

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年7月21日(21.07.2016)



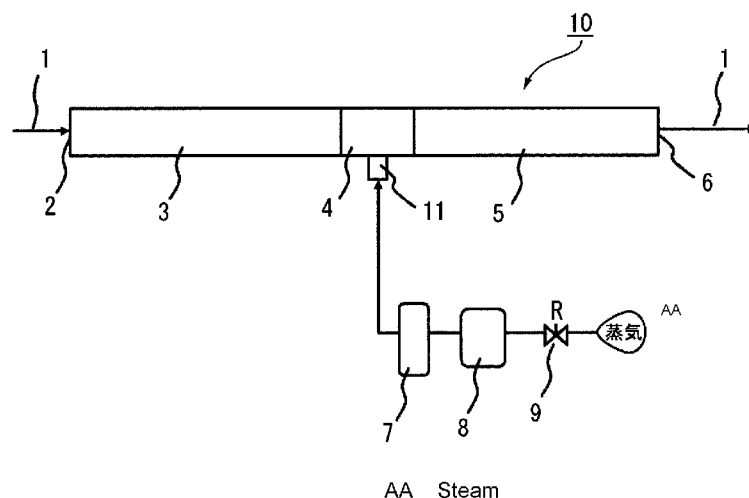
(10) 国際公開番号

WO 2016/114385 A1

- (51) 国際特許分類:
D06B 23/16 (2006.01) D02J 1/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051103
- (22) 国際出願日: 2016年1月15日(15.01.2016)
- (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 2015-006470 2015年1月16日(16.01.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 多田 旭成(TADA Akishige); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP). 水鳥 由貴廣(MIZUTORI Yukihiko); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC FIBER BUNDLE, AND PRESSURIZED STEAM DRAWING APPARATUS

(54) 発明の名称: アクリル繊維束の製造方法及び加圧スチーム延伸装置



(57) Abstract: A method for producing an acrylic fiber bundle, comprising filtrating pressurized steam and then carrying out a drawing processing by running an acrylic fiber bundle in a steam chamber in a pressurized steam drawing apparatus while supplying the filtrated pressurized steam to the steam chamber; and a steam drawing apparatus equipped with a filtration device for filtrating pressurized steam to be supplied to a steam chamber to remove foreign matters from the pressurized steam.

(57) 要約: 加圧スチームを濾過し、濾過後の前記加圧スチームを加圧スチーム延伸装置の蒸気室に供給しながら、前記蒸気室内にアクリル繊維束を走行させて延伸処理をする、アクリル繊維束の製造方法、及び、蒸気室に供給する加圧スチームを濾過して異物を除去する濾過装置を備えたスチーム延伸装置。

WO 2016/114385 A1

明 細 書

発明の名称：

アクリル繊維束の製造方法及び加圧スチーム延伸装置

技術分野

[0001] 本発明は、加圧スチーム延伸工程を有するアクリル繊維束の製造方法ならび加圧スチーム延伸装置に関する。さらに詳しくはアクリル繊維束を高速、高倍率で安定に延伸する加圧スチーム延伸工程を有するアクリル繊維束の製造方法に関するものである。

本願は、2015年1月16日に、日本に出願された特願2015-006470号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] アクリル繊維束を延伸する方法として、加圧スチーム中でアクリル繊維束を延伸する技術が、従来から用いられてきた。加圧スチームを用いれば、大気圧下の熱水より高温が得られ、さらに水分がアクリル繊維束に対して可塑剤として作用するため、アクリル繊維束を高倍率に延伸することが可能となる。特に、炭素繊維の前駆体として使用されるアクリル繊維束は、主成分であるアクリロニトリル系重合体が明確な融点をもたないため、アクリル繊維束を単に高温下で延伸するだけでは、延伸が不均一になる場合や、繊維が破断する場合があります。加圧スチーム下でアクリル繊維束を可塑化しながら延伸する方法（以下、「スチーム延伸」と略する）が提案されてきた。

[0003] しかしながら、アクリル繊維束をスチーム延伸で高倍率に延伸すると、スチーム延伸中に単繊維が切断したり、アクリル繊維束が切断したりしてしまう場合があった。また、高倍率でスチーム延伸したアクリル繊維束を焼成して得られた炭素繊維束においては、焼成処理中に単繊維が切断して生じた毛羽が加わる場合があった。特に、細繊度の炭素繊維を製造する場合や、より高速でスチーム延伸を行う場合は、その問題が更に顕著に発生した。

[0004] 加圧スチームを使用する延伸装置において、安定にスチーム延伸を行うた

めに、これまでに糸条を予熱するスチームボックスを通した後に、スチーム延伸機に導入する方法（特許文献１）やスチーム延伸する前の糸条に対して流体処理を施して糸条を開繊したのち延伸する方法（特許文献２）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開平８－２４６２８４号公報

特許文献２：特開平１１－１２８７４号公報

[0006] 特許文献１は、シリコン系の油剤が付与されその撥水作用により、スチームの伝熱が得られ難くなるアクリル繊維束でも、スチームボックスで予熱されるので、伝熱不足による毛羽の発生を防ぐ効果があり、特許文献２は、スチーム延伸工程に先立って処理される、油剤付着工程、乾燥緻密化工程で生じる、糸条の単糸間接着により、スチームの伝熱が得られ難くなるアクリル繊維束でも、高い倍率で延伸することが可能になる効果はある。しかしながら、これらの方法を用いても、毛羽の発生は十分に防止されてはいなかった。

