 融着防止性 >

炭素繊維から無作為に20カ所を選び、そこから長さ10mmの短繊維を切り出し、その融着状態を観察し、下記の評価基準で判定した。

- ：融着無し
- ：ほぼ融着無し
- ：融着少ない
- ×：融着多い

【0049】

< 炭素繊維強度 >

JIS-R-7601に規定されているエポキシ樹脂含浸ストランド法に準じ測定し、測定回数10回の平均値を炭素繊維強度(GPa)とした。

10

【0050】

< 油剤耐熱性(重量減少率) >

直径φ60mmのアルミカップ上に各油剤エマルジョンを、その不揮発分の重量が1gになるように採取し、温風乾燥機にて105 × 3時間処理して水分を除去した。得られた試料(1g)をギヤオープンにて250 × 1時間熱処理した。熱処理前の油剤重量に対する熱処理後に減少した重量の百分率を、重量減少率(%)と定義した。重量減少率の数値が低い程、耐熱性が高いことを示す。

【0051】

〔実施例1〕

20

一般式(1)においてR¹ ~ R³ がイソデシル基(炭素数：10)のエステル化合物M-1、ジエチレントリアミンとステアリン酸を反応して得られたアמיד化合物をエピクロルヒドリンによりカチオン化した水溶性アמיד系化合物N-1を、ノニオン系界面活性剤(ポリオキシエチレン7mol付加アルキルエーテル(アルキル基の炭素数は12~14)、ポリオキシエチレン12mol付加トリスチレン化フェニルエーテル、およびエチレンオキサイド/プロピレンオキサイド(50/50)ブロック共重合体)により水系乳化し、油剤不揮発分組成として、M-1/N-1/ノニオン系界面活性剤=35/25/40の重量比率よりなる油剤エマルジョン(プレカーサー油剤)を得た。なお、油剤不揮発分濃度は3.0重量%とした。

この油剤エマルジョンをプレカーサー(単繊維織度0.8d tex, 24, 000フィラメント)に付与率1.0%となるように付着し、100~140 で乾燥して水分を除去した。この油剤付着後のプレカーサーを250 の耐炎化炉にて60分間耐炎化处理し、次いで窒素雰囲気下300~1400 の温度勾配を有する炭素化炉で焼成して炭素繊維に転換した。各特性値の評価結果を表1に示す。

30

【0052】

〔実施例2~10および比較例1~3〕

実施例2~10および比較例1~3では、実施例1において、それぞれ表1~3に示す油剤不揮発分組成(重量%)になるように、油剤エマルジョンを調製した以外は、実施例1と同様にして、油剤付着後のプレカーサーおよび炭素繊維を得た。それぞれの実施例および比較例における各特性値の評価結果も、実施例1と同様に表1~3に示す。

40

下記の表1~3より明らかなように、比較例と比較して実施例では、いずれも良好な製糸時操作性と融着防止性とが両立しており、炭素繊維強度についても、シリコン系油剤を使用した比較例1に匹敵する結果が得られた。

【0053】

【表 1】

		実施例				
		1	2	3	4	5
エステル化合物 (%)	M-1	35	—	—	40	40
	M-2	—	45	55	—	—
水溶性アミド系化合物 (%)	N-1	25	—	10	—	25
	N-2	—	15	10	—	—
	N-3	—	—	—	25	—
	N-4	—	—	—	—	—
ポリカルボン酸ポリエーテル系化合物 (%)		—	—	—	—	—
シリコーン系化合物 (%)		—	—	—	—	—
ノニオン系界面活性剤 (%)		40	40	25	35	33
酸化防止剤 (%)		—	—	—	—	2
油剤付与率 (%)		1.1	1.0	0.9	1.1	1.0
製糸時操業性		◎	◎	◎	◎	◎
焼成時操業性		○	○	○	○	○
融着防止性		○	○	○	○	○
炭素繊維強度 (GPa)		4.7	4.8	4.7	4.9	4.9
重量減少率 (%)		27.0	24.7	28.8	26.4	22.6

