(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
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/129115 A1

(51) 国際特許分類:
D06M 15/643 (2006.01) *D06M 13/292* (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01) *D06M 101/28* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053444

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 14 日(14.02.2013)

(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 2012-046549 2012 年 3 月 2 日(02.03.2012) JP

(71) 出願人: 松本油脂製薬株式会社 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目１番３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 橋本 善夫 (HASHIMOTO, Yoshio); 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目１番３号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 中山 武圭 (NAKAYAMA, Takeyoshi); 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目１番３号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 高谷 淳 (TAKAYA, Jun); 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目１番３号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 中川 幹生 (NAKAGAWA, Mikio); 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目１番３号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/129115 A1

(54) **Title**: TREATING AGENT FOR ACRYLIC FIBERS FOR USE IN CARBON FIBER PRODUCTION, ACRYLIC FIBERS FOR USE IN CARBON FIBER PRODUCTION, AND PROCESS FOR PRODUCING CARBON FIBERS

(54) 発明の名称 : 炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤、炭素繊維製造用アクリル繊維および炭素繊維の製造方法

$$[R^1O(AO)_n]_a-P(=O)-(OH)_b \qquad (1)$$

(57) **Abstract**: A purpose of the present invention is to provide a treating agent for acrylic fibers for use in carbon fiber production, the treating agent having excellent solution stability and, when used in producing precursor fibers, being capable of inhibiting gumming-up from occurring in a precursor production step and of inhibiting the carbon fibers from being fused to each other in a burning step. This treating agent for acrylic fibers for use in carbon fiber production comprises a modified silicone having a modifying group containing a nitrogen atom and an acidic phosphoric ester represented by general formula (1) as essential components. (In formula (1), R^1 represents a C_{6-22} alkyl or alkenyl group; A represents a C_{2-4} alkylene group and AO represents an oxyalkylene group; n, indicating the number of moles of the added oxyalkylene group, is an integer of 0-20; a and b are each an integer of 1 or 2 and satisfy a+b=3.)

(57) 要約: 本発明の目的は、処理剤の溶液安定性に優れ、プレカーサー繊維を製造する際に使用することで、プレカーサーの製造工程におけるガムアップを抑制することができ、かつ焼成工程における炭素繊維の融着を抑制することができる炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤を提供することにある。 本発明は、窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーンと、下記一般式（１）で示される酸性リン酸エステルとを必須に含有する、炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤である。（式（１）中、Ｒ^{1}は炭素数が６～２２のアルキル基又はアルケニル基を示す。Ａは炭素数２～４のアルキレン基を表し、ＡＯとしてオキシアルキレン基を示す。ｎはオキシアルキレン基の付加モル数を示し、０～２０の整数である。ａとｂは、各々、１又は２であり、ａ＋ｂ＝３を満足する整数である。）

明　細　書

発明の名称 ：

炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤、炭素繊維製造用アクリル繊維および炭素繊維の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維製造用アクリル繊維（以下、プレカーサーと称することがある）を製造する際に使用する炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤（以下、プレカーサー処理剤と称することがある）と、該処理剤を付与させて製糸した炭素繊維製造用アクリル繊維、および該処理剤を用いた炭素繊維の製造方法とに関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維はその優れた機械的特性を利用して、マトリックス樹脂と称されるプラスチックとの複合材料用の補強繊維として、航空宇宙用途、スポーツ用途、一般産業用途等に幅広く利用されている。

炭素繊維を製造する方法としては、まずプレカーサーを製造する（このプレカーサーの製造工程を製糸工程と称することがある）。このプレカーサーを２００～３００℃の酸化性雰囲気中で耐炎化繊維に転換し（この工程を以下、耐炎化処理工程と称することがある）、続いて３００～２０００℃の不活性雰囲気中で炭素化する（この工程を以下、炭素化処理工程と称することがある）方法が一般的である（以下、耐炎化処理工程と炭素化処理工程をあわせて、焼成工程と称することがある）。このプレカーサーの製造には通常のアクリル繊維と比較しても高倍率に延伸される延伸工程を経る。その際、繊維同士の膠着が起こり易く、均一に高倍率延伸が行われない為に、不均一なプレカーサーとなる。この様なプレカーサーを焼成して得られる炭素繊維は十分な強度が得られないという問題がある。また、プレカーサーの焼成時には、単繊維同士の融着が発生し、得られた炭素繊維の品質、品位を低下させるという問題がある。

[0003] プレカーサーの膠着防止、炭素繊維の融着防止の為、湿潤時および高温環境下で繊維－繊維間摩擦が低く、優れた剥離性を有するシリコーン系処理剤、特に架橋反応により耐熱性をさらに向上できるアミノ変性シリコーン系処理剤をプレカーサーに付与する技術が多数提案され（特許文献１～２参照）、工業的に広く利用されている。

一般的に利用されているアミノ変性シリコーン系処理剤は、アミノ変性シリコーンオイルを水系エマルジョン化したものである。自己乳化型のアミノ変性シリコーンでない場合は、界面活性剤を用いて水系エマルジョン化が行われる。この水系エマルジョンをプレカーサー繊維に付与するため、付与後に水分を除去する必要があり、乾燥工程を通過させる必要がある。その後、さらに延伸工程で熱延伸が行われ、高倍率に延伸されたプレカーサー繊維が得られる。アミノ変性シリコーンは、その優れた熱架橋性のために、乾燥工程や延伸工程における熱ローラーでも架橋が促進され、ローラー汚れ（以後ガムアップと称することがある）が蓄積し易く、プレカーサーの糸切れや毛羽発生の原因となるばかりでなく、その清掃の為に操業性が低下するという問題が起こり易い。

[0004] この様な問題に対して、例えば、特許文献３、特許文献４のようなガムアップを抑制するために酸化防止剤を添加する処理剤組成が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開昭６０－１８１３２２号公報

特許文献2：日本国特開２００１－１７２８７９号公報

特許文献3：日本国特開平２－９１２２４号公報

特許文献4：日本国特開平１１－０１２８５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] これらの酸化防止剤を添加したシリコーン系処理剤を用いると、上記の乾

燥工程や延伸工程におけるシリコーン系成分の架橋反応を抑制することはできる。しかし、酸化防止剤はシリコーン系成分の分解を促進するために、シリコーン系処理剤の耐熱性が低下する。そのため、焼成工程において、炭素繊維の融着を抑制することができず、十分な強度を有する炭素繊維が得られないという問題があった。さらに酸化防止剤をシリコーン系処理剤に添加すると処理剤エマルジョン溶液の経時安定性が悪く、長時間安定してプレカーサー繊維束に均一付与することが困難であるという問題があった。

かかる従来の技術背景に鑑み、本発明の目的は、処理剤の溶液安定性に優れ、プレカーサー繊維を製造する際に使用することで、プレカーサーの製造工程（製糸工程）におけるガムアップを抑制することができ、かつ焼成工程における炭素繊維の融着を抑制することができる炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤、該処理剤を付与させて製糸した炭素繊維製造用アクリル繊維、及び該処理剤を用いた炭素繊維の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討をした結果、窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーンと酸性水酸基を有する特定の酸性リン酸エステルとを含有する処理剤であれば、上記課題を解決することを見出した。

[0008] すなわち、本発明の炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤は、窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーンと、下記一般式（１）で示される酸性リン酸エステルとを必須に含有するものである。

[0009] [化1]

$$[R^1O(AO)_n]_a-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(OH)_b \qquad (1)$$

[0010] （式（１）中、R^1は炭素数が６～２２のアルキル基又はアルケニル基を示す。Ａは炭素数２～４のアルキレン基を表し、ＡＯとしてオキシアルキレン基を示す。ｎはオキシアルキレン基の付加モル数を示し、０～２０の整数であ

る。ａとｂは、各々、１又は２であり、ａ＋ｂ＝３を満足する整数である。）

[0011] 前記変性シリコーンと前記酸性リン酸エステルとの重量割合（変性シリコーン／酸性リン酸エステル）は９９．６／０．４～９０／１０であることが好ましい。

前記酸性リン酸エステルの酸価は１５～５００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。

[0012] 前記変性シリコーンにおける窒素原子の含有量は０．３５～３．２重量％であることが好ましい。前記変性シリコーンはアミノ変性シリコーンであることが好ましい。

