



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I463053 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：102133971

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 08 日

(51)Int. Cl. : **D06M15/227 (2006.01)****D06M101/40 (2006.01)**

(30)優先權：2009/09/09 日本

2009-207631

(71)申請人：三菱麗陽股份有限公司 (日本) MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (JP)  
日本(72)發明人：杉浦直樹 SUGIURA, NAOKI (JP)；岩下亨 IWASHITA, TORU (JP)；石居利之  
ISHII, TOSHIYUKI (JP)；大西陸夫 ONISHI, RIKUO (JP)

(74)代理人：詹銘文

(56)參考文獻：

CN 1829839A

JP 2-84566A

US 2003/0130140A1

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 67 頁

(54)名稱

碳纖維束及其製造方法

CARBON FIBER BUNDLE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明是有關於一種於碳纖維束上附著有含胺基的改性聚烯烴樹脂，且上述含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著量為 0.2 質量%~5.0 質量%的碳纖維束。該碳纖維束可藉由使 0.2 質量%~5.0 質量%的含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束的表面來製造。本發明可提供一種可顯現與聚烯烴系樹脂，特別是聚丙烯樹脂的良好的界面黏著性，且對於聚烯烴系樹脂的強化有用的碳纖維束及其製造方法。

The present invention relates to a carbon fiber bundle including an amino modified polyolefin resin adhered to a carbon fiber bundle, wherein the adhered amount of the amino modified polyolefin resin is 0.2 to 5.0 % by mass. A modified carbon fiber bundle is manufactured by adhering 0.2 to 5.0 % by mass of the amino modified polyolefin resin to a surface of the carbon fiber bundle. The present invention can express a good interface adhesion to a polyolefin resin, especially to polypropylene resin, and can provide the carbon fiber bundle which is useful for strengthening the polyolefin resin, and a manufacturing method thereof.

## 發明摘要

※ 申請案號：102133971 (由99130379分割)

※ 申請日：99.9.8

※ IPC 分類：D06M 15/227 (2006.01)

D06M 101/40 (2006.01)

【發明名稱】碳纖維束及其製造方法

CARBON FIBER BUNDLE AND MANUFACTURING METHOD  
THEREOF

## 【中文】

本發明是有關於一種於碳纖維束上附著有含胺基的改性聚烯烴樹脂，且上述含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著量為 0.2 質量%~5.0 質量%的碳纖維束。該碳纖維束可藉由使 0.2 質量%~5.0 質量%的含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束的表面來製造。本發明可提供一種可顯現與聚烯烴系樹脂，特別是聚丙烯樹脂的良好的界面黏著性，且對於聚烯烴系樹脂的強化有用的碳纖維束及其製造方法。

## 【英文】

The present invention relates to a carbon fiber bundle including an amino modified polyolefin resin adhered to a carbon fiber bundle, wherein the adhered amount of the amino modified polyolefin resin is 0.2 to 5.0 % by mass. A modified carbon fiber bundle is manufactured by adhering 0.2 to 5.0 % by mass of the amino modified polyolefin resin to a surface of the carbon fiber bundle. The present invention can express a good interface adhesion to a polyolefin resin, especially to polypropylene resin, and can provide the carbon fiber bundle which is useful for strengthening the polyolefin resin, and a manufacturing method thereof.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】碳纖維束及其製造方法

## CARBON FIBER BUNDLE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

### 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可用作熱塑性樹脂的加強材料的碳纖維束及其製造方法，特別是有關於一種作為聚烯烴系熱塑性樹脂的加強材料較佳之碳纖維束及其製造方法。

本申請案是基於 2009 年 9 月 9 日在日本申請的日本專利特願 2009-207631 號並主張優先權，並將其內容引用於本申請案中。

### 【先前技術】

【0002】 碳纖維束是可用作熱塑性樹脂等的加強材料的纖維束，其形成為集中有多根包含碳的單纖維的形態。

當用作熱塑性樹脂的加強材料時，通常，碳纖維束是以被切斷成長度為 5 mm～15 mm 的形態來提供。當製造將該碳纖維束與熱塑性樹脂混練而成的顆粒，必需將碳纖維束定量地提供至擠出機內，為此，碳纖維束的形態穩定性變得重要。若碳纖維束的形態不恰當，則有時可能成為吐出不均的原因。另外，由於無法獲得固定的擠出速度，因此有可能發生碳纖維束斷裂即所謂的股線斷裂，而導致顆粒的生產性大幅下降。

【0003】 進而，近年來，被稱作長纖維顆粒的材料受到矚目，當製造長纖維顆粒時，將碳纖維束以連續纖維的形態投入至顆粒製造步驟中。於此情況下，碳纖維束容易起毛或產生飛灰，另外，碳纖維束容易散開，其操作較困難。

進而，有時亦用作將碳纖維束織成織物並使熱塑性樹脂含浸於其中而成的薄片材料，碳纖維束的製織性或製織後的織布的操作性等亦成為重要的特性。

【0004】 由於如上所述的理由，因此為提昇碳纖維束的操作性、或者調配有碳纖維束的材料的物性，通常使用藉由上漿處理而收束的碳纖維束。所謂上漿(sizing)處理，是指如下的處理，即於碳纖維的表面附著例如 2 質量%~5 質量%左右的對例如以環氧樹脂為主成分的基質樹脂具有適應性的上漿劑。

