

(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 9 月 29 日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/151872 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/44 (2006.01) *C08F 224/00* (2006.01)
C08F 218/04 (2006.01) *D01F 9/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067461
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015)
- (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 2015-064015 2015 年 3 月 26 日(26.03.2015) JP
特願 2015-064016 2015 年 3 月 26 日(26.03.2015) JP
- (71) 出願人: 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).
- (72) 発明者: 都築正博(TSUZUKI, Masahiro); 〒7913193
愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東
レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 野口知久
(NOGUCHI, Tomohisa); 〒7913193 愛媛県伊予郡松
前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社 愛
媛工場内 Ehime (JP). 渡邊史宜(WATANABE, Fu-
mitaka); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井
1 5 1 5 番地 東レ株式会社 愛媛工場内
Ehime (JP). 児嶋雄司(KOJIMA, Yuji); 〒7913193 愛

媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ
株式会社 愛媛工場内 Ehime (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, 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
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
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: POLYACRYLONITRILE-BASED POLYMER, CARBON-FIBER-PRECURSOR FIBERS, AND PROCESS FOR PRO-
DUCING CARBON FIBERS

(54) 発明の名称: ポリアクリロニトリル系重合体および炭素繊維前駆体繊維ならびに炭素繊維の製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to a polyacrylonitrile-based polymer for carbon-fiber-precursor fibers which is obtained by polymerizing an acrylonitrile-based monomer composition that comprises acrylonitrile, a specific vinyl monomer, and a flameproofing enhancer as comonomers. Provided are: a polyacrylonitrile-based polymer that gives carbon-fiber-precursor fibers which, in a flameproofing step, can be flameproofed at high temperatures while being inhibited from breaking; carbon-fiber-precursor fibers obtained from the polyacrylonitrile-based polymer; and a process for producing carbon fibers.

(57) 要約: 共重合成分として、アクリロニトリル、特定のビニル系モノマーおよび耐炎化促進成分を含むアクリロニトリル系モノマー組成物を重合してなる炭素繊維前駆体繊維用ポリアクリロニトリル系重合体に関する。炭素繊維前駆体繊維の耐炎化工程での糸切れを抑制しつつ、炭素繊維前駆体繊維を高温で耐炎化することできるポリアクリロニトリル系重合体、およびそのポリアクリロニトリル系重合体を用いた炭素繊維前駆体繊維ならびに炭素繊維の製造方法を提供する。

WO 2016/151872 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアクリロニトリル系重合体および炭素繊維前駆体繊維ならびに炭素繊維の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維前駆体繊維を高温で耐炎化することできるポリアクリロニトリル系重合体、およびそのポリアクリロニトリル系重合体を用いた炭素繊維前駆体繊維ならびに炭素繊維の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 炭素繊維は、他の繊維に比べて高い比強度および比弾性率を有するため、複合材料用補強繊維として、従来からのスポーツ用途や航空・宇宙用途に加え、自動車や土木・建築、圧力容器および風車ブレードなどの一般産業用途にも幅広く展開されており、さらなる生産性の向上の要請が高い。

[0003] 炭素繊維の中で、最も広く利用されているポリアクリロニトリル（以下、PANと略記することがある。）系炭素繊維は、その前駆体となるPAN系重合体からなる紡糸溶液を湿式紡糸、乾式紡糸または乾湿式紡糸して炭素繊維前駆体繊維（以下、前駆体繊維と略記することがある。）を得た後、それを180～400℃の酸化性雰囲気下で加熱して耐炎化繊維へ転換し、少なくとも1000℃の不活性雰囲気下で加熱して炭素化することによって工業的に製造されている。

[0004] 炭素繊維の生産コストを抑制するためには、滞留時間の長い耐炎化工程を短時間化することが有効であるが、発熱反応が進行する耐炎化工程においては、反応を進めるために温度を高くすると糸切れや発火が起こるという問題がある。

[0005] 耐炎化中の糸束を除熱する方法について、現在までに様々な提案がなされている。例えば、流動床を用いて除熱効率を高める方法（特許文献1参照）、冷却用ローラーを用いて糸条の温度をコントロールする方法（特許文献2

参照)、有機化合物の蒸発蒸気を含む雰囲気中で耐炎化する方法(特許文献3参照)などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1: 特開平3-33220号公報

特許文献2: 特開平4-108117号公報

特許文献3: 特開2001-248025号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、流動床を用いる方法では、粒子が炉外に漏れだしたり、設備の面で従来の方法より高コストになったりするといった問題があった。また、冷却用ローラーを用いる方法では除熱効率を上げるためにローラー本数を多くする必要がある、その分高コストになるといった問題があった。さらに、有機化合物の蒸発蒸気を含む雰囲気中で耐炎化する方法では、有機化合物の蒸発蒸気の可燃性や人体への影響など取扱いが難しいという問題があった。

[0008] 以上の問題点から、耐炎化工程においては実質的には限られたフィラメント数で緻密な温度制御の下で長時間処理するという製造方法が用いられている。この耐炎化工程での制約が炭素繊維の生産性向上の大きな障害の一つとなっていた。

[0009] そこで本発明は、耐炎化工程での発熱を抑制することによって高温で耐炎化可能な炭素繊維前駆体繊維の製造に必要なポリアクリロニトリル系重合体を提供することを課題とする。

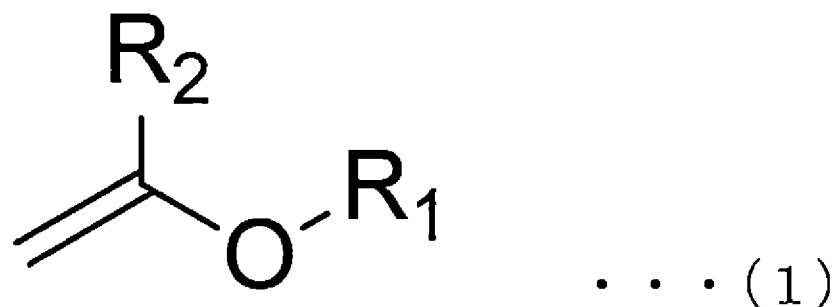
課題を解決するための手段

[0010] かかる課題を解決するための本発明は、次の構成を有するものである。すなわち、共重合成分として、アクリロニトリル、ビニル系モノマーおよび耐炎化促進成分を含むアクリロニトリル系モノマー組成物を重合してなる炭素

繊維前駆体繊維用ポリアクリロニトリル系重合体であって、前記ビニル系モノマー、および該ビニル系モノマーの含有量、ならびに前記耐炎化促進成分の含有量が、下記〔A〕～〔C〕のいずれかであることを特徴とするポリアクリロニトリル系重合体である。

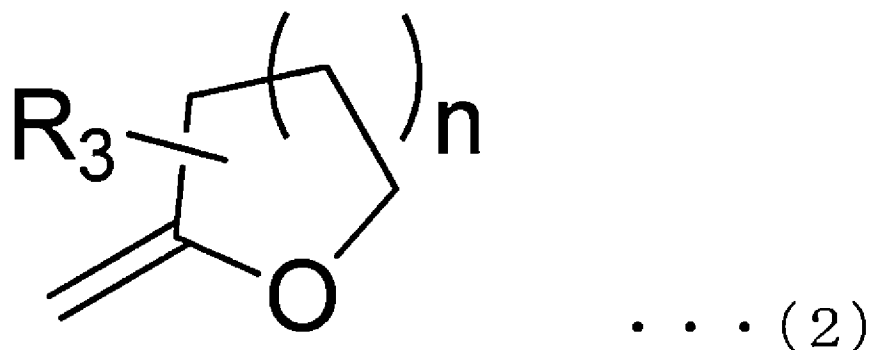
〔A〕 下記の式（１）および式（２）で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種のビニルエーテル系モノマー：１～１５モル％、耐炎化促進成分を０．１～４モル％