[0007] 本願発明の発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、加圧スチーム延伸装置に供給するスチームには、多くの異物が含まれていることを見出すとともに、濾過装置を用いて、スチーム中の当該異物を除去した後のスチームを用いて、アクリル繊維束のスチーム延伸を行うことにより、炭素繊維束の毛羽の発生が顕著に低減することを見出し、本発明に至った。

[0008] なお、ここで異物とは、スチームが加圧スチーム延伸装置に供給されるまでに経由する各種配管や工程設備に由来する金属及び／又は金属酸化物をさす。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、従来技術の欠点を改善し、毛羽の発生を大幅に改善した

炭素繊維を得るための、アクリル繊維束の製造方法と加圧スチーム延伸装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] [1] 加圧スチームを濾過し、濾過後の前記加圧スチームを加圧スチーム延伸装置の蒸気室に供給しながら、前記蒸気室内にアクリル繊維束を走行させて延伸処理をする、アクリル繊維束の製造方法。

[2] 加圧スチームの濾過を、大きさ $7\ \mu\text{m}$ 以上の異物の異物捕捉率が 90% 以上である濾過材を備えた濾過装置を用いて行う、[1] に記載のアクリル繊維束の製造方法。

[3] 前記濾過後の加圧スチームは、大きさ $50\ \mu\text{m}$ 以上の異物の個数が 0 個/10 mL である、[1] または [2] に記載のアクリル繊維束の製造方法。

[4] 前記濾過後の加圧スチームは、大きさ $1\ \mu\text{m}$ 以上の異物の個数が、3000 個/10 mL 以下である、[1] ～ [3] のいずれか一つに記載のアクリル繊維束の製造方法。

[5] 前記濾過後の加圧スチームは、大きさ $4\ \mu\text{m}$ 以上の異物の個数が、500 個/10 mL 以下である、[1] ～ [4] のいずれか一つに記載のアクリル繊維束の製造方法。

[6] 前記蒸気室は、ラビリンスシールを通じて蒸気室内部の加圧スチームを排出するものである、[1] ～ [5] のいずれか一つに記載のアクリル繊維束の製造方法。

[7] 前記濾過後の加圧スチームを、前記加圧スチーム延伸装置内を走行するアクリル繊維束に直接吹きつける、[1] ～ [6] のいずれか一つに記載のアクリル繊維束の製造方法。

[8] 繊維の送入口、蒸気室、及び、延伸処理された繊維の送出口を有し、加圧スチームを前記蒸気室に供給しながら、前記蒸気室内に繊維を走行させて延伸処理をする加圧スチーム延伸装置であって、濾過装置を有し、前記濾過装置を用いて濾過した加圧スチームを前記蒸気室内に供給する加圧スチ

ーム延伸装置。

[9] 濾過装置として、大きさ $7\ \mu\text{m}$ 以上の異物の異物捕捉率が 90% 以上である濾過材を備えた濾過装置を有する、[8] に記載の加圧スチーム延伸装置。

[1 0] 濾過装置として、前記濾過後の加圧スチームが、大きさ $50\ \mu\text{m}$ 以上の異物の個数が $0\text{個}/10\text{mL}$ となる濾過装置を有する、[8] または [9] に記載の加圧スチーム延伸装置。

[1 1] 濾過装置として、前記濾過後の加圧スチームが、大きさ $1\ \mu\text{m}$ 以上の異物の個数が、 $3000\text{個}/10\text{mL}$ 以下となる濾過装置を有する、[8] ～ [1 0] のいずれか一つに記載の加圧スチーム延伸装置。

[1 2] 濾過装置として、前記濾過後の加圧スチームが、大きさ $4\ \mu\text{m}$ 以上の異物の個数が、 $500\text{個}/10\text{mL}$ 以下となる濾過装置を有する、[8] ～ [1 1] のいずれか一つに記載の加圧スチーム延伸装置。

[1 3] 前記送入口と前記蒸気室の間と、前記送出口と前記蒸気室の間のそれぞれに前記蒸気室内部の加圧スチームを排出するラビリンスシールを有する、[8] ～ [1 2] のいずれか一つに記載の加圧スチーム延伸装置。

[1 4] 前記濾過後の加圧スチームを、前記蒸気室内を走行するアクリル繊維束に直接吹きつける、[8] ～ [1 3] のいずれか一つに記載の加圧スチーム延伸装置。

[0011] 本発明の要旨は、アクリル繊維束を、蒸気室内を走行させながら、連続的に延伸処理するアクリル繊維束の製造方法であって、下記 (1) ～ (3) を満たすことを特徴とする。

(1) 前記蒸気室は、加圧スチームが導入される蒸気導入口を有する。

(2) 前記蒸気導入口に連結する濾過装置を有する。

(3) スチームを前記濾過装置を用いて濾過した後、蒸気導入口から前記蒸気室に、前記濾過後の加圧スチームを供給する。

[0012] 本発明の要旨は、アクリル繊維束を、蒸気室内を走行させながら、連続的に延伸処理する加圧スチーム延伸装置であって、下記 (6) ～ (8) を満た

すことを特徴とする。

(6) 前記蒸気室は、加圧スチームが導入される蒸気導入口を有する。

(7) 前記蒸気導入口に連結する濾過装置を有する。

(8) スチームを前記濾過装置を用いて濾過した後、蒸気導入口から前記蒸気室に、前記濾過後の加圧スチームを供給する。

発明の効果

[0013] 本発明により、毛羽の発生が大幅に改善された高品質の炭素繊維を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の加圧スチーム延伸装置の一例を示す概略図。

[図2]本発明の加圧スチーム延伸装置の一例を示す概略図。

[図3]図2の加圧スチーム延伸装置の内部を示す図。

[図4]図2の加圧スチーム延伸装置の内部を示す図。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0016] 本発明のアクリル繊維束の製造方法及び加圧スチーム延伸装置においては、加圧スチーム延伸（加圧スチーム延伸処理ともいう）を行うことができる。