此處，作為可用作基質樹脂的熱塑性樹脂，可使用聚碳酸酯樹脂、尼龍樹脂、以及聚酯樹脂等。另外，最近，就回收再利用性及經濟性方面而言，使用聚烯烴系樹脂的情況增多。尤其，聚丙烯樹脂是近年來受到矚目的樹脂。

【0005】 但是，由於聚烯烴系樹脂基本上無極性，因此與碳纖維或玻璃纖維的界面黏著性非常差，其結果，作為加強材料的機械特性的提昇效果未充分地顯現的情況較多。因此，提出有於基質樹脂中添加酸改性聚烯烴系樹脂來提昇黏著性的方法、或者利用由聚烯烴系樹脂與矽烷偶合劑所構成的上漿劑對碳纖維或玻璃纖維進行上漿處理的方法等。

另外，如專利文獻 1 中所揭示般，已知有利用將酸改性聚丙烯作為必需成分的上漿劑對碳纖維或玻璃纖維等進行上漿處理的方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0006】**

[專利文獻 1]日本專利特開平 6-107442 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 2-84566 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2006-124847 號公報

**【0007】** 但是，於基質樹脂中添加酸改性聚烯烴系樹脂的方法必需大量地添加酸改性聚烯烴系樹脂，而並非滿足回收再利用性及經濟性的方法。

另外，當利用由聚烯烴系樹脂與矽烷偶合劑所構成的上漿劑對碳纖維進行上漿處理時，由於碳纖維與玻璃纖維相比，表面上所存在的羥基並非那麼多，因此難以獲得提昇界面黏著性的效果。

另外，如專利文獻 1 中所記載般，利用將酸改性聚丙烯作為必需成分的上漿劑進行上漿處理的方法雖然實現與聚烯烴系樹脂的比較良好的界面黏著性，但其效果於對碳纖維進行上漿處理時未必充分。

**【0008】** 另外，於專利文獻 2 中，記載有利用除包含酸改性聚烯烴系樹脂以外，亦包含胺基改性聚烯烴系樹脂的上漿劑對碳纖維進行上漿處理的方法。但是，本文獻中所記載的胺基改性聚烯烴

系樹脂有時是酸改性與胺基改性部共存的胺基改性聚烯烴系樹脂。於此情況下，產生分子內的酸性基與胺基間的相互作用，顯現上漿劑的作用即碳纖維與基質樹脂間的偶合效應時產生不良情況，無法實現良好的界面黏著性。另外，於專利文獻 2 中，使藉由有機溶劑而溶解的改性聚烯烴系樹脂附著於碳纖維，但無法使改性聚烯烴系樹脂均勻地附著碳纖維表面上。其原因在於：有機溶劑的蒸氣壓比水高，容易揮發，進而於高溫下存在起火的危險性，因此必需以比較低的溫度進行乾燥。進而，未對所附著的改性聚烯烴系樹脂進行充分的熱處理，無法實現良好的界面黏著性。

【0009】 另外，於專利文獻 3 中，記載有利用包含酸改性聚烯烴系樹脂的上漿劑對碳纖維進行上漿處理，然後實施熱處理的方法。熱處理可分解去除作為黏著性阻害因素發揮作用的不飽和羧酸的單體或界面活性劑，並且可使改性聚烯烴樹脂熔融而對碳纖維表面均勻地賦予。另外，亦記載有於酸改性聚烯烴樹脂的不產生熱分解的條件下實施。由於酸改性聚烯烴系樹脂是構成成分，因此為排除殘存的不飽和羧酸的單體的影響而必需進行熱處理。而且，另一方面，由於以低濕進行乾燥，因此酸改性聚烯烴系樹脂未均勻地附著於碳纖維的表面，為了消除此種情況而必需進行熱處理。但是，當將聚烯烴系樹脂作為基質樹脂時，僅使上漿劑成分均勻地附著並不能顯現充分的界面黏著性。另外，藉由該熱處理亦分解去除界面活性劑，因此亦產生與基質樹脂的潤濕性顯著下降的不良情況。

**【發明內容】**

**【0010】** 本發明是鑒於上述情況開發而成的，其目的在於提供一種可顯現與聚烯烴系樹脂，特別是聚丙烯樹脂的良好的界面黏著性，且對於聚烯烴系樹脂的強化有用的碳纖維束及其製造方法。

**【0011】** 本發明的一型態是有關於一種碳纖維束，其是於碳纖維束上附著有含胺基的改性聚烯烴樹脂的碳纖維束，上述含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著量為 0.2 質量%～5.0 質量%。

本發明的另一型態是有關於一種碳纖維束，其是於使上述含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束的表面後，在 200℃～300℃下實施 5 秒鐘～3 分鐘的熱處理而形成。

本發明的另一型態是有關於一種碳纖維束，其中含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著量為 0.5 質量%～4.0 質量%，且該碳纖維束是於使上述含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束的表面後，在 200℃～260℃下實施 15 秒鐘～3 分鐘的熱處理而形成。