〔0011〕〔化１〕



〔0012〕（式（１）中、 R_1 は炭素数が１～１８のアルキル基、炭素数が１～１８のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。また、 R_2 は水素、炭素数が１～６のアルキル基、炭素数が１～６のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。）

〔0013〕〔化２〕

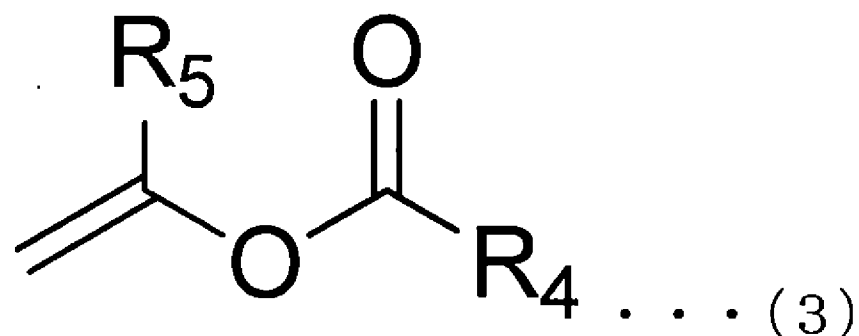


[0014] (式(2)中、 R_3 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表し、環構造中のどの炭素に結合していても良い。また、 n は0～2の整数である。)

[B] 脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマー：1～30モル%、耐炎化促進成分：0.1～4モル%

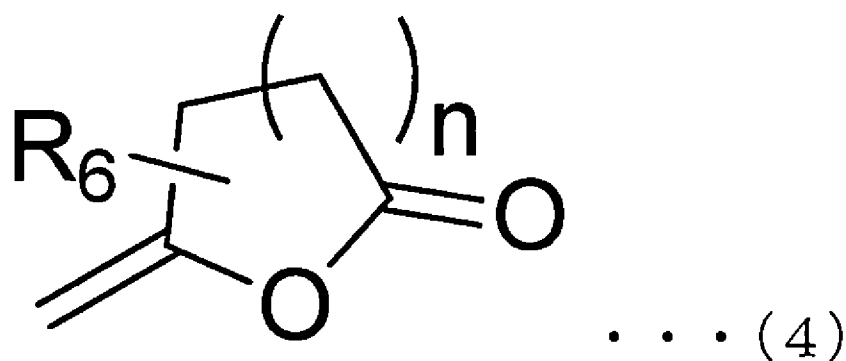
[C] 下記の式(3)および式(4)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種のビニルエステル系モノマー：1～15モル%、耐炎化促進成分：0.1～4モル%

[0015] [化3]



[0016] (式(3)中、 R_4 は炭素数が1～18のアルキル基、炭素数が1～18のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。また、 R_5 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。)

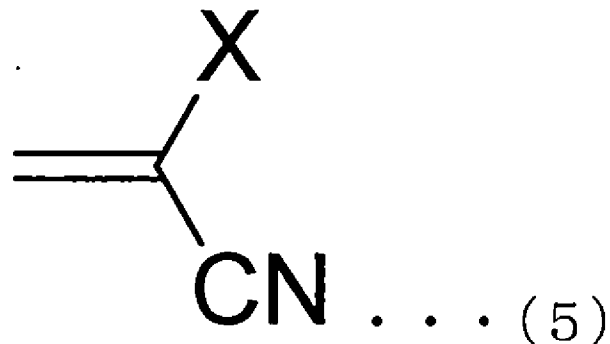
[0017] [化4]



[0018] (式(4)中、 R_6 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表し、環構造中のどの炭素に結合していても良い。また、 n は0～2の整数である。)

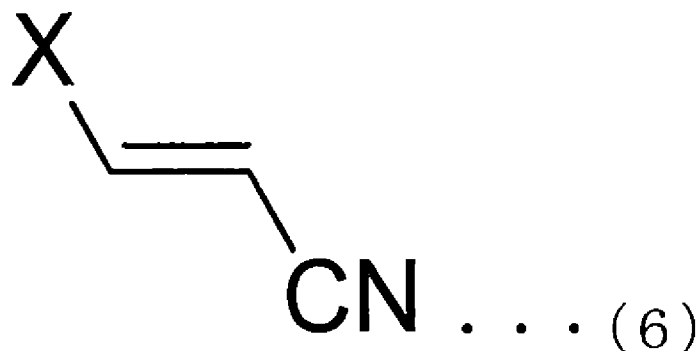
また、本発明のポリアクリロニトリル系重合体は、前記ビニル系モノマー、および該ビニル系モノマーの含有量、ならびに前記耐炎化促進成分の含有量が上記[B]であり、かつ、脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマーが、下記の式(5)または式(6)または式(7)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[0019] [化5]



[0020] (式(5)中、 X は OR_7 、 OCOR_7 、 OSO_2R_7 、 NR_7R_8 、 Cl 、 Br 、 I のいずれかから選ばれる。ここで、 R_7 および R_8 は水素または炭素数が1～18のアルキル基を表す。)

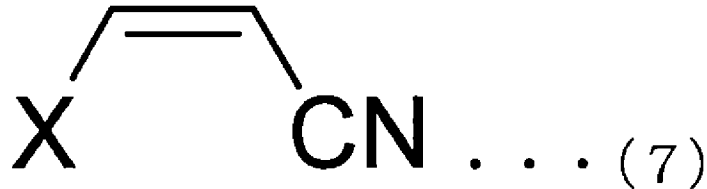
[0021] [化6]



[0022] (式(6)中、 X は OR_7 、 OCOR_7 、 OSO_2R_7 、 NR_7R_8 、 Cl 、 Br

、Ⅰのいずれかから選ばれる。ここで、 R_7 および R_8 は水素または炭素数が1～18のアルキル基を表す。)

[0023] [化7]



[0024] (式(7)中、Xは OR_7 、 OCOR_7 、 OSO_2R_7 、 NR_7R_8 、 Cl 、 Br 、Ⅰのいずれかから選ばれる。ここで、 R_7 および R_8 は水素または炭素数が1～18のアルキル基を表す。)

また、本発明のポリアクリロニトリル系重合体は、空气中で100分間加熱する際のニトリル基残存率が35%となる温度を T_c ℃とした時、熱流束型示差走査熱量計により、空气中で昇温速度10℃/分として測定される T_c ℃での発熱速度が1.4 J/g/s以下であることが好ましい。

[0025] また、本発明の炭素繊維前駆体繊維の製造方法は、前記ポリアクリロニトリル系重合体を湿式紡糸法または乾湿式紡糸法により紡糸する工程を備えることを特徴とする。

[0026] さらに、本発明の炭素繊維の製造方法は、前記炭素繊維前駆体繊維の製造方法により製造された炭素繊維前駆体繊維を180～300℃の空气中において耐炭化する耐炭化工程と、該耐炭化工程で得られた繊維を300～900℃の不活性雰囲気中において予備炭化する予備炭化工程と、該予備炭化工程で得られた繊維を1000～3000℃の不活性雰囲気中において炭化する炭化工程とを備えることを特徴とする。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、炭素繊維前駆体繊維の耐炭化工程での糸切れを抑制しつつ高温で耐炭化することが出来るため、耐炭化を短時間化して炭素繊維の生

産性を向上させることが出来る。

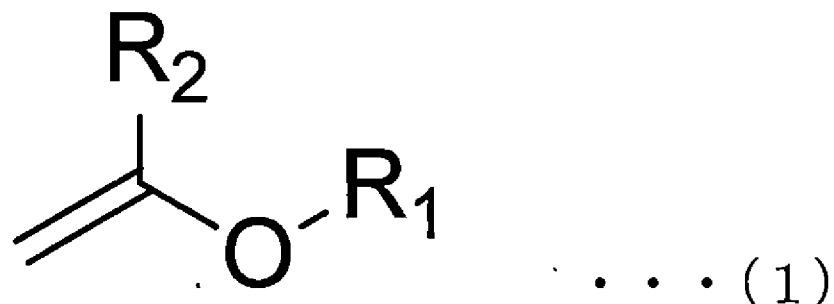
発明を実施するための形態

[0028] 本発明者らは、糸切れを抑制しつつ耐炎化工程の短時間化を行うことが可能な炭素繊維前駆体繊維を製造するために、鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。

