

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年2月15日 (15.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/018136 A1(51) 国際特許分類:
D01F 6/18 (2006.01) C08F 8/32 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) D01F 9/22 (2006.01)

山岡 孝一 (YAMAOKA, Koichi) [JP/JP]; 〒7910101 愛媛県松山市溝辺町甲 1 1 8 - 8 Ehime (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315462

(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).

(22) 国際出願日: 2006年8月4日 (04.08.2006)

(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2005-230454 2005年8月9日 (09.08.2005) JP
特願2005-374085 2005年12月27日 (27.12.2005) JP
特願2006-007009 2006年1月16日 (16.01.2006) 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, 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, 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, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川上 大輔 (KAWAKAMI, Daisuke) [JP/JP]; 〒7913120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 3 6 7 - 6 Ehime (JP). 樋口 徹憲 (HIGUCHI, Tetsunori) [JP/JP]; 〒7913120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 4 5 5 - 2 Ehime (JP). 山▲さき▼勝巳 (YAMASAKI, Katsumi) [JP/JP]; 〒7913120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 3 7 5 - 7 Ehime (JP). 石田 富弘 (ISHIDA, Tomihiro) [JP/JP]; 〒7913131 愛媛県伊予郡松前町北川原 1 3 1 - 2 Ehime (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RESISTANT FIBER, CARBON FIBER, AND PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF BOTH

(54) 発明の名称: 耐炎繊維、炭素繊維およびそれらの製造方法

(57) Abstract: A flame-resistant fiber assembly obtained by forming a flame-resistant polymer into yarn, which assembly is enhanced in performance by improving the yarn-making properties; high-performance carbon fiber obtained by carbonization of the assembly; a process for the production of a flame-resistant fiber which comprises spinning a solution of an amine-modified flame-resistant polymer in a spinning bath by a wet or dry-wet method in such a way that the solidified yarn at the outlet of the bath exhibits a degree of swelling of 100 to 1000% by weight, subjecting the yarn to stretching and/or water washing in a bath, and drying the yarn under tension, wherein the temperatures of the stretching bath and/or water washing bath, drying temperature and tension are so controlled as not to cause the fiber to crystallize; and a process for the production of carbon fiber by carbonizing the flame-resistant fiber.

(57) 要約: 耐炎ポリマーを製糸して得られる耐炎繊維集合体において、製糸性を向上し、より高性能な耐炎繊維を得る。これを炭化することによって高性能な炭素繊維を得る。アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマーを含有する溶液を、凝固浴に、凝固浴出の凝固糸の膨潤度を100~1000重量%として、湿式紡糸あるいは乾湿式紡糸して後、浴中で延伸および/または水洗し、張力下に乾燥して耐炎繊維を得るに際して、得られる繊維が結晶化しないよう、延伸浴・水洗浴の温度、乾燥温度または張力を制御して耐炎繊維を製造する。また、その耐炎繊維を炭化して炭素繊維を製造する。

WO 2007/018136 A1

明 細 書

耐炎繊維、炭素繊維およびそれらの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、耐炎繊維、炭素繊維およびその製造方法に関するもので、さらに詳しくは伸度バラツキが小さく高性能な炭素繊維を得るのに好適な耐炎繊維、高性能な炭素繊維およびそれらの製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 耐炎繊維は耐熱性・難燃性に優れていることから、例えば溶接作業等で飛散する高熱の鉄粉や溶接火花等から人体を保護するスパッタシート、さらには航空機等の防炎断熱材などで幅広く利用され、その分野における需要は増している。
- [0003] また耐炎繊維は炭素繊維を得るための中間原料としても重要である。該炭素繊維は力学的、化学的諸特性及び軽量性などにより、各種の用途、例えば航空機やロケットなどの航空・宇宙用航空材料、テニスラケット、ゴルフシャフト、釣竿などのスポーツ用品に広く使用され、さらに船舶、自動車などの運輸機械用途分野などにも使用されようとしている。また、近年は炭素繊維の高い導電性や放熱性から、携帯電話やパソコンの筐体等の電子機器部品や、燃料電池の電極用途への応用が強く求められている。
- [0004] このような炭素繊維は、一般に耐炎繊維を窒素等の不活性ガス中で高温加熱することにより炭化处理することによって得られる。また、従来の耐炎繊維は、例えばポリアクリロニトリル(以下、PANと略記する)系耐炎繊維であればPAN系前駆体繊維を空气中200～300℃の高温で耐炎化(PANの環化反応+酸化反応)することによって得られている。
- [0005] しかし、この耐炎化反応は発熱反応で、また繊維形態すなわち固相の状態の反応である。そのため温度制御のためには長時間処理する必要があり、耐炎化を所望の時間内に終了させるにはPAN系前駆体繊維の繊度を特定の値以下の細繊度に限定する必要がある。このように現在知られている耐炎化プロセスは十分効率的なプロセスとは言いにくい。

- [0006] 以上の技術的課題を解決する一つの方法として、溶媒による溶液化が検討されてきた。
- [0007] 例えば、アクリロニトリル(以下、ANと略記する)系重合体粉末を不活性雰囲気中で密度が $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上となるまで加熱処理した後、溶剤に溶解して繊維化せしめた繊維状物を熱処理するという技術が開示されている(例えば、特許文献1参照)。
- [0008] しかしながら、耐炎化の進行していないAN系重合体粉末を使用しているため溶液の経時的粘度変化が大きく糸切れが多発しやすいという課題があった。また溶剤として、一般の有機ポリマーを分解させやすい硫酸、硝酸等の強酸性溶媒を使用しているため、耐腐食性のある特殊な材質の装置を用いる必要があるなど、コスト的にも現実的ではなかった。
- [0009] また、加熱処理したAN系重合体粉末と加熱処理しないAN系重合体粉末を混合して同様に酸性溶媒中に溶解する方法が提案されているが(例えば、特許文献2参照)、前述した装置への耐腐食性付与や溶液の不安定さについて課題が解決されないままであった。
- [0010] さらに、PANのジメチルホルムアミド溶液を加熱処理することにより、PANが環化構造を伴うポリマーへ転換することが開示されているが(例えば、非特許文献1参照)、ポリマー濃度が0.5%と希薄溶液であり粘性が低すぎるため実質的に繊維等への賦形・成形は困難であるし、その濃度を高めるようするとポリマーが析出し溶液として使用することができなかった。
- [0011] 一方、PANを1級アミンで変性した溶液は開示されているが(例えば、非特許文献2参照)、かかる溶液は耐炎化の進行していないPAN自体に親水性を与えたものであって、耐炎ポリマー含有溶液とは、技術思想が全く異なるものである。
- [0012] また、特殊な炭化条件において耐炎繊維から炭素繊維へ転換することにより物性とともに収率を向上できる技術が開示されているが(例えば、特許文献3参照)、より簡便な方法での両立が求められていた。
- [0013] 本発明者らは、有機溶媒に可溶な耐炎ポリマーについての提案を行った(特許文献4)。しかし、かかる技術を適用して耐炎繊維を製造するに当たっては、より安定した製糸性や、得られる耐炎繊維あるいは炭素繊維の物性向上、それら繊維の集合体

における単繊維間の物性バラツキの低減等が望まれていた。

[0014] また、特許文献4に記載されている方法により得られる耐炎繊維は、従来の空気耐炎化工程を経て製造する耐炎繊維と比較すると、機械的強度が必ずしも十分であるとはいえなかった。なぜならば、繊維は構成高分子の配向を繊維軸方向に揃えることによって、優れた機械的特性を発現することが知られているが、特許文献4記載の方法による場合、口金から吐出された耐炎ポリマーはそのままでは無配向の状態であり、さりとて耐炎ポリマー分子は剛直な構造なので、これを工程中で延伸して分子を高配向化することは極めて困難であったからである。

[0015] 例えば、航空機一次構造材に使用される炭素繊維はPANを出発物質として用いるものが主流である。それは繊維軸方向への引張弾性率と強度に優れ、さらに圧縮強度も強いため、コンポジットに成形したときに材料が高い剛性を発現すると共に座屈などの弱点が現れにくいからである。一方、ピッチ系炭素繊維はPAN系炭素繊維に比べて引張弾性率が高く、また熱伝導率や電気伝導率が高いという特徴を有しており、人工衛星パネルやセメント強化材、プリンターや複写機部品などに応用されている。

[0016] さて、両者の特性の違いは上述のようにグラフェンの集合構造が異なることに起因しているが、グラフェン集合構造の最も基本的な単位は結晶である。良く知られている結晶構造と特性の関係は、弾性率や圧縮強度と結晶サイズとの関係である。一般に、炭素繊維において、結晶サイズが大きくなると、弾性率が向上する。これは弾性率が構造の規則性に関係しているためであり、結晶サイズが大きくて構造的な規則性が高いものほど外部応力に対して分子運動性が小さく、弾性率が高くなると考えられている。また、繊維軸方向に繊維を圧縮すると、繊維軸に45° の方向に最大の剪断応力がかかる。この剪断応力は結晶面をずらす方向に働くが、グラフェン間に働いている力はファンデルワールス力のために弱く、結晶が大きいと容易に破壊が起こりやすい。つまり、結晶が大きいと弾性率が高いが圧縮に弱いという二律背反の特性が現れる。この二律背反の解消は炭素繊維の長年の懸案であり、弾性率と圧縮強度の両立は強く求められている課題である。

[0017] さらに導電性や熱伝導性を向上しようとする場合、結晶サイズを大きくする方が有

利となる。これは炭素繊維の中で電子を伝えるのが結晶であるためで、できるだけ電子の通路である結晶を大きくして連続性を保つことが有利だからである。一方、導電性や熱伝導性を大きくしようとして結晶サイズを大きくしていくと、材料の強度が低下して脆くなっていくという欠点が生じてくる。一般に結晶サイズを大きくすると、結晶に分子が取り込まれる分、取り込まれた分子が存在していた部分がボイドとなり、構造欠陥となるからである。

[0018] 以上のように炭素繊維はその構造に起因し、原理的に解決することが困難な二律背反問題がいくつか存在している。これらの問題を解決するために、長年に渡って種々の努力が行われてきた。例えばPAN系炭素繊維の弾性率と圧縮強度の両立に関して、以下のような技術が開示されている。

[0019] 例えば、アクリル系繊維を炭化処理する際に、温度を2200℃以上とし、繊維を積極的に延伸して、その配向緩和を抑制し、高引張弾性率、高圧縮強度の炭素繊維を得る技術が開示されている。ところが、熱処理温度が高いために、炭素繊維の結晶サイズが大きくなり、圧縮強度は、期待された程向上していない(特許文献5参照)。

[0020] また、電子線照射によって炭素繊維の結晶サイズを低下する技術が開示されている(特許文献6参照)。これは電子線架橋によって分子運動性を低下し、結晶成長を妨げる技術である。この技術によれば、炭素繊維表層の結晶サイズは小さくなるが、炭化処理の最高温度が2000℃以上となるため、炭素繊維全体として結晶サイズは小さくならず、圧縮強度の向上は不十分であった。

[0021] 以上のように、炭素繊維の特性改善のために製糸や炭化処理等の熱処理時での延伸倍率を調節するなど様々な手法が検討されてきた。しかしこれらの努力にも関わらず、引張弾性率と圧縮強度が高レベルで両立したPAN系炭素繊維は得られていなかった。

[0022] もう一つの代表的炭素繊維であるピッチ系炭素繊維の場合、弱点である圧縮強度を改善するために以下のような技術が検討されている。

[0023] 例えば、光学的異方性相を5～40%含むピッチを著しく高い紡糸粘度(数千ポイズ)で紡糸を行い、これを炭化することで炭素繊維の圧縮強度を改善する方法が開示されている(特許文献7参照)。また、ピッチ系炭素繊維に真空下でホウ素イオンを注

入することにより圧縮強度を改善する方法が開示されている(特許文献8参照)。

[0024] しかしながら、これらの技術は従来の炭素繊維の製造方法に比べて極めて特異な工程条件や非実用的な工程手段を必要としており、工業的なピッチ系炭素繊維の製造方法として採用することは困難であった。

[0025] 上記したのは圧縮強度の改善に関する技術であるが、他にも長年の懸案事項は多数存在しており枚挙に暇がない。PAN系、ピッチ系いずれの炭素繊維においても種々の努力が行われ、プロセス条件や前駆体・炭素繊維の改質によって物理特性の改善を図ってきたが、いずれも本質的な改善を行うには至っていなかった。

[0026] ところで、我々は、空気酸化により得られる耐炎化繊維を用いて製造する上記従来の炭素繊維とは全く異なる製造方法、すなわちアミン変性された耐炎ポリマーを出発物質とする炭素繊維の製造方法を提案している(特許文献4参照)。かかる特許文献記載の炭素繊維の製造方法は、出発物質となる耐炎ポリマーの製造工程が既存の耐炎化繊維の製造工程に比べて、設備費が低だけでなく、安全性、作業環境性にも優れたものであるというメリットがある。しかしながら、原料となる耐炎ポリマー分子は剛直な構造なので、この分子を高配向化するのは極めて困難であり、その結果、機械特性に優れた炭素繊維を得ることも困難であった。

特許文献1:特公昭63-14093号公報

特許文献2:特公昭62-57723号公報

特許文献3:特許2636509号公報

特許文献4:国際公開第05/080448号パンフレット

特許文献5:特開昭63-211326号公報

特許文献6:特開平4-19219号公報

特許文献7:特開平2-14023号公報

特許文献8:特開平3-816号公報

非特許文献1:「ポリマー・サイエンス(USSR)」(Polym. Sci. USSR), 1968年、第10巻, p. 1537

非特許文献2:「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス, パートA:ポリマー・ケミストリー」(J. Polym. Sci. Part A:Polym. Chem.), 1990年、第28巻, p. 1623