加圧スチーム延伸とは、大気圧超の圧力を有するスチームを利用して対象物を延伸することをいう。

加圧スチームとは、加圧スチーム延伸工程に用いるスチームのことをいい、単にスチームともいう。

[0017] 本発明の製造方法を適用できる範囲は、繊維の種類、製造工程等により特に限定されない。本発明の製造方法は、高い紡糸速度を要求される場合に有効であり、特にアクリル繊維束や炭素繊維前駆体束等の繊維束の細繊維度化延伸の高倍率化及び高速化に適する。さらに、複数の繊維束を一括で延伸処理する場合に好適である。

[0018] 本発明の製造方法において、加圧スチーム延伸処理を行う工程（加圧スチ

ーム延伸工程)の前後には、繊維を製造する技術分野において公知の処理工程を適宜設置できる。例えば、アクリル繊維を溶液紡糸する場合は、アクリロニトリル系(共)重合体を公知の有機溶剤又は無機溶剤に溶解した重合体溶液を、紡糸して凝固糸とする紡糸工程の後、凝固糸を延伸する工程において本発明の加圧スチーム延伸工程を配置することができる。この場合、紡糸工程は、いわゆる湿式法、乾湿式法、乾式法のいずれの紡糸方法を用いることができる。また、紡糸工程の後に、脱溶剤処理、浴中延伸処理、油剤付着処理、乾燥処理を行う工程を配置することができる。

[0019] 本発明の加圧スチーム延伸処理は、繊維製造のいかなる段階で実施してもよく、溶液紡糸を行う場合は、繊維束中に含まれる溶剤を目的に応じた溶剤含有量となるまで除去した後に行うことが好ましい。具体的には、洗浄処理後、浴中延伸処理後又は乾燥処理後に加圧スチーム延伸処理を行うことが好ましく、高配向の繊維を得る観点からは、乾燥処理後に行うことがより好ましい。

[0020] 本発明のアクリル繊維束の製造方法は、加圧スチームを濾過し、前記加圧スチームを加圧スチーム延伸装置の蒸気室に供給しながら、前記蒸気室内にアクリル繊維束を走行させて延伸処理をする、アクリル繊維束の製造方法である。

本発明のアクリル繊維束の製造方法の一つの態様は、アクリル繊維束を、加圧スチーム延伸装置の蒸気室内を走行させながら、連続的に延伸処理するアクリル繊維束の製造方法であって、下記(1)～(3)を満たすことを特徴とする。

(1) 前記蒸気室は、加圧スチームが導入される蒸気導入口を有する。

(2) 前記蒸気導入口の前または後に連結する濾過装置を有する。

(3) 前記濾過装置を用いて濾過した後の加圧スチームを前記蒸気室に供給する。

また、本発明の加圧スチーム延伸装置は、蒸気室及び濾過装置を有する。本発明の加圧スチーム延伸装置は、濾過後の加圧スチームを蒸気室に供給し

ながら、前記蒸気室内にアクリル繊維束を走行させて延伸処理をするものである。

[0021] 加圧スチーム延伸装置の蒸気室内のスチーム圧は、加圧状態すなわち大気圧より高い圧力となるように、目的に応じて適宜設定できる。すなわち延伸する繊維の種類、加圧スチーム延伸工程での処理状態、あるいは目的とする繊維特性等により適宜設定される。

[0022] 蒸気室内の温度は、炭素繊維前駆体アクリル繊維を構成する高分子を可塑化し、延伸しやすくするために、 $120\sim 170^{\circ}\text{C}$ とすることができる。 120°C 以上であれば可塑化の効果が得られる。蒸気室内の蒸気が飽和状態であれば、より可塑化の効果が得られる。

[0023] 加圧スチーム延伸装置の蒸気室は、加圧スチームが導入される蒸気導入口を有し、蒸気導入口の前または後には濾過装置が連結している。本発明においては、前記濾過装置を用いて濾過した後の加圧スチームを、前記蒸気室に供給することが重要である。

[0024] アクリル繊維束が、加圧スチーム延伸装置の蒸気室内を走行する場合、同繊維束を水平方向に走行させても良いし、垂直方向に走行させても良い。同繊維束を水平方向に走行させて、加圧スチームを同繊維束の走行方向に対して、略直交するように供給すれば、繊維束の延伸斑を低減できるので好ましい。

[0025] また、本発明の製造方法および装置においては、濾過後の加圧スチームを蒸気室に供給するにあたり、前記濾過後のスチームを、加圧スチーム延伸装置中を走行するアクリル繊維束に直接吹きつける形式としてもよいし、直接吹き付けない形式としてもよい。加圧スチームをアクリル繊維束に直接吹きつける形式とする場合に、本発明の効果がより顕著なものとなる。

[0026] さらに、本発明のアクリル繊維束の製造方法及び加圧スチーム延伸装置において、下記（４）及び（５）を満たすこともできる。

（４）前記蒸気室は、アクリル繊維束の送入口側と送出口側に接続したシール室を有し、該シール室により前記蒸気室内部を加圧状態に維持する。

(5) 濾過後の加圧スチームを、前記シール室に供給する。

シール室を有することにより、蒸気室内の加圧スチームを徐々に排出することができ、前記蒸気室内部は加圧状態に維持される。前記濾過後の加圧スチームを、該シール室に供給することもできる。