本發明的另一型態是有關於一種碳纖維束，其中藉由使碳纖維束接觸含有含胺基的改性聚烯烴樹脂的上漿劑水分散液，而將上述含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著於碳纖維束上。

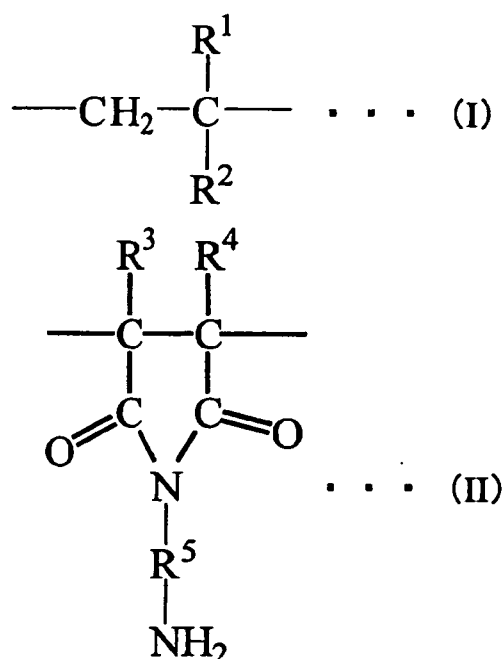
本發明的另一型態是有關於一種碳纖維束，其中上述含胺基的改性聚烯烴樹脂的於 135℃的四氫蔡中所測定的極限黏度為 0.05 dL/g～1.0 dL/g。

本發明的另一型態是有關於一種碳纖維束，其中上述含胺基的改性聚烯烴樹脂是選自由乙烯-丙烯酸乙酯-順丁烯二酸酐共聚

物、順丁烯二酸酐接枝聚乙烯系樹脂、及順丁烯二酸酐接枝聚丙烯系樹脂所組成的組群中的一種化合物與具有兩個以上胺基的化合物的反應物。

本發明的另一型態是有關於一種碳纖維束，其中上述含胺基的改性聚烯烴樹脂是具有胺基，且分子內含有以下述通式 (I) 所表示的重複單元 70 莫耳%~99.98 莫耳%、以及以下述通式 (II) 所表示的重複單元 0.02 莫耳%~30 莫耳%的共聚物；

【0012】



【0013】 式 (I) 及 (II) 中， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  分別獨立地表示氫原子、碳數為 1~10 的烷基、碳數為 3~8 的環烷基、碳數為 6~10 的芳基、碳數為 1~4 的烷氧基、碳數為 1~18 的烷氧羰基、或碳數為

1~17 的烷基羧基， $R^3$  及  $R^4$  分別獨立地表示氫原子、或碳數為 1~6 的烷基， $R^5$  表示碳數為 1~12 的伸烷基、碳數為 5~17 的伸環烷基、碳數為 6~12 的伸芳基、碳數為 7~12 的芳基伸烷基、或碳數為 4~30 的聚氧伸烷基； $R^1 \sim R^5$  於每個重複單元中分別可相同，亦可不同。

【0014】 本發明的又一型態是有關於一種碳纖維束的製造方法，其包括使 0.2 質量%~5.0 質量%的含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束的表面。

本發明的又一型態是有關於一種碳纖維束的製造方法，其更包括於使上述含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束的表面後，在 200°C~300°C 下進行 5 秒鐘~3 分鐘的熱處理。

本發明的又一型態是有關於一種碳纖維束的製造方法，其包括使 0.5 質量%~4.0 質量%的含胺基的改性聚烯烴樹脂附著、以及其後於 200°C~260°C 下進行 15 秒鐘~3 分鐘的熱處理。

本發明的又一型態是有關於一種碳纖維束的製造方法，其是藉由使碳纖維束接觸含有含胺基的改性聚烯烴樹脂的上漿劑水分散液，而將上述含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著於碳纖維束上。

本發明的又一型態是有關於一種碳纖維束的製造方法，其更包括使碳纖維束接觸上述上漿劑水分散液，而使上漿劑水分散液附著於碳纖維束的表面；進行乾燥處理；以及其後進行熱處理。

本發明的又一型態是有關於一種碳纖維束的製造方法，其中於 100°C~200°C 下實施上述乾燥處理。

### [發明的效果]

【0015】 本發明的碳纖維束可顯現與聚烯烴系樹脂，特別是聚丙烯樹脂的良好的界面黏著性，且對於聚烯烴系樹脂的強化有用。

另外，根據本發明的碳纖維束的製造方法，可獲得能夠顯現與聚烯烴系樹脂，特別是聚丙烯樹脂的良好的界面黏著性，且對於聚烯烴系樹脂的強化有用的碳纖維束。

### 【圖式簡單說明】

【0016】

無

### 【實施方式】

【0017】 以下，詳細地說明本發明。

本發明的碳纖維束是使含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束上而形成。

含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著方法的詳細說明將後述，較佳為使用含有含胺基的改性聚烯烴樹脂的上漿劑水分散液作為上漿劑，將上述上漿劑水分散液附著於碳纖維束上的方法（以下，將該方法稱為「上漿處理」）。