処理剤の不揮発分に占める前記変性シリコーンの重量割合は５０～９５重量％であることが好ましい。

[0013] 本発明の処理剤は、さらに非イオン性界面活性剤を含有し、処理剤の不揮発分に占める該界面活性剤の重量割合が１～４０重量％であることが好ましい。

本発明の処理剤は、水中に分散したエマルジョンとなっていることが好ましい。

[0014] 本発明の炭素繊維製造用アクリル繊維は、炭素繊維製造用アクリル繊維の原料アクリル繊維に、上記の処理剤を付着させて製糸したものである。

[0015] 本発明の炭素繊維の製造方法は、炭素繊維製造用アクリル繊維の原料アクリル繊維に上記の処理剤を付着させて、炭素繊維製造用アクリル繊維を製造する製糸工程と、その製糸工程で製造された炭素繊維製造用アクリル繊維を２００～３００℃の酸化性雰囲気中で耐炎化繊維に転換する耐炎化処理工程と、前記耐炎化繊維をさらに３００～２０００℃の不活性雰囲気中で炭化させる炭素化処理工程とを含むものである。

発明の効果

[0016] 本発明の炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤は、溶液安定性に優れる。また、該処理剤を炭素繊維製造用アクリル繊維の原料アクリル繊維に付着させ

て処理することによって、処理剤由来のガムアップを抑制することができ、製糸操業性に優れる。また、該処理剤の耐熱性が優れているため、耐炎化処理工程、炭素化処理工程などの焼成工程において、炭素繊維の融着を抑制することができ、炭素繊維の強度を向上させることができる。また、本発明の炭素繊維の製造方法では、該処理剤を付着させるので、高強度の炭素繊維を製造できる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤（プレカーサー処理剤）は、炭素繊維製造用アクリル繊維（プレカーサー）を製造する工程で、延伸工程前に、プレカーサーの原料アクリル繊維に付与することを第一の目的とした処理剤であり、窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーンと特定の酸性リン酸エステルを必須に含有するものである。以下に詳細に説明する。

[0018] 〔窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーン〕

本発明のプレカーサー油剤は、窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーン（以下変性シリコーン（Ａ）ということがある）を必須に含有する。変性シリコーン（Ａ）は窒素原子を含む変性基であれば変性基の種類は特に限定されない。窒素原子を含む変性基としては、アミノ結合やイミノ結合を含有する変性基（即ち、アミノ基）や、アミド結合を含有する変性基（即ち、アミド基）などが挙げられ、アミノ結合とアミド結合など異なる結合が複数存在する変性基でもよい。窒素原子を含む変性基は、主鎖であるシリコーンの側鎖と結合していてもよいし、末端と結合していてもよいし、また両方と結合していてもよい。また、分子中にポリオキシアルキレン基（例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基等）を有していてもよい。

[0019] 窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーンとしては、例えば、アミノ変性シリコーン、アミノポリエーテル変性シリコーン、アマイド変性シリコーン、アマイドポリエーテル変性シリコーンなどが挙げられ、一種類の変性シリコーンを用いてもよいし、複数の変性シリコーンを併用してもよい。

また、変性シリコーン（Ａ）における窒素原子の含有量は、０．３５～３．２重量％が好ましく、０．３７～２．２重量％がより好ましく、０．４０～１．３重量％がさらに好ましい。窒素原子の含有量が０．３５重量％より低い場合、水系乳化した際にエマルジョンの溶液安定性が悪くなることがある。一方、窒素原子の含有量が３．２重量％より高い場合、熱架橋により変性シリコーン（Ａ）の粘着性が高くなり、ガムアップの原因となる。そのため、酸性リン酸エステルを併用しても、ガムアップを抑制できないおそれがある。

[0020] 水系乳化した際のエマルジョンの溶液安定性に優れ、また酸性リン酸エステルとの併用による効果が優れる点から、これら変性シリコーン（Ａ）の中でも、アミノ変性シリコーンが好ましい。

[0021] 〔アミノ変性シリコーン〕

変性シリコーン（Ａ）がアミノ変性シリコーンである場合、そのアミノ変性シリコーンの構造は特に限定されるものではない。即ち、変性基であるアミノ基は、主鎖であるシリコーンの側鎖と結合していてもよいし、末端と結合していてもよいし、また両方と結合していてもよい。また、そのアミノ基は、モノアミン型であってもポリアミン型であってもよく、１分子中に両者が併存していてもよい。

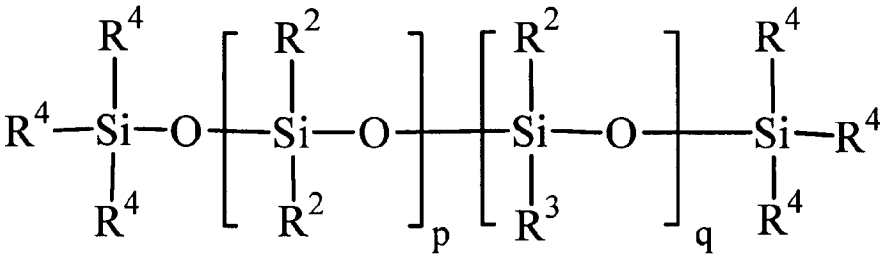
[0022] アミノ変性シリコーンにおけるアミノ基（NH_2）の含有量（以下、「アミノ重量％」という）は、０．４～３．７重量％が好ましく、０．４２～２．５重量％がより好ましく、０．４６～１．５重量％が更に好ましい。アミノ重量％が０．４重量％より低いと、水系乳化した際にエマルジョンの溶液安定性が悪くなることがある。一方、３．７重量％より高い場合、熱架橋によりアミノ変性シリコーンの粘着性が高くなり、ガムアップの原因となる。そのため、酸性リン酸エステルを特定の割合で併用しても、ガムアップを抑制できないおそれがある。

[0023] アミノ変性シリコーンの２５℃における粘度については、特に限定はないが、低粘度過ぎると、処理剤が飛散しやすくなり、また水系乳化した際にエ

マルジョンの溶液安定性が悪くなり、処理剤を繊維へ均一に付与することが出来なくなる。その結果、繊維の融着を防止できないことがある。また逆に高粘度すぎると、粘着性に起因するガムアップが問題となることがある。これらの問題を防止する観点から、アミノ変性シリコーンの２５℃での粘度は、１００～１５，０００mm^2／ｓが好ましく、５００～１０，０００mm^2／ｓがより好ましく、１，０００～５，０００mm^2／ｓがさらに好ましい。

[0024] 上記アミノ変性シリコーンとしては、例えば、下記化学式（２）で示すことができる。

[0025] [化2]



（２）

[0026] 式（２）中、R^2は炭素数が１～２０のアルキル基又はアリール基を示す。R^2は、好ましくは炭素数が１～１０のアルキル基又はアリール基であり、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。なお、式（２）における複数のR^2は、同一であってもよく異なっていてもよい。R^3は下記化学式（３）で示される基である。R^4は、R^2、R^3又は－OR^{10}で示される基であり、好ましくはR^2である。なお、式（２）における複数のR^4は、同一であってもよく異なっていてもよい。R^{10}は、水素原子又は炭素数が１～６のアルキル基であり、好ましくは水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。ｐは、１０～１００００の数であり、好ましくは５０～５０００であり、さらに好ましくは１００～２０００である。ｑは、０．１～１０００の数であり、好ましくは０．５～５００であり、さらに好ましくは１～１００である。

[0027]

[化3]

$$-R^5-(N-R^7)_r-NR^8R^9 \qquad (3)$$

[0028] 式（３）中、Ｒ[5]及びＲ[7]は、それぞれ独立して、炭素数が１～６のアルキレン基であり、好ましくは炭素数１～３のアルキレン基である。Ｒ[6]、Ｒ[8]及びＲ[9]は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数が１～１０のアルキル基又はアリール基であり、好ましくは水素原子又は炭素数１～５のアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子である。ｒは０～６の数であり、好ましくは０～３であり、さらに好ましくは０～１である。

[0029] 〔酸性リン酸エステル〕

本発明のプレカーサー処理剤は、上記一般式（１）で示される酸性リン酸エステル（以下、酸性リン酸エステル（Ｂ）ということがある）を必須に含有する。本発明で用いる酸性リン酸エステル（Ｂ）は、塩を形成していない、未中和のリン酸エステルをいい、分子内に酸性水酸基を有するものである。特定の酸性リン酸エステルと窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーンとを併用することにより、製糸工程における処理剤由来のガムアップを抑制できる。また、耐炎化処理工程、炭素化処理工程などの焼成工程において、炭素繊維の融着を抑制することができる。さらに、処理剤は、溶液安定性に優れる。酸性リン酸エステル（Ｂ）は１種又は２種以上を用いてもよい。