非特許文献3:奥田謙介著,「炭素繊維と複合材料」,共立出版,1988, p. 17

非特許文献4:前田豊編著,「炭素繊維の最新応用技術と市場展望」,CMC出版,2000, p. 1-39

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0027] 本発明の目的は、前記課題に鑑みて、耐炎ポリマーを製糸して得られる耐炎繊維において、製糸性を向上し、より高性能な耐炎繊維集合体を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0028] 前記目的を達成するために、本発明の耐炎繊維は次の構成を有する。すなわち、アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマーを構成成分とし、広角X線測定による分子配向が65%以上、比重が1.35以上である耐炎繊維、または、アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマーを構成成分とし、単繊維断面積の変動係数が25%以下である耐炎繊維である。

[0029] また、前記目的を達成するために、本発明の耐炎繊維の製造法は次のいずれかの構成を有する。すなわち、

- ・ アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマーを含有する溶液を、凝固浴に、凝固浴出の凝固糸の膨潤度を100～1000重量%として、湿式紡糸あるいは乾湿式紡糸して耐炎繊維を得る耐炎繊維の製造法、
- ・ アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマーを含む溶液を、凝固浴に、湿式紡糸あるいは乾湿式紡糸した後、50～300℃での乾燥と、200～350℃での延伸を分離して行って耐炎繊維を得る耐炎繊維の製造法、である。

[0030] また、本発明の炭素繊維は、前記耐炎繊維を炭化することにより製造でき、結晶サイズ L_c と比重 ρ の関係が下記式(1)または(2)の関係を満たす。

$$(1) L_c \leq 3.5 \text{ nm} \quad \rho \geq 1.83$$

$$(2) L_c > 3.5 \text{ nm} \quad \rho \geq 0.068 L_c + 1.592$$

発明の効果

[0031] 本発明によれば、高性能な耐炎繊維を安定的に製造することができる。また、耐炎

繊維をそのまま炭化処理することも可能であり、高性能な炭素繊維を効率よく製造することができる。

- [0032] また、本発明の炭素繊維の構造は、従来知られている炭素繊維と比較して同一結晶サイズであっても比重が大きいという特徴を有している。この構造を実現することによって、高弾性率と高圧縮強度とを両立することが可能となり、更には繊維強度にも優れた炭素繊維を提供することが可能となった。加えて、熱伝導率や電気伝導性が優れた炭素繊維を提供することも可能となった。また、これまで知られていない新規な繊維構造を有するので、上記以外にも全く新しい特性を発現することが期待できる。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1]図1は炭素繊維のループ圧縮強度の測定方法を説明する概略側面図である。
[図2]図2は炭素繊維のループ圧縮強度を測定するに際して用いる、ループ圧縮歪(ϵ)を横軸に、長径と短径との比(ϕ/D)を縦軸にプロットし、圧縮降伏歪(ϵ_{cl})の位置を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0034] 本発明において、耐炎ポリマーとは耐炎性のあるポリマーであり、また、耐炎ポリマー含有溶液とは耐炎ポリマーを主とする成分が有機溶媒に溶解している溶液である。ここで、溶液としては粘性流体であり、賦形や成形する際に流動性を有するものであればよく、室温で流動性を有するものはもちろんのこと、ある温度で流動性のない固体やゲル状物であっても、加熱やせん断力により加工温度付近で流動性を有するものの全てを含む。
- [0035] また、本発明において耐炎とは、「防災」という用語と実質的に同義であり、「難燃」という用語の意味を含んで使用する。具体的に耐炎とは燃焼が継続しにくい、すなわち燃えにくい性質を示す総称である。耐炎性能の具体的評価手段として、例えばJIS Z 2150(1966)には薄い材料の防災試験方法(45° メッケルバーナー法)についての記載されている。評価すべき試料(厚さ5mm未満のボード、プレート、シート、フィルム、厚手布地等)をバーナーで特定時間加熱し、着火後の残炎時間や炭化長等を評価することで判定できる。残炎時間は短い方が、炭化長も短い方が耐炎(防災

）性能が優秀と判定される。また繊維製品の場合、JIS L 1091(1977)に繊維の燃焼試験方法が記載されている。該方法で試験した後に炭化面積や残炎時間を測定することで同様に判定できる。本発明の耐炎ポリマーや耐炎成形品の形状・形態は多種多様であり、耐炎性能の度合いも非常に高度で全く着火しない耐炎性を持つものから着火後に燃焼がある程度継続するものまで広範囲にまたがるものであるが、後述する実施例に示される具体的な評価方法によって耐炎性能が定めた水準以上で認められるものが対象となる。具体的には耐炎性能が優秀あるいは良好であることが好ましい。特に耐炎ポリマーの段階においては単離の条件によってポリマーの形状・形態が変化し耐炎としての性質としてかなりバラツキを含みやすいので、一定の形状に成形せしめた後に評価する方法を採用するのが良い。

[0036] 耐炎ポリマーを成形してなる耐炎繊維等の耐炎成形品も、後述の実施例に示される具体的な耐炎性の評価手段を持って測定しうる。

[0037] 本発明において、耐炎ポリマーとは通常耐炎繊維や安定化繊維と呼称されるものの化学構造と同一または類似するものであり、PAN系ポリマーを前駆体とし空气中で加熱したもの、石油や石炭等をベースとするピッチ原料を酸化させたものやフェノール樹脂系の前駆体等が例示される。溶液化が容易な点からPAN系ポリマーを前駆体として得られる耐炎ポリマーが好ましい。

[0038] PAN系ポリマーを前駆体とする場合であれば、耐炎ポリマーの構造は完全には明確となっていないが、PAN系耐炎繊維を解析した文献(ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス, パートA:ポリマー・ケミストリー・エディション」(J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.), 1986年, 第24巻, p. 3101)では、ニトリル基の環化反応あるいは酸化反応によって生じるナフチリジン環やアクリドン環、水素化ナフチリジン環構造を有すると考えられており、構造から一般的にはラダーポリマーと呼ばれている。もちろん未反応のニトリル基が残存しても耐炎性を損なわない限りよいし、分子間に微量架橋結合が生じることがあっても溶解性を損なわない限りはよい。

[0039] 本耐炎ポリマー自体またはその溶液の核磁気共鳴(NMR)装置により ^{13}C を測定した場合、ポリマーに起因して150～200ppmにシグナルを有する構造であることが好ましい。該範囲に吸収を示すことで、耐炎性が良好となる。

[0040] 耐炎ポリマーの分子量は特に限定されず、成形方法に応じた粘性を有する分子量とすればよい。

[0041] また、本発明における耐炎ポリマーとしては、アミン系化合物によって変性されたものが使用される。ここでいう「アミン系化合物によって変性された」状態としては、アミン系化合物が原料前駆体ポリマーと化学反応を起こした状態、または水素結合若しくはファンデルワールス力等の相互作用によりポリマー中に取り込まれた状態が例示される耐炎ポリマー含有溶液中の耐炎ポリマーがアミン系化合物によって変性されているか否かは、以下の方法でわかる。

A. 分光学的方法、例えば先に示したNMRスペクトルや赤外吸収 (IR) スペクトル等を用い、変性されていないポリマーとの構造との差を解析する手段。

B. 後述する方法により耐炎ポリマー含有溶液中の耐炎ポリマー重量を測定し、原料とした前駆体ポリマーに対して重量増加しているか否かによって確認する手段。

[0042] 前者の手段の場合、通常空気酸化によって得られたポリマー (アミン変性なし) のスペクトルに対し、アミンで変性された耐炎ポリマーのスペクトルには変性剤として用いたアミン化合物の由来する部分が新たなスペクトルとして追加される。

[0043] 後者の手段の場合、通常、一般に空気酸化によっては前駆体繊維の重量に対して、耐炎繊維は同程度の重量が得られるが、アミンで変性されることにより前駆体ポリマーに対して、1. 1倍以上、さらに1. 2倍以上、さらに1. 3倍以上に増加していることが好ましい。また増加量としての上の方としては、3倍以下、さらに2. 6倍以下、さらに2. 2倍以下に増加している方が好ましい。かかる重量変化が小さいと、耐炎ポリマーの溶解が不十分となる傾向があり、耐炎成形品とした際や、炭素成形品とした際に、ポリマー成分が異物となる場合がありうる。一方、かかる重量変化が大きいとポリマーの耐炎性を損なう場合がある。

[0044] ここで耐炎ポリマーは水不溶性の場合もありえるし、水溶性の場合もありうる。水不溶性、水溶性は溶媒の選択や前記重量変化の割合と関係があり、アミン系化合物を溶媒として用いた際重量増加率が大きいほど水溶性となる傾向が認められるが、詳細は明らかでない。

[0045] また、水不溶性あるいは水溶性のポリマーとするのかは目的、用途によって適宜選

択できるものの、加熱処理が強いほど、後の成形品の段階では水不溶性となる場合が多い。

[0046] 耐炎ポリマーを得るためのアミン変性に用いることのできるアミン系化合物は1級～4級のアミノ基を有する化合物であればいずれでもよいが、具体的にはモノエタノールアミン(以下、MEAと略記する)、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン等のエタノールアミン類やエチレンジアミン、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、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン等のポリエチレンポリアミン等やオルト、メタ、パラのフェニレンジアミン等が挙げられる。

[0047] 特にアミノ基以外にも水酸基等の酸素、窒素、硫黄などの元素を有する官能基を有していることも好ましく、アミノ基とこのようなアミン以外の官能基とも含め2以上の官能基を有する化合物であることが反応性等の観点から好ましい。これらは1種または2種以上併用して用いることができる。アミノ基以外の官能基を有する化合物、例えば水酸基を有する場合、水酸基が耐炎ポリマーを変性することもあり得る。

[0048] 本発明で用いる耐炎ポリマーは有機溶媒を溶媒とする溶液とすることができる。含まれる耐炎ポリマーが、下のほうでは、2%重量以上、10重量%以上、20重量%以上の順に好ましく、上のほうでは、70重量%以下、60重量%以下、50重量%以下の順で好ましい。濃度が低い場合、本発明自体の効果を損じないが、成形の際の生産性が低い場合があり、濃度が高い場合、流動性に乏しく成形加工しにくい場合がある。ここで耐炎ポリマー濃度は下記式で求められる。

耐炎ポリマー濃度(重量%) = $100 \times \text{耐炎ポリマー重量} / \text{耐炎ポリマー含有溶液重量}$

なお、耐炎ポリマー重量は熱重量分析装置(TG)を用いて、耐炎ポリマー含有溶液を窒素ガス中、50℃/分で300℃まで昇温した際に残存する固形成分の重量として求められる。また、適当な凝固剤(沈殿剤)を用いて固形ポリマーを分離できる場合は直接凝固ポリマーの重量から求めることができる。具体的には水不溶性ポリマーの場合、水中に耐炎ポリマー含有溶液を投入し、90℃の温水で水溶性成分を十分ポリマー中から洗浄除去し、乾燥した後の固形ポリマーの重量として求められる。

- [0049] 有機溶媒としてアミン系有機溶媒を使用できる。かような溶媒としては、1級～4級のアミン構造を有する化合物であればいずれであってもよい。かかるアミン系有機溶媒を用いることによって、耐炎ポリマーが均一に溶解した耐炎ポリマー含有溶液となり、かつ良好な成形性を兼ね備えた耐炎ポリマーが実現するものである。
- [0050] また、本発明で用いる耐炎ポリマーは極性有機溶媒を溶媒とする溶液とすることができる。この溶媒には、アミン系有機溶媒などアミン系化合物を含むことができる。アミン系化合物で変性された耐炎ポリマーは極性が高く、極性有機溶媒が該ポリマーをよく溶解するためである。
- [0051] ここで極性有機溶媒とは水酸基、アミノ基、アミド基、スルホニル基、スルホン基等を有するもので、さらに水との相溶性が良好なもので、具体例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量200～1000程度のポリエチレングリコール、ジメチルスルホキシド(以下、DMSOと略記する)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等やアミン系有機溶媒として前記したMEA、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン等のエタノールアミン類やエチレンジアミン、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、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン等のポリエチレンポリアミン等やオルト、メタ、パラのフェニレンジアミン等をアミン変性剤と兼用して用いることができる。これらは1種だけで用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。
- [0052] とりわけ、DMSOは耐炎ポリマーが水中で凝固しやすく、また緻密で硬いポリマーとなりやすいため、湿式紡糸にも適用可能な点から好ましい。
- [0053] アミン系溶媒の場合、アミノ基以外にも水酸基等の酸素、窒素、硫黄などの元素を有する官能基を有していることも好ましく、アミノ基とこのようなアミン以外の官能基とも含め2以上の官能基を有する化合物であることが溶解性の観点から好ましい。耐炎ポリマーがより均一に溶解した耐炎ポリマー含有溶液とすることで、異物の少ない耐炎繊維を得ることができる。
- [0054] また、本目的を妨げない範囲で、例えば耐炎ポリマーが水溶性の場合には、水等の他の溶媒(例えば、水溶性溶媒)を極性有機溶媒と組み合わせて用いることで均

一な溶液としてもよい。水を用いることは、後述する成形時の溶媒除去が比較的容易である点やコストの観点から好ましい。水を添加する場合の添加量は耐炎ポリマー100重量部に対して、下のほうとしては5重量部以上、10重量部以上、20重量部以上、上の方としては300重量部以下、200重量部以下、150重量部以下の順に好ましい。

[0055] また、アミン系溶媒の場合、その他混合される少量成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量200～1000程度のポリエチレングリコール、DMSO、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の極性有機溶媒が含まれていてもよい。かかる化合物をアミン系有機溶媒と併用することにより低コストで耐炎ポリマー含有溶液を得られるばかりでなく、後述する紡糸工程での溶媒除去が容易になり好ましい。

[0056] 本発明における耐炎ポリマー含有溶液の粘度は、ポリマーを用いての賦形方法、成形方法、成形温度、口金、金型等の種類等によってそれぞれ好ましい範囲とすることができる。一般的には50℃での測定において1～100000Pa・sの範囲で用いることができる。さらに好ましくは10～10000Pa・s、さらに好ましくは20～1000Pa・sである。かかる粘度は各種粘度測定器、例えば回転式粘度計、レオメータやB型粘度計等により測定することができる。いずれか1つの測定方法により上記範囲に入ればよい。また、かかる範囲外であっても紡糸時に加熱あるいは冷却することにより適当な粘度として用いることもできる。