【0018】 含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著量為 0.2 質量%～5.0 質量%，較佳為 0.4 質量%～4.0 質量%，更佳為 0.5 質量%～4.0 質量%。若附著量為上述範圍內，則包覆碳纖維的單纖維表面的分子層為 1 層～3 層左右即可。若附著量未滿 0.2 質量%，則使含胺

基的改性聚烯烴樹脂附著的效果有可能變得不充分，存在步驟通過性、操作性、與上漿劑的親和性下降的情況。另一方面，若附著量超過 5 質量%，則單纖維間存在含胺基的改性聚烯烴樹脂而產生交聯，因單纖維彼此的擬似黏著而導致單纖維間的移動受到束縛，碳纖維束的擴展性變得易於下降。其結果，碳纖維束的均勻性有可能受損。另外，存在如下的擔憂，即上漿劑的滲透性受到阻礙，難以獲得均勻的碳纖維束，作為碳纖維束的特性下降。

【0019】 含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著量例如可藉由調整含有含胺基的改性聚烯烴樹脂的上漿劑水分散液的固體成分濃度來調節。具體而言，存在如下的傾向，即若提高上漿劑水分散液的固體成分濃度，則附著量增加。

再者，含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著量是以如下方式計算，即依照 SACMA 法的 SRM14-90，藉由熱分解法根據熱分解處理前後的質量差測定附著於碳纖維束的上漿劑的合計量，並將其作為相對於熱分解處理前的碳纖維束的附著率而計算出。具體而言，可藉以下述式（1）求出。但是，當併用含胺基的改性聚烯烴樹脂與其以外的成分作為上漿劑時，含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著量是將上漿劑水分散液中的固體成分作為總體，使用含胺基的改性聚烯烴樹脂的含有質量比來計算。

$$\text{附著量 (\%)} = 100 \times (W1 - W2) / W1 \cdots (1)$$

W1：熱分解處理前的碳纖維的質量

W2：熱分解處理後的碳纖維的質量

**【0020】** <含胺基的改性聚烯烴樹脂>

含胺基的改性聚烯烴樹脂（以下，有時簡稱為「化合物（a）」）是作為如下的有用的偶合劑發揮作用的成分，即於碳纖維束與聚烯烴系樹脂等基質樹脂的複合化時，分子中的胺基使與碳纖維束表面的相互作用增強，另一方面，骨架的聚烯烴鏈藉由分子的交聯而與基質樹脂產生牢固的結合。

化合物（a）的主鏈是由碳-碳鍵形成，側鏈或主鏈的末端的至少一部分具有胺基。

**【0021】** 作為此種化合物（a）的具體例，可列舉：（i）經酸改性的聚烯烴樹脂（以下，有時簡稱為「化合物（b）」）與具有胺基的化合物的反應物、或者（ii）環氧化聚烯烴樹脂（以下，有時簡稱為「化合物（c）」）與具有胺基的化合物的反應物等。

尤其，化合物（b）或化合物（c）與具有兩個以上胺基的化合物的反應物因具有一級胺基，故作為化合物（a）較佳。若具有一級胺基，則於基質樹脂或碳纖維表面上的相互作用變得良好，且產生更牢固的結合，故較佳。

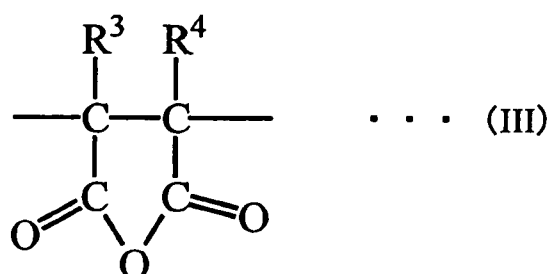
**【0022】** 作為化合物（b），若以具有與胺基反應的官能基的方式進行酸改性，則並無特別限制。另外，聚烯烴骨架可為乙烯或丙烯、丁烯等單獨的烯烴，亦可為多種不同的烯烴。作為烯烴，可列舉碳數為2～8的烯烴。

作為此種化合物（b），例如可列舉以下所例示的化合物。

【0023】 (1): 化合物 (b-1)

具有以上述通式 (I) 及下述通式 (III) 所表示的骨架的酸改性聚烯烴樹脂

【0024】



【0025】 式 (III) 中， $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  分別獨立地表示氫原子、碳數為 1~6 的烷基。

【0026】 作為具有以式 (I) 所表示的骨架及以式 (III) 所表示的骨架的酸改性聚烯烴樹脂，例如可藉由使烯烴與順丁烯二酸酐共聚合而獲得。另外，亦可使烯烴與順丁烯二酸一面脫水一面共聚合。於此情況下，可一併與其他不飽和羧酸類共聚合。作為不飽和羧酸類，可使用丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、及衣康酸之類的不飽和羧酸，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、及丙烯酸丙酯之類的丙烯酸酯，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、及甲基丙烯酸丙酯之類的甲基丙烯酸酯等不飽和羧酸酯，以及乙酸乙烯酯等不飽和羧酸類的一種或兩種以上。