[0030] 一般式（１）において、Ｒ[1]は、炭素数が６～２２の範囲にあるアルキル基又はアルケニル基である。Ｒ[1]が芳香族系炭化水素基の場合及びＲ[1]の炭素数が２２超の場合、焼成工程において酸性リン酸エステルがタール化することにより、プレカーサーが炭素繊維のグラファイト構造へ変換する際の欠点となり、炭素繊維の強度低下を引き起こす。一方、Ｒ[1]の炭素数が６未満の場合、水系乳化した際のエマルジョンの溶液安定性が悪くなる。Ｒ[1]の炭素数は、８～２０が好ましく、１０～１８がより好ましく、１０～１６がさらに好ましい。タール化を防止する点から、Ｒ[1]はアルキル基が好ましい。Ｒ[1]の炭素

数は分布があってもよく、またR^1は直鎖状であっても分岐を有していてもよい。

Aは炭素数２～４のアルキレン基を示し、ＡＯとしてはオキシアルキレン基を示す。つまり、オキシエチレン基、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基を示す。オキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基が好ましく、オキシエチレン基がさらに好ましい。オキシアルキレン基の繰り返し数であるｎは０～２０の整数であり、２～１８が好ましく、５～１５がより好ましく、８～１２がさらに好ましい。ｎが２０超の場合、水系乳化した際のエマルジョンの溶液安定性が悪くなることがある。ポリオキシアルキレン基$(AO)_n$を構成するオキシルキレン基ＡＯとしては、同一でも異なっていてもよい。

ａとｂは、各々１又は２であり、ａ＋ｂ＝３を満足する整数である。

[0031] 酸性リン酸エステル（Ｂ）の酸価は、１５～５００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、２０～３５０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましく、５０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇがさらに好ましい。該酸価が１５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合、製糸工程におけるガムアップ及び焼成工程の炭素繊維の融着を抑制できないことがある。一方、該酸価が５００ｍｇＫＯＨ／ｇ超の場合、水系乳化した際のエマルジョンの溶液安定性が悪くなることがある。なお、本発明でいう酸価は、酸性リン酸エステル１ｇ中に存在する酸性水酸基を中和するのに必要な水酸化カリウムのｍｇ数をいう。

[0032] 上記一般式（１）で表される酸性リン酸エステル（Ｂ）は、式中のａとｂの組み合わせにより、下記一般式（４）で示される酸性リン酸モノエステル（Ｂ１）と下記一般式（５）で示される酸性リン酸ジエステル（Ｂ２）とに区別することができる。

[0033] [化4]

$$[R^1O(AO)_n]-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(OH)_2 \qquad (4)$$

（式（４）中のＲ[1]、Ａ、ＡＯ、ｎは式（１）の場合と同じ）

[0034] [化5]

$$[R^1O(AO)_n]_2-P(=O)-OH \qquad (5)$$

（式（５）中のＲ[1]、Ａ、ＡＯ、ｎは式（１）の場合と同じ）

[0035] 酸性リン酸エステル（Ｂ）の具体例としては、ヘキシルリン酸エステル、オクチルリン酸エステル、デシルリン酸エステル、ラウリルリン酸エステル、トリデシルリン酸エステル、ミリスチルリン酸エステル、セチルリン酸エステル、ステアリルリン酸エステル、ベヘニルリン酸エステル、オレイルリン酸エステル、２－エチルヘキシルリン酸エステル、イソヘプチルリン酸エステル、イソオクチルリン酸エステル、イソノニルリン酸エステル、イソデシルリン酸エステル、イソウンデシルリン酸エステル、イソラウリルリン酸エステル、イソトリデシルリン酸エステル、イソミリスチルリン酸エステル、イソセチルリン酸エステル、イソステアリルリン酸エステル、及びそれらのポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン付加物等がある。

[0036] 酸性リン酸エステル（Ｂ）は、公知の方法で製造することができる。例えば、無水リン酸P_2O_5などの無機リン酸を、アルコールやポリオキシアルキレン付加のアルキルエーテルなどのアルコール性水酸基を分子中にもつ化合物（以下、単に原料アルコールということがある）と、任意のモル比で反応させることで得られる。

原料アルコールなどの化合物１モルに対するP_2O_5のモル比は０．１～０．８が好ましく、０．１５～０．６がより好ましく、０．２～０．４がさらに好ましい。該モル比が０．８を超えると、水系乳化した際のエマルジョンの溶液安定性が悪くなることがある。一方、該モル比が０．１未満では、製糸工程におけるガムアップ及び焼成工程の炭素繊維の融着を抑制することができないことがある。

[0037] P_2O_5などの無機リン酸と原料アルコールとを反応させると、酸性リン酸モノエステル（Ｂ１）と酸性リン酸ジエステル（Ｂ２）の混合物を得ることができる。その際、原料アルコール１モルに対するP_2O_5のモル比を調整することで、得られる酸性リン酸モノエステル（Ｂ１）と酸性リン酸ジエステル（Ｂ２）の比率を調整することができる。酸性リン酸エステル（Ｂ）としては、酸性リン酸モノエステル（Ｂ１）又は酸性リン酸ジエステル（Ｂ２）の単独であってもよいが、酸性リン酸モノエステル（Ｂ１）と酸性リン酸ジエステル（Ｂ２）との混合物が好ましい。酸性リン酸モノエステル（Ｂ１）と酸性リン酸ジエステル（Ｂ２）のモル比（Ｂ１／Ｂ２）は、水系乳化した際のエマルジョンの溶液安定性を向上させる点から、５／９５～８０／２０が好ましく、１０／９０～７０／３０がより好ましく、１５／８５～５０／５０がさらに好ましい。なお、酸性リン酸モノエステル（Ｂ１）と酸性リン酸ジエステル（Ｂ２）の混合物におけるこれらのモル比（Ｂ１／Ｂ２）は、公知のＮＭＲによる方法で確認できる。

[0038] 〔プレカーサー処理剤〕

本発明のプレカーサー処理剤は、上記の変性シリコーン（Ａ）と酸性リン酸エステル（Ｂ）とを必須に含有するものである。本発明の効果をより発揮させるためには、これら成分を単に併用するだけではなく、変性シリコーン（Ａ）に対して酸性リン酸エステル（Ｂ）が少量になるような特定の割合で併用することが好ましい。このような点から、変性シリコーン（Ａ）と酸性リン酸エステル（Ｂ）の重量割合（変性シリコーン／酸性リン酸エステル）は、９９．６／０．４～９０／１０が好ましく、９９．３／０．７～９２／８がより好ましく、９９／１～９５／５がさらに好ましく、９９／１～９７／３が特に好ましい。該重量割合が９９．６／０．４超の場合、製糸工程におけるガムアップ及び焼成工程の炭素繊維の融着を抑制することができないことがある。一方、該重量割合が９０／１０未満の場合、水系乳化した際のエマルジョンの溶液安定性が悪くなることがある。また、シリコーン系成分の分解が促進されるため、処理剤の耐熱性が低下し、焼成工程の炭素繊維の

融着を抑制することができないことがある。

[0039] また、処理剤の不揮発分に占める変性シリコーン（Ａ）の重量割合は、５０～９５重量％が好ましく、５５～９０重量％がより好ましく、６０～９０重量％がさらに好ましく、７０～９０重量％が特に好ましい。該割合が５０重量％未満となると、焼成工程での融着防止効果が劣り、高強度の炭素繊維が得られ難い場合がある。一方、該割合が９５重量％を超えると、水系乳化が困難となり、安定な溶液が得られ難い場合がある。なお、本発明において不揮発分とは、処理剤を１０５℃で熱処理して溶媒等を除去し、恒量に達した時の絶乾成分を意味する。

[0040] また、処理剤の不揮発分に占める酸性リン酸エステル（Ｂ）の重量割合は、０．３～７重量％が好ましく、０．４～６重量％がより好ましく、０．５～５重量％がさらに好ましく、０．７～４重量％が特に好ましい。該割合が０．３重量％未満となると、製糸工程におけるガムアップ及び焼成工程の炭素繊維の融着を抑制することができないことがある。一方、７重量％を超えると、水系乳化した際のエマルジョンの溶液安定性が悪くなることがある。また、シリコーン系成分の分解が促進されるため、処理剤の耐熱性が低下することがある。