[0057] 次に、本発明において耐炎ポリマー含有溶液を製造する方法の例を説明する。本発明における耐炎ポリマー含有溶液を得る方法としては、以下の方法が例示される。

A. 前駆体ポリマーを溶液中で耐炎化する方法。

B. 耐炎ポリマー成分溶媒に直接溶解する方法。

[0058] 前記いずれの方法であっても原料となる前駆体ポリマーとしては、例えば、アクリル系ポリマー、石油または石炭を原料とするピッチを原料とするポリマー、フェノール樹脂等を用いることができる。中でもアクリル系ポリマーは溶解性の点から好ましい。

[0059] アクリル系ポリマーとしては耐炎化反応の進行しやすさおよび溶解性の点から、AN由来の構造を有するPANであることが好ましい。PANが共重合体である場合は、A

N由来の構造単位を好ましくは85モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは92モル%以上と、その他の共重合成分からなるものが好ましい。かかるアクリル系ポリマーを重合する方法としては、特に限定されないが溶液重合法、懸濁重合法、スラリー重合法、乳化重合法等が適用できる。

- [0060] 具体的な共重合成分として、アリルスルホン酸金属塩、メタリルスルホン酸金属塩、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルやアクリルアミドなども共重合できる。また上述の共重合成分以外にも、耐炎化を促進する成分として、ビニル基を含有する化合物、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等等を共重合することもでき、これらの一部又は全量を、アンモニア等のアルカリ成分で中和してもよい。アクリル系ポリマーの数平均分子量は1000～1000000程度の任意のものを選択できる。数平均分子量は希薄溶液の極限粘度の測定等から求めることができる。
- [0061] 前駆体ポリマーを極性有機溶媒に溶解する場合には、前駆体ポリマーの形状・形態は粉末、フレーク、繊維状いずれでもよく、重合中や紡糸時に発生するポリマー屑や糸屑等もリサイクル原料として用いることもできる。好ましくは粉末状、とりわけ100 μ m以下の微粒子となっていることが、溶媒への溶解性の観点から特に好ましい。また、予めモノマーの段階から溶媒に溶解しておき、適当な重合方法によりポリマー化したポリマー溶液をそのまま用いることもできる。
- [0062] 耐炎ポリマーを直接極性有機溶媒に溶解する場合には、ポリマーとしては前記前駆体ポリマーを酸素雰囲気下、適当な温度、例えば200～300℃で酸化したものをを用いることができる。かかる耐炎化が進行したポリマーは、形状は特に限定されず、繊維状であっても、粒子状であっても、粉末状であっても、多孔質状であってもよい。かかる耐炎ポリマーとして、予め前記形状にした前駆体ポリマーを耐炎化したものをを用いても良いし、例えば長繊維状前駆体ポリマーを耐炎化した後に、切断、加工するなどして適当な形状にしてもよい。また、市販の耐炎製品を用いても良いし、かかる耐炎製品を製造する過程で発生した屑類を用いても良い。かかる方法によれば、一旦発生した耐炎繊維屑を再利用して耐炎製品を製造することが可能になる。
- [0063] 前駆体ポリマーをアミン系溶媒、あるいはアミン系化合物存在下、極性有機溶媒に溶解させる場合であっても、耐炎ポリマーをアミン系溶媒、あるいはアミン系化合物存

在下、極性有機溶媒に溶解させる場合であっても、溶解は常圧下に行ってもよいし、場合によっては加圧下あるいは減圧下行ってもよい。溶解に用いる装置としては通常の攪拌機付き反応容器以外にエクストルーダーやニーダ等のミキサー類を単独もしくは組み合わせて用いることができる。

[0064] この場合、アクリル系ポリマー100重量部に対して、アミン系溶媒、あるいはアミン系化合物と極性有機溶媒の合計を100～1900重量部、より好ましくは150～1500重量部用いて溶解することがよい。

[0065] 前駆体ポリマーをアミン系溶媒、あるいはアミン系化合物の存在下、極性有機溶媒に溶解した後に、耐炎化する場合に、耐炎化を十分進めるには酸化剤を用いることが好ましい。また耐炎化が進んだポリマーの耐炎化度をさらに上げるために、酸化剤を用いることができる。かかる酸化剤としては、有機若しくは無機の酸化剤を用いることができる。中でも空気を加えることは取扱いおよびコストの面で好ましい。また、耐炎化および溶液化を液相で均一的に進行させるためには溶媒系に混合しやすい酸化剤を用いることが好ましい。具体的にはニトロ系、ニトロキシド系、キノン系等の酸化剤が挙げられる。中でも、特に好ましいのはニトロベンゼン、o, m, p-ニトロトルエン、ニトロキシレン、o, m, p-ニトロフェノール、o, m, p-ニトロ安息香酸等の芳香族ニトロ化合物を挙げることができる。これら酸化剤の添加量は特に限定されないが、前駆体ポリマー100重量部に対して、0.01～100重量部が好ましく、1～80重量部がより好ましく、3～60重量部がさらに好ましい。かかる配合比とすることで最終的に得られる耐炎ポリマー含有溶液の濃度を前記した好ましい範囲に制御することが容易となる。

[0066] 前駆体ポリマーをアミン系溶媒、あるいはアミン系化合物の存在下、極性有機溶媒に溶解した後に、耐炎化する場合において、アミン系溶媒と酸化剤、あるいはアミン系化合物および極性有機溶媒と酸化剤は、前駆体ポリマーを加える前に混合していてもよく、前駆体ポリマーと同時に混合してもよい。先に前駆体ポリマーとアミン系化合物および極性有機溶媒等を混合し、加熱溶解してから、酸化剤を添加し耐炎ポリマーを得る方が不溶性物が少ない点で好ましい。もちろん、前駆体ポリマー、酸化剤、アミン系化合物、極性有機溶媒以外の成分をかかる溶液に混合することが妨げら

れるものではない。

- [0067] かかる前駆体ポリマーとアミン系化合物および極性有機溶媒等の混合液を適当な温度で加熱することにより前駆体ポリマーの溶解および耐炎化を進行させる。この際、温度は用いる溶剤や酸化剤によって異なるが、100～350℃が好ましく、110～300℃がより好ましく、120～250℃がさらに好ましい。もちろん、予め耐炎化が進行した前駆体を溶解させた場合であっても加熱により更に耐炎化を進行させてもよい。
- [0068] 上記方法により得られた本発明で用いる耐炎ポリマー含有溶液中には未反応物や不溶性物やゲル等はない方が好ましいが、微量残存することもありうる。場合によっては、繊維化の前に、焼結フィルター等を用いて未反応物や不要物をろ過・分散することが好ましい。
- [0069] なお、本発明で用いる耐炎ポリマー含有溶液中にはシリカ、アルミナ、ゼオライト等の無機粒子、カーボンブラック等の顔料、シリコーン等の消泡剤、リン化合物等の安定剤・難燃剤、各種界面活性剤、その他の添加剤を含ませても構わない。また耐炎ポリマーの溶解性を向上させる目的で塩化リチウム、塩化カルシウム等の無機化合物を含有させることもできる。これらは、耐炎化を進行させる前に添加してもよいし、耐炎化を進行させた後に添加してもよい。
- [0070] また、前記した極性化合物であるエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、DMSO、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等を含ませる場合には、アミン系有機溶媒にこれら化合物を添加しておいても良いし、前駆体ポリマーにこれらの化合物を含ませておいてもよい。
- [0071] 最終的に得られた耐炎ポリマー含有溶液の粘度、ポリマー濃度や耐炎性の進行度合、溶媒の種類等によって、前記した好ましい範囲に適宜調整することができる。
- [0072] 次に、耐炎ポリマーを使用した耐炎繊維について説明する。本発明の耐炎繊維は、アミン系化合物で変性された耐炎ポリマーにより一部または全部が構成されてなる。通常、その耐炎繊維の単繊維は集合して、繊維束などの集合体を構成している。
- [0073] 本発明の耐炎繊維の第1の態様では、その集合体における単繊維の断面積の変動係数を25%以下、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下とする。単繊維断面積の変動係数が小さくなる、すなわち単繊維断面積のバラツキが小さくなることに

よって、かかる耐炎繊維は、炭化処理段階での延伸性が向上し、より高倍率での延伸が可能となるため、高物性な炭素繊維が得られるようになる。ここで、単繊維断面積の変動係数は次のようにして求めることができる。すなわち、集合体を構成する単繊維が束状となるよう整列させ、その全体を樹脂で包埋し、その切片を顕微鏡観察し1000倍に拡大して写真をとり、単繊維全数が500本程度の場合は全数、1000本以上の場合でも全体の最低20%の本数をサンプリングし、単繊維断面積を例えば画像処理を用いて求め、その変動係数を計算で求めるのである。ここで変動係数とは母集団の標準偏差／平均値×100として定義される。

[0074] 本発明の耐炎繊維の第1の態様では、その比重が、1.1～1.6であることが好ましく、1.15～1.55がより好ましく、1.2～1.5がさらに好ましい。かかる比重が小さすぎると単繊維内部に空孔が多く、繊維強度が低下する場合があります、逆に大きすぎると緻密性が高まりすぎ伸度が低下する場合があります。かかる比重は、JIS Z 8807(1976)に従った液浸法や浮沈法を利用して測定することができる。

[0075] 一方、本発明の耐炎繊維の第2の態様では、広角X線測定による分子配向が65%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは72%とし、かつ、耐炎繊維の比重を1.35以上とする必要がある。分子配向度を65%以上とすることによって、力学特性に優れ、環境耐性が高い耐炎繊維とすることができる。分子配向度は高ければ高いほど好ましいが、85%以上の配向度を得ようとする断糸や毛羽の発生が起こりやすくなる。耐炎繊維の比重は耐炎繊維を構成する耐炎ポリマーの分子量や残存ニトリル量によって変化するが、1.35未満であると環境耐性が十分でない。より好ましくは1.40以上であり、更に好ましくは1.43以上であり、高ければ高いほど好ましいが、1.60を超える耐炎繊維を得ることは難しい。

[0076] もちろん、本発明の耐炎繊維は、前記した第1の態様と第2の態様の両方の特徴を有していれば、より好ましいものとなる。

[0077] かかる本発明の耐炎繊維は、後述するように、前記耐炎ポリマー含有溶液を紡糸する工程と、溶媒を除去する工程を経て得ることができる。

[0078] 本発明の耐炎繊維は、長繊維状であっても短繊維状であってもよい。長繊維状の場合には引き揃えてそのまま炭素繊維の原料として用いる場合などに好適であり、短

繊維状の場合には例えば捲縮糸として織物、編物、不織布等の布帛として用いる場合などに好適である。

[0079] また束状の繊維とする場合には、1束中の単繊維本数は使用目的によって適宜決められるが、高次加工性の点では、50～100000本／束が好ましく、100～80000本／束がより好ましく、200～60000本／束が更に好ましい。

[0080] また、各単繊維の繊度は、炭素繊維の原料とする場合には0.00001～100dtexが好ましく、0.01～100dtexがより好ましい。一方、布帛等に加工する場合には0.1～100dtexが好ましく、0.3～50dtexがより好ましい。また、単繊維の直径は、炭素繊維の原料とする場合は1nm～100 μ mが好ましく、10nm～50 μ mがより好ましい。一方、布帛に加工する場合は5～100 μ mが好ましく、7～50 μ mがより好ましい。

[0081] また、各単繊維の断面形状は、円、楕円、まゆ型 場合によっては不定形であってもよい。

[0082] また、本発明の耐炎繊維は、単繊維の引張強度が0.1～10g/dtexであることが好ましく、0.2～9g/dtexであることがより好ましく、0.3～8g/dtexであることがさらに好ましい。かかる引張強度は万能引張試験器(例えばインストロン社製 モデル1125)を用いて、JIS L1015(1981)に準拠して測定できる。

[0083] また、耐炎繊維に含まれる溶媒成分の残存量は10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、1重量%以下が更に好ましい。かかる溶媒残存率が大きすぎると耐炎性が損なわれる場合がある。

[0084] 次に、本発明の耐炎繊維を得るに好適な耐炎繊維の製造方法について説明する。

[0085] 耐炎ポリマーを含有する溶液を繊維状に紡糸する方法としては、プロセスの生産性を上げるために湿式紡糸法あるいは乾湿式紡糸法を採用する。

[0086] 具体的に紡糸は前記した耐炎ポリマー溶液を紡糸原液とし、配管を通しブースターポンプ等で昇圧し、ギアポンプ等で計量押出し、口金から吐出することによって行うことができる。ここで、口金の材質としてはSUSあるいは金、白金等を適宜使用することができる。

[0087] また、耐炎ポリマー溶液が口金孔に流入する前に、前記した無機繊維の焼結フィル

ターあるいは合成繊維例えばポリエステルやポリアミドからなる織物、編物、不織布などをフィルターとして用いて、耐炎ポリマー溶液をろ過あるいは分散させることが、得られる耐炎繊維集合体において単繊維断面積のバラツキを低減させる面から好ましい。

[0088] 口金孔径としては0.01～0.5mmφ、孔長としては0.01～1mmの任意のものを使用できる。また、口金孔数としては10～1000000まで任意のものを使用できる。孔配列としては千鳥配列など任意とすることができし、分繊しやすいように予め分割しておいても良い。

[0089] 口金から直接または間接に凝固浴中に紡糸原液を吐出し、凝固糸を得る。凝固浴液は、紡糸原液に使用する溶媒と凝固促進成分とから構成するのが、簡便性の点から好ましく、凝固促進成分として水を用いるのがさらに好ましい。耐炎ポリマーとして水不溶性のものを選択すれば、水を凝固促進成分として用いることができる。凝固浴中の紡糸溶媒と凝固促進成分の割合、および凝固浴液温度は、得られる凝固糸の緻密性、表面平滑性および可紡性などを考慮して適宜選択して使用されるが、特に凝固浴濃度としては溶媒／水＝0／100～95／5の任意の範囲とすることができるが、30／70～70／30が好ましく、40／60～60／40が特に好ましい。また、凝固浴の温度は0～100℃の任意の温度とすることができる。また、凝固浴としてはプロパノールやブタノール等の水との親和性を低減させたアルコールならば100%浴として用いることもできる。