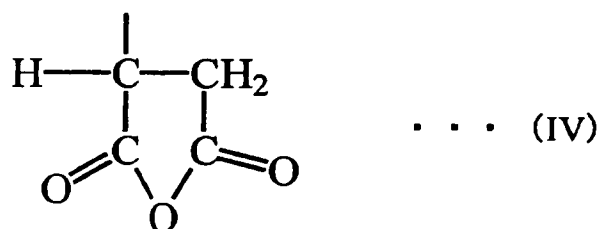
作為具有以式 (I) 所表示的骨架及以式 (III) 所表示的骨架

的酸改性聚烯烴樹脂，具體而言，可列舉乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、丙烯-順丁烯二酸酐共聚物、乙烯-丙烯-順丁烯二酸酐共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯-順丁烯二酸酐共聚物、及乙烯-乙酸乙酯-順丁烯二酸酐共聚物等。

【0027】 (2)：化合物 (b-2)

主鏈具有以上述通式 (I) 所表示的骨架，側鏈具有以下述通式 (IV) 所表示的基的酸改性聚烯烴樹脂

【0028】



【0029】 作為主鏈具有以式 (I) 所表示的骨架，側鏈具有以式 (IV) 所表示的基的酸改性聚烯烴樹脂，例如可列舉藉由熔融混練等使順丁烯二酸或順丁烯二酸酐、及聚烯烴樹脂與自由基起始劑一併進行反應而獲得的酸改性聚烯烴樹脂。

此處，作為聚烯烴樹脂，可列舉於所謂的威格勒-納他觸媒等聚合觸媒的存在下，使乙烯或丙烯、丁烯等烯烴的一種或多種聚合而獲得的聚烯烴樹脂。較佳為聚丙烯均聚物。

自由基起始劑並無特別限制，例如可列舉：丁基過氧化物、雙異苯丙基過氧化物、及過氧化苯甲醯等。自由基起始劑的使用

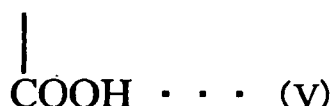
量只要相對於聚烯烴樹脂 100 質量份，使用 0.01 質量份～1 質量份左右即可。

另外，熔融混練溫度通常為 160℃～270℃左右。

【0030】 (3)：化合物 (b-3)

主鏈具有以上述通式 (I) 所表示的骨架，側鏈具有以下述通式 (V) 所表示的基的酸改性聚烯烴樹脂

【0031】



【0032】 作為主鏈具有以式 (I) 所表示的骨架，側鏈具有以式 (V) 所表示的基的酸改性聚烯烴樹脂，例如可藉由使烯烴與不飽和羧酸共聚合、或者使烯烴與不飽和羧酸酯共聚合後，進行水解而獲得。

作為不飽和羧酸，可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、及反丁烯二酸等。另一方面，作為不飽和羧酸酯，可列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、及丙烯酸丙酯之類的丙烯酸酯，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、及甲基丙烯酸丙酯之類的甲基丙烯酸酯，以及乙酸乙烯酯等。

另外，作為可於此處使用的烯烴，可列舉上述所例示的烯烴。聚合條件、及水解條件並無特別限制，只要利用公知的方法進行即可。

【0033】 於該些化合物 (b-1) 及 (b-3) 中，較佳為含有以上述通式 (I) 所表示的構成單位 70 莫耳%~99.98 莫耳%、以及源自用於導入與各個化合物相對應的上述通式 (III) 或 (V) 的基的化合物的構成單位 0.02 莫耳%~30 莫耳%。於化合物 (b-2) 中，較佳為含有 0.5 質量%~20 質量%的上述通式 (IV) 的基。

於各化合物中，若構成單位或基的含量分別未滿上述下限值，則與碳纖維的黏著性變得不充分，若分別超過上述上限值，則與聚烯烴的親和性變得不充分。

於化合物 (b) 中，可在無損本發明的效果的範圍內，包含上述通式 (I) 或 (III) 以外的重複單元、或者以上述通式 (IV) 或 (V) 所表示的側鏈以外的側鏈。

【0034】 作為如上所述的化合物 (b)，可使用市售的化合物。例如可列舉：三洋化成工業公司製造的 Umex 系列（商品名，順丁烯二酸酐接枝聚乙烯、順丁烯二酸酐接枝聚丙烯）、Atofina 公司製造的 Bondine 系列（商品名，乙烯-丙烯酸乙酯-順丁烯二酸酐共聚物）、Japan Polyolefins 公司製造的 Rexpearl ET 系列（商品名，乙烯-丙烯酸乙酯-順丁烯二酸酐共聚物）、以及 Clariant 公司製造的 Hostamont AR503、AR504（商品名，順丁烯二酸酐接枝聚丙烯）等。

【0035】 作為化合物 (c)，較佳為使甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸甲基縮水甘油酯、丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、以及甲基丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯等含環氧基的單體與烯烴共聚合而

成的化合物。

作為聚烯烴骨架，可為乙烯或丙烯、丁烯等單獨的烯烴，亦可為該些的共聚物。進而，共聚物可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物。