[0041] 本発明のプレカーサー処理剤は、さらに界面活性剤（但し、酸性リン酸エステル（Ｂ）は含まれない）を含有することが好ましい。界面活性剤は、乳化剤として使用され、上記の変性シリコーン等を水に乳化、分散させることを可能とする。界面活性剤としては、特に限定されず、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および両性界面活性剤から、公知のものを適宜選択して使用することができる。界面活性剤は、１種または２種以上を併用してもよい。

[0042] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル等のポリオキシアルキレン直鎖アルキルエーテル；ポリオキシエ

チレン２－エチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンイソセチルエーテル、ポリオキシエチレンイソステアリルエーテル等のポリオキシアルキレン分岐第一級アルキルエーテル；ポリオキシエチレン１－ヘキシルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレン１－オクチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレン１－ヘキシルオクチルエーテル、ポリオキシエチレン１－ペンチルヘプチルエーテル、ポリオキシエチレン１－ヘプチルペンチルエーテル等のポリオキシアルキレン分岐第二級アルキルエーテル；ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシアルキレンアルケニルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル；ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニル、ポリオキシエチレンジベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンベンジルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルアリールフェニルエーテル；ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノオレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノミリスチレート、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジオレート、ポリオキシエチレンジミリスチレート、ポリオキシエチレンジステアレート等のポリオキシアルキレン脂肪酸エステル；ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノパルミテート等のグリセリン脂肪酸エステル；ポリオキシアルキレンソルビトール脂肪酸エステル；ショ糖脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンひまし油エーテル等のポリオキシアルキレンひまし油エーテル；ポリオキシエチレン硬化ひまし油エーテル等のポリオキシアルキレン硬化ひまし油エーテル；ポリオキシ

エチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテル；オキシエチレンーオキシプロピレンブロックまたはランダム共重合体；オキシエチレンーオキシプロピレンブロックまたはランダム共重合体の末端アルキルエーテル化物；オキシエチレンーオキシプロピレンブロックまたはランダム共重合体の末端ショ糖エーテル化物；等を挙げることができる。

[0043] これら非イオン性界面活性剤の中でも、シリコーン化合物の水系乳化力に特に優れるという理由で、ポリオキシアルキレン分岐第一級アルキルエーテル、ポリオキシアルキレン分岐第二級アルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、オキシエチレンーオキシプロピレンブロック共重合体、オキシエチレンーオキシプロピレンブロック共重合体の末端アルキルエーテル化物が好ましく、更に焼成工程で、繊維上でタール化して繊維に損傷を与え難いという理由で、オキシエチレンーオキシプロピレンブロックまたはランダム共重合体、オキシエチレンーオキシプロピレンブロック共重合体の末端アルキルエーテル化物がより好ましい。

[0044] アニオン性界面活性剤としては、例えば、オレイン酸、パルミチン酸、オレイン酸ナトリウム塩、パルミチン酸カリウム塩、オレイン酸トリエタノールアミン塩等の脂肪酸（塩）；ヒドロキシ酢酸、ヒドロキシ酢酸カリウム塩、乳酸、乳酸カリウム塩等のヒドロキシル基含有カルボン酸（塩）；ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸（ナトリウム塩）等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸（塩）；トリメリット酸カリウム、ピロメリット酸カリウム等のカルボキシル基多置換芳香族化合物の塩；ドデシルベンゼンスルホン酸（ナトリウム塩）等のアルキルベンゼンスルホン酸（塩）；ポリオキシエチレン２－エチルヘキシルエーテルスルホン酸（カリウム塩）等のポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸（塩）；ステアロイルメチルタウリン（ナトリウム）、ラウロイルメチルタウリン（ナトリウム）、ミリストイルメチルタウリンＮ（ナトリウム）、パルミトイルメチルタウ

リン（ナトリウム）等の高級脂肪酸アミドスルホン酸（塩）；ラウロイルサルコシン酸（ナトリウム）等のＮ－アシルサルコシン酸（塩）；オクチルホスホネート（カリウム塩）等のアルキルホスホン酸（塩）；フェニルホスホネート（カリウム塩）等の芳香族ホスホン酸（塩）；２－エチルヘキシルホスホネートモノ２－エチルヘキシルエステル（カリウム塩）等のアルキルホスホン酸アルキルリン酸エステル（塩）；アミノエチルホスホン酸（ジエタノールアミン塩）等の含窒素アルキルホスホン酸（塩）；２－エチルヘキシルサルフェート（ナトリウム塩）等のアルキル硫酸エステル（塩）；ポリオキシエチレン２－エチルヘキシルエーテルサルフェート（ナトリウム塩）等のポリオキシアルキレン硫酸エステル（塩）；ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の長鎖スルホコハク酸塩、Ｎ－ラウロイルグルタミン酸ナトリウムモノナトリウム、Ｎ－ステアロイル－Ｌ－グルタミン酸ジナトリウム等の長鎖Ｎ－アシルグルタミン酸塩；等を挙げる事ができる。

[0045] カチオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、オレイルメチルエチルアンモニウムエトサルフェート等の第４級アンモニウム塩；（ポリオキシエチレン）ラウリルアミノエーテル乳酸塩、ステアリルアミノエーテル乳酸塩、（ポリオキシエチレン）ラウリルアミノエーテルトリメチルホスフェート塩等の（ポリオキシアルキレン）アルキルアミノエーテル塩等；を挙げることができる。

[0046] 両性界面活性剤としては、例えば、２－ウンデシル－Ｎ，Ｎ－（ヒドロキシエチルカルボキシメチル）－２－イミダゾリンナトリウム、２－ココイル－２－イミダゾリニウムヒドロキサイド－１－カルボキシエチロキシ２ナトリウム塩等のイミダゾリン系両性界面活性剤；２－ヘプタデシル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等のベタイン系両性界面活性剤；Ｎ－ラウリルグリシン、Ｎ－ラウリルβ－アラニン、Ｎ－ステアリルβ－アラニン等のアミノ酸型両性界面活性

剤等が挙げられる。

[0047] これらの界面活性剤のなかでも、イオン性を持つ界面活性剤は乳化後の経時変化が起こる場合があり、またシリコーンの架橋性にも影響を与える場合がある。その為、経時安定性に優れ、シリコーン架橋性への影響も少なく、更にはシリコーンの乳化力にも優れるという理由から、非イオン性界面活性剤が好ましい。

[0048] 本発明のプレカーサー処理剤において、処理剤の不揮発分に占める界面活性剤の重量割合は、１～４０重量％が好ましく、５～３０重量％がより好ましく、８～２５重量％がさらに好ましい。該重量割合が１重量％未満となると、良好な乳化安定性が得られにくくなることがある。また、該重量割合が４０重量％を超えると、処理剤の耐熱性が低下し、焼成工程における炭素繊維の融着を抑制できない場合がある。

[0049] 本発明のプレカーサー処理剤は、本発明の効果を阻害しない範囲で、窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーン以外のシリコーン成分を含んでいてもよい。具体的には、ジメチルシリコーン、エポキシ変性シリコーン、アルキレンオキサイド変性シリコーン（ポリエーテル変性シリコーン）、エポキシポリエーテル変性シリコーン（例えば、特許４６１６９３４号参照）、カルボキシ変性シリコーン、カルビノール変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、フェノール変性シリコーン、メタクリレート変性シリコーン、アルコキシ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン等が挙げられる。

[0050] 本発明のプレカーサー処理剤は、本発明の効果を阻害しない範囲で、上記した成分以外の他の成分を含有してもよい。他の成分としては、フェノール系、アミン系、硫黄系、リン系、キノン系等の酸化防止剤；高級アルコール・高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、スルホン酸塩、高級アルコール・高級アルコールエーテルのリン酸エステル塩、第４級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤、アミン塩型カチオン系界面活性剤等の制電剤；高級アルコールのアルキルエステル、高級アルコールエーテル、ワックス類等の平滑剤；抗菌剤；防腐剤；防錆剤；および吸湿剤等が挙げられる。