[0029] 本発明のポリアクリロニトリル系重合体の第一の実施態様は、共重合成分として、アクリロニトリル、ビニル系モノマー、および後述する耐炎化促進成分を含むアクリロニトリル系モノマー組成物を重合してなる炭素繊維前駆体繊維用ポリアクリロニトリル系重合体であって、前記ビニル系モノマー、および該ビニル系モノマーの含有量、ならびに後述する耐炎化促進成分の含有量が下記〔A〕であるポリアクリロニトリル系重合体である。

〔A〕下記の式（１）および式（２）で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種のビニルエーテル系モノマー：１～１５モル％、耐炎化促進成分：０．１～４モル％

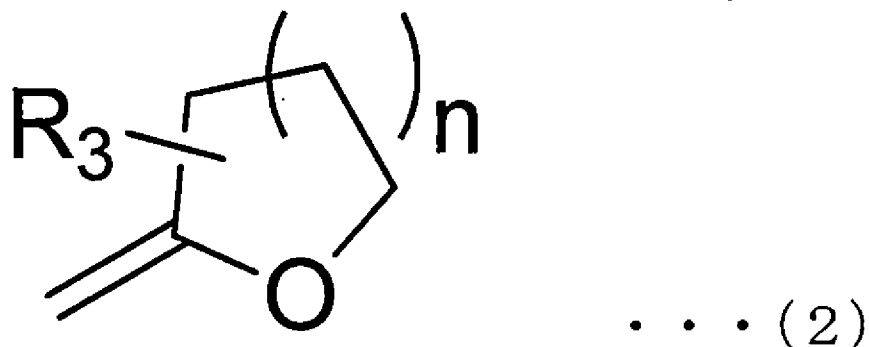
[0030] [化8]



[0031] （式（１）中、 R_1 は炭素数が１～１８のアルキル基、炭素数が１～１８のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。また、 R_2 は水素、炭素数が１～６のアルキル基、炭素数が１～６のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。）

[0032]

[化9]



[0033] (式(2)中、 R_3 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表し、環構造中のどの炭素に結合していても良い。また、 n は0～2の整数である。)

[0034] 式(1)中の R_1 について、耐炭化工程、予備炭化工程、炭化工程などの焼成工程においてエーテル結合が切断されると、最終的に R_1 は繊維中には残存しないため、 R_1 の分子量が大きすぎると炭化工程での収率が低下する原因となりうる。かかる観点から、本発明においては R_1 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアリール基の炭素数は1～18であり、好ましくは1～8である。

[0035] R_2 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基であればよいが、アクリロニトリル系モノマーとビニルエーテル系モノマーの共重合を阻害しないものが好ましく、かかる観点から、 R_2 は好ましくは、水素、メチル基、フェニル基である。

[0036] また式(2)中、 R_3 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基であればよいが、アクリロニトリル系モノマーとビニルエーテル系モノマーの共重合を阻害しないものが好ましく、かかる観点から、 R_3 は好ましくは、水素、メチル基、フェニル基である。また、式(2)の環構造中において R_3 の結合する位置には特に制限はなく、どの炭素に結合していても良い。 n は0～2の整数であり、1～2が

好ましい。

[0037] 本発明に用いることの出来るビニルエーテル系モノマーは、以下に記載するものに限定されるものではないが、具体的には、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ノルマルプロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ノルマルブチルビニルエーテル、ノルマルアミルビニルエーテル、イソアミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ナフチルビニルエーテル、2-メトキシプロペン、 α -メトキシスチレン、2-メチレンテトラヒドロフラン、2-メチレントロラヒドロピランなどが挙げられる。本発明に用いられるアクリロニトリル系モノマー組成物において、ビニルエーテル系モノマーの含有量を1モル%より少なくすると、耐炎化工程での発熱量を十分に抑制しにくくなり、本発明の効果が得られなくなることがある。また、ビニルエーテル系モノマーの含有量が15モル%を超えると、共重合部分での熱分解による分子断裂が顕著となり、得られる炭素繊維の引張強度が大幅に低下するほか、耐炎化工程で溶融して繊維接着することが懸念される。かかる観点から、本発明においてはビニルエーテル系モノマーのアクリロニトリル系モノマー組成物中の含有量は1～15モル%である。好ましくは、1～10モル%である。

[0038] 本発明のポリアクリロニトリル系重合体の第二の実施態様は、共重合成分として、アクリロニトリル、ビニル系モノマー、および後述する耐炎化促進成分を含むアクリロニトリル系モノマー組成物を重合してなる炭素繊維前駆体繊維用ポリアクリロニトリル系重合体であって、前記ビニル系モノマー、および該ビニル系モノマーの含有量、ならびに後述する耐炎化促進成分の含有量が下記[B]であるポリアクリロニトリル系重合体である。

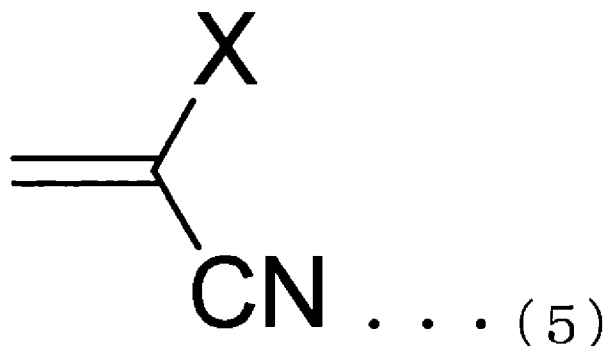
[B] 脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマー：1～30モル%、耐

炭化促進成分：0.1～4モル％。

[0039] 本発明において、脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマーの含有量を1モル％より少なくすると、耐炭化工程での発熱量を十分に抑制しにくくなり、本発明の効果が得られなくなることがある。また、脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマーの含有量が30モル％を超えると、共重合部分での熱分解による分子断裂が顕著となり、得られる炭素繊維の引張強度が大幅に低下するほか、耐炭化工程で熔融して繊維接着することが懸念される。かかる観点から、本発明においては脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマーのアクリロニトリル系モノマー組成物中の含有量は好ましくは1～30モル％である。耐炭化工程の発熱量抑制の観点から、より好ましい含有量は3モル％以上であり、また、共重合部分での熱分解による分子断裂を抑制する観点から、より好ましい含有量は20モル％以下、さらに好ましい含有量は10モル％以下である。

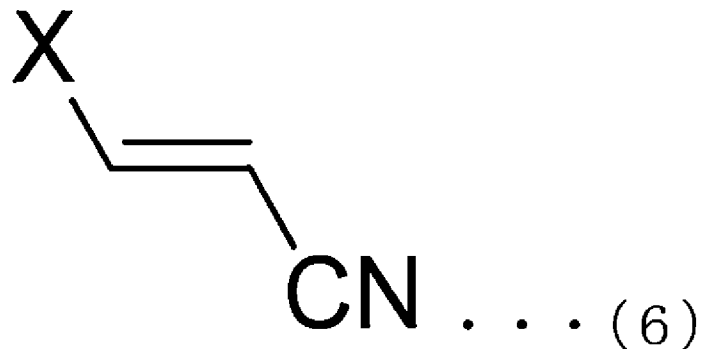
[0040] 本発明のポリアクリロニトリル系重合体の第二の実施態様の好ましい態様によれば、上記脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマーが、下記の式（5）または式（6）または式（7）で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物。

[0041] [化10]