化合物（b）及化合物（c）的質量分子量只要根據目的適宜選擇即可，通常為 3000～600000。

【0036】 作為與化合物（b）或化合物（c）反應的具有胺基的化合物，較佳為具有兩個以上胺基的化合物，具體而言，可列舉以下述通式（VI）所表示的二胺。



【0037】 式（VI）中， $\text{R}^6$  表示碳數為 1～12 的伸烷基（較佳為碳數為 1～8 的伸烷基）、碳數為 5～17 的伸環烷基（較佳為碳數為 6～10 的伸環烷基）、碳數為 6～12 的伸芳基、碳數為 7～12 的芳基伸烷基（較佳為碳數為 8～10 的芳基伸烷基）、碳數為數 4～30 的聚氧伸烷基（較佳為碳數為 4～15 的聚氧伸烷基）。

作為伸烷基，可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、四亞甲基、及六亞甲基等。

作為伸環烷基，可列舉：伸環己基、及亞甲基環己基亞甲基等。

作為伸芳基，可列舉：伸苯基、及氧基聯伸苯基等。

作為芳基伸烷基，可列舉苯二甲基等。

作為聚氧伸烷基，可列舉聚氧亞甲基、聚氧伸乙基、及聚氧伸丙基等。

【0038】 作為此種二胺的具體例，可例示：乙二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、六亞甲基二胺、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、哌嗪基胺基乙烷、2,2,5-三甲基己二胺、及 2,2,4-三甲基己二胺等的直鏈或支鏈的脂肪族的伸烷基二胺類；異佛爾酮二胺、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙胺基甲基六氫-4,7-甲烷茛滿、1,4-環己二胺、1,3-環己二胺、2-甲基環己二胺、4-甲基環己二胺、及雙(4-胺基-3,5-二甲基環己基)甲烷等脂環式二胺類；間苯二甲基二胺、及對苯二甲基二胺等芳基烷基二胺；對苯二胺、及 4,4'-二胺基二苯醚等芳基二胺；聚氧伸丙基二胺、及聚氧伸乙基二胺等聚氧伸烷基二胺等。該些之中，特佳為脂肪族及脂環式二胺。此處，可使用上述二胺的鹽，可為二胺的部分中和鹽（單鹽）或完全中和鹽（雙鹽）中的任一者，但使用部分中和鹽的反應效率更高，故較佳。

【0039】 上述二胺較佳為用作酸的部分中和鹽，但作為此種酸，較理想的是選擇酸強度大於羧酸的酸。具體而言，有硫酸、苯磺酸、甲苯磺酸、及萘磺酸等磺酸類，鹽酸、氫氟酸、氫溴酸、及氫碘酸等鹵絡酸，硝酸，硼酸，以及磷酸等。該些之中，較佳為鹽酸或甲苯磺酸。

當製造二胺化合物的鹽時，上述二胺與上述酸的莫耳比是將二胺的所有胺基作為基準，以相當於按酸的當量計為 50%~100% 的中和度的鹽的形式使用。若未滿 50%，則醯亞胺化反應時易於產生交聯或膠化。另外，若超過 100%，則醯亞胺化反應需要較長的時間，於經濟性方面不利。較佳之範圍為 50%~80%。

【0040】 二胺的鹽可藉由相當的二胺與相當的酸的中和反應而容易地製備。例如，可於酸的醇溶液中滴加二胺並視需要進行濃縮，利用醇進行再結晶後單離而用作原料。另外，亦可於如 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮（DMI）、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲亞砜（DMSO）、二甲基砜、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、六亞甲基磷酸-三醯胺、及四甲基脲之類的非質子性極性溶劑中形成二胺與酸的部分中和鹽，然後直接用於反應。於操作方面，後者更簡便，故較佳。

【0041】 化合物（a）可藉由如下方法獲得，即利用常法使例如上述化合物（b）或化合物（c）與上述二胺反應。

化合物（b-1）或化合物（b-2）與上述二胺的反應是醯亞胺化反應，化合物（b-3）與上述二胺的反應是醯胺化反應。

反應的方法並無特別限制，例如可於使上述化合物（b）與上述二胺的鹽反應（醯亞胺化反應或醯胺化反應）後，與鹼接觸而脫酸，藉此高效率地製造化合物（a）。

【0042】 上述醯亞胺化反應或醯胺化反應亦可使用螺旋擠出機等，於無溶劑熔融狀態下進行，但為使反應均勻，較理想的是使

用惰性溶劑。作為能夠以此種目的使用的溶劑，可列舉：苯、甲苯、二甲苯、異丙苯、異丙基甲苯、乙基甲苯、丙基苯、及二乙基苯等芳香族烴，甲基環戊烷、環己烷、乙基環戊烷、甲基環己烷、1,1-二甲基環己烷、及乙基環己烷等脂環式烴，己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲基庚烷、3-乙基己烷、及三甲基戊烷等脂肪族烴，DMI、四甲基脲、二甲基砒、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、六亞甲基磷酸三醯胺、DMSO、及 N-甲基-2-吡咯啉酮等非質子性極性溶劑。