シール室として、ラビリンスシールを用いることが好ましい。

[0027] 濾過装置を用いて異物が除去されたスチームを用いることで、スチーム中に含まれている異物がアクリル繊維束に衝突して、同繊維束中の単繊維が切断したり同繊維束に毛羽が発生すること等を避けることができ、アクリル繊維束のダメージを軽減する効果が得られる。

[0028] 前記濾過装置に用いられる濾過材としては、大きさ $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物の補足率が 90% 以上である濾過材を用いることが好ましく、大きさ $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物の補足率が 90% 以上である濾過材を用いることがより好ましく、大きさ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物の補足率が 90% 以上である濾過材を用いることが更に好ましい。

[0029] より優れた効果を得るために、前記濾過装置に用いられる濾過材には、大きさ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物の異物捕捉率が 95.0% 以上の濾過材を用いることが好ましい。異物捕捉率が 95.0% 以上であれば、アクリル繊維束中の単繊維の切断や、同繊維束の毛羽の発生を、最終的に得られる炭素繊維束の品質や生産性を損なわないレベルにまで抑制できる。濾過材の異物捕捉率は 97.0% 以上がより好ましく、 99.0% が特に好ましい。

[0030] 前記濾過装置で濾過処理された後のスチームに含まれる、大きさ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物個数が、 $0\text{ 個}/10\text{ mL}$ であることが好ましい。スチーム中の大きさ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物個数が $0\text{ 個}/10\text{ mL}$ であれば、アクリル繊維束中の単繊維の切断や、同繊維束の毛羽の発生を、最終的に得られる炭素繊維束の品質や生産性を損なわないレベルにまで抑制できる。

[0031] さらに、前記濾過装置で濾過処理された後のスチームに含まれる、大きさ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物個数が、 $3000\text{ 個}/10\text{ mL}$ 以下であることがより好ましく、 $500\text{ 個}/10\text{ mL}$ 以下であることがより好ましい。スチーム中の大きさ

1 μm 以上の異物個数が3000個/10mL以下であれば、アクリル繊維束中の単繊維の切断や、同繊維束の毛羽の発生を、最終的に得られる炭素繊維束の品質や生産性を損なわないレベルにまで抑制できる。

[0032] 前記濾過装置で濾過処理された後のスチームに含まれる、大きさ4 μm 以上の異物個数が、500個/10mL以下であることがより好ましく、350個/mL以下であることがより好ましい。スチーム中の大きさ4 μm 以上の異物個数が500個/10mL以下であれば、アクリル繊維束中の単繊維の切断や、同繊維束の毛羽の発生を、最終的に得られる炭素繊維束の品質や生産性を損なわないレベルにまで抑制できる。

[0033] なお、本願において異物の大きさとは、レーザー光散乱・遮蔽（light obscuration）法で測定される異物の粒径を意味する。

大きさ1 μm 以上100 μm 未満の異物個数を大きさ1 μm 以上の異物個数とし、大きさ4 μm 以上100 μm 未満の異物個数を大きさ4 μm 以上の異物個数とし、大きさ50 μm 以上100 μm 未満の異物個数を大きさ50 μm 以上の異物個数とした。

[0034] なお、スチームに含まれる異物個数は、下記の測定方法により測定する。凝縮水に含まれる異物とは、例えば金属、金属酸化物である。

<スチームに含まれる異物個数>

スチームを凝縮器に導入して、凝縮させた凝縮水を液中微粒子計測用のサンプルとする。液中微粒子計測器を用いて、前記凝縮水サンプル10mLに含まれる、特定の異物径の範囲内にある異物個数をレーザー光散乱・遮蔽（light obscuration）法で測定する。

[0035] 上記の方法で得られたアクリル繊維束を、200～300℃の酸性化雰囲気中で耐炎化処理した後、400～900℃の不活性雰囲気中で前炭素化処理し、次いで、1200～2500℃の不活性雰囲気中で炭素化処理を行い炭素繊維束を得ることができる。

[0036] 本発明の製造方法及び加圧スチーム延伸装置を用いて製造された炭素繊維束は、スチーム延伸工程においてスチームを濾過せずに製造された炭素繊維

束と比較すると、毛羽発生数が大幅に低減する。

[0037] <加圧スチーム延伸装置>

本願発明の加圧スチーム延伸装置の一態様を図1に示す。図1の加圧スチーム延伸装置10において、蒸気室4には、蒸気導入口11が設けられ、蒸気導入口11の前には濾過装置7が連結している。蒸気減圧弁9から供給されたスチームは、濾過装置7で濾過された後、蒸気導入口11から蒸気室4に供給される。

加圧スチーム延伸装置10において、アクリル繊維束1の送入口部2及び送出口部と蒸気室4との間には、それぞれシール室3、5が設けられている。シール室3、5を有することにより、蒸気室内の加圧スチームを徐々に排出することができ、加圧スチーム延伸装置10の蒸気室4内の圧力は大気圧超で維持されている。蒸気室4内の圧力は、100～500KPaであることが好ましい。

[0038] また、本願発明の加圧スチーム延伸装置の別の態様を図2に示す。図2の加圧スチーム延伸装置20においては、加圧スチーム延伸装置10と異なり濾過装置が蒸気室内部に設けられている。図3、4はそれぞれ、濾過装置が蒸気導入口より後に設けられている加圧スチーム延伸装置20の一態様を表す。図3は、加圧スチームが蒸気導入口に接続した蒸気分配管により蒸気室の下面に分配されて噴出する態様を表すが、その蒸気分配管よりも蒸気室内側に濾過装置が設けられている。図4も同じく、蒸気分配管により蒸気室の下面に分配されて噴出する態様を表すが、その蒸気分配管に濾過装置が設けられている。また、図3から蒸気分配管を除いた態様も可能である。