[0090] ここで、本発明の耐炎繊維の製造方法の第1の態様では、得られた凝固糸の膨潤度を、100～1000重量%、好ましくは200～900%、さらに好ましくは300～800%とすることが必要である。凝固糸の膨潤度がかかる範囲となることは凝固糸の粘り強さおよび変形のしやすさと大きく関係し可紡性に影響を与えることになる。膨潤度は可紡性の観点から決められ、さらに後工程の浴延伸性に影響を与えるし、かかる範囲であれば、得られる耐炎繊維において単繊維断面積の変動係数を小さくできる。また、かかる膨潤度であれば、凝固糸は、通常、非晶性となっている。ここで、非晶性かどうかは広角X線回折により見出すことができる。なお、凝固糸の膨潤度は、凝固糸を形成する耐炎ポリマーと凝固浴との親和性および凝固浴の温度または凝固浴の濃

度により制御することができ、特定の耐炎ポリマーに対し凝固浴の温度や凝固浴の濃度を前記した範囲とすることにより前記した範囲の膨潤度とすることができる。

- [0091] 次に、凝固糸を、延伸浴で延伸するか、水洗浴で水洗するのがよい。もちろん、延伸浴で延伸するとともに、水洗浴で水洗しても良い。延伸倍率は、1.05～5倍、好ましくは、1.1～3倍、より好ましくは1.15～2.5倍とするのがよい。延伸浴は温水または溶媒／水が用いられ、溶媒／水の延伸浴濃度は0／100～70／30の任意の範囲とすることができる。また水洗浴としては、通常温水が用いられ、延伸浴および水洗浴の温度は好ましく50～100℃、より好ましくは60～95℃、特に好ましくは65～85℃である。
- [0092] 本発明において、凝固が完了している繊維は、乾燥され、必要に応じて延伸して耐炎繊維となる。
- [0093] 乾燥方法としては乾燥加熱された複数のローラーに直接接触させることや熱風や水蒸気を送る、赤外線や高周波数の電磁波を照射する、減圧状態とする等を適宜選択し組み合わせることができる。通常熱風を送る場合、繊維の走行方向に並行流あるいは直交流させることによって行うことができる。輻射加熱方式の赤外線は遠赤外線、中赤外線、近赤外線を用いることができるし、マイクロ波を照射することも選択できる。乾燥温度は50～450℃程度の範囲で任意にとることができるが、一般的に低温の場合には長時間、高温の場合には短時間で乾燥できる。
- [0094] 乾燥後に延伸する場合、乾燥後の繊維の比重は、通常、1.15～1.5、好ましくは1.2～1.4、より好ましくは1.2～1.35である。乾燥後の繊維集合体における単繊維の断面積の変動係数は、好ましくは5～30%、より好ましくは7～28%、さらに好ましくは10～25%である。また、乾燥後の繊維集合体における単繊維の伸度は0.5～20%であることが好ましい。さらに、乾燥後の繊維集合体は、示差走査熱分析(DSC)で求めた酸化発熱量(J/g)が50～400であることが好ましい。場合によって連続乾燥ではなくバッチ的な乾燥を行うこともできる。
- [0095] 本発明の製造方法は、前記耐炎ポリマー含有溶液を紡糸して得られた凝固糸を、好ましくは上記のような乾燥工程等を経た後、水存在下で加熱延伸を行う。かかる工程を経ることにより、前記した広角X線による分子配向度が65%以上、比重1.35以

上の耐炎繊維を得ることができるのである。

[0096] かかる延伸工程には、温水または熱水を用いた浴延伸、またはスチーム（水蒸気）を用いた延伸、あらかじめ繊維に水を付与した後に乾熱装置やロールで加熱延伸するなど、繊維が水を含んだ状態で加熱する方法を用いることが好ましく、スチーム延伸によって加熱・延伸することが特に好ましい。これは本発明の耐炎繊維の製造に用いるアミン変性された耐炎ポリマーが、水によって著しく可塑化するという発見に基づくものである。一般に本発明の耐炎ポリマーのように剛直な化学構造を持つ分子からなる繊維を延伸配向することは困難である。なぜなら、一般に剛直な分子鎖を持つポリマーは融点やガラス転移点が高く、温度をかけただけでは可塑化せずに熱分解が起こってしまうことが多い。このような剛直なポリマーを配向するために、例えばパラ系アラミドなどはポリマーを液晶状態に調整して紡糸口金の中で配向させるなど、特別な工夫が必要である。しかし、我々は鋭意検討の末、本発明のアミン変性耐炎繊維が特定の水分と温度条件で延伸が可能であることを発見したのである。気相酸化反応によって得られた耐炎繊維は一般に5%以上の水分率を含有することは知られているが、酸素のランダムな酸化反応によって分子間に架橋が形成されているために延伸は困難である。一方、本発明のアミン変性ポリマーは分子間に架橋を持たないと推定され、分子間相互作用を切断すれば分子が可塑化すると考えられる。従って、前記した耐炎ポリマー含有溶液を用いてこれを湿式または乾湿式紡糸するという本発明の特徴によって初めて、水による延伸が可能となり、高緻密度でかつ高配向度の耐炎繊維が得られるのである。

[0097] 浴延伸を用いる場合、その温度は好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、さらには90℃以上で延伸することが好ましい。この段階では繊維構造は既に緻密化しており、温度を上げてもマクロポイドを発生する心配はなく、可能な限り高温で延伸した方が分子配向の効果が高く、好ましい。浴には水を用いるのが好ましいが、溶媒やその他の化合物を添加してさらに延伸性を高めても構わない。

[0098] 延伸温度は高い方が好ましいが、浴延伸では100℃が基本的に上限となる。そこで、スチームを用いた延伸がより好ましく用いられる。その温度は高い方が良いが、飽和蒸気を用いる場合には装置の内圧が高いため、蒸気の吹き出しによって繊維が

ダメージを受けることがある。配向度として65%以上の耐炎繊維を得る目的からは100℃以上150℃以下の飽和蒸気を用いればよい。温度が150℃を超えるとその可塑化効果は徐々に頭打ちとなり、蒸気吹き出しによる繊維のダメージの方が大きくなる。飽和蒸気を用いた延伸処理装置としては繊維入口及び出口に複数の絞りを設けて処理装置内部を加圧する工夫をした装置が好ましく用いられる。

- [0099] 蒸気の吹き出しによる繊維のダメージを防ぐために、スーパーヒートした常圧高温スチームを使用することも可能である。これは常圧スチームを電熱や水蒸気、誘導加熱などを用いて加熱した後に延伸処理機に導入することによって可能となる。その温度は100℃以上170℃以下が可能であるが、110℃以上150℃以下が好ましい。温度が高すぎるとスチームが包含する水分が低下し、繊維の可塑化効果が得にくくなる。
- [0100] 浴延伸倍率およびスチームによる延伸倍率は、1.5倍以上が好ましく、2.0倍以上がさらに好ましい。分子配向を進めるためには延伸倍率は高い方が好ましく、特に上限はない。但し、製糸安定性上の制限から、6倍程度を超えることは困難な場合が多い。
- [0101] また、本発明の本質は水分による耐炎繊維の可塑化効果を利用することであり、浴延伸やスチーム延伸に手段は限定されない。例えば、水分を付与した後に乾熱炉やホットローラーで加熱延伸することなども可能である。
- [0102] 乾熱炉を用いた非接触式延伸機、さらに接触板やホットローラーなどの接触式延伸機も使用可能である。しかし、接触式延伸機の場合には水分の蒸発が速く、また延伸が起こるポイントで繊維が機械的に擦過される可能性が高い。また、非接触式延伸機の場合には必要とされる温度が250℃以上となり、場合によってはポリマーの熱分解が始まる。さらに、非接触式延伸機や接触式延伸機を用いた場合には、延伸効果は低く、高配向の耐炎繊維を得ることは水分を用いた延伸方法より困難である。これらの理由から、浴延伸またはスチーム延伸を用いるのがより好ましい。
- [0103] こうして延伸された延伸糸は、必要に応じて再度乾燥させることが好ましい。繊維の水分率は10%以下が好ましく、5%以下がより好ましい。この乾燥方法としては乾燥加熱された複数のローラーや熱板に直接接触させることや熱風や水蒸気を送る、赤外線や高周波数の電磁波を照射する、減圧状態とする等を適宜選択し組み合わせ

ることができるが、効率的な乾燥を行うために、ローラーのよる乾燥が好ましい。ローラーの個数に制限はない。ローラーの温度は100℃以上300℃以下が好ましく、150℃以上200℃以下がより好ましい。この工程での乾燥が不十分であると、その後の熱処理工程で繊維に張力を与える際に繊維切れの原因となることがある。

- [0104] 乾燥された延伸糸は、必要に応じてさらに熱処理工程に供されることが好ましい。本発明で用いる耐炎ポリマーは分子間に架橋が少なく、これを製糸、乾燥、延伸しただけの繊維を使用すると、条件によっては最終製品が高温や薬品に曝された時に配向緩和が起こることがある。これを防止するためには延伸工程の後に化学結合による架橋を設けることが好ましい。この熱処理方法には特に制限はなく、加熱された複数のローラーや熱板に直接接触させることや熱風や水蒸気を送る、赤外線や高周波数の電磁波を照射する、減圧状態とする等を適宜選択し組み合わせることができるが、化学反応の制御や繊維構造のムラを抑制するために、乾熱装置を用いることが好ましい。その温度や処理長は使用する耐炎ポリマーの酸化度、繊維配向度や最終製品の必要特性によって適宜選択されるが、処理温度は、200℃以上400℃以下が好ましい。処理時間は短い方が生産効率が高いので好ましいが、そのために温度を上げると繊維断面内での構造差が発生しやすくなるので、製品の必要特性に応じて適宜調整される。具体的には、処理時間は0.01～60分の任意の値を取ることができる。また、熱処理を施す際には延伸を施すことが好ましい。延伸処理を施すことによってさらに分子配向を高めることができる。その延伸倍率は1.05～4倍が好ましい。延伸倍率は必要とされる耐炎繊維の強度や繊度、工程通過性、熱処理温度から設定される。

- [0105] こうして得られた繊維は炎をつけても燃焼を起こさないことが好ましく、そのLOI(最低酸素指数)が40以上であることが好ましい。さらに本発明の耐炎繊維は高配向・高密度であり、機械的特性が高く、薬品や熱などに対する環境耐性が高い。乾燥後に延伸する場合、延伸温度は200～400℃、好ましくは200～350℃、延伸倍率は1.1～4倍、好ましくは1.2～3倍、より好ましくは1.3～2.5とする。延伸倍率は必要とされる耐炎繊維の強度や繊度から設定される。また、延伸に際して、熱処理することも重要であり、温度によって熱処理時間は、0.01～15分の任意の値を取れる。延

伸と熱処理は同時であっても別々に行ってもよい。

[0106] 乾燥後の繊維のアクリル基残存率は10%以上、50%以下であることが好ましい。ここでいうアクリル基残存率とは、繊維を構成する耐炎ポリマー分子において、酸化反応によって酸化されなかったアクリル基の割合を言う。具体的な評価方法としては、赤外分光法を使用することができる。凍結粉碎などで細かく粉碎した繊維試料を2mg秤量し、300mgのKBrと共に乳鉢などでさらに粉碎・混合する。これを減圧下で錠剤化し、赤外分光を測定する。 2240cm^{-1} 付近に現れるピークがアクリル基のピークであり、このピーク面積を測定する。一方、同様にしてPANを赤外分光にて測定し、 2240cm^{-1} 付近に現れる面積を測定する。測定サンプルのピーク面積をPANのピーク面積で除したものに100を掛け、アクリル基残存率と定義する。アクリル基残存率が10%以上であることにより、分子のフレキシビリティが確保され、スムーズな延伸が可能となる。より好ましいアクリル基残存率は20%以上、さらに好ましくは25%以上である。また、アクリル基残存率は50%以下が好ましい。これよりもアクリル基が多く残存すると、後の工程で行う熱処理工程が高温または長時間の処理となり、設備的な負担が大きくなってしまう。より好ましいアクリル基残存率は40%以下、さらに好ましくは35%以下である。

[0107] 本発明の耐炎繊維の製造方法の第2の態様では、得られた凝固糸の膨潤度を、前記した特定の範囲としなくとも、乾燥して後、延伸する場合において、 $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ での乾燥と、 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ での延伸を別工程として分離して行うことにより、前記した本発明の耐炎繊維とすることができる。もちろん、本発明の耐炎繊維の製造方法は、前記した第1の態様と第2の態様の両方の特徴を有していれば、より好ましいものとなる。

[0108] 本発明において、凝固糸、または、水洗、延伸された後の水膨潤状態の繊維に、高次加工の必要性に応じて油剤成分を適宜付与することができる。油剤成分を付与する場合、通常、油剤濃度は0.01～20重量%とする。付与方法としては、糸条内部まで均一に付与できることを勘案し、適宜選択して使用すればよいが、具体的には、糸条の油剤浴中への浸漬、走行糸条への噴霧および滴下などの手段が採用される。ここで油剤とは、例えばシリコーンなどの主油剤成分とそれを希釈する希釈剤成

分かなるものであるであり、油剤濃度とは主油剤成分の油剤全体に対する含有比率である。油剤成分の種類としては特に限定されず、ポリエーテル系、ポリエステル系の界面活性剤、シリコーン、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーンを単独あるいは混合して付与することができるし、その他の油剤成分を付与してもよい。