**【0043】** 醯亞胺化反應或醯胺化反應由於使極性十分不同的反應基質彼此反應，因此通常較佳為同時使用非極性溶劑與極性溶劑。

溶劑的使用量並無特別限制，只要根據狀況適宜選定即可，但通常只要相對於用作原料的化合物 (b-1) ~ 化合物 (b-3) (即，具有與胺基反應的經取代或未經取代的琥珀酸酐基或羧基作為官能基的化合物)，在以質量比計為 0.3 倍 ~ 20 倍，較佳為 1 倍 ~ 10 倍的範圍內決定即可。當少於 0.3 倍時，由於稀釋效果不充分，因此存在反應混合物變成高黏度，給操作帶來困難的情況。另一方面，即使多於 20 倍，亦並未特別觀察到相當於使用量的效果的提昇，於經濟性方面不利。

**【0044】** 醯亞胺化反應或醯胺化反應並不特別需要觸媒，但使用時，較佳為三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、及 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 等三級胺。

另外，於醯亞胺化反應或醯胺化反應中，原料的化合物（b）與二胺的鹽的使用比率根據所使用的原料的種類或狀況而不同，無法統一規定，但通常相對於原料中所含有的經取代或未經取代的琥珀酸酐基或羧基 1 莫耳，以二胺的未中和胺基為基準計為 1.0 倍～10 倍，較佳為 1.05 倍～5.0 倍。若未滿 1.0 倍，則易於存在反應完結後亦未被醯亞胺化或醯胺化而殘留的琥珀酸酐基或羧基。其結果，存在以下的可能性，即於作為後步驟的脫酸步驟中再生的一級胺基與該琥珀酸酐基或羧基反應並藉由醯胺交聯而產生膠化，從而使本發明的效果喪失。另一方面，若莫耳比超過 10 倍，則有醯亞胺化或醯胺化的反應本身迅速地進行的優點，但需要大量的反應試劑，因此於經濟性方面不利。

【0045】 於醯亞胺化及醯胺化的方法中，反應溫度及反應時間根據所使用的溶劑及觸媒的有無而不同，但通常於  $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $130^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$  下反應 1 小時～20 小時。若反應溫度未滿  $100^{\circ}\text{C}$ ，則有時反應需要較長的時間，若超過  $300^{\circ}\text{C}$ ，則會造成反應物的著色與由原料混合物的熱分解所引起的物性的下降。

【0046】 另外，反應原料的添加順序等並無特別限制，能夠以各種型態進行，但通常採用於使作為原料的化合物（b）均勻地溶解於上述溶劑中後，緩慢地加入上述二胺與酸的鹽的粉末或溶液的順序，或者與該順序相反的順序。該期間的添加亦可於溶劑的加熱回流下進行。

反應是一面伴隨水的生成一面進行，因此所生成的水與所使

用的溶劑共沸。因此，利用迪安-斯塔克分水器等將該共沸的水去除至反應系統外，藉此可有效率地進行反應。

醯亞胺化反應的結束可藉由如下方式確認：已經無法觀察到共沸水；以及提取一部分反應混合物，藉由紅外線吸收光譜的測定已經無法觀察到  $1700\text{ cm}^{-1}$  附近的醯亞胺的羰基的吸收強度的增大。

另一方面，醯胺化反應的結束可藉由如下方式確認：已經無法觀察到共沸水；以及提取一部分反應混合物，藉由紅外線吸收光譜的測定已經無法觀察到  $1650\text{ cm}^{-1}$  附近的醯胺的羰基的吸收強度的增大。

**【0047】** 於以上述方式所獲得的反應混合物中，包含經由醯亞胺鍵或醯胺鍵而鍵結有一級胺基的化合物 (a) 的鹽。可藉由將該反應混合物直接，或者視需要將其投入至甲醇、異丙醇、異丁醇、及己烷等非溶劑中粉末化後，與鹼的水溶液接觸、或者視需要與鹼的甲醇/水混合溶液接觸而脫酸，並轉換為游離的胺。

若列舉用於脫酸的鹼的具體例，則只要是氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、氨、甲胺、乙胺、三甲胺、及三乙胺等水溶性鹼即可。其中，就經濟上的理由而言，較佳為氫氧化鈉、碳酸鈉、及碳酸氫鈉。

**【0048】** 以上述方式可獲得化合物 (a)，但作為此種化合物 (a)，可藉由使上述 (b-1) 與以上述通式 (VI) 所表示的二胺反應而獲得，較佳為含有以上述通式 (I) 所表示的重複單元 70 莫耳%~99.98

莫耳%、以及以上述通式 (II) 所表示的重複單元 0.02 莫耳%~30 莫耳%。另外，更佳為含有以上述通式 (I) 所表示的重複單元 75 莫耳%~99.70 莫耳%、以及以上述通式 (II) 所表示的重複單元 0.30 莫耳%~25 莫耳%，進而更佳為含有以上述通式 (I) 所表示的重複單元 80 莫耳%~99.50 莫耳%、以及以上述通式 (II) 所表示的重複單元 0.50 莫耳%~20 莫耳%。

【0049】 再者，上述通式 (I)、(II) 中， $R^1$  及  $R^2$  分別獨立地表示氫原子、碳數為 1~10 的烷基、碳數為 3~8 的環烷基、碳數為 6~10 的芳基、碳數為 1~4 的烷氧基、碳數為 1~18 的烷氧羰基、以及碳數為 1~17 的烷基羧基。