[0039] 以上の説明から理解できるように、本発明は特許請求の範囲を逸脱しない範囲において、多様な変更が可能である。

実施例

[0040] 以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。

<スチームに含まれる異物個数>

スチームを凝縮器に導入して、凝縮させた凝縮水を液中微粒子計測用のサ

ンプルとした。液中微粒子計測器（H I A C / R O Y C O 社製：型番 M - 8 0 0 0 A）を用いて、前記凝縮水サンプル 1 0 m L に含まれる、特定の異物の大きさの範囲内（1 μ m 以上 2 μ m 未満、2 μ m 以上 4 μ m 未満、4 μ m 以上 7 μ m 未満、7 μ m 以上 1 3 μ m 未満、1 3 μ m 以上 2 5 μ m 未満、2 5 μ m 以上 5 0 μ m 未満、5 0 μ m 以上 1 0 0 μ m 未満）にあるそれぞれの異物個数を測定した。

[0041] <炭素繊維束の毛羽発生数>

炭素化処理直後の走行状態にある炭素繊維束 5 本を肉眼で 1 0 分間観察し、炭素繊維束表面の毛羽の数を計測した。

[0042] <単繊維織度>

乾燥したアクリル繊維束の 1 m の質量の測定値を、アクリル繊維束中のフィラメント数で割った値から単繊維織度を算出した。ここでアクリル繊維束中のフィラメント数はアクリル繊維束の紡糸に用いた口金の孔数に等しいものとして扱った。

[0043] [実施例 1]

アクリロニトリル単位 9 8 モル%、メタクリル酸単位 2 モル%からなるアクリル系共重合体を、ジメチルホルムアミドに溶解して重合体濃度 2 3 質量%の紡糸原液を調整した。この紡糸原液を、紡糸ノズルを用いて、温度 1 0 $^{\circ}$ C、ジメチルホルムアミドの濃度 8 0 質量%からなる凝固浴中に吐出しアクリル系凝固糸束を得た。このアクリル系凝固糸束に、冷延伸および熱水中延伸を実施し、シリコーン系油剤を付与し、乾燥緻密化処理を行った。乾燥緻密化処理後の繊維束を、図 1 に示す加圧スチーム延伸装置 1 0 に通し、4 0 0 K P a に加圧した蒸気室 4（工程長 1 0 0 c m）内を、公称ろ過精度 0. 5 μ m の濾過材（エイコーフィルター株式会社製、スチームフィルター S P F T）を装着した濾過装置 7 で濾過したスチームを吹き付けつつ 4. 0 倍の長さとなるよう延伸を行った。

蒸気室 4 を走行するアクリル繊維束 1 に対するスチームの吹き付けは、同繊維束の走行方向に対して略直交方向に行った。

その結果、単繊維繊度 1.2 d t e x、フィラメント数 12000 本のアクリル繊維束を得た。

得られたアクリル繊維束を、200～300℃の酸性化雰囲気中で耐炎化処理した後、400～900℃の不活性雰囲気中で前炭素化処理した。次いで、1200～2500℃の不活性雰囲気中で炭素化処理を行い、炭素繊維束を得た。

蒸気室に供給されるスチームに含まれる異物個数を表 1 に記載した。得られた炭素繊維束の毛羽発生数は 90 個／10min であった。

なお、表 1 において「A～B」は「A 以上 B 以下」を表す。

[0044]

[表1]

	炭素繊維前駆体アクリル繊維束				濾過装置	スチームに含まれる異物数 (個/10m)										炭素繊維の毛羽発生数 (個/10min)
	単繊維繊度 (dtex)	フィラメント数 (本)	紡糸速度 (m/min)			1~2 (μm)	2~4 (μm)	4~7 (μm)	7~13 (μm)	13~25 (μm)	25~50 (μm)	50~100 (μm)	1~100 (μm)	4~100 (μm)		
実施例 1	1.2	12000	100		有り	720	216	173	92	20	0	0	1221	285		90
実施例 2	1.0	12000	300		有り	957	241	201	97	21	0	0	1517	319		87
実施例 3	1.2	24000	80		有り	985	270	215	86	21	5	0	1582	327		78
実施例 4	0.8	12000	200		有り	711	239	198	81	19	2	0	1250	300		98
比較例 1	1.2	12000	100		無し	17204	5402	2070	864	319	89	3	25951	3345		321
比較例 2	1.0	12000	300		無し	15461	4729	1923	1002	224	102	4	23445	3255		387
比較例 3	1.2	24000	80		無し	16251	5002	2435	1041	550	172	10	25461	4208		376
比較例 4	0.8	12000	200		無し	14398	4412	1875	962	476	121	9	22253	3443		345

[0045] [実施例 2 ～ 4]

表 1 に示すようにアクリル繊維束の単繊維繊度、フィラメント数、紡糸速度を変更した以外は、実施例 1 と同様にして炭素繊維束を得た。蒸気室に供給されるスチームに含まれる異物個数と、得られた炭素繊維束の毛羽発生数を表 1 に示した。

[0046] [比較例 1]

加圧スチーム延伸装置の濾過装置を使用しない（より具体的には、濾過装置に濾過材を装着せずに加圧スチームを通過させる）以外は、実施例 1 と同様にして炭素繊維束を得た。蒸気室に供給されるスチームに含まれる異物個数と、得られた炭素繊維束の毛羽発生数を表 1 に示した。実施例 1 と比較して、得られた炭素繊維束の毛羽発生数は 3 倍以上であった。

[0047] [比較例 2 ～ 4]