- [0109] かかる油剤成分の付着量は、繊維の乾燥重量に対する純分の割合として求められ、0.1～5重量%が好ましく、0.3～3重量%がより好ましく、0.5～2重量%がさらに好ましい。油剤成分の付着量が少なすぎると、単繊維同士の融着が生じ、得られる炭素繊維の引張強度が低下することがあり、多すぎると、本発明の効果が得にくくなることもある。
- [0110] 耐炎繊維が複数本の単繊維からなる束状である場合には、1束に含まれる単繊維の数は、使用目的に合わせて適宜選べるが、前記した好ましい本数とするには、口金孔数によって調整することもできるし、複数本の耐炎繊維を合糸してもよい。
- [0111] また、単繊維の繊度を前記した好ましい範囲とするには口金孔径を選択したり、口金からの吐出量を適宜定めることにより制御することができる。
- [0112] また、単繊維繊度を大きくする場合には、乾燥時間を長くする、或いは乾燥温度を上げることが、溶媒残存量の低減の点で好ましい。より単繊維繊度が小さい繊維状耐炎成形品を得たい場合には、電子紡糸法等を用いることが好ましい。かかる方法により、好ましくは直径100nm以下、より好ましくは1～100nm、さらに好ましくは5～50nmといったナノファイバーレベルの繊度とすることもできる。
- [0113] また、単繊維の断面形状は丸孔、楕円孔、スリット等の口金吐出孔の形状と溶媒除去する際の条件によって制御することができる。
- [0114] 本発明において、耐炎繊維を、不活性成雰囲気で高温熱処理する、いわゆる炭化処理することにより炭素繊維を得ることができる。炭素繊維を得る具体的な方法としては、前記本発明の耐炎繊維を、不活性雰囲気中最高温度を300℃以上、2000℃未満の範囲の温度で処理することによって得られる。より好ましくは、最高温度の下のほうとしては、800℃以上、1000℃以上、1200℃以上の順に好ましく、最高温度の上のほうとしては、1800℃以下も使用できる。また、かかる炭素繊維を、さらに不

活性雰囲気中、2000～3000℃で加熱することによって黒鉛構造の発達した炭素繊維とすることもできる。

[0115] かかる炭素繊維は、引張強度として100MPa以上、200MPa以上、300MPa以上であることが好ましく、より具体的には、好ましくは1000MPa以上、より好ましくは2000MPa以上、さらに好ましくは3000MPa以上であることが良い。また引張強度の上のほうとしては10000MPa以下、8000MPa以下、6000MPa以下の順に適当である。引張強度が低すぎると補強繊維として使用できない場合がある。引張強度は高ければ高いほど好ましいが、1000MPaあれば本発明の目的として十分なことが多い。

[0116] 本発明で得られる炭素繊維は、一般的には、比重が1.3～2.4、好ましくは1.6～2.1、より好ましくは1.6～1.8である。かかる比重が1.3未満だと繊維が折れやすい場合があり、2.4を超えるとかえって欠陥が発生しやすい傾向にある。

[0117] ここで、得られる炭素繊維において、結晶サイズ L_c と比重 ρ が下記式(1)または(2)の関係を満たすことにより後述するような効果が得られる。

$$(1) L_c \leq 3.5 \text{ nm} \quad \rho \geq 1.83$$

$$(2) L_c > 3.5 \text{ nm} \quad \rho \geq 0.068 L_c + 1.592$$

本発明の炭素繊維の構造は、従来知られている炭素繊維と比較して、同一結晶サイズであっても比重が大きいという特徴を有している。すなわち、グラフェンの集合構造で構成される結晶は小さく、多数あるというものである。この構造を実現することによって、繊維強度、弾性率、圧縮強度といった機械特性や、熱伝導率や電気伝導性に優れた炭素繊維を得るに至った。圧縮強度の向上は結晶サイズの抑制に起因し、良好な弾性率は結晶数を増加して分子運動性を低下させることで実現したと考えられる。

[0118] すなわち、本発明の炭素繊維のうち、上記式(1)を満たす炭素繊維は、圧縮強度の要求が厳しい分野で高弾性率化による製品性能の向上を実現することができる。通常結晶サイズが小さい場合には弾性率を向上することが困難であるが、本発明の炭素繊維の場合は比重が高くて結晶の数が多いため、従来よりも高い弾性率の製品を提供することができる。炭素繊維が好適に使用されるコンポジットの機械的性能は補強材である炭素繊維の弾性率でほぼ決定され、本発明の炭素繊維を用いることに

よってあらゆるコンポジットの高性能化を実現することが可能となる。特に航空機材料、ゴルフシャフトや釣り竿などのスポーツ用途、などに好適である。

[0119] ここで結晶サイズ L_c とは、002面に対応する結晶面の厚みであって、広角X線測定により測定することができる。すなわち、炭素繊維をCuK α 線をX線源としてX線回折し、赤道方向にスキャンして得られるスペクトルについて散乱角(2θ) = 25° 付近に現れる002面の回折ピークを解析して求めることができる。まず得られたスペクトルからバックグラウンド散乱を差し引き、002回折ピークをガウス関数にフィッティングする。次にガウス関数の半値幅 β (ラジアン)を求め、デバイシェラー方程式を適用して結晶サイズを求める。

[0120]
$$L_c = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$$

ここで λ はX線の波長(0.154nm)、 θ は散乱角 2θ の半分である。

[0121] 本発明にかかる炭素繊維のうち、上記式(1)を満たす炭素繊維の場合、結晶サイズ L_c は3.5nm以下である。結晶サイズは特に下限値を持たないが、好ましくは3.0nm以下であり、より好ましくは2.5nm以下であり、さらに好ましくは2.0nm以下である。かかる結晶サイズは小さければ小さいほど圧縮強度向上が望まれるので、好ましいが、1.5nm程度まで小さければ本発明の目的としては十分な場合が多い。これより結晶サイズが小さいと結晶そのものの完全性が失われることが多く、かえって炭素繊維の圧縮強度や弾性率が低下することがある。

[0122] 本発明の炭素繊維のうち、結晶サイズ L_c が3.5nm以下である炭素繊維は、同時に、その比重 ρ が1.83以上であり、好ましくは1.85以上、より好ましくは1.88以上、更に好ましくは1.90以上である。かかる比重は、JIS Z 8807(1976)に従った液浸法や浮沈法を利用して測定することができる。かかる比重が1.83未満であると、所望の弾性率が発現せず、各種複合材料の補強繊維として適さないことがある。かかる比重は高ければ高いほど、弾性率発現の観点から好ましいが、2.00程度にまで高ければ、本発明の目的としては十分な場合が多い。これよりも比重が大きいかえって物理特性が低下することがある。

[0123] 一方、本発明の炭素繊維のうち、上記式(2)を満たす炭素繊維は、結晶サイズ L_c が3.5nmを超えるものである。かかる結晶サイズが大きい炭素繊維は、導電性や熱

伝導性に優れるものである。これは炭素繊維の中で電子を伝える結晶サイズが大きいために、電子の通路の連続性が保たれるからである。本発明の炭素繊維のうち、 $L_c \geq 3.5\text{nm}$ を超える炭素繊維は、同時にその比重 ρ が $\rho \geq 0.068L_c + 1.592$ の関係を満たすものである。かかる式を満たすことにより、導電性や熱伝導性と同時に材料強度特性を維持することができるものであり、各種補強用繊維製品、導電繊維、放熱繊維として好適に用いることが可能となる。かかる比重が $\rho < 0.068L_c + 1.592$ を満たすようになってしまうと、繊維内部の構造欠陥を有することが多く、こういった用途に必要な強度が得られないことが多い。かかる比重は高ければ高いほど、繊維強度の観点から好ましく、好ましくは $\rho \geq 0.068L_c + 1.612$ 、より好ましくは $\rho \geq 0.068L_c + 1.642$ 、更に好ましくは、 $\rho \geq 0.068L_c + 1.662$ であるが、 $\rho = 0.068L_c + 1.682$ 程度にまで高ければ、本発明の目的としては十分な場合が多い。これより高いと、炭素繊維の物理特性が低下することがある。

[0124] なお L_c には特に上限が存在しないが、 100nm 以下が好ましく、 70nm がより好ましく、 50nm がさらに好ましい。結晶サイズが大きすぎると圧縮強度は低下して扱いにくくなり、導電性や熱伝導性も 100nm 以下で使用すれば十分であることが多い。

[0125] また、かかる炭素繊維は、単繊維の直径が $1\text{nm} \sim 7 \times 10^4\text{nm}$ 、好ましくは $10 \sim 5 \times 10^4\text{nm}$ 、より好ましくは $50 \sim 10^4\text{nm}$ であるのがよい。かかる単繊維の直径が 1nm 未満では繊維が折れやすい場合があり、 $7 \times 10^4\text{nm}$ を超えるとかえって欠陥が発生しやすい傾向にある。ここで炭素繊維単繊維は中空部を含むものであってもよい。この場合、中空部は連続であっても非連続であってもよい。

[0126] 得られた炭素繊維はその表面改質のため、電解処理することができる。電解処理に用いる電解液には、硫酸、硝酸、塩酸等の酸性溶液や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドといったアルカリ又はそれらの塩を水溶液として使用することができる。ここで、電解処理に要する電気量は、適用する炭素繊維により適宜選択することができる。

[0127] かかる電解処理により、得られる複合材料において炭素繊維材料とマトリックスとの接着性が適正化でき、接着が強すぎることによる複合材料のブリトルな破壊や、繊維方向の引張強度が低下する問題や、繊維方向における引張強度は高いものの、樹

脂との接着性に劣り、非繊維方向における強度特性が発現しないといった問題が解消され、得られる複合材料において、繊維方向と非繊維方向の両方向にバランスのとれた強度特性が発現されるようになる。

[0128] この後、得られる炭素繊維に集束性を付与するため、サイジング処理をすることもできる。サイジング剤には、使用する樹脂の種類に応じて、樹脂との相溶性の良いサイジング剤を適宜選択することができる。

[0129] 具体的に耐炎ポリマーから耐炎繊維を経由して炭素繊維を得る場合には、耐炎ポリマー含有溶液を紡糸し耐炎繊維とした後に炭化处理まで巻き取り工程を入れることなく連続的に行い、さらに表面処理およびサイジング剤付与工程を含め連続した一つのプロセスとして製造することができる。

[0130] 低コスト化の観点から、耐炎ポリマーから炭素繊維まで一つのプロセスで連続的に炭素繊維を製造する方が好ましい。

実施例

[0131] 次に実施例により、本発明を、より具体的に説明する。なお実施例では、各物性値または特性は以下の方法により測定した。

[0132] <凝固糸の膨潤度>

凝固糸の表面の付着水を吸い取り紙で十分除去した後の重量(W)と、これを180℃×2時間熱風乾燥機で乾燥した後の重量(W0)から、以下の計算式を用いて求めた。

[0133]
$$B = \{ (W - W0) / W0 \} \times 100 (\%)$$

<耐炎ポリマー含有溶液の濃度>

耐炎ポリマー含有溶液約15mgを精秤し、熱重量天秤装置(略称TG装置)を用いて、25℃より20℃/分で300℃まで加熱した時点での残存固形分を耐炎ポリマー量として測定し、かかる耐炎ポリマー量を耐炎ポリマー含有溶液量で除して百分率で耐炎ポリマー濃度(重量%)を求めた。なお、熱重量天秤装置としてはセイコーインスツルメンツ(株)製 TG-DTA2000SAを用いた。

[0134] また、水中にて完全に凝固する耐炎ポリマーの場合は耐炎ポリマー含有溶液5gを90℃に加熱した水1Lで30分処理を3回繰り返し、固形成分だけを集め120℃で1

時間乾燥し耐炎ポリマーを分離した。その重さを測定し、かかる耐炎ポリマー量を耐炎ポリマー含有溶液量で除して百分率で耐炎ポリマー濃度(%)を求めた。

[0135] <耐炎ポリマー含有溶液の粘度>

ソリキッドメータ(レオロジ社製)のプレート-プレート型レオメーターを用いて、条件として周波数0.1Hz、振幅1°で測定した。測定温度は25℃～150℃まで測定し、50℃の値を代表値とした。

[0136] <耐炎性の評価法>

A. 不定形ポリマー

JIS Z 2150(1966)の薄い材料の防炎試験方法(45°メッケルバーナー法)に準拠した方法であるが、条件を選定し各試料の耐炎性を評価した。不定形のポリマーの場合は粉碎して20 μ m程度の粒子とし、加圧成形機(圧力10MPa)を用いて直径20mm、厚さ1mmの円盤状ディスクを作成し試料とした。このディスクを、燃焼試験箱に設置した45°に傾斜した試験片支持わく内にセットし、高さ160mm、内径20mmのメッケルバーナーの火で10秒加熱し、残炎時間と燃焼後炭化物として残存するかどうか評価した。残炎時間、すなわち加熱終了から試料が炎を上げて燃え続ける時間が短い方が優れているものであるが、試料の形状を保持したまま炭化物を含む全面積を測定し測定前の70%以上残存すれば耐炎性能が「優秀」と評価した。40～70%以上残存すれば「良好」、40%未満の場合は「不良」と判定した。

B. 繊維

繊維の場合は合糸による1500本のフィラメントで試料長を30cmとし、耐炎ポリマーの評価と同様に、同様メッケルバーナーの炎で残炎時間および炭化長を求めその値から耐炎性を評価した。耐炎性が優秀(残炎時間が10秒以下、炭化長5cm以下)、あるいは耐炎性良好(残炎時間10秒以下、炭化長10cm以下)、耐炎性あり(残炎時間10秒以下、15cm以下)、不良(残炎時間10秒を越える、15cmを越える炭化長)の状態を判定した。測定数はn=5とし、もっとも該当数が多かった状態をその試料の耐炎性とした。

[0137] <各種繊維における単繊維引張強度>

いずれも、JIS L1015(1981)に従って引張試験を行った。表面が滑らかで光沢

のある紙片に5mm幅毎に25mmの長さの単繊維を1本ずつ試料長が約20mmとなるよう両端を接着剤で緩く張った状態で固着した。試料を単繊維引張試験器のつかみに取り付け、上部のつかみの近くで紙片を切断し、試料長20mm、引張速度20mm/分で測定した。測定数は $n=50$ とし、平均値を引張強度とした。