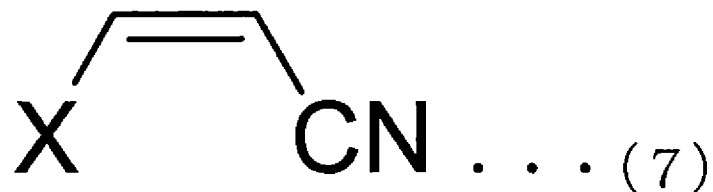
[0042] （式（5）中、XはOR₇、OCOR₇、OSO₂R₇、NR₇R₈、Cl、Br、Iのいずれかから選ばれる。ここで、R₇およびR₈は水素または炭素数が1～18のアルキル基を表す。）

[0043] [化11]



[0044] (式(6)中、Xは OR_7 、 OCOR_7 、 OSO_2R_7 、 NR_7R_8 、 Cl 、 Br 、 I のいずれかから選ばれる。ここで、 R_7 および R_8 は水素または炭素数が1～18のアルキル基を表す。)

[0045] [化12]



[0046] (式(7)中、Xは OR_7 、 OCOR_7 、 OSO_2R_7 、 NR_7R_8 、 Cl 、 Br 、 I のいずれかから選ばれる。ここで、 R_7 および R_8 は水素または炭素数が1～18のアルキル基を表す。)

式(5)、式(6)、式(7)中の R_7 および R_8 について、耐炭化工程、予備炭化工程、炭化工程などの焼成工程において結合が切断されると、最終的に R_7 および R_8 は繊維中には残存しないため、 R_7 および R_8 の分子量が大きすぎると炭化工程での収率が低下する原因となりうる。かかる観点から、本発明においては R_7 および R_8 のアルキル基の炭素数は1～18であり、好ましくは1～8である。

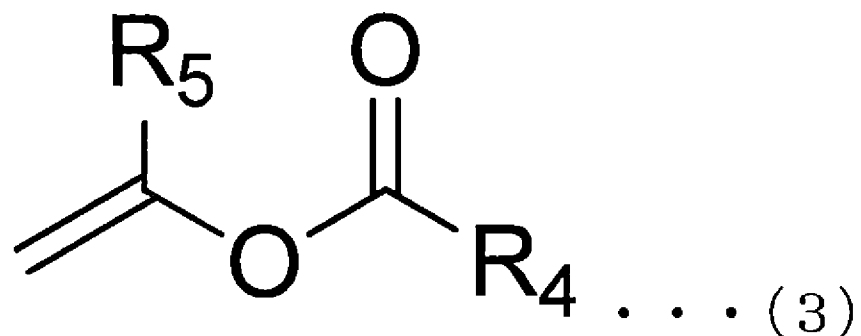
[0047] 本発明に用いることの出来る脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマーは、以下に記載するものに限定されるものではないが、具体的には、2-メトキシアクリロニトリル、2-エトキシアクリロニトリル、1-シアノビニルアセタート、1-シアノビニルメタンスルホナート、2-(ジメチルアミノ)アクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、2-ブロモアクリロニトリル、2-ヨードアクリロニトリル、(E)-3-メトキシアクリロニトリル、(E)-3-エトキシアクリロニトリル、(E)-2-シアノビニルアセタート、(E)-2-シアノビニルメタンスルホナート、(E)-3-(ジメチルアミノ)アクリロニトリル、(E)-3-クロロアクリロニトリル、(E)-3-ブロモアクリロニトリル、(E)-3-ヨードアクリロニトリル、(Z)-3-メトキシアクリロニトリル、(Z)-3-エトキシアクリロニトリル、(Z)-2-シアノビニルアセタート、(Z)-2-シアノビニルメタンスルホナート、(Z)-3-(ジメチルアミノ)アクリロニトリル、(Z)-3-クロロアクリロニトリル、(Z)-3-ブロモアクリロニトリル、(Z)-3-ヨードアクリロニトリルなどが挙げられる。

[0048] 本発明のポリアクリロニトリル系重合体の第三の実施態様は、共重合成分として、アクリロニトリル、ビニル系モノマー、および後述する耐炎化促進成分を含むアクリロニトリル系モノマー組成物を重合してなる炭素繊維前駆体繊維用ポリアクリロニトリル系重合体であって、前記ビニル系モノマー、および該ビニル系モノマーの含有量、ならびに後述する耐炎化促進成分の含有量が下記[C]であるポリアクリロニトリル系重合体である。

[C] 下記の式(3)および式(4)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種のビニルエステル系モノマー：1～15モル%、耐炎化促進成分：0.1～4モル%

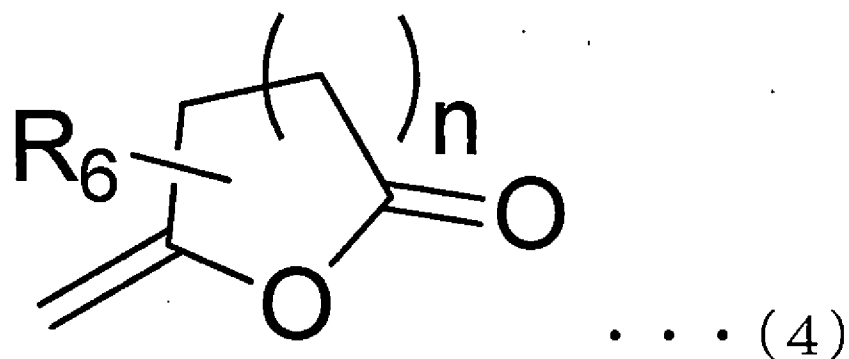
[0049]

[化13]



[0050] (式(3)中、 R_4 は炭素数が1～18のアルキル基、炭素数が1～18のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。また、 R_5 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。)

[0051] [化14]



[0052] (式(4)中、R₆は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表し、環構造中のどの炭素に結合していても良い。また、nは0～2の整数である。)

式（３）中の R_4 について、焼成工程においてエステル結合が切断されると、最終的に R_4 は繊維中には残存しないため、 R_4 の分子量が大きすぎると炭化工程での収率が低下する原因となる。かかる観点から、本発明においては R_4 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアリール基の炭素数は１～１

8であり、好ましくは1～8である。

[0053] R_5 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基であればよいが、アクリロニトリル系モノマーとビニルエーテル系モノマーの共重合を阻害しないものが好ましく、かかる観点から、 R_5 は好ましくは、水素、メチル基、フェニル基である。

[0054] また式(4)中、 R_6 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基であればよいが、アクリロニトリル系モノマーとビニルエーテル系モノマーの共重合を阻害しないものが好ましく、かかる観点から、 R_6 は好ましくは、水素、メチル基、フェニル基である。また、式(4)の環構造中において R_6 の結合する位置には特に制限はなく、どの炭素に結合していても良い。 n は0～2の整数であり、1～2が好ましい。

[0055] 本発明に用いることの出来るビニルエステル系モノマーは、以下に記載するものに限定されるものではないが、具体的には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバル酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、1-ナフトエ酸ビニル、2-ナフトエ酸ビニル、酢酸イソプロペニル、 α -アセトキシスチレン、 γ -メチレン- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0056] 本発明に用いられるアクリロニトリル系モノマー組成物において、ビニルエステル系モノマーの含有量を1モル%より少なくすると、耐炎化工程での発熱量を十分に抑制しにくくなり、本発明の効果が得られなくなることがある。また、ビニルエステル系モノマーの含有量が15モル%を超えると、共重合部分での熱分解による分子断裂が顕著となり、得られる炭素繊維の引張強度が大幅に低下するほか、耐炎化工程で溶融して繊維接着することが懸念される。かかる観点から、本発明においてはビニルエステル系モノマーのアクリロニトリル系モノマー組成物中の含有量は1～15モル%である。好ましくは、1～10モル%である。