[0051] 本発明のプレカーサー処理剤は、酸化防止剤を実質的に含有しないほうが好ましい。酸化防止剤を含有すると、焼成工程において窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーンの分解が促進されるために、プレカーサー処理剤の耐熱性が低下するおそれがある。そうなると、焼成工程において炭素繊維の融着を抑制することができず、十分な強度を有する炭素繊維が得られない。なお、実質的に含有しないとは、窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーンに対して酸化防止剤の重量割合が１．０重量％以下をいう。該重量割合は０．５重量％以下がより好ましく、０．１重量％以下がさらに好ましく、０重量％が特に好ましい。

[0052] 本発明のプレカーサー処理剤は、本発明の酸性リン酸エステル（Ｂ）を中和したリン酸エステル塩を含有しないことが好ましい。該リン酸エステル塩を含有すると、水系乳化した際のエマルジョンの溶液安定性が悪くなることがあるだけでなく、炭素繊維の強度低下の原因となることがある。該リン酸エステル塩としては、本発明の酸性リン酸エステル（Ｂ）のアルカリ金属塩（Ｎａ、Ｋなど）、アルカリ土類金属塩（Ｃａ、Ｍｇ、Ｂａなど）、アンモニウム塩、第４級アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。

[0053] プレカーサー処理剤は、不揮発分のみからなる上述の成分で構成されていてもよいが、繊維への均一な付着性および作業環境の安全性の面からは、乳化剤として界面活性剤を含み、水に乳化または分散させて、水中に分散したエマルジョンとなっている状態が好ましい。

本発明のプレカーサー処理剤が水を含む場合、プレカーサー処理剤全体に占める水の重量割合、不揮発分の重量割合については、特に限定はない。例えば、本発明のプレカーサー処理剤を輸送する際の輸送コストや、エマルジョン粘度に因るところの取扱い性等を考慮して適宜決定すればよい。プレカーサー処理剤全体に占める水の重量割合は、０．１～９９．９重量％が好ましく、１０～９９．５重量％がさらに好ましく、５０～９９重量％が特に好ましい。プレカーサー処理剤全体に占める不揮発分の重量割合（濃度）は、０．０１～９９．９重量％が好ましく、０．５～９０重量％がさらに好まし

く、１～５０重量％が特に好ましい。

[0054] 本発明のプレカーサー処理剤は、上記で説明した成分を混合することによって製造することができる。特に、プレカーサー処理剤が水中で乳化または分散させた状態の組成物である場合、上記で説明した成分を乳化・分散させる方法については特に限定されず、公知の手法が採用できる。このような方法としては、例えば、プレカーサー処理剤を構成する各成分を攪拌下の温水中に投入して乳化分散する方法や、プレカーサー処理剤を構成する各成分を混合し、ホモジナイザー、ホモミキサー、ボールミル等を用いて機械せん断力を加えつつ、水を徐々に投入して転相乳化する方法等が挙げられる。

また、酸性リン酸エステル（Ｂ）以外の成分を上記の方法により乳化、分散させて、得られた乳化物に対して必要量の酸性リン酸エステル（Ｂ）を混合することにより、処理剤を調製することもできる。

[0055] また、本発明のプレカーサー処理剤を用いて、プレカーサーおよび炭素繊維を製造することができる。本発明のプレカーサー処理剤を用いたプレカーサーおよび炭素繊維の製造方法は、特に限定されないが、たとえば、以下の製造方法を挙げることができる。

[0056] 〔プレカーサーおよび炭素繊維の製造方法〕

本発明の炭素繊維の製造方法は、製糸工程と耐炎化処理工程と炭素化処理工程とを含む。本発明のプレカーサーは、この製糸工程で得られるものである。

製糸工程は、炭素繊維製造用アクリル繊維（プレカーサー）の原料アクリル繊維に上記炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤（プレカーサー処理剤）を付着させてプレカーサーを製造する工程であり、付着処理工程と延伸工程とを含む。

付着処理工程は、プレカーサーの原料アクリル繊維を紡糸した後、プレカーサー処理剤を付着させる工程である。つまり、付着処理工程でプレカーサーの原料アクリル繊維にプレカーサー処理剤を付着させる。またこのプレカーサーの原料アクリル繊維は紡糸直後から延伸されるが、付着処理工程後の

高倍率延伸を特に「延伸工程」と呼ぶ。延伸工程は高温水蒸気をもちいた湿熱延伸法でもよいし、熱ローラーをもちいた乾熱延伸法でもよい。

[0057] プレカーサーは、少なくとも９５モル％以上のアクリロニトリルと、５モル％以下の耐炎化促進成分とを共重合させて得られるポリアクリロニトリルを主成分とするアクリル繊維から構成される。耐炎化促進成分としては、アクリロニトリルに対して共重合性を有するビニル基含有化合物が好適に使用できる。プレカーサーの単繊維繊度については、特に限定はないが、性能と製造コストのバランスから、好ましくは０．１～２．０ｄＴｅｘである。また、プレカーサーの繊維束を構成する単繊維の本数についても特に限定はないが、性能と製造コストのバランスから、好ましくは１，０００～９６，０００本である。

[0058] プレカーサー処理剤は、製糸工程のどの段階でプレカーサーの原料アクリル繊維に付着させてもよいが、延伸工程前に一度付着させておくことが好ましい。延伸工程前の段階であればどの段階でも、例えば紡糸直後に付着させてもよい。さらに延伸工程後のどの段階で再度付着させてもよく、例えば、延伸工程直後に再度付着させてもよいし、巻取り段階で再度付着させてもよいし、耐炎化処理工程の直前に再度付着させてもよい。その付着方法に関しては、プレカーサー処理剤が不揮発分のみからなる場合は、ストレートオイルとしてローラー等を使用して付着してもよいし、プレカーサー処理剤が水や有機溶剤等の溶媒中に乳化または分散させたエマルジョンの場合は、浸漬法、スプレー法等で付着してもよい。

[0059] 付着処理工程において、プレカーサー処理剤の付与率は、繊維－繊維間の膠着防止効果や融着防止効果を得ることと、炭素化処理工程において処理剤のタール化物によって炭素繊維の品質低下を防止することとのバランスからは、プレカーサーの重量に対して好ましくは０．１～２重量％であり、さらに好ましくは０．３～１．５重量％である。プレカーサー処理剤の付与率が０．１重量％未満であると、単繊維間の膠着、融着を十分に防止できず、得られる炭素繊維の強度が低下することがある。一方、プレカーサー処理剤の

付与率が２重量％超であると、プレカーサー処理剤が単繊維間を必要以上に覆うため、耐炎化処理工程において繊維への酸素の供給が妨げられ、得られる炭素繊維の強度が低下することがある。なお、ここでいうプレカーサー処理剤の付与率とは、プレカーサー重量に対するプレカーサー処理剤の付着した不揮発分重量の百分率で定義される。

[0060] 耐炎化処理工程は、プレカーサー処理剤が付着したプレカーサーを２００～３００℃の酸化性雰囲気中で耐炎化繊維に転換する工程である。酸化性雰囲気とは、通常、空気雰囲気であればよい。酸化性雰囲気の温度は好ましくは２３０～２８０℃である。耐炎化処理工程では、付着処理後のアクリル繊維に対して、延伸比０．９０～１．１０（好ましくは０．９５～１．０５）の張力をかけながら、２０～１００分間（好ましくは３０～６０分間）にわたって熱処理が行われる。この耐炎化処理では、分子内環化および環への酸素付加を経て、耐炎化構造を持つ耐炎化繊維が製造される。

[0061] 炭素化処理工程は、耐炎化繊維をさらに３００～２０００℃の不活性雰囲気中で炭化させる工程である。炭素化処理工程では、まず、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中、３００℃から８００℃まで温度勾配を有する焼成炉で、耐炎化繊維に対して、延伸比０．９５～１．１５の張力をかけながら、数分間熱処理して、予備炭素化処理工程（第一炭素化処理工程）を行うのが好ましい。その後、より炭素化を進行させ、且つグラファイト化を進行させるために、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中で、第一炭素化処理工程に対して延伸比０．９５～１．０５の張力をかけながら、数分間熱処理して、第二炭素化処理工程を行い、耐炎化繊維が炭素化される。第二炭素化処理工程における熱処理温度の制御については、温度勾配をかけながら、最高温度を１０００℃以上（好ましくは１０００～２０００℃）とすることがよい。この最高温度は、所望する炭素繊維の要求特性（引張強度、弾性率等）に応じて適宜選択して決定される。