＜各種繊維集合体における比重測定＞

電子天秤を付属した液浸法による自動比重測定装置を自作し、具体的に炭化処理前の繊維集合体の場合にはエタノールを用い、炭化処理後の繊維集合体の場合にはジクロロベンゼンを液として用い、この中に試料を投入し測定した。なお、予め投入前にエタノールまたはジクロロベンゼンを用い別浴で試料を十分濡らし、泡抜き操作を実施した。

＜単繊維断面積の変動係数＞

単繊維断面積の変動係数は次のように求めた。単繊維が整列した糸束を、任意の場所で5cmサンプリングしエポキシ樹脂で糸束全体を包埋し固定化した。この糸束をミクロームによってきれいに断面を露出させ、その切片全体を光学顕微鏡で観察し1000倍に拡大して写真をとった。単繊維全数の単糸断面積の写真を画像データとして白黒2値化し、画像解析から変動係数を計算し確定した。

[0138] ＜各種繊維の結晶性の測定＞

繊維を、試さ4cmに切断し、金型とコロジオンのアルコール溶液を用いて固め角柱を作り測定試料とする。広角X線回折装置を用い、X線源として $\text{CuK}\alpha$ (Niフィルター)、出力40kV20mAで測定する。なお、実施例では、広角X線回折装置として、理学電気社(株)製広角X線回折装置を用いた。

[0139] 結晶サイズは赤道方向のパターンをとり、002回折ピークの半値幅からデバイシェラー方程式にて計算する。

[0140] ＜アクリル基残存量＞

凍結粉碎で細かく粉碎した繊維試料を2mg秤量し、300mgのKBrと共に乳鉢でさらに粉碎・混合した。これを減圧下で錠剤化し、Perkin Elmer社製FT-IR装置 PARAGON1000にて赤外分光を行った。 2240cm^{-1} 付近に現れたピーク面積を測定し、PANのピーク面積と測定サンプルのIRピーク面積とから以下の計算式、

アクリル基残存率(%)

=測定サンプルのIRピーク面積/PANのIRピーク面積×100

によって、アクリル基残存率を求めた。

<圧縮強度>

約10cmの単繊維をスライドガラス上に置き、中央部にグリセリンを1～2滴たらし、単繊維をひねりながらループを作り、その上にプレパラートを置く。これを顕微鏡下に置いて顕微鏡に接続したビデオカメラでモニタ(CRT)上に映し、これを観察しながら常にループを視野に捉えるようにしながらループの両端を指で押さえながら、一定速度で引張り、歪みをかける。そして、破断するまでの挙動をビデオに録画し、再生画面を停止させながら図1に示すループの短径(D)と長径(ϕ)をCRT上で測定する。単繊維径(d)とDから次式により、図1のA点における歪(ε)を計算し、 ε を横軸、長径と短径との比(ϕ/D)を縦軸にしてグラフにプロットする(図2)。

$$\varepsilon = 1.07 \times d/D$$

ϕ/D は、圧縮座屈しない領域では一定値(約1.34)を示すが、圧縮座屈すると急に大きくなる。したがって、 ϕ/D が急に増大し始める歪を圧縮降伏歪(ε_{cl})として求める。これを10本の単繊維につき測定し、その算術平均値を求める。得られた平均値にストランド引張弾性率を掛けた値を単繊維圧縮強度とする。

<比抵抗>

約10cmの単繊維をポリエステルフィルム上にほぼ直線になるように置き、両端を銀ペーストにて固定する。銀ペーストにテストの検知器をあて、単繊維の電気抵抗R(Ω)を測定する。銀ペースト間の距離を改めて測定して繊維長L(mm)を求める。また、繊維断面積Sは比重測定(ρ)と単位長さ当たりの繊維重量(g/mm)から求める。R、S、Lから比抵抗を計算する。これを3本の単繊維について測定し、その平均値を求める。

[0141] (実施例1)

AN100重量部、イタコン酸0.6重量部、DMSO371重量部、アゾビスイソブチロニトリル(以下、ABINと略記する)0.4重量部、オクチルメルカプタン1重量部を反応容器に仕込み、窒素置換後に65℃で5時間、75℃で7時間加熱し重合し、DMSO

を溶媒とするAN99.5モル%とイタコン酸0.5モル%からなるPANを含む溶液を調製した。系全体をポンプを用いて排気して30hPaまで減圧することで脱モノマーした後、160℃に加温しDMSOとMEAを加え60分間均一な状態で反応させた。さらにONTを加え160℃で120分間反応させ、黒色の耐炎ポリマー含有溶液を得た。この際の仕込み重量比はPAN/DMSO/MEA/ONT=10/78/6/6であった。

[0142] 冷却して得た耐炎ポリマー含有溶液の粘度は25℃で50Pa・s、50℃では20Pa・sであった。

[0143] また、この耐炎ポリマーを温水中に投入し、凝固したポリマーをろ過によって分離し、120℃で乾燥させ耐炎ポリマーを単離した。

[0144] この耐炎ポリマー含有溶液中の耐炎ポリマーの濃度を測定したところ12.5重量%であった。この耐炎ポリマーの耐炎性を評価したところ、残炎時間は8秒と短く、ほとんど100%円盤状のディスク形状を保持しており、耐炎性が優秀であることがわかった。

[0145] この耐炎ポリマー含有溶液を湿式紡糸装置で繊維化した。耐炎ポリマー溶液を焼結フィルターを通した後、0.05mmの孔径を100ホール有する口金から20℃のDMSO/水=50/50浴中に吐出した。この際、凝固糸の膨潤度は700重量%であった。

[0146] さらに80℃の温水浴において、溶媒類をほとんど水に置換しつつ1.3倍に延伸した。その後、温水浴中10m/分のローラー速度でローラーを通しさらに洗浄した。その後、アミンシリコーン油剤を付与した後に熱風循環炉中220℃で3分間乾燥した。乾燥糸の比重は1.30で伸度は3%であった。

[0147] さらに熱風循環炉中300℃で1.5倍に延伸と同時に3分間熱処理して耐炎繊維束を得た。得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は1.0dtex、強度は2.3g/dtex、伸度は18%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、炭化長1cmと優秀な耐炎性を有していることがわかった。また単糸断面積の変動率は15%とバラツキの小さいものであった。配向度は70%、比重は1.46であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0148] さらに、耐炎ポリマーから得られた耐炎繊維束を窒素雰囲気中、300～800℃で予

備炭化し、次いで窒素雰囲気中、1400℃で炭化処理して炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束の強度は3000MPa、弾性率は230GPa、比重は1.75であった。

[0149] (比較例1)

実施例1と同じの耐炎ポリマー溶液を用い、同様に湿式紡糸装置で繊維化した。耐炎ポリマー溶液を焼結フィルターを通した後、0.05mmの孔径を100ホール有する口金から20℃のDMSO/水=10/90浴中に吐出した。この際、凝固糸の膨潤度は80重量%であった。

[0150] さらに80℃の温水浴において、溶媒類をほとんど水に置換しつつ延伸をこころみたが0.9倍が限界であった。その後、温水浴中10m/分のローラー速度でローラーを通しさらに洗浄した。その後、アミンシリコン油剤を付与した後に熱風循環炉中220℃で3分間乾燥した。乾燥糸の比重は1.26で伸度は1.5%であった。

[0151] さらに熱風循環炉中300℃で1.1倍に延伸と同時に6分間熱処理して耐炎繊維束を得た。得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は1.0dtex、強度は1.5g/dtex、伸度は13%であった。耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、炭化長1cmと優秀な耐炎性を有していることがわかったが、単糸断面積の変動率は35%とバラツキが大きかった。配向度は60%、比重は1.31であり、分子配向も構造の緻密性も低いものであった。

[0152] さらに、得られた耐炎繊維束を窒素雰囲気中、300～800℃で予備炭化し、次いで窒素雰囲気中、1400℃で炭化処理して炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束の強度は1800MPa、弾性率は180GPa、比重は1.50といずれも実施例1より低いものであった。

(比較例2)

AN100重量部、DMSO371重量部、ABIN0.4重量部、オクチルメルカプタン1重量部を反応容器に仕込み、窒素置換後に65℃で5時間、75℃で7時間加熱し重合し、DMSOを溶媒とするAN100モル%からなるPANを含む溶液を調製した。系全体をポンプを用いて排気により30hPaまで減圧することで脱モノマーした後に160℃に加温しDMSO、MEA、ONTを加え160℃で60分間反応させ、黒色の耐炎ポリマー含有溶液を得た。この際の仕込み重量比はPAN/DMSO/MEA/ONT

=10/74/13/3であった。

[0153] 冷却して得た耐炎ポリマー含有溶液の粘度は25℃で50Pa・s、50℃では20Pa・sであった。

[0154] また、この耐炎ポリマーを温水中に投入し、凝固したポリマーをろ過によって分離し、120℃で乾燥させ耐炎ポリマーを単離した。アクリル基残存率は20%であった。

[0155] この耐炎ポリマー含有溶液中の耐炎ポリマーの濃度を測定したところ12.5重量%であった。該耐炎ポリマーの耐炎性を評価したところ、残炎時間は9秒と短く、ほとんど100%円盤状のディスク形状を保持しており、耐炎性が優秀であることがわかった。

[0156] この耐炎ポリマー含有溶液を湿式紡糸装置で繊維化したが、耐炎ポリマー含有溶液を焼結フィルターを通した後、0.06mmの孔径を1000ホール有する口金から20℃のDMSO/水=40/60浴中に吐出したものの糸の太細化が激しく引っ張ると糸切れが生じた。この際、凝固糸の膨潤度は1050重量%と非常に高いものであった。
(実施例2)

AN100重量部、DMSO371重量部、ABIN0.4重量部、オクチルメルカプタン1重量部を反応容器に仕込み、窒素置換後に65℃で5時間、75℃で7時間加熱し重合し、DMSOを溶媒とするAN100モル%からなるPANを含む溶液を調製した。系全体をポンプを用いて排気により30hPaまで減圧することで脱モノマーした後に160℃に加温しDMSO、MEA、ONTを加え160℃で60分間反応させ、黒色の耐炎ポリマー含有溶液を得た。この際の仕込み重量比はPAN/DMSO/MEA/ONT=10/74/8/8であった。

[0157] 冷却して得た耐炎ポリマー含有溶液の粘度は25℃で50Pa・s、50℃では20Pa・sであった。

[0158] また、この耐炎ポリマーを温水中に投入し、凝固したポリマーをろ過によって分離し、120℃で乾燥させ耐炎ポリマーを単離した。アクリル基残存率は40%であった。

[0159] この耐炎ポリマー含有溶液中の耐炎ポリマーの濃度を測定したところ12.5重量%であった。該耐炎ポリマーの耐炎性を評価したところ、残炎時間は8秒と短く、ほとんど100%円盤状のディスク形状を保持しており、耐炎性が優秀であることがわかった。

。

- [0160] この耐炎ポリマー含有溶液を湿式紡糸装置で繊維化した。耐炎ポリマー含有溶液を焼結フィルターを通した後、0.06mmの孔径を1000ホール有する口金から20℃のDMSO／水＝40／60浴中に吐出した。この際、凝固糸の膨潤度は450重量％であった。
- [0161] さらに60℃のDMSO／水＝30／70浴、続いてさらに70℃のDMSO／水＝20／80浴を通して1.3倍に延伸しつつ徐々に糸内部のDMSOを水に置換し、最後に70℃の温水浴中において、溶媒類をほとんど水に置換した。
- その後、工程油剤としてアミンシリコーン油剤を付与し、200℃の乾熱装置にて3分間乾燥した。乾燥工程での延伸倍率は1.2倍であった。乾燥糸の比重は1.27で伸度は3.8％であった。また、アクリル基の残存率は35％であった。単繊維の断面積の変動率は12％であった。DSCによる発熱量は86J／gであった。
- [0162] 乾燥した繊維束、いわゆる乾燥糸は、次の条件でスチーム延伸を行った。スチームは40cmのチューブ状の処理部分にスチームを導入し、このチューブの両端にそれぞれ3mmの円形絞りを有するユニットを5つ設置し、さらにドレン処理部を設けた。チューブ状の処理部分の周囲にはヒーターを設置して内部にドレンが溜まらないようにした。スチームの圧力は0.8kg／cm²、スチーム温度は112℃であった。延伸倍率は2.2倍であった。
- [0163] 延伸後の繊維束は180℃のローラーによって乾燥し、水分率を2.1％とした。
- [0164] さらに繊維束を熱風循環炉に導き、炉中250℃で1.1倍に延伸し、同時に20分間熱処理して耐炎繊維束を得た。
- [0165] 得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は2.0dtex、強度は2.5cN／dtex、伸度は23％であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性優秀」であることが分かった。また単繊維断面積の変動率は13％とバラツキの小さいものであった。配向度は73％、比重は1.47であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。
- [0166] この耐炎繊維をオープンにて200℃で100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は90％であった。また、容積200mlの耐圧ポットの中に水50mlと耐炎繊維0.1gを入れ、オープンにて120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は

93%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ91%、93%であった。いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例3)

乾燥条件を変更し、150℃の乾熱装置にて10分間乾燥し、延伸倍率を1.05倍とする以外は実施例2と同様の方法で乾燥糸を得た。乾燥糸の比重は1.21で伸度は1.1%であった。また、アクリル基の残存率は36%であった。単繊維の断面積の変動率は22%であった。DSCによる発熱量は89J/gであった。

[0167] 得られた乾燥糸を用い、スチーム延伸における延伸倍率を2.4倍に変更した以外は実施例2と同様の方法で耐炎繊維束を得た。

[0168] 得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は2.2dtex、強度は2.7cN/dtex、伸度は20%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性良好」であることがわかった。また単繊維断面積の変動率は24%とバラツキの小さいものであった。配向度は75%、比重は1.37であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0169] この耐炎繊維を200℃・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は83%であった。また、120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は82%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ78%、81%であった。実施例2に比してやや劣るものの、いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例4)

乾燥条件を変更し、280℃の乾熱装置にて0.5分間乾燥し、延伸倍率を1.48倍とする以外は実施例2と同様の方法で乾燥糸を得た。乾燥糸の比重は1.48で伸度は4.6%であった。また、アクリル基の残存率は33%であった。単繊維の断面積の変動率は8%であった。DSCによる発熱量は80J/gであった。