[0057] 本発明に用いられる耐炎化促進成分は、ポリアクリロニトリル系重合体を

加熱した際に炭化工程に耐えうる耐炭化構造への変化を促進するための成分である。耐炭化促進成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、エタクリル酸、マレイン酸、メサコン酸等の酸類およびその塩類、または、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類が挙げられる。本発明において、耐炭化促進成分に含有されるアミド基またはカルボキシ基の数は、1つよりも2つ以上であることがより好ましい。耐炭化促進成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、エタクリル酸、マレイン酸およびメサコン酸が好ましく、イタコン酸およびメタクリル酸がより好ましい。

[0058] 本発明に用いられるアクリロニトリル系モノマー組成物において、耐炭化促進成分の含有量を0.1モル%より少なくすると、耐炭化工程での反応を十分に進行させることが出来ず、炭化工程での収率が低下することがある。耐炭化工程での反応が急激に進行し、耐炭化工程での発熱量を十分に抑制しにくくなることを避けるため、ビニルエーテル系モノマー、ビニルエステル系モノマー、脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマーのいずれの成分を共重合成分として用いる場合も、耐炭化促進成分の含有量を4モル%以下とするのが好ましく、1モル%以下とするのがより好ましい。

[0059] かかる観点から、耐炭化促進成分のアクリロニトリル系モノマー組成物中の含有量は0.1～4モル%であり、好ましくは0.3～1モル%である。

[0060] 本発明のアクリロニトリル、ビニル系モノマー、および耐炭化促進成分を含むアクリロニトリル系モノマー組成物を重合してなるポリアクリロニトリル系重合体を用いて炭素繊維前駆体繊維を製造すると、一定の耐炭化進行速度を保持しつつ耐炭化における発熱を抑制し炭素繊維の生産性を向上することができる。一定の耐炭化進行速度を保持しつつ耐炭化における発熱を抑制するためには、発熱抑制成分であるビニル系モノマーの効果と耐炭化促進成分の効果のバランスが重要である。ビニル系モノマーの発熱抑制効果の大きさは成分ごとに異なる。

[0061] 例えば、発熱抑制成分であるビニル系モノマーの含有量を増やすことによ

って発熱抑制効果を高めることはできるが、ビニル系モノマーの中でも相対的に発熱抑制効果の小さい成分を用いて、相対的に発熱抑制効果の大きい成分と同等の効果を得るためには、ビニル系モノマーを多量に用いなければならない。一方、耐炎化促進効果は発熱と関係しており、耐炎化促進効果が大きいものほど反応初期における発熱も大きくなり、糸切れや発火などの問題が生じやすくなる。

[0062] すなわち、相対的に発熱抑制効果の小さいビニル系モノマーに対し、相対的に耐炎化促進効果の大きい耐炎化促進成分を組み合わせて用いると、耐炎化は素早く進行するものの発熱を抑制することが難しくなる。他方、相対的に発熱抑制効果の大きいビニル系モノマーに対し、相対的に耐炎化促進効果の大きい耐炎化促進成分を組み合わせて用いると、より高温、短時間で耐炎化を行うことができるほか、ビニル系モノマーと耐炎化促進成分の量が減らせるため、ポリマー組成全体に占めるアクリロニトリル単位の割合を増やすことができる。ポリマー組成全体に占めるアクリロニトリル単位の割合を増やすことができると、原料コストを抑制できるほか、ポリマーの軟化温度が向上するため、耐炎化工程における繊維の配向度を低下させることなく焼成でき、炭素繊維の物性を高めることができる。

[0063] 以上の観点から、本発明のごとく、用いられるビニル系モノマー、耐炎化促進成分の選定、およびそれらの配合量の適正化が、一定の耐炎化進行速度を保持しつつ耐炎化における発熱を抑制し炭素繊維の生産性を向上することができる、という効果発現に寄与するのである。

[0064] 本発明に係るアクリロニトリル系モノマー組成物において、アクリロニトリル、ビニル系モノマー、耐炎化促進成分以外にも、これらのモノマーとの共重合を行える成分を含んでいても良い。具体的には、メタクリロニトリル等のニトリル基をもつビニル系モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、

ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバル酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、マレイン酸イミド、フェニルマレイミド、スチレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

[0065] 本発明のポリアクリロニトリル系重合体は、空气中で100分間加熱する際のニトリル基残存率が35%となる温度を T_c ℃とするとき、熱流束型示差走査熱量計により空气中で昇温速度10℃/分として測定される T_c ℃での発熱速度が、本発明に係るビニル系モノマーを含有しない場合に比較して小さくなる。すなわち、一定の耐炎化進行速度を保持しつつ耐炎化における発熱を抑制し炭素繊維の生産性を向上することができるといえる。本発明においては、熱流束型示差走査熱量計により空气中で昇温速度10℃/分として測定される T_c ℃での発熱速度は1.4 J/g/s以下であることが好ましい。

[0066] ここで言う「ニトリル基残存率」とは、耐炎化反応の進行度を表すパラメータであり、以下の方法により求めることが出来る。ポリアクリロニトリル系重合体の赤外吸収スペクトル測定において、加熱後のニトリル基の炭素-窒素三重結合に起因する吸収の吸光度を D_a 、加熱前のニトリル基の炭素-窒素三重結合に起因する吸収の吸光度を D_b とした時、ニトリル基残存率 X は下記の式(8)によって求めることが出来る。

$$X = D_a / D_b \times 100 \quad \dots \dots (8)。$$

[0067] 本発明において、前記の発熱速度が、従来一般的に用いられるポリアクリロニトリル系重合体よりも小さい1.4 J/g/s以下であれば、耐炎化を高温で行うことができ、炭素繊維の生産性を向上することができる。すなわち、一定の耐炎化進行速度を保持しつつ耐炎化における発熱を抑制し炭素繊維の生産性を向上することができる。通常、耐炎化反応は、温度を20℃上げることができれば工程に要する時間を数分の1に減らすことができる。通常、耐炎化反応は、温度を $T_c + 20$ ℃程度の高温で糸切れや発火をとまなわず耐炎化炉を通過させることがで

きる。1.4 J/g/s より大きな前駆体繊維を用いて高温で耐炎化を行うと、発熱、蓄熱が大きくなり、糸切れや発火の恐れがあるほか、酸化性雰囲気下で過剰な高温にさらされることから炭素繊維の機械特性を低下させるような欠陥を生じる可能性がある。

[0068] 本発明のポリアクリロニトリル系重合体の製造する方法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など公知の重合方法を選択することができるが、共重合成分を均一に重合するという観点からは、溶液重合を用いることが好ましい。溶液重合で行う場合の溶液としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのポリアクリロニトリルが可溶な有機溶媒を用いるのが一般的である。

[0069] 次に、本発明の炭素繊維前駆体繊維の製造方法について説明する。

[0070] 本発明の炭素繊維前駆体繊維の製造方法では、前記したポリアクリロニトリル系重合体を用いる。通常、かかる重合体をジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのポリアクリロニトリルが可溶な溶媒に溶解し、紡糸原液とする。溶液重合を用いる場合、重合に用いる溶媒と紡糸原液に用いる溶媒を同じものにしておくと、再溶解する工程が不要となり好ましい。紡糸原液中の重合体の濃度は、原液安定性の観点から、10～40質量%であることが好ましい。

[0071] 本発明では、紡糸原液を、湿式紡糸法または乾湿式紡糸法により口金から紡出し、凝固浴に導入して繊維を凝固せしめる。本発明において、前記凝固浴には、紡糸原液に溶媒として用いた、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの溶媒と、いわゆる凝固促進成分を含ませることが好ましい。凝固促進成分としては、前記重合体を溶解せず、かつ紡糸原液に用いる溶媒と相溶性があるものが使用できる。具体的には、水を使用するのが好ましい。

[0072] 紡出された繊維は、通常、水洗工程で溶媒が除去された後、浴中延伸温度30～98℃で約2～6倍に浴中延伸されるが、本発明はこの方法に限定されない。水洗工程を省略して紡出後、すぐに浴中延伸を行ってから水洗処理