【0054】

【表 2】

		実施例				
		6	7	8	9	10
エステル化合物 (%)	M-1	40	40	30	45	—
	M-2	—	—	—	—	40
水溶性アミド系化合物 (%)	N-1	—	20	—	15	—
	N-2	20	—	—	—	—
	N-3	—	—	35	—	—
	N-4	—	—	—	—	25
ポリカルボン酸ポリエーテル系化合物 (%)		5	3	2	—	—
シリコーン系化合物 (%)		—	—	5	8	—
ノニオン系界面活性剤 (%)		35	35	26	32	33
酸化防止剤 (%)		—	2	2	—	2
油剤付与率 (%)		1.2	1.1	1.0	1.2	1.1
製糸時操業性		◎	◎	◎	◎	◎
焼成時操業性		○	○	○	○	○
融着防止性		○	○	○	○	○
炭素繊維強度 (GPa)		5.0	5.0	4.9	5.1	4.9
重量減少率 (%)		23.8	21.6	21.1	18.8	22.5

【0055】

【表 3】

	比較例		
	1	2	3
エステル化合物M-1 (%)	—	80	40
P E G系ノニオン化合物 (%)	—	—	30
シリコーン系化合物 (%)	80	—	—
ノニオン系界面活性剤 (%)	20	20	28
酸化防止剤 (%)	—	—	2
油剤付与率 (%)	1.1	1.0	0.9
製糸時操業性	×	◎	◎
焼成時操業性	×	○	○
融着防止性	◎	×	×
炭素繊維強度 (G P a)	5.0	3.3	3.4
重量減少率 (%)	21.0	36.1	34.2

【 0 0 5 6 】

M - 1 : 一般式 (1) における $R^1 \sim R^3$ がイソデシル基 (炭素数 : 1 0) であるエステル化合物

M - 2 : 一般式 (1) における $R^1 \sim R^3$ がイソトリデシル基 (炭素数 : 1 3) であるエステル化合物

N - 1 : ジエチレントリアミンとステアリン酸を反応して得られたアמיד化合物をエピクロルヒドリンによりカチオン化した水溶性アמיד系化合物

N - 2 : ジエチレントリアミンとベヘン酸を反応して得られたアמיד化合物をジエチル硫酸によりカチオン化した水溶性アמיד系化合物

N - 3 : ジエチレントリアミンとステアリン酸を反応して得られたアמיד化合物に、エチレンオキシドを 1 0 m o l 付加した水溶性アמיד系化合物

N - 4 : ジエチレントリアミンとステアリン酸を反応して得られたアמיד化合物に、エチレンオキシドを 7 m o l 付加し、エピクロルヒドリンによりカチオン化した水溶性アמיד系化合物

ポリカルボン酸ポリエーテル系化合物 : “ マリアリム ” (登録商標) A K M - 0 5 3 1 (日油 (株) 製)

ノニオン系界面活性剤 : エチレンオキシド 7 m o l 付加アルキルエーテル (アルキル基の炭素数 1 2 ~ 1 4) 、エチレンオキシド 1 2 m o l 付加トリスチレン化フェニルエーテル、およびエチレンオキシド / プロピレンオキシド (5 0 / 5 0) ブロック共重合体

酸化防止剤 : トリエチレングリコールビス [3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート]

P E G 系ノニオン化合物 : エチレンオキシド 3 0 m o l 付加ビスフェノール A エーテル

シリコーン系化合物 : アミノ変性シリコーン (2 5 粘度 : 1 3 0 0 m m ² / s ; アミノ当量 : 2 0 0 0 g / m o l)

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 09 - 078340 (JP, A)
特開 2001 - 316983 (JP, A)
再公表特許第 2007 / 066517 (JP, A1)
特許第 3778940 (JP, B2)
特開昭 59 - 9272 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M13/00 - 15/715
D01F 9/08 - 9/32
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14