[0062] 本発明の炭素繊維の製造方法では、弾性率がさらに高い炭素繊維が所望される場合は、炭素化処理工程に引き続いて、黒鉛化処理工程を行うこともで

きる。黒鉛化処理工程は、通常、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中、炭素化処理工程で得られた繊維に対して張力をかけながら、２０００～３０００℃の温度で行われる。

[0063] このようにして得られた炭素繊維には、目的に応じて、複合材料とした時のマトリックス樹脂との接着強度を高めるための表面処理を行うことができる。表面処理方法としては、気相または液相処理を採用でき、生産性の観点からは、酸、アルカリなどの電解液による液相処理が好ましい。さらに、炭素繊維の加工性、取り扱い性を向上させるために、マトリックス樹脂に対して相溶性の優れる各種サイジング剤を付与することもできる。

実施例

[0064] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、ここに記載した実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例に示されるパーセント（％）は特に限定しない限り、「重量％」を示す。各特性値の測定は以下に示す方法に基づいて行った。

[0065] ＜処理剤の付与率＞

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

[0066] ＜溶液安定性＞

不揮発分濃度が３．０重量％である各処理剤エマルジョンを５０℃に調節された恒温槽で保管し、溶液の外観を目視で確認し、下記の評価基準で溶液安定性を判定した。

◎ ：６０日間分離無し。

○ ：３０日間分離無し、６０日以内には分離。

△ ：７日間分離無し、３０日以内に分離。

×　：７日間以内に分離。

××：乳化当日に分離、または乳化できない。

[0067] ＜減量率＞

直径φ６０ｍｍのアルミカップ上に不揮発分が１ｇとなるよう各処理剤エマルジョンを採取し、温風乾燥機にて１０５℃×３時間処理して水分を除去し、試料を精秤(Ｗ１)した。得られた試料をギヤオーブンにて各温度条件（１６０℃×１８０ｍｉｎ、２５０℃×６０ｍｉｎ）で熱処理し、熱処理後の試料を精秤(Ｗ２)した。下記式にて減量率を算出した。

（Ｗ１－Ｗ２）／Ｗ１×１００＝減量率（ｗｔ％）

[0068] ＜架橋率＞

直径φ６０ｍｍのアルミカップ上に不揮発分が１ｇとなるよう各処理剤エマルジョンを採取し、温風乾燥機にて１０５℃×３時間処理して水分を除去し、試料を精秤(Ｗ３)した。得られた試料をギヤオーブンにて各温度条件（１６０℃×１８０ｍｉｎ、２５０℃×６０ｍｉｎ）で熱処理し、熱処理後の試料をクロロフォルムに溶解し、可溶部分と不可溶部分に分離する。不可溶部分からクロロフォルムを室温で３時間、８０℃×２０分処理してクロロフォルムを除去した試料を精秤(Ｗ４)した。下記式にて架橋率を算出した。

Ｗ４／Ｗ３×１００＝架橋率（ｗｔ％）

[0069] ＜製糸操業性（ローラー汚れ）＞

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

◎　：ガムアップによるローラー汚染が無く、製糸操業性問題無し。

○　：ガムアップによるローラー汚染が少なく、製糸操業性問題無し。

△　：ガムアップによるローラー汚染がややあるが、製糸操業性問題無し。

×　：ガムアップによるローラー汚染があり、やや製糸操業性に劣る。

××：ガムアップによるローラー汚染が著しく、製糸時に単糸取られ、捲き付きあり。

[0070] ＜融着防止性＞

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

◎：融着無し

○：ほぼ融着無し

△：融着少ない

×：融着多い

[0071] ＜炭素繊維強度＞

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

[0072] ＜酸性リン酸エステル（Ｂ）の製造例＞

〔製造例１〕

窒素気流下の反応容器中に、ポリオキシエチレンが１２モル付加された炭素数が１１～１５のアルキルエーテル（理論分子量７２８、炭素数１３として）９７６部を仕込み攪拌下約６５℃にした。次に無水リン酸P_2O_5（理論分子量１４２）２４部を攪拌下で添加し、約８０℃で２時間エステル化反応させ、未反応ポリオキシエチレンアルキルエーテルとポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－１とを含む混合物ｐ－１を得た。混合物ｐ－１の酸価は２８．８ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ポリオキシエチレンアルキルエーテル１モルに対する無水リン酸のモル当量は０．２５２であった。なお、製造例全てにおける理論分子量は、化学式に基づいて求めた式量である。

混合物ｐ－１中のポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－１の重量割合はアニオン交換クロマトグラフィーより３５．３ｗｔ％であった。よって、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－１の酸価は８１．６ｍｇＫＯＨ／ｇ（２８．８／０．３５３）である。また、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルのモル比は５９．４／４０．６であった。

[0073] 〔製造例２〕

窒素気流下の反応容器中に、ポリオキシエチレンが９モル付加された炭素

数が１１～１５のアルキルエーテル（理論分子量５９６、炭素数１３として）９７５部を仕込み攪拌下約６５℃にした。次に無水リン酸P_2O_5（理論分子量１４２）２５部を攪拌下で添加し、約８０℃で２時間エステル化反応させ、未反応ポリオキシエチレンアルキルエーテルとポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－２とを含む混合物ｐ－２を得た。混合物ｐ－２の酸価は３０．０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ポリオキシエチレンアルキルエーテル１モルに対する無水リン酸のモル当量は０．２１５であった。

混合物ｐ－２中のポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－２の重量割合はアニオン交換クロマトグラフィーより３０．１ｗｔ％であった。よって、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルの酸価は９９．７ｍｇＫＯＨ／ｇ（３０．０／０．３０１）である。また、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルのモル比は６０．５／３９．５であった。

[0074] 〔製造例３〕

窒素気流下の反応容器中に、ポリオキシエチレンが９モル付加された炭素数が１２のアルキルエーテル（理論分子量５４０）９５８部を仕込み攪拌下約６５℃にした。次に無水リン酸P_2O_5（理論分子量１４２）４２部を攪拌下で添加し、約８０℃で２時間エステル化反応させ、未反応ポリオキシエチレンアルキルエーテルとポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－３とを含む混合物ｐ－３を得た。混合物ｐ－３の酸価は５０．４ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ポリオキシエチレンアルキルエーテル１モルに対する無水リン酸のモル当量は０．３３３であった。

混合物ｐ－３中のポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－３の重量割合はアニオン交換クロマトグラフィーより４６．７ｗｔ％であった。よって、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルの酸価は１０８．０ｍｇＫＯＨ／ｇ（５０．４／０．４６７）である。また、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルのモル比は６５．２／３４．８であった。

[0075] 〔製造例４〕

窒素気流下の反応容器中に、ポリオキシエチレンが８モル付加された炭素

数が８のアルキルエーテル（理論分子量４８２）９４７部を仕込み攪拌下約６５℃にした。次に無水リン酸P_2O_5（理論分子量１４２）５３部を攪拌下で添加し、約８０℃で２時間エステル化反応させ、未反応ポリオキシエチレンアルキルエーテルとポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－４を含む混合物ｐ－４とを得た。混合物ｐ－４の酸価は６３．６ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ポリオキシエチレンアルキルエーテル１モルに対する無水リン酸のモル当量は０．３８０であった。

混合物ｐ－４中のポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－４の重量割合はアニオン交換クロマトグラフィーより５３．２ｗｔ％であった。よって、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルの酸価は１１９．５ｍｇＫＯＨ／ｇ（６３．６／０．５３２）である。また、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルのモル比は５９．７／４０．３であった。

[0076] 〔製造例５〕

窒素気流下の反応容器中に、ポリオキシエチレンが５モル付加された炭素数が１８のアルキルエーテル（理論分子量４９０）９３８部を仕込み攪拌下約６５℃にした。次に無水リン酸P_2O_5（理論分子量１４２）６２部を攪拌下で添加し、約８０℃で２時間エステル化反応させ、未反応ポリオキシエチレンアルキルエーテルとポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－５とを含む混合物ｐ－５を得た。混合物ｐ－５の酸価は７４．４ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ポリオキシエチレンアルキルエーテル１モルに対する無水リン酸のモル当量は０．４５６であった。