しても良い。

[0073] 浴中延伸工程の後、単繊維同士の接着を防止する意味から、油剤を付与することが好ましい。乾燥工程は、浴中延伸後の糸条をホットドラムなどで乾燥することによって行われるが、乾燥温度および時間等は適宜選択することができる。また、必要に応じて、乾燥緻密化後の糸条を加圧スチーム延伸することも行われる。

[0074] 得られる炭素繊維前駆体繊維は、通常、連続のマルチフィラメント（束）の形状であり、フィラメント数は好ましくは1000～3000000本である。

[0075] 次に、本発明の炭素繊維の製造方法について説明する。

[0076] 前記した炭素繊維前駆体繊維の製造方法により製造された炭素繊維前駆体繊維を、好ましくは180～300℃、より好ましくは200～300℃の空气中において耐炎化处理する。耐炎化の後、300～900℃の不活性雰囲気中において予備炭化处理し、1000～3000℃の不活性雰囲気中において炭化处理して炭素繊維を製造する。不活性雰囲気中に用いられるガスとしては、窒素、アルゴンおよびキセノンなどを例示することができ、経済的な観点からは窒素が好ましく用いられる。

[0077] このようにして製造される炭素繊維は、新たな設備を必要とせずに耐炎化工程を高温化出来るため、スポーツ用途、航空・宇宙用途、ならびに自動車や土木・建築、圧力容器および風車ブレードなどの一般産業用途に好適な炭素繊維を生産性良く製造することができる。

実施例

[0078] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例1～27および比較例1～16で用いた測定方法を次に説明する。

[0079] <ポリアクリロニトリル系重合体の合成および紡糸>

アクリロニトリルと、表1、表2、表3に示した共重合成分を、ジメチルスルホキシドを溶媒とする溶液重合法によりラジカル重合し、ポリアクリロニトリル系重合体溶液を得た。表1、表2、表3に示した共重合組成は重合

によって得られたポリマーの組成分析の結果である。

[0080] 得られたポリアクリロニトリル系重合体溶液を、湿式紡糸法により凝固糸条とした。このようにして得られた凝固糸条を、常法により水洗および温水中での延伸を行い、さらにシリコン系油剤を付与して浴中延伸糸を得た。この浴中延伸糸を、加熱したローラーを用いて乾燥熱処理を行った後、加圧スチーム中で延伸することで、トータル延伸倍率が10倍、単繊維繊度が1.0d、フィラメント数が6000の炭素繊維前駆体繊維を得た。

[0081] <ポリアクリロニトリル系重合体粉末の作製>

まず、ポリアクリロニトリル系重合体溶液を水中で細長く固化させた固体を80～90℃の熱水中で2～4時間加熱して脱溶媒した。次に、熱水処理した固体を熱風乾燥機等を用いて空气中120℃で乾燥し、乾燥した重合体固形物を得た。得られた重合体固形物1gに対し、日本分析工業株式会社製冷凍粉碎機JFC-300を用いて、液体窒素による冷却下、予備冷却操作を10分間、粉碎操作を10分間行い、重合体粉末を得た。

[0082] <ニトリル基残存率の測定とT_cの決定>

ニトリル基残存率Xは、以下のようにして測定した。まず、ポリアクリロニトリル系重合体粉末100mgを直径5～7cmのアルミ皿上に均一に広げ、穴を開けたアルミホイル等で蓋をした。次に、空気雰囲気において熱風乾燥機等を用いて特定の温度（180～300℃、5℃刻み）で100分間熱処理（耐炎化処理）を行った。このようにして得られた耐炎化処理前後の粉末を赤外吸収スペクトル測定に供した。各粉末サンプル2mgと臭化カリウム300mgとを乳鉢にて粉碎混合したものを錠剤成型器にて厚さ0.8～0.9mmに成型した錠剤を用い、FT-IR測定器（株式会社パーキンエルマージャパン製 FT-IR Spectrometer Paragon 1000）を用いて測定した。耐炎化処理前のサンプルのニトリル基の炭素-窒素三重結合に起因する吸収の吸光度をD_b、耐炎化処理後のサンプルのニトリル基の炭素-窒素三重結合に起因する吸収の吸光度をD_aとして、式（8）を用いてニトリル基残存率Xを求めた。また、そのようにして求

めたニトリル基残存率が35%となった温度を T_c として決定した。

[0083] $X = D_a / D_b \times 100 \dots (8)$ 。

[0084] <ポリアクリロニトリル系重合体の発熱量の測定>

ポリアクリロニトリル系重合体の発熱量は、以下のようにして測定した。
まず、重合体粉末を10mmHg以下の減圧条件下、120℃で1時間乾燥した後、分析に供した。重合体粉末2mgをアルミ製サンプルパンに秤取した。アルミ製サンプルパンには蓋をせず、熱流束型示差走査熱量計（ブルカー・エイエックスエス社製 DSC3100SA）を用いて、10℃/分の昇温速度、エア供給量100mL/分の条件で室温から400℃まで測定した。得られたデータは150℃での発熱速度をゼロとして T_c ℃での発熱速度を求めた。 T_c での発熱速度の結果は表1、表2、表3に記載の通りであった。

[0085] < $T_c + 20$ ℃での耐炎化テスト>

単繊維繊度1.0d、フィラメント数24000の糸束を、炉内温度を $T_c + 20$ ℃に設定した耐炎化炉の中を通過させることで耐炎化テストを行った。毛羽発生や糸切れを起こすことなく通過させることが出来たものについてはA、多少の毛羽等の発生は認められるものの糸切れには至らなかったものについてはB、顕著な毛羽発生や糸切れが起こったものについてはCとして評価を行った。

[0086] <炭化収率>

炭素繊維前駆体繊維を T_c ℃で100分間耐炎化した後、常法に従って予備炭化工程と炭化工程とを行ったのち、1メートルあたりの質量を測定し、工程中の延伸倍率と炭素繊維前駆体繊維の質量から炭化収率を算出した。

[0087]

[表1]

【表 1】

	共重合成分（残りの成分はアクリロニトリル）				100分間加熱後に ニトリル基残存率 が35%となる 温度Tc（℃）	Tc（℃）での 発熱速度 （J/g/s）	Tc+20（℃） での耐炭化結果	Tc（℃）で 100分間耐炭化 したときの 炭化収率 （質量%）
	ビニルエーテル系モノマー		耐炭化促進成分					
	化合物名	含有量* （モル%）	化合物名	含有量* （モル%）				
実施例1	イソプロピルビニルエーテル	2	イタコン酸	0.5	240	1.0	A	53
実施例2	イソプロピルビニルエーテル	3	イタコン酸	0.5	240	0.8	A	53
実施例3	イソプロピルビニルエーテル	4	イタコン酸	0.5	240	0.6	A	52
実施例4	イソプロピルビニルエーテル	9	イタコン酸	0.5	245	0.1	B	50
実施例5	ノルマルブチルビニルエーテル	4	イタコン酸	0.5	235	0.4	A	52
実施例6	イソブチルビニルエーテル	5	イタコン酸	0.5	235	0.4	A	52
実施例7	2-エチルヘキシルビニルエーテル	5	イタコン酸	0.5	240	0.5	A	52
実施例8	2-ヒドロキシエチルビニルエーテル	6	イタコン酸	0.5	240	0.1	A	52
実施例9	イソプロピルビニルエーテル	11	イタコン酸	1	230	0.6	B	50
実施例10	イソプロピルビニルエーテル	5	アクリル酸	4	240	0.8	A	52
比較例 1	-	-	イタコン酸	0.5	240	1.5	C	55
比較例2	-	-	イタコン酸	1	230	1.5	C	56
比較例3	-	-	アクリル酸	4	240	1.5	C	55
比較例 4	イソプロピルビニルエーテル	6	-	-	255	0.1	A	42
比較例 5	イソプロピルビニルエーテル	0.5	イタコン酸	0.5	240	1.5	C	55
比較例 6	イソプロピルビニルエーテル	20	イタコン酸	0.5	250	0.1	C	45