表 1 に示すように、加圧スチーム延伸装置の濾過装置を使用しない（より具体的には、濾過装置に濾過材を装着せずに加圧スチームを通過させる）以外は、それぞれ実施例 2 ～ 4 と同様にして炭素繊維束を得た。蒸気室に供給されるスチームに含まれる異物個数と、得られた炭素繊維束の毛羽発生数を表 1 に示した。単繊維繊度、フィラメント数、紡糸速度が対応する実施例 2 ～ 4 のそれぞれと比較して、得られた炭素繊維束の毛羽発生数はいずれも 3 倍以上であった。

[0048] 表 1 の結果から明らかなように、蒸気室に供給されるスチームに含まれる異物個数を、本発明のように濾過装置を用いて低減することにより、炭素繊維束の毛羽の発生の原因となる欠陥が少ない、高品質のアクリル繊維束を安定的に得ることが出来る。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明により、毛羽の発生が大幅に改善された高品質の炭素繊維を得ることができる。したがって、本発明は「アクリル繊維束の製造方法及び加圧スチーム延伸装置」に好適に利用でき、産業上極めて重要である。

符号の説明

- [0050]
- 1 アクリル繊維束
 - 2 アクリル繊維束の送入口
 - 3 シール室
 - 4 蒸気室
 - 5 シール室
 - 6 アクリル繊維束の送出口
 - 7 濾過装置
 - 8 ドレンセパレーター
 - 9 蒸気減圧弁
 - 10 加圧スチーム延伸装置
 - 11 蒸気導入口
 - 12 蒸気分配管
 - 20 加圧スチーム延伸装置

請求の範囲

- [請求項1] 加圧スチームを濾過し、濾過後の前記加圧スチームを加圧スチーム延伸装置の蒸気室に供給しながら、前記蒸気室内にアクリル繊維束を走行させて延伸処理をする、アクリル繊維束の製造方法。
- [請求項2] 加圧スチームの濾過を、大きさ $7\ \mu\text{m}$ 以上の異物の異物捕捉率が 90% 以上である濾過材を備えた濾過装置を用いて行う、請求項 1 に記載のアクリル繊維束の製造方法。
- [請求項3] 前記濾過後の加圧スチームは、大きさ $50\ \mu\text{m}$ 以上の異物の個数が 0 個/10 mL である、請求項 1 または 2 に記載のアクリル繊維束の製造方法。
- [請求項4] 前記濾過後の加圧スチームは、大きさ $1\ \mu\text{m}$ 以上の異物の個数が、3000 個/10 mL 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のアクリル繊維束の製造方法。
- [請求項5] 前記濾過後の加圧スチームは、大きさ $4\ \mu\text{m}$ 以上の異物の個数が、500 個/10 mL 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のアクリル繊維束の製造方法。
- [請求項6] 前記蒸気室は、ラビリンスシールを通じて蒸気室内部の加圧スチームを排出するものである、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のアクリル繊維束の製造方法。
- [請求項7] 前記濾過後の加圧スチームを、前記加圧スチーム延伸装置内を走行するアクリル繊維束に直接吹きつける、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のアクリル繊維束の製造方法。
- [請求項8] 繊維の送入口、蒸気室、及び、延伸処理された繊維の送出口を有し、加圧スチームを前記蒸気室に供給しながら、前記蒸気室内に繊維を走行させて延伸処理をする加圧スチーム延伸装置であって、濾過装置を有し、前記濾過装置を用いて濾過した加圧スチームを前記蒸気室内に供給する加圧スチーム延伸装置。
- [請求項9] 濾過装置として、大きさ $7\ \mu\text{m}$ 以上の異物の異物捕捉率が 90% 以

上である濾過材を備えた濾過装置を有する、請求項 8 に記載の加圧スチーム延伸装置。

[請求項10] 濾過装置として、前記濾過後の加圧スチームが、大きさ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物の個数が $0\text{ 個}/10\text{ mL}$ となる濾過装置を有する、請求項 8 または 9 に記載の加圧スチーム延伸装置。

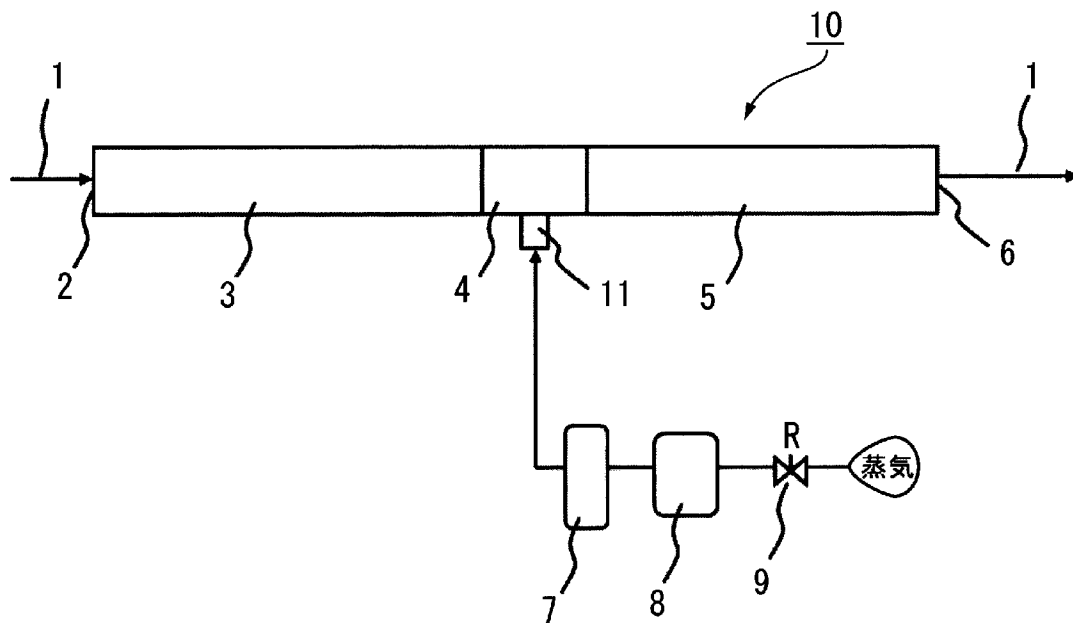
[請求項11] 濾過装置として、前記濾過後の加圧スチームが、大きさ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物の個数が、 $3000\text{ 個}/10\text{ mL}$ 以下となる濾過装置を有する、請求項 8 ～ 10 のいずれか一項に記載の加圧スチーム延伸装置。