[0170] 得られた乾燥糸を用い、スチーム延伸での延伸倍率を1.8倍に変更した以外は実施例1と同様の方法で耐炎化繊維束を得た。

得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は1.8dtex、強度は1.8cN/dtex、伸度は17%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性優秀」ことがわかった。また単繊

維断面積の変動率は8%とバラツキの小さいものであった。配向度は70%、比重は1.49であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

- [0171] この耐炎繊維を200℃・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は91%であった。また、120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は91%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ90%、93%であった。いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例5)

乾燥条件を変更し、180℃の乾熱装置にて2分間乾燥し、延伸倍率を1.1倍とする以外は実施例2と同様の方法で乾燥糸を得た。乾燥糸の比重は1.25で伸度は2.4%であった。また、アクリル基の残存率は36%であった。単繊維の断面積の変動率は17%であった。DSCによる発熱量は87J/gであった。

- [0172] 得られた乾燥糸を用い、スチーム延伸での延伸倍率を2.3倍に変更した以外は実施例2と同様の方法でスチームにて延伸した。

- [0173] 得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は2.1dtex、強度は2.6cN/dtex、伸度は21%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性良好」であることがわかった。また単繊維断面積の変動率は18%とバラツキの小さいものであった。配向度は74%、比重は1.39であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

- [0174] この耐炎繊維を200℃・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は82%であった。また、120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は84%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ80%、86%であった。いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例6)

乾燥条件を変更し、250℃の乾熱装置にて1分間乾燥し、延伸倍率を1.4倍とする以外は実施例2と同様の方法で乾燥糸を得た。乾燥糸の比重は1.39で伸度は4.1%であった。また、アクリル基の残存率は34%であった。単繊維の断面積の変動率は10%であった。DSCによる発熱量は86J/gであった。

[0175] 得られた乾燥糸を用い、スチーム延伸での延伸倍率を1.9倍に変更した以外は実施例2と同様の方法で耐炎繊維束を得た。

[0176] 得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は2.0dtex、強度は2.0cN/dtex、伸度は19%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性優秀」であることがわかった。また単繊維断面積の変動率は13%とバラツキの小さいものであった。配向度は72%、比重は1.48であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0177] この耐炎繊維を200℃・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は92%であった。また、120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は95%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ90%、92%であった。いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例7)

乾燥条件を変更し、130℃の熱板にて1分間乾燥し、延伸倍率を1.1倍とする以外は実施例2と同様の方法で乾燥糸を得た。乾燥糸の比重は1.26で伸度は0.9%であった。また、アクリル基の残存率は38%であった。単繊維の断面積の変動率は23%であった。DSCによる発熱量は90J/gであった。

得られた乾燥糸を用い、スチーム延伸での延伸倍率を2.4倍に変更した以外は実施例2と同様の方法で耐炎繊維束を得た。

[0178] 得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は2.2dtex、強度は1.5cN/dtex、伸度は12%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性良好」であることがわかった。また単繊維断面積の変動率は26%とバラツキの小さいものであった。配向度は68%、比重は1.36であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0179] この耐炎繊維を200℃・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は85%であった。また、120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は83%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ70%、82%であった。実施例2等と比較するとやや劣るが、いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例8)

スチーム延伸に代えて、90℃の熱水浴にて延伸倍率を1.7倍とした延伸に変更した以外は実施例2と同様の方法で耐炎繊維束を得た。

[0180] 得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は2.2dtex、強度は1.7cN/dtex、伸度は25%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性優秀」であることがわかった。また単繊維断面積の変動率は12%とバラツキの小さいものであった。配向度は67%、比重は1.42であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0181] この耐炎繊維を200℃・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は91%であった。また、120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は93%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ87%、90%であった。いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例9)

スチーム延伸に代えて、70℃の熱水浴にて延伸倍率を1.5倍とした延伸に変更した以外は実施例2と同様の方法で耐炎繊維束を得た。

得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は2.3dtex、強度は1.6cN/dtex、伸度は28%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性優秀」であることがわかった。また単繊維断面積の変動率は14%とバラツキの小さいものであった。配向度は66%、比重は1.40であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0182] この耐炎繊維を200℃・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は87%であった。また、120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は90%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ84%、89%であった。いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例10)

AN100重量部、DMSO371重量部、ABIN0.4重量部、オクチルメルカプタン1重量部を反応容器に仕込み、窒素置換後に65℃で5時間、75℃で7時間加熱し重合し、DMSOを溶媒とするAN100モル%からなるPANを含む溶液を調製した。系全体をポンプを用いて排気により30hPaまで減圧することで脱モノマーした後に160

℃に加温しDMSO、MEA、ONTを加え160℃で65分間反応させ、黒色の耐炎ポリマー含有溶液を得た。この際の仕込み重量比はPAN/DMSO/MEA/ONT=10/74/8/8であった。

[0183] 冷却して得た耐炎ポリマー含有溶液の粘度は25℃で50Pa・s、50℃では20Pa・sであった。

[0184] また、この耐炎ポリマーを温水中に投入し、凝固したポリマーをろ過によって分離し、120℃で乾燥させ耐炎ポリマーを単離した。アクリル基残存率は14%であった。

[0185] この耐炎ポリマー含有溶液中の耐炎ポリマーの濃度を測定したところ12.5重量%であった。該耐炎ポリマーの耐炎性を評価したところ、残炎時間は8秒と短く、ほとんど100%円盤状のディスク形状を保持しており、耐炎性が優秀であることがわかった。

[0186] このようにして得られた耐炎ポリマーを用いた以外は実施例2と同様の方法で乾燥糸を得た。凝固糸の膨潤度は380%重量であった。乾燥糸の比重は1.33で伸度は4.9%であった。また、アクリル基の残存率は12%であった。単繊維の断面積の変動率は11%であった。DSCによる発熱量は31J/gであった。

[0187] 得られた乾燥糸を用い、スチーム延伸での延伸倍率を1.6倍に変更した以外は実施例2と同様の方法で耐炎繊維束を得た。

[0188] 得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は2.2dtex、強度は1.7cN/dtex、伸度は14%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性優秀」であることがわかった。また単繊維断面積の変動率は13%とバラツキの小さいものであった。配向度は65%、比重は1.49であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0189] この耐炎繊維を200℃・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は91%であった。また、120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は92%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ90%、93%であった。いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例11)

AN100重量部、DMSO371重量部、ABIN0.4重量部、オクチルメルカプタン1

重量部を反応容器に仕込み、窒素置換後に65℃で5時間、75℃で7時間加熱し重合し、DMSOを溶媒とするAN100モル%からなるPANを含む溶液を調製した。系全体をポンプを用いて排気により30hPaまで減圧することで脱モノマーした後に160℃に加温しDMSO、MEA、ONTを加え160℃で55分間反応させ、黒色の耐炎ポリマー含有溶液を得た。この際の仕込み重量比はPAN/DMSO/MEA/ONT=10/74/8/8であった。

[0190] 冷却して得た耐炎ポリマー含有溶液の粘度は25℃で50Pa・s、50℃では20Pa・sであった。

[0191] また、この耐炎ポリマーを温水中に投入し、凝固したポリマーをろ過によって分離し、120℃で乾燥させ耐炎ポリマーを単離した。アクリル基残存率は50%であった。

[0192] この耐炎ポリマー含有溶液中の耐炎ポリマーの濃度を測定したところ12.5重量%であった。該耐炎ポリマーの耐炎性を評価したところ、残炎時間は8秒と短く、ほとんど100%円盤状のディスク形状を保持しており、耐炎性が優秀であることがわかった。

[0193] このようにして得られた耐炎ポリマーを用いた以外は実施例2と同様の方法で乾燥糸を得た。凝固糸の膨潤度は450重量%であった。乾燥糸の比重は1.22で、伸度は0.6%であった。また、アクリル基の残存率は48%であった。単繊維の断面積の変動率は13%であった。DSCによる発熱量は123J/gであった。

[0194] 得られた乾燥糸を用い、スチーム延伸での延伸倍率を2.6倍に変更した以外は実施例1と同様の方法で耐炎繊維束を得た。

[0195] 得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は2.1dtex、強度は2.3cN/dtex、伸度は22%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性あり」であることがわかった。また単繊維断面積の変動率は16%とバラツキの小さいものであった。配向度は74%、比重は1.50であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0196] この耐炎繊維を200℃・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は77%であった。また、120℃の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は83%であった。また、50℃に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ76%、80%であった。いずれの処理に対しても

良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例12)

スチーム延伸において、スチーム圧力を $4.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度を 148°C 、延伸倍率を2.0倍に変更した以外は実施例2と同様の方法で耐炎繊維束を得た。得られた耐炎繊維束における単繊維の繊度は 2.2dtex 、強度は $2.3\text{cN}/\text{dtex}$ 、伸度は20%であり、耐炎性を評価したところ、「耐炎性優秀」であることがわかった。また単繊維断面積の変動率は15%とバラツキの小さいものであった。配向度は71%、比重は1.45であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0197] この耐炎繊維を 200°C ・100時間乾熱処理したところ、その強度保持率は92%であった。また、 120°C の湿熱処理を100時間行ったところ、強度保持率は92%であった。また、 50°C に保温した濃度40%の水酸化ナトリウム及び硫酸処理を100時間行ったところ、強度保持率はそれぞれ90%、94%であった。いずれの処理に対しても良好な耐性を持っていることがわかった。

(実施例13)

AN100重量部、DMSO371重量部、ABIN0.4重量部、オクチルメルカプタン1重量部を反応容器に仕込み、窒素置換後に 65°C で5時間、 75°C で7時間加熱し重合し、DMSOを溶媒とするAN100モル%からなるPANを含む溶液を調製した。系全体をポンプを用いて排気により30hPaまで減圧することで脱モノマーした後に 160°C に加温しDMSO、MEA、ONTを加え 160°C で60分間反応させ、黒色の耐炎ポリマー含有溶液を得た。この際の仕込み重量比はPAN/DMSO/MEA/ONT = 10/74/8/8であった。

[0198] 冷却して得た耐炎ポリマー含有溶液の粘度は 25°C で $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 50°C では $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

[0199] また、この耐炎ポリマー含有溶液を温水中に投入し、凝固したポリマーをろ過によって分離し、 120°C で乾燥させ耐炎ポリマーを単離した。アクリル基残存率は35%であった。

[0200] この耐炎ポリマー含有溶液中の耐炎ポリマーの濃度を測定したところ12.5重量%であった。単離された耐炎ポリマーの耐炎性を評価したところ、残炎時間は8秒と短く

、ほとんど100%円盤状のディスク形状を保持しており、耐炎性が優秀であることがわかった。

[0201] この耐炎ポリマー含有溶液を湿式紡糸装置で繊維化した。耐炎ポリマー溶液を焼結フィルターを通した後、0.06mmの孔径を1000ホール有する口金から20℃のDMSO／水＝40／60浴中に吐出した。この際、凝固糸の膨潤度は700重量%であった。

[0202] さらに60℃のDMSO／水＝30／70浴、続いてさらに70℃のDMSO／水＝20／80浴を通して1.3倍に延伸しつつ徐々に糸内部のDMSOを水に置換し、最後に70℃の温水浴中において、溶媒類をほとんど水に置換した。

その後、工程油剤としてアミンシリコン油剤を付与し、温度200℃の乾熱装置にて3分間乾燥する乾燥工程に供した。乾燥工程での延伸倍率は1.2倍であった。

[0203] 乾燥した糸は、次にスチーム中にて延伸を行う、いわゆるスチーム延伸工程に供した。スチームは40cmのチューブ状の処理部分にスチームを導入し、このチューブの両端にそれぞれ3mmの円形絞りを有するユニットを5つ設置し、さらにドレン処理部を設けた。チューブ状の処理部分の周囲にはヒーターを設置して内部にドレンが溜まらないようにした。スチームの圧力は0.8kg/cm²、スチーム温度は112℃であった。スチーム延伸工程での延伸倍率は2.1倍であった。

[0204] スチーム延伸後の糸は180℃のローラーによって乾燥し、水分率を2.1%とした。

[0205] さらにこのようにして得られた糸を空気熱風循環炉に導き、炉中270℃で1.1倍に延伸し、同時に15分間熱処理する熱処理工程を経て耐炎繊維束を得た。

[0206] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は2.3cN/dtex、引張伸度は20%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は73%、比重は1.47であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0207] さらに、得られた耐炎繊維束を、第一炭化工程として、窒素雰囲気中、温度650℃、時間2分間、延伸倍率1倍で予備炭化し、次いで第二炭化工程として、窒素雰囲気中、温度1450℃、時間3分間、延伸倍率0.96倍で炭化処理して炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は3.3GPa、引張弾性率は26

0GPa、比重は1.88であった。結晶サイズは1.8nm、圧縮強度は4.88GPa、比抵抗は $1.3 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例14)

乾燥工程において、温度を150℃、時間を10分、延伸倍率を1.05倍と変更し、スチーム延伸工程において延伸倍率を2.3倍と変更した以外は実施例2と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0208] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は2.4cN/dtex、引張伸度は17%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は74%、比重は1.38であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0209] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は3.0GPa、引張弾性率は230GPa、比重は1.84であった。結晶サイズは1.9nm、圧縮強度は4.71GPa、比抵抗は $1.3 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例15)

乾燥工程において、温度を280℃、時間を0.5分、延伸倍率を1.48倍と変更し、スチーム延伸工程において延伸倍率を1.7倍と変更した以外は実施例2と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0210] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は1.7cN/dtex、引張伸度は17%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は70%、比重は1.53であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0211] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は3.1GPa、引張弾性率は250GPa、比重は1.86であった。結晶サイズは1.9nm、圧縮強度は4.74GPa、比抵抗は $1.3 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例16)

乾燥工程において、乾熱装置を熱板接触装置に変え、その温度を130℃、処理時間を1分、延伸倍率を1.1倍と変更し、スチーム延伸工程において延伸倍率を2.3倍と変更した以外は実施例2と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0212] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は1.5cN/dtex、引張伸度は13%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は68%、比重は1.37であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0213] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は3.2GPa、引張弾性率は230GPa、比重は1.83であった。結晶サイズは2.3nm、圧縮強度は4.57GPa、比抵抗は $1.3 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例17)