#: ポリアクリロニトリル系重合体を構成するモノマーのモル数に対する比率

[0088]

[表2]

【表2】

	共重合成分（残りの成分はアクリロニトリル）				100分間加熱後に ニトリル基残存率 が35%となる 温度Tc（℃）	Tc（℃）での 発熱速度 （J／g／ s）	Tc+20（℃） での耐炎化結果	Tc（℃）で 100分間耐炎化 したときの 炭化収率 （質量%）
	脱離基とニトリル基を有する ビニル系モノマー		耐炎化促進成分					
	共重合成分名	共重合成分 の含有量 [#] （モル%）	共重合成分名	共重合成分 の含有量 [#] （モル%）				
実施例11	2-エトキシアクリロニトリル	9	イタコン酸	0.5	210	0.6	A	53
比較例1	—	—	イタコン酸	0.5	240	1.5	C	55
実施例12	2-エトキシアクリロニトリル	16	イタコン酸	0.5	230	0.7	B	50
実施例13	2-エトキシアクリロニトリル	28	イタコン酸	0.5	230	0.4	B	48
実施例14	3-エトキシアクリロニトリル	3	イタコン酸	0.5	225	1.4	B	55
比較例7	3-エトキシアクリロニトリル	5	—	—	255	2.0	C	43
比較例8	3-エトキシアクリロニトリル	12	イタコン酸	1.5	235	3.9	C	51
実施例15	2-アセトキシアクリロニトリル	23	イタコン酸	1.0	250	0.5	B	48
実施例16	2-アセトキシアクリロニトリル	3	イタコン酸	0.5	245	0.3	A	55
実施例17	2-アセトキシアクリロニトリル	7	イタコン酸	0.5	245	0.2	A	53
比較例9	2-アセトキシアクリロニトリル	45	イタコン酸	0.5	255	0.1	C	40
比較例10	2-アセトキシアクリロニトリル	54	—	—	290	1.9	C	37

[#]: ポリアクリロニトリル系重合体を構成するモノマーのモル数に対する比率

[0089] [表3]

【表3】	共重合成分（残りの成分はアクリロニトリル）				100分間加熱後に ニトリル基残存率 が35%となる 温度Tc（℃）	Tc（℃）での 発熱速度 （J/g/s）	Tc+20（℃） での耐炭化結果	Tc（℃）で 100分間耐炭化 したときの 炭化収率 （質量%）
	ビニルエステル系モノマー		耐炭化促進成分					
	化合物名	含有量 [#] （モル%）	化合物名	含有量 [#] （モル%）				
実施例18	酢酸ビニル	4	イタコン酸	0.5	245	1.1	A	53
実施例19	酢酸ビニル	7	イタコン酸	0.5	235	0.3	A	51
実施例20	酢酸ビニル	4	イタコン酸	0.5	240	0.7	A	52
実施例21	安息香酸ビニル	7	イタコン酸	0.5	250	1.2	A	48
実施例22	ビバル酸ビニル	5	イタコン酸	0.5	240	0.4	A	52
実施例23	2-エチルヘキサン酸ビニル	5	イタコン酸	0.5	245	0.8	A	51
実施例24	酢酸イソプロペニル	4	イタコン酸	0.5	235	0.6	A	53
実施例25	γ-メチレン-γ-ブチロラクトン	6	イタコン酸	0.5	240	1.0	A	53
実施例26	ビバル酸ビニル	10	イタコン酸	1	230	0.5	B	51
実施例27	ビバル酸ビニル	6	アクリル酸	4	240	0.4	A	51
比較例1	-	-	イタコン酸	0.5	240	1.5	C	55
比較例2	-	-	イタコン酸	1	230	1.5	C	56
比較例3	-	-	アクリル酸	4	240	1.5	C	55
比較例11	酢酸ビニル	8	-	-	255	0.1	A	41
比較例12	酢酸ビニル	0.5	イタコン酸	0.5	240	1.5	C	55
比較例13	酢酸ビニル	19	イタコン酸	0.5	250	0.1	C	45
比較例14	酢酸ビニル	7	イタコン酸	0.05	250	0.2	A	42
比較例15	酢酸ビニル	9	イタコン酸	5	220	2.8	C	49
比較例16	酢酸ビニル	6	イタコン酸	3	225	3.0	C	51

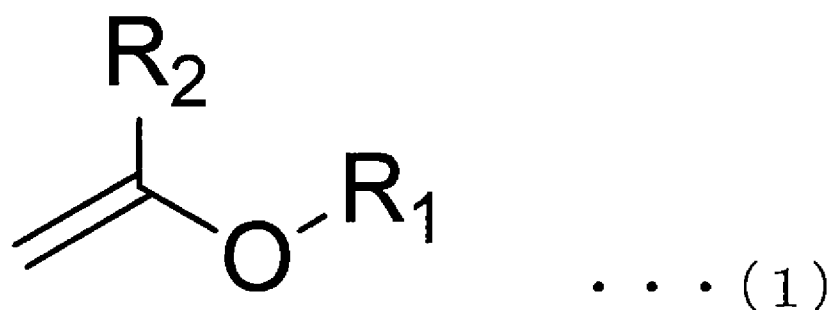
#:ポリアクリロニトリル系重合体を構成するモノマーのモル数に対する比率

請求の範囲

〔請求項1〕 共重合成分として、アクリロニトリル、ビニル系モノマーおよび耐炎化促進成分を含むアクリロニトリル系モノマー組成物を重合してなる炭素繊維前駆体繊維用ポリアクリロニトリル系重合体であって、前記ビニル系モノマー、および該ビニル系モノマーの含有量、ならびに前記耐炎化促進成分の含有量が、下記〔A〕～〔C〕のいずれかであることを特徴とするポリアクリロニトリル系重合体。

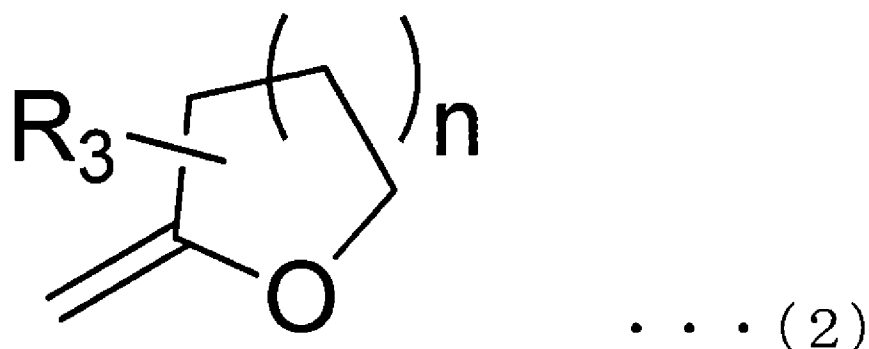
〔A〕 下記の式（1）および式（2）で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種のビニルエーテル系モノマー：1～15モル％、耐炎化促進成分：0.1～4モル％

〔化1〕



（式（1）中、 R_1 は炭素数が1～18のアルキル基、炭素数が1～18のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。また、 R_2 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。）

[化2]

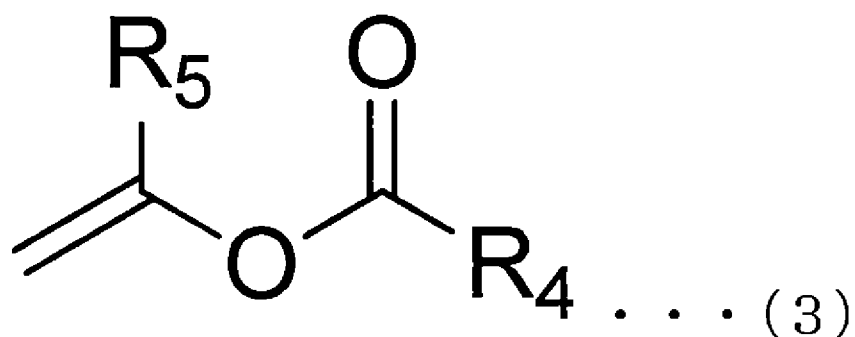


(式(2)中、 R_3 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表し、環構造中のどの炭素に結合していても良い。また、 n は0～2の整数である。)