[請求項12] 濾過装置として、前記濾過後の加圧スチームが、大きさ $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物の個数が、 $500\text{ 個}/10\text{ mL}$ 以下となる濾過装置を有する、請求項 8 ～ 11 のいずれか一項に記載の加圧スチーム延伸装置。

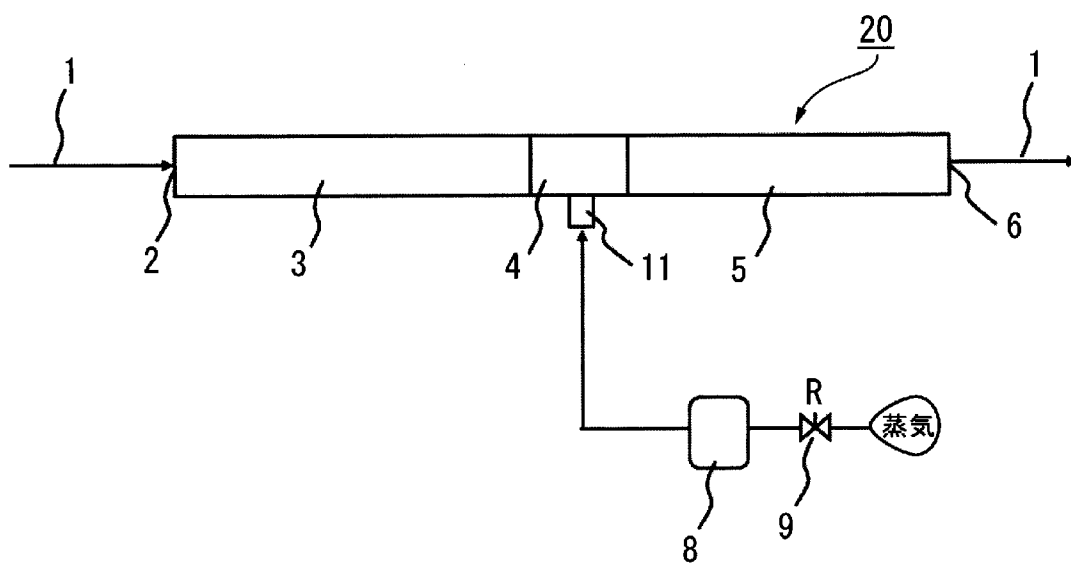
[請求項13] 前記送入口と前記蒸気室の間と、前記送出口と前記蒸気室の間のそれぞれに前記蒸気室内部の加圧スチームを排出するラビリンスシールを有する、請求項 8 ～ 12 のいずれか一項に記載の加圧スチーム延伸装置。

[請求項14] 前記濾過後の加圧スチームを、前記蒸気室内を走行するアクリル繊維束に直接吹きつける、請求項 8 ～ 13 のいずれか一項に記載の加圧スチーム延伸装置。

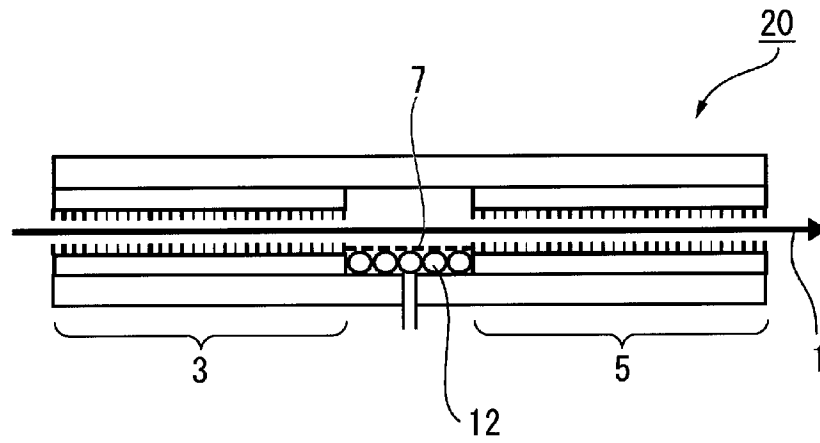
[図1]



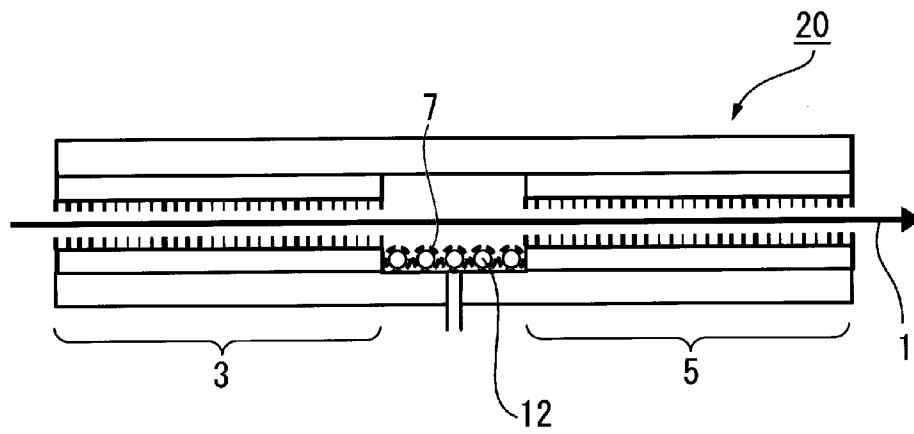
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06B23/16(2006.01)i, D02J1/22(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)