混合物ｐ－５中のポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルＰ－５の重量割合はアニオン交換クロマトグラフィーより６３．９ｗｔ％であった。よって、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルの酸価は１１６．４ｍｇＫＯＨ／ｇ（７４．４／０．６３９）である。また、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルのモル比は５８．８／４１．２であった。

[0077] ＜他の酸性リン酸エステルの製造例＞

〔製造例６〕

窒素気流下の反応容器中に、ポリオキシエチレンが９モル付加されたノニルフェノールエーテル（理論分子量６１６）９６５部を仕込み攪拌下約６５℃にした。次に無水リン酸P_2O_5（理論分子量１４２）３５部を攪拌下で添加し、約８０℃で２時間エステル化反応させ、未反応ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルとポリオキシエチレンノニルフェノールリン酸エステルＰ－６を含む混合物ｐ－６を得た。混合物ｐ－６の酸価は４２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル１モルに対する無水リン酸のモル当量は０．３１５であった。

混合物ｐ－６中のポリオキシエチレンノニルフェノールリン酸エステルＰ－６の重量割合はアニオン交換クロマトグラフィーより４４．１ｗｔ％であった。よって、ポリオキシエチレンノニルフェノールリン酸エステルの酸価は９５．２ｍｇＫＯＨ／ｇ（４２．０／０．４４１）である。また、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルのモル比は６０．２／３９．８であった。

[0078] ＜リン酸エステル塩の製造例＞

〔製造例７〕

製造例１で得られた混合物ｐ－１９７０部に攪拌下、水酸化カリウム３０部を徐々に添加し中和反応を行い、中和物であるリン酸エステル塩Ｐ－１ａを含む混合物ｐ－１ａを得た。

[0079] 〔製造例８〕

製造例１で得られた混合物ｐ－１９４５部に攪拌下、ジエタノールアミン５５部を徐々に添加し中和反応を行い、中和物であるリン酸エステル塩Ｐ－１ｂを含む混合物ｐ－１ｂを得た。

[0080] 〔製造例９〕

製造例６で得られた混合物ｐ－６９５７部に攪拌下、水酸化カリウム４３部を徐々に添加し中和反応を行い、中和物であるリン酸エステル塩Ｐ－６ａを含む混合物ｐ－６ａを得た。

[0081] ＜成分の説明＞

変性シリコーン　Ｓ－１：ジアミン型アミノ変性シリコーン（２５℃粘度

：１，３００ｍｍ^2／ｓ、アミノ重量％：０．８重量％、窒素原子の含有量：０．７重量％）

変性シリコーン　Ｓ－２：モノアミン型アミノ変性シリコーン（２５℃粘度：１，７００ｍｍ^2／ｓ、アミノ重量％：０．４重量％、窒素原子の含有量：０．３５重量％）

変性シリコーン　Ｓ－３：ジアミン型アミノ変性シリコーン（２５℃粘度：１，３００ｍｍ^2／ｓ、アミノ重量％：２．７重量％、窒素原子の含有量：２．４重量％）

[0082]〔実施例１〕

表１に示す処理剤の不揮発分組成になるように、変性シリコーンＳ－１、混合物ｐ－１、界面活性剤Ｅ－１（ポリオキシエチレンが９モル付加された炭素数が１２～１４のアルキルエーテル）、界面活性剤Ｅ－２（ポリオキシエチレンが５モル付加された炭素数が１２～１４のアルキルエーテル）及び水を混合して水系乳化し、処理剤の不揮発分に占める変性シリコーン（Ａ）の重量割合が８３．３重量％、酸性リン酸エステル（Ｂ）の重量割合が１．１重量％、界面活性剤の重量割合が１５．６重量％である処理剤エマルジョン（プレカーサー処理剤）を調製した。なお、処理剤の不揮発分濃度は３．０重量％とした。

この処理剤エマルジョンを９７モル％のアクリロニトリルと３モル％のイタコン酸を共重合させて得られるプレカーサーの原料アクリル繊維に、付与率１．０％となるように付着し、延伸工程（スチーム延伸、延伸倍率２．１倍）を経てプレカーサーを作製した（単繊維繊度０．８ｄｔｅｘ，２４，０００フィラメント）。このプレカーサーを２５０℃の耐炎化炉にて６０分間耐炎化処理し次いで窒素雰囲気下３００～１４００℃の温度勾配を有する炭素化炉で焼成して炭素繊維に転換した。各特性値の評価結果を表１に示す。

[0083]〔実施例２～１０、比較例１～８〕

実施例１において、表１～４に示す処理剤の不揮発分組成になるように処理剤エマルションを調製した以外は実施例１と同様にして、処理剤付着後の

プレカーサーおよび炭素繊維を得た。各特性値の評価結果を表１～４に示す。

[0084] [表1]

		実施例				
		1	2	3	4	5
不揮発分組成	変性ｼﾘｺｰﾝ S-1	83.3	81.5	79.8	80.0	
	変性ｼﾘｺｰﾝ S-2					80.0
	変性ｼﾘｺｰﾝ S-3					
	混合物ｐ-1	3.0	5.0	7.0	10.0	17.5
	混合物ｐ-2					
	混合物ｐ-3					
	混合物ｐ-4					
	混合物ｐ-5					
	界面活性剤 E-1	6.2	6.2	6.0	5.0	
	界面活性剤 E-2	7.5	7.3	7.2	5.0	2.5
酸性ﾘﾝ酸ｴｽﾃﾙ(B)の重量割合(wt%)		1.1	1.8	2.5	3.5	6.2
界面活性剤の重量割合(wt%)		15.6	16.7	17.7	16.5	13.8
変性ｼﾘｺｰﾝ(A)：酸性ﾘﾝ酸ｴｽﾃﾙ(B)		98.7 : 1.3	97.8 : 2.2	97.0 : 3.0	95.8 : 4.2	92.8 : 7.2
溶液安定性		◎	◎	◎	◎	◎
160℃×180min 減量率(wt%)		4.6	4.6	4.8	5.7	7.9
160℃×180min 架橋率(wt%)		3.0	3.4	3.0	4.9	7.2
250℃×60min 減量率(wt%)		12.9	16.8	18.1	22.3	25.6
250℃×60min 架橋率(wt%)		60.4	49.1	44.7	28.2	34.8
処理剤の付与率(wt%)		1.2	1.2	1.1	1.2	1.1
製糸操業性		◎	◎	◎	◎	◎
融着防止性		◎	◎	◎	○	○
炭素繊維強度(GPa)		5.05	4.97	4.89	4.97	4.81

[0085]

[表2]

		実施例				
		6	7	8	9	10
不揮発分組成	変性シリコーン S-1	83.3	80.7	83.2	81.0	
	変性シリコーン S-2					
	変性シリコーン S-3					81.5
	混合物 p-1					7.0
	混合物 p-2	2.5				
	混合物 p-3		5.0			
	混合物 p-4			2.0		
	混合物 p-5				1.5	
	界面活性剤 E-1	6.8	6.5	7.2	8.7	5.2
	界面活性剤 E-2	7.4	7.8	7.6	8.8	6.3
酸性リン酸エステル(B)の重量割合(wt%)		0.8	2.3	1.1	1.0	2.5
界面活性剤の重量割合(wt%)		15.9	17.0	15.7	18.0	16.0
変性シリコーン(A)：酸性リン酸エステル(B)		99.0 : 1.0	97.2 : 2.8	98.7 : 1.3	98.8 : 1.2	97.0 : 3.0
溶液安定性		◎	◎	○	○	○
160℃×180min 減量率(wt%)		3.7	3.8	5.0	3.7	4.2
160℃×180min 架橋率(wt%)		3.4	3.0	4.3	4.7	3.7
250℃×60min 減量率(wt%)		16.4	23.8	18.0	16.2	20.1
250℃×60min 架橋率(wt%)		39.3	23.1	46.7	31.7	59.1
処理剤の付与率(wt%)		1.1	1.0	1.2	1.1	1.0
製糸操業性		◎	◎	◎	◎	◎
融着防止性		◎	○	◎	◎	○
炭素繊維強度(GPa)		5.01	4.90	4.88	4.91	4.84

[0086]

[表3]