[B] 脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマー：1～30モル%、耐炎化促進成分：0.1～4モル%

[C] 下記の式(3)および式(4)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種のビニルエステル系モノマー：1～15モル%、耐炎化促進成分：0.1～4モル%

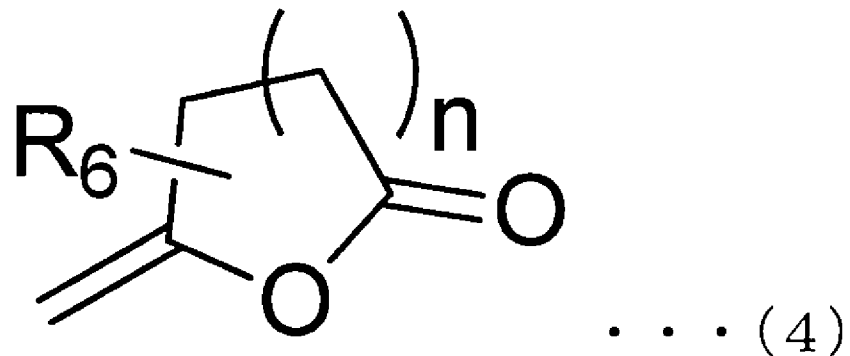
[化3]



(式(3)中、 R_4 は炭素数が1～18のアルキル基、炭素数が1～18のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表す。また、 R_5 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシア

ルキル基またはアリール基を表す。)

[化4]

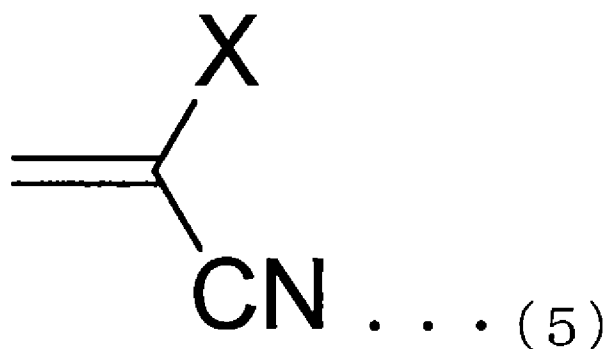


(式(4)中、 R_6 は水素、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基またはアリール基を表し、環構造中のどの炭素に結合していても良い。また、 n は0～2の整数である。)

[請求項2]

前記ビニル系モノマー、および該ビニル系モノマーの含有量、ならびに前記耐炎化促進成分の含有量が上記[B]であり、かつ、脱離基とニトリル基を有するビニル系モノマーが、下記の式(5)または式(6)または式(7)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のポリアクリロニトリル系重合体。

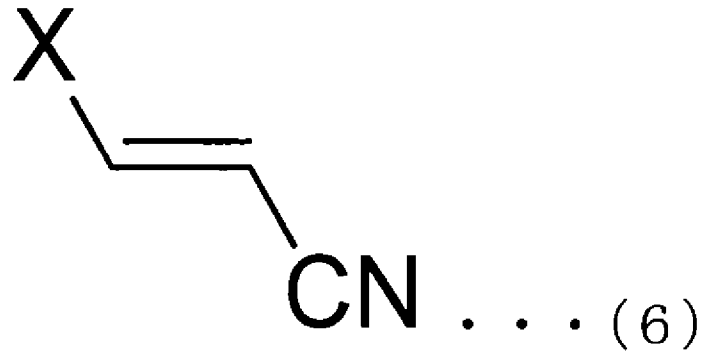
[化5]



(式(5)中、 X は OR_7 、 $OCOR_7$ 、 OSO_2R_7 、 NR_7R_8 、 C

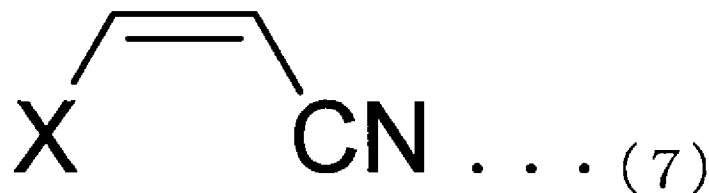
l、Br、Iのいずれかから選ばれる。ここで、 R_7 および R_8 は水素または炭素数が1～18のアルキル基を表す。)

[化6]



(式(6)中、Xは OR_7 、 OCOR_7 、 OSO_2R_7 、 NR_7R_8 、Cl、Br、Iのいずれかから選ばれる。ここで、 R_7 および R_8 は水素または炭素数が1～18のアルキル基を表す。)

[化7]



(式(7)中、Xは OR_7 、 OCOR_7 、 OSO_2R_7 、 NR_7R_8 、Cl、Br、Iのいずれかから選ばれる。ここで、 R_7 および R_8 は水素または炭素数が1～18のアルキル基を表す。)

[請求項3]

前記ポリアクリロニトリル系重合体を空气中で100分間加熱する際のニトリル基残存率が35%となる温度を T_c ℃とした時、熱流束型示差走査熱量計により、空气中で昇温速度10℃/分として測定される T_c ℃での発熱速度が1.4 J/g/s以下である請求項1または

2 に記載のポリアクリロニトリル系重合体。

[請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のポリアクリロニトリル系重合体を湿式紡糸法または乾湿式紡糸法により紡糸する工程を備えた炭素繊維前駆体繊維の製造方法。

[請求項5] 請求項 4 に記載の炭素繊維前駆体繊維の製造方法により製造された炭素繊維前駆体繊維を 180 ～ 300℃の空気中において耐炎化する耐炎化工程と、該耐炎化工程で得られた繊維を 300 ～ 900℃の不活性雰囲気中において予備炭化する予備炭化工程と、該予備炭化工程で得られた繊維を 1000 ～ 3000℃の不活性雰囲気中において炭化する炭化工程とを備えた炭素繊維の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/44(2006.01)i, C08F218/04(2006.01)i, C08F224/00(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)

C08F220/44, C08F218/04, C08F224/00, D01F9/22

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 51-043425 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 April 1976 (14.04.1976), claims; examples (Family: none)	1, 4 2, 3, 5
A	JP 2012-201727 A (Toray Industries, Inc.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 7-034321 A (Kanebo, Ltd.), 03 February 1995 (03.02.1995), claims; examples (Family: none)	1-5

☒ 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
20 August 2015 (20.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

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/JP2015/067461

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 2007-092185 A (Toray Industries, Inc.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 49-048926 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 May 1974 (11.05.1974), claims; examples (Family: none)	1-5
E, X	JP 2015-124263 A (Toray Industries, Inc.), 06 July 2015 (06.07.2015), claims; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F220/44(2006.01)i, C08F218/04(2006.01)i, C08F224/00(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. C08F220/44, C08F218/04, C08F224/00, D01F9/22

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 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CA/REGISTRY (STN)

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 A	JP 51-043425 A（旭化成工業株式会社）1976.04.14, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1, 4 2, 3, 5
A	JP 2012-201727 A（東レ株式会社）2012.10.22, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-5
A	JP 7-034321 A（鐘紡株式会社）1995.02.03, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-5

☒ 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

2 0 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

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）

松元 洋

4 J

4 1 6 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-092185 A (東レ株式会社) 2007.04.12, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 49-048926 A (三菱レイヨン株式会社) 1974.05.11, 特許請求の 範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
E, X	JP 2015-124263 A (東レ株式会社) 2015.07.06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5