D06B23/16, D02J1/22, D01D5/12, D01F6/18, D01F9/22, D06M11/05

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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-241230 A (Toray Industries, Inc.), 07 September 1999 (07.09.1999), paragraphs [0035], [0098] to [0099], [0137] to [0143] (Family: none)	1-5, 7-12, 14 6, 13
X Y	JP 8-158162 A (Toray Industries, Inc.), 18 June 1996 (18.06.1996), paragraphs [0006] to [0007], [0013], [0018] to [0019]; paragraph [0022], table 1; fig. 1 (Family: none)	1, 7, 8, 14 2-6, 9-13



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

09 March 2016 (09.03.16)

Date of mailing of the international search report

22 March 2016 (22.03.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051103

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 50-52323 A (National Research Development Corp.), 09 May 1975 (09.05.1975), page 2, lower left column, line 18 to page 3, upper left column, the last line; page 3, lower left column, line 8 to page 4, upper left column, line 5; page 4, lower left column, lines 6 to 7; page 5, upper right column, table 1; page 5, lower left column, lines 13 to 19 & US 3904716 A column 1, line 41 to column 2, line 16; column 2, line 48 to column 3, line 17; column 4, lines 1 to 2; table 1; column 5, lines 13 to 20 & GB 1455724 A & DE 2416674 A & FR 2224405 A1 & CA 1050222 A	1-5, 7-12, 14 2-7, 9-14
Y	JP 2003-155621 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 May 2003 (30.05.2003), claims; paragraphs [0013], [0022]; fig. 1 (Family: none)	6, 7, 13, 14
Y	JP 11-12874 A (Toray Industries, Inc.), 19 January 1999 (19.01.1999), paragraphs [0030] to [0031], [0036], [0040]; fig. 1 (Family: none)	6, 7, 13, 14
P, X	JP 2015-30923 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 February 2015 (16.02.2015), paragraphs [0011], [0015] to [0016]; fig. 1 (Family: none)	1, 7, 8, 14
A	JP 2005-113284 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2008-45249 A (Teijin Fibers Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2008-504456 A (Celanese Acetate, L.L.C.), 14 February 2008 (14.02.2008), paragraphs [0033] to [0035] & US 6924029 B1 column 6, line 47 to column 7, line 37 & WO 2006/007020 A1 & EP 1766111 A1 & DE 602005019300 D & KR 10-2007-0039049 A & CN 1981074 A & AT 457376 T & MX PA06014327 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D06B23/16(2006.01)i, D02J1/22(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. D06B23/16, D02J1/22, D01D5/12, D01F6/18, D01F9/22, D06M11/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 請求項の番号
X Y	JP 11-241230 A（東レ株式会社）1999.09.07, 段落[0035], [0098]-[0099], [0137]-[0143]（ファミリーなし）	1-5, 7-12, 14 6, 13
X Y	JP 8-158162 A（東レ株式会社）1996.06.18, 段落[0006]-[0007], [0013], [0018]-[0019], [0022]表1, 図1（ファミリーなし）	1, 7, 8, 14 2-6, 9-13
X Y	JP 50-52323 A（ナショナル リサーチ デベロップメント コーポレーション）1975.05.09, 第2頁左下欄第18行-第3頁左上欄末行, 第3頁左下欄第8行-第4頁左上欄第5行, 第4頁左下欄第6-7行, 第	1-5, 7-12, 14 2-7, 9-14

☒ 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

09.03.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

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）

松岡 美和

4 S

9617

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	5 頁右上欄第 1 表, 第 5 頁左下欄第 13-19 行 & US 3904716 A, 第 1 欄 第 41-第 2 欄第 16 行, 第 2 欄第 48 行-第 3 欄第 17 行, 第 4 欄第 1-2 行, TABLE 1, 第 5 欄第 13-20 行 & GB 1455724 A & DE 2416674 A & FR 2224405 A1 & CA 1050222 A	
Y	JP 2003-155621 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.05.30, 特許請求 の範囲の記載, 段落[0013], [0022], 図 1 (ファミリーなし)	6, 7, 13, 14
Y	JP 11-12874 A (東レ株式会社) 1999.01.19, 段落[0030]-[0031], [0036], [0040], 図 1 (ファミリーなし)	6, 7, 13, 14
P, X	JP 2015-30923 A (三菱レイヨン株式会社) 2015.02.16, 段落[0011], [0015]-[0016], 図 1 (ファミリーなし)	1, 7, 8, 14
A	JP 2005-113284 A (三菱レイヨン株式会社) 2005.04.28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2008-45249 A (帝人ファイバー株式会社) 2008.02.28, 全文, 全 図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2008-504456 A (セラニーズ・アセテート・リミテッド・ライア ビリティ・カンパニー) 2008.02.14, 段落[0033]-[0035] & US 6924029 B1, 第 6 欄第 47 行-第 7 欄第 37 行 & WO 2006/007020 A1 & EP 1766111 A1 & DE 602005019300 D & KR 10-2007-0039049 A & CN 1981074 A & AT 457376 T & MX PA06014327 A	1-14