スチーム延伸を熱水浴延伸に変え、その温度を90℃、延伸倍率を1.5倍と変更した以外は実施例2と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0214] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は1.7cN/dtex、引張伸度は23%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は67%、比重は1.44であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0215] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は2.9GPa、引張弾性率は220GPa、比重は1.90であった。結晶サイズは2.2nm、圧縮強度は4.60GPa、比抵抗は $1.4 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例18)

スチーム延伸を熱水浴延伸に変え、その温度を70℃、延伸倍率を1.4倍とした以外は実施例2と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0216] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は1.6cN/dtex、引張伸度は30%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は66%、比重は1.42であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0217] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は2.7GPa、引張弾性率は210GPa、比重は1.92であった。結晶サイズは2.4nm、圧縮強度は4.52GPa、比抵抗は $1.4 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例19)

DMSOを溶媒とするAN100モル%からなるPANを含む溶液をポンプを用いて排気により30hPaまで減圧することで脱モノマーした後に160℃に加温しDMSO、MEA、ONTを加え160℃で70分間反応させ、黒色の耐炎ポリマー含有溶液を得た。この際の仕込み重量比はPAN/DMSO/MEA/ONT=10/74/8/8であり、アクリル基残存率を15%であった。スチーム延伸工程において延伸倍率を1.5倍と変更し、熱処理工程において熱処理時間を10分と変更した以外は実施例1と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0218] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は1.7cN/dtex、引張伸度は14%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は65%、比重は1.51であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0219] 得られた炭素繊維束における単繊維の強度は2.9GPa、引張弾性率は225GPa、比重は1.91であった。結晶サイズは2.2nm、圧縮強度は4.59GPa、比抵抗は $1.3 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例20)

DMSOを溶媒とするAN100モル%からなるPANを含む溶液をポンプを用いて排気により30hPaまで減圧することで脱モノマーした後に160℃に加温しDMSO、MEA、ONTを加え160℃で50分間反応させ、黒色の耐炎ポリマー含有溶液を得た。この際の仕込み重量比はPAN/DMSO/MEA/ONT=10/74/8/8であり、アクリル基残存率を47%であった。スチーム延伸工程において延伸倍率を2.5倍と変更し、熱処理工程において熱処理時間を20分と変更した以外は実施例1と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0220] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は2.3cN/dtex、引張伸度は22%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、良好な耐炎性を有していることがわかった。配向度は74%、比重は1.52であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0221] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は3.2GPa、引張弾性率は255GPa、比重は1.86であった。結晶サイズは1.8nm、圧縮強度は4.84GPa、比抵

抗は $1.5 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例21)

スチーム延伸工程において温度を148℃、延伸倍率を2.0倍と変更した以外は実施例2と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0222] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は2.1cN/dtex、引張伸度は19%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は71%、比重は1.46であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0223] 得られた炭素繊維束において単繊維の引張強度は3.1GPa、引張弾性率は245GPa、比重は1.88であった。結晶サイズは1.7nm、圧縮強度は4.95GPa、比抵抗は $1.3 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例22)

熱処理工程において、温度を290℃、時間を5分、延伸倍率を1.3倍と変更した以外は実施例2と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0224] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は2.4cN/dtex、引張伸度は18%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は73%、比重は1.48であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0225] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は3.0GPa、引張弾性率は235GPa、比重は1.92であった。結晶サイズは2.2nm、圧縮強度は4.65GPa、比抵抗は $1.2 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例23)

熱処理工程において、温度を240℃、時間を30分、延伸倍率を1.05倍と変更した以外は実施例2と同様にして耐炎繊維束および炭素繊維束を得た。

[0226] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は2.2cN/dtex、引張伸度は21%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は71%、比重は1.45であり、十分な分子配向と構造の緻密さを備えていた。

[0227] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は3.0GPa、引張弾性率は240GPa、比重は1.84であった。結晶サイズは1.7nm、圧縮強度は4.96GPa、比抵抗は $1.5 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例24)

第二炭化工程における温度を1950℃と変更し、第二炭化工程で処理後に、さらに第三炭化工程として、窒素雰囲気中、温度2250℃、時間3分間、延伸倍率1.01倍で処理することを加えた以外は実施例2と同様にして炭素繊維束を得た。

[0228] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は3.0GPa、引張弾性率は370GPa、比重は1.95であった。結晶サイズは2.5nm、圧縮強度は4.38GPa、比抵抗は $1.0 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例25)

第三炭化工程において、温度を2500℃、延伸倍率を1.03と変更した以外は実施例12と同様にして炭素繊維束を得た。

[0229] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は2.8GPa、引張弾性率は480GPa、比重は1.98であった。結晶サイズは3.3nm、圧縮強度は3.88GPa、比抵抗は $0.8 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。
(実施例26)

第三炭化工程において、温度を2750℃、延伸倍率を1.09と変更した以外は実施例12と同様にして炭素繊維束を得た。

[0230] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は2.6GPa、引張弾性率は600GPa、比重は2.02であった。結晶サイズは4.0nm、圧縮強度は3.55GPa、比抵抗は $0.7 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、優れた圧縮強度と比抵抗、力学特性を有していた。

[0231] (比較例3)

ANとイタコン酸のモル共重合比が99.7:0.3、GPC測定による重量平均分子量(Mw)が30万であるPAN20重量%のDMSO溶液を調整した。これをDMSO/水=50:50で構成する60℃の凝固液で凝固した後、熱水によって5倍に延伸し、さらに水洗した後シリコーン油剤を付与した。これを180℃の乾熱装置にて延伸倍率1で、3分間乾燥した。スチームは40cmのチューブ状の処理部分にスチームを導入し、

このチューブの両端にそれぞれ3mmの円形絞りを有するユニットを5つ設置し、さらにドレン処理部を設けた。チューブ状の処理部分の周囲にはヒーターを設置して内部にドレンが溜まらないようにした。スチームの圧力は4.0kg/cm²、スチーム温度は150℃であった。このスチームによって4×10⁻³秒間、3倍延伸した後に180℃のホットローラーで熱処理し、水分率を2.5%として巻き取った。この糸を240℃で1.1倍の延伸倍率下、60分耐炎化処理し、耐炎繊維束を得た。

[0232] 得られた耐炎繊維束における単繊維の引張強度は2.5cN/dtex、引張伸度は15%であり、耐炎性を評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。配向度は76%、比重は1.28であり、分子配向は高いが構造の緻密さは不十分であった。

[0233] さらに、得られた耐炎繊維束を、第一炭化工程として、窒素雰囲気中、温度650℃、時間2分間、延伸倍率1倍で予備炭化し、次いで第二炭化工程として、窒素雰囲気中、温度1450℃、時間3分間、延伸倍率0.96倍で炭化処理して炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は2.9GPa、引張弾性率は190GPa、比重は1.74であった。結晶サイズは1.9nm、圧縮強度は4.68GPa、比抵抗は1.7×10⁻³・Ω・cmであり、引張物性は優れるものの、圧縮強度と比抵抗の性能が不十分であった。

(比較例4)

第二炭化工程における温度を1950℃と変更し、第二炭化工程で処理後に、さらに第三炭化工程として、窒素雰囲気中、温度2250℃、時間3分間、延伸倍率1.01倍で処理することを加えた以外は比較例2と同様にして炭素繊維束を得た。

[0234] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は2.7GPa、引張弾性率は320GPa、比重は1.75であった。結晶サイズは3.5nm、圧縮強度は3.72GPa、比抵抗は1.1×10⁻³・Ω・cmであり、引張物性は優れるものの、圧縮強度と比抵抗の性能が不十分であった。

(比較例5)

第三炭化工程において、温度を2500℃、延伸倍率を1.03倍と変更した以外は比較例2と同様にして炭素繊維束を得た。

[0235] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は2.5GPa、引張弾性率は430GPa、比重は1.85であった。結晶サイズは4.3nm、圧縮強度は3.27GPa、比抵抗は $0.9 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、引張物性は優れるものの、圧縮強度と比抵抗の性能が不十分であった。

(比較例6)

第三炭化工程において、温度を2750℃、延伸倍率を1.09倍と変更した以外は比較例2と同様にして炭素繊維束を得た。

[0236] 得られた炭素繊維束における単繊維の引張強度は2.3GPa、引張弾性率は550GPa、比重は1.91であった。結晶サイズは5.9nm、圧縮強度は2.52GPa、比抵抗は $0.8 \times 10^{-3} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ であり、引張物性は優れるものの、圧縮強度と比抵抗の性能が不十分であった。

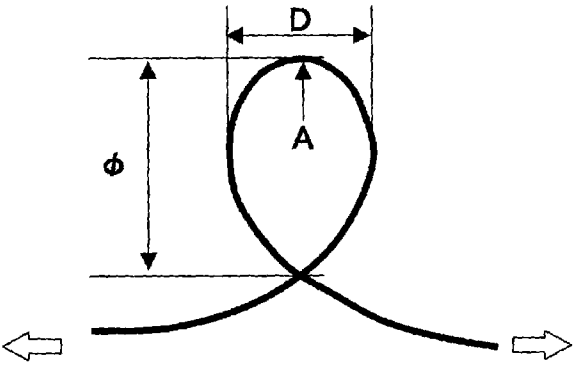
産業上の利用可能性

[0237] 本発明における耐炎繊維は防炎繊維製品として広く利用することができる。また、耐炎繊維を炭化処理することで高性能な炭素繊維とし、複合材料の補強繊維として広く利用できる。

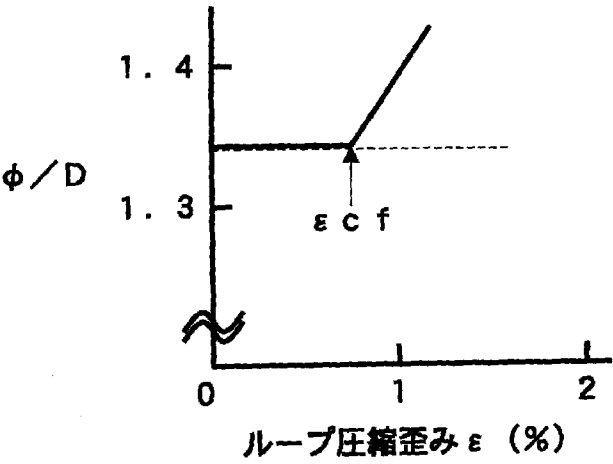
請求の範囲

- [1] アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマーを構成成分とし、広角X線測定による分子配向が65%以上、比重が1.35以上である耐炎繊維。
- [2] アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマーを構成成分とし、単繊維断面積の変動係数が25%以下である耐炎繊維。
- [3] アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマーを含有する溶液を、凝固浴に、凝固浴出の凝固糸の膨潤度を100～1000重量%として、湿式紡糸あるいは乾湿式紡糸し乾燥して耐炎繊維を得る耐炎繊維の製造法。
- [4] さらに延伸工程を有するとともに、延伸工程に供する繊維は、アクリル基残存率が30%以上70%以下、比重が1.2以上である、請求項3に記載の耐炎繊維の製造方法。
- [5] アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマーを含む溶液を、凝固浴に、湿式紡糸あるいは乾湿式紡糸した後、50～300℃での乾燥と、200～350℃での延伸を分離して行って耐炎繊維を得る耐炎繊維の製造法。
- [6] 延伸工程に供する繊維は、アクリル基残存率が30%以上70%以下、比重が1.2以上である、請求項5に記載の耐炎繊維の製造方法。
- [7] 請求項1または2に記載の耐炎繊維を炭化する炭素繊維の製造方法。
- [8] 結晶サイズ L_c と比重 ρ の関係が下記式(1)または(2)の関係を満たす炭素繊維。
 - (1) $L_c \leq 3.5 \text{ nm}$ $\rho \geq 1.83$
 - (2) $L_c > 3.5 \text{ nm}$ $\rho \geq 0.068L_c + 1.592$

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F6/18(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C08F8/32(2006.01)i, D01F9/22(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, C01B31/00-31/02, C08F8/00-8/50, D01F9/08-9/32

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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, X	WO 2005/080448 A (Toray Industries, Inc.), 01 September, 2005 (01.09.05), Claims 11, 12, 14, 15 (Family: none)	1-8
A	JP 2004-60126 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 11-12856 A (Toray Industries, Inc.), 19 January, 1999 (19.01.99), Full text (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2006 (10.11.06)

Date of mailing of the international search report
21 November, 2006 (21.11.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315462

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 11-152626 A (Toray Industries, Inc.), 08 June, 1999 (08.06.99), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 10-130963 A (Toray Industries, Inc.), 19 May, 1998 (19.05.98), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2004-183194 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2003-20516 A (Toray Industries, Inc.), 24 January, 2003 (24.01.03), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 52-63428 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 May, 1977 (25.05.77), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2004-3043 A (Toray Industries, Inc.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text & WO 02/95100 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D01F6/18(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C08F8/32(2006.01)i, D01F9/22(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（I P C））

Int.Cl. D01F1/00-6/96, C01B31/00-31/02, C08F8/00-8/50, D01F9/08-9/32

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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, X	WO 2005/080448 A（東レ株式会社）2005.09.01, 請求項 1 1, 1 2, 1 4, 1 5 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2004-60126 A（東邦テナックス株式会社）2004.02.26, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 11-12856 A（東レ株式会社）1999.01.19, 全文（ファミリーなし）	1-8

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 1 1 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 1 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

馳平 裕美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

3 2 3 3

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 11-152626 A (東レ株式会社) 1999. 06. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-130963 A (東レ株式会社) 1998. 05. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-183194 A (三菱レイヨン株式会社) 2004. 07. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-20516 A (東レ株式会社) 2003. 01. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 52-63428 A (三菱レイヨン株式会社) 1977. 05. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-3043 A (東レ株式会社) 2004. 01. 08, 全文 & WO 02/95100 A1	1-8