		比較例				
		1	2	3	4	5
不揮発分組成	変性シリコーン S-1	85.0	83.3	83.3	83.3	83.3
	変性シリコーン S-2					
	変性シリコーン S-3					
	混合物 p-1a		3.0			
	混合物 p-1b			3.0		
	混合物 p-6				3.0	
	混合物 p-6a					3.0
	MP-4					
	界面活性剤 E-1	6.8	6.2	6.2	6.0	6.1
	界面活性剤 E-2	8.2	7.5	7.5	7.7	7.6
	酸化防止剤					
酸性リン酸エステルの重量割合(wt%)					1.3	
リン酸エステル塩の重量割合(wt%)			1.1	1.2		1.4
界面活性剤の重量割合(wt%)		15.0	15.6	15.5	15.4	15.3
変性シリコーン(A)：酸性リン酸エステル		100：0	100：0	100：0	98.5：1.5	100：0
溶液安定性		◎	×	△	◎	×
160℃×180min 減量率(wt%)		6.9	5.1	4.2	5.6	6.1
160℃×180min 架橋率(wt%)		76.8	3.2	4.5	3.9	4.9
250℃×60min 減量率(wt%)		14.3	20.7	21.3	17.8	23.1
250℃×60min 架橋率(wt%)		72.2	70.7	65.8	42.8	48.1
処理剤の付与率(wt%)		1.2	0.9	0.9	1.1	0.8
製糸操業性		××	○	○	◎	○
融着防止性		○	○	○	○	○
炭素繊維強度(GPa)		4.51	4.25	4.39	4.47	4.21

[0087]

[表4]

		比較例		
		6	7	8
不揮発分組成	変性ｼﾘｺｰﾝ S-1	83.3	84.0	82.5
	変性ｼﾘｺｰﾝ S-2			
	変性ｼﾘｺｰﾝ S-3			
	混合物 p-1a			
	混合物 p-1b			
	混合物 p-6			
	混合物 p-6a			
	MP-4	1.1		
	界面活性剤 E-1	7.0	6.3	5.7
	界面活性剤 E-2	8.6	7.7	6.8
	酸化防止剤		2.0	5.0
酸性ﾘﾝ酸ｴｽﾃﾙの重量割合(wt%)		1.1		
ﾘﾝ酸ｴｽﾃﾙ塩の重量割合(wt%)				
界面活性剤の重量割合(wt%)		15.6	14.0	12.5
変性ｼﾘｺｰﾝ(A)：酸性ﾘﾝ酸ｴｽﾃﾙ		98.7：1.3	100：0	100：0
溶液安定性		×	△	×
160℃×180min 減量率(wt%)		6.3	5.8	5.3
160℃×180min 架橋率(wt%)		3.5	8.2	6.4
250℃×60min 減量率(wt%)		28.6	41.6	78.1
250℃×60min 架橋率(wt%)		21.4	52.1	10.1
処理剤の付与率(wt%)		1.0	0.9	0.8
製糸操業性		△	◎	◎
融着防止性		○	×	×
炭素繊維強度(GPa)		4.29	4.22	4.01

[0088] ＭＰ－４（大八化学工業社製）：一般式（１）において、Ｒ[1]が炭素数４のアルキル基、ｎが０、ａが１、ｂが２である、酸性リン酸エステル

酸化防止剤：テトラキス［メチレン－３－（３‘，５’－ジ－ｔ－ブチル－４‘－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン

[0089] 表３、４から明らかなように、酸化防止剤や酸性リン酸エステル（Ｂ）を含有しない比較例１においては、１６０℃×１８０ｍｉｎでの架橋率が大きい。つまり、プレカーサーの製造工程（製糸工程）におけるガムアップを引き起こすことを意味する。そのため、比較例１では、製糸操業性が悪い。

酸化防止剤を用いた比較例７、８においては、２５０℃×６０ｍｉｎでの

減量率が大きい。つまり、耐炎化処理工程におけるシリコーン成分の分解を引き起こすことを意味する。そのため、これらの比較例では、炭素繊維の融着防止性が悪い。また、溶液安定性も悪く、炭素繊維強度も低くなっている。

リン酸エステル塩を用いた比較例２、３、５においては、溶液安定性が悪く、炭素繊維強度も低くなっている。酸性リン酸エステル（Ｂ）以外の酸性リン酸エステルを用いた比較例４、６においては、溶液安定性が悪かったり、炭素繊維強度が低下したりする。

一方、実施例においては、いずれの評価項目に於いてもこれら比較例よりも優れ、またより高い炭素繊維強度の炭素繊維を得ることができた。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明の炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤は、炭素繊維製造用アクリル繊維を製造する際に使用される処理剤であり、高品位の炭素繊維を製造するために有用である。本発明の炭素繊維製造用アクリル繊維は、本発明の処理剤が処理されており、高品位の炭素繊維を製造するために有用である。本発明の炭素繊維の製造方法によって、高品位の炭素繊維が得られる。

請求の範囲

[請求項1] 窒素原子を含む変性基を持つ変性シリコーンと、下記一般式（１）で示される酸性リン酸エステルとを必須に含有する、炭素繊維製造用アクリル繊維処理剤。

[化1]

$$[R^1O(AO)_n]_a-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(OH)_b \qquad (1)$$

（式（１）中、Ｒ^{1}は炭素数が６～２２のアルキル基又はアルケニル基を示す。Ａは炭素数２～４のアルキレン基を表し、ＡＯとしてオキシアルキレン基を示す。ｎはオキシアルキレン基の付加モル数を示し、０～２０の整数である。ａとｂは、各々、１又は２であり、ａ＋ｂ＝３を満足する整数である。）

[請求項2] 前記変性シリコーンと前記酸性リン酸エステルとの重量割合（変性シリコーン／酸性リン酸エステル）が９９．６／０．４～９０／１０である、請求項１に記載の処理剤。

[請求項3] 前記酸性リン酸エステルの酸価が１５～５００ｍｇＫＯＨ／ｇである、請求項１又は２に記載の処理剤。

[請求項4] 前記変性シリコーンにおける窒素原子の含有量が０．３５～３．２重量％である、請求項１～３のいずれかに記載の処理剤。

[請求項5] 前記変性シリコーンがアミノ変性シリコーンである、請求項１～４のいずれかに記載の処理剤。

[請求項6] 処理剤の不揮発分に占める前記変性シリコーンの重量割合が５０～９５重量％である、請求項１～５のいずれかに記載の処理剤。

[請求項7] さらに非イオン性界面活性剤を含有し、処理剤の不揮発分に占める該界面活性剤の重量割合が１～４０重量％である、請求項１～６のいずれかに記載の処理剤。

[請求項8] 水中に分散したエマルジョンとなっている、請求項１～７のいずれ

かに記載の処理剤。

[請求項9] 炭素繊維製造用アクリル繊維の原料アクリル繊維に、請求項１～７のいずれかに記載の処理剤を付着させて製糸した、炭素繊維製造用アクリル繊維。

[請求項10] 炭素繊維製造用アクリル繊維の原料アクリル繊維に請求項１～８のいずれかに記載の処理剤を付着させて、炭素繊維製造用アクリル繊維を製造する製糸工程と、その製糸工程で製造された炭素繊維製造用アクリル繊維を２００～３００℃の酸化性雰囲気中で耐炎化繊維に転換する耐炎化処理工程と、前記耐炎化繊維をさらに３００～２０００℃の不活性雰囲気中で炭化させる炭素化処理工程とを含む、炭素繊維の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D06M15/643(2006.01)i, *D01F9/22*(2006.01)i, *D06M13/292*(2006.01)i, *D06M101/28*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D06M13/00-15/715, D01F6/18, D01F9/08-11/16

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 52-24136 B2 (Japan Exlan Co., Ltd.), 29 June 1977 (29.06.1977), claims & US 4009248 A claims & GB 1499085 A	1-10
A	JP 2001-172879 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 26 June 2001 (26.06.2001), claims (Family: none)	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 April, 2013 (08.04.13)	16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５３４４４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D06M15/643(2006.01)i, D01F9/22(2006.01)i, D06M13/292(2006.01)i, D06M101/28(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D06M13/00-15/715, D01F6/18, D01F9/08-11/16

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
A	JP 52-24136 B2（日本エクスラン工業株式会社）1977.06.29, 特許請求の範囲 & US 4009248 A, Claims & GB 1499085 A	１－１０
A	JP 2001-172879 A（三洋化成工業株式会社）2001.06.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	１－１０

☐　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 ０８．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 １６．０４．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｓ　９３４４ 斎藤　克也 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４