作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、以及癸基等。

作為環烷基，可列舉：環己基、環辛基、以及環癸基等。

作為芳基，可列舉：苯基、對甲苯基、以及間甲苯基等。

作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、以及丁氧基等。

作為烷氧羰基，可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、以及丁氧基羰基等。

作為烷基羧基，可列舉：甲基羧基、乙基羧基、丙基羧基、以及丁基羧基等。

【0050】  $R^3$  及  $R^4$  分別獨立地表示氫原子、碳數為 1~6 的烷基。

作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、以及

己基等。

【0051】  $R^5$  表示碳數為 1~12 的伸烷基（較佳為碳數為 1~8 的伸烷基）、碳數為 5~17 的伸環烷基（較佳為碳數為 6~10 的伸環烷基）、碳數為 6~12 的伸芳基、碳數為 7~12 的芳基伸烷基（較佳為碳數為 8~10 的芳基伸烷基）、以及碳數為 4~30 的聚氧伸烷基（較佳為碳數為 4~15 的聚氧伸烷基）。

作為伸烷基，可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、四亞甲基、以及六亞甲基等。

作為伸環烷基，可列舉：伸環己基、以及亞甲基環己基亞甲基等。

作為伸芳基，可列舉：伸苯基、以及氧基聯伸苯基等。

作為芳基伸烷基，可列舉：苯二甲基等。

作為聚氧伸烷基，可列舉：聚氧亞甲基、聚氧伸乙基、以及聚氧伸丙基等。

再者， $R^1 \sim R^5$  於每個重複單元中分別可相同，亦可不同。

【0052】 若以上述通式（II）所表示的重複單元的含量未滿 0.02 莫耳%，則與碳纖維的黏著性變得不充分，若超過 30 莫耳%，則與聚烯烴的親和性變得不充分。

作為用於導入上述通式（II）的骨架的化合物，較佳為順丁烯二酸酐。

於由以上述通式（I）所表示的重複單元與以上述通式（II）所表示的重複單元所構成的化合物（a）中，亦可於無損本發明的

效果的範圍內，包含以上述通式（I）所表示的重複單元或以上述通式（II）所表示的重複單元以外的重複單元。

【0053】 化合物（a）的分子量並無特別限制，但作為分子量的標準的極限黏度（於 135℃ 的四氫萘中測定）較佳為 0.05 dL/g～1.0 dL/g。

若極限黏度超過 1.0 dL/g，則每單位質量的聚合物的分子數減少，無法使界面黏著性變得足夠強。另一方面，若極限黏度未滿 0.05 dL/g，則碳纖維與樹脂的界面相中的偶合效應變小，無法獲得充分的黏著性。

【0054】 另外，化合物（a）的胺基含有率（mol%）較佳為 0.02 mol%～30 mol%，更佳為 0.05 mol%～5.0 mol%。

若胺基含有率未滿 0.02 mol%，則與碳纖維束的單纖維表面的相互作用不充分，而難以獲得較高的界面黏著性。若胺基含有率超過 30 mol%，則與基質樹脂，特別是聚烯烴系樹脂的親和性變得不充分，其結果，與分子的交聯變得不充分，而難以增強界面黏著性。

【0055】 胺基含有率可依照 *Macromolecules*, 第 26 卷, 2087-2088 頁, (1993 年) 中所記載的方法，以如下方式測定。

首先，將含胺基的改性聚烯烴（化合物（a））1.0 g、對二甲苯 50 mL、吡啶 10 mL、苯甲醯氯 5 mL 加入至 200 mL 的二口茄型燒瓶中，然後於氮氣環境下，以 140℃ 加熱攪拌 6 小時，從而獲得聚合物溶液。

繼而，將所獲得的聚合物溶液加入至 1 L 的甲醇中並充分地攪拌，對所析出的固體部分（聚合物）進行過濾回收。進而，利用甲醇將其清洗數次後，於 80℃ 下真空乾燥 6 小時。將由此所獲得的聚合物於 190℃ 下擠壓成形後，測定紅外線吸收光譜。

於胺基的定量中，使用由胺基與苯甲醯氯的反應所生成的羰基（C=O）的吸收（ $1645\text{ cm}^{-1}$ ）與聚烯烴所特有的吸收帶的吸光度的比。於定量時，根據聚烯烴粉末與各種量的 1-丁基(2-甲基丙基)苯甲醯胺的摻合物（190℃，擠壓成形品）的紅外線吸收光譜製作校準曲線，並使用該校準曲線。

【0056】 再者，於本發明中，亦可使用聚-N-乙烷基乙醯胺等作為化合物（a）。另外，聚-N-乙烷基乙醯胺可為與乙烯或丙烯、丁烯等的共聚物，進而，共聚物可為無規共聚物或嵌段共聚物中的任一者。

【0057】 <碳纖維束>

本發明中所使用的碳纖維束並無特別限定，但較佳為集中有多根如下的單纖維的碳纖維束，該單纖維是於表面具有許多圓周長度  $2\text{ }\mu\text{m}$ ×纖維軸方向長度  $1\text{ }\mu\text{m}$  的區域中的最高部與最低部的高低差達到 40 nm 以上的皺褶的單纖維。通常，形成為集中有 1000 根～50000 根左右的平均直徑為  $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $8\text{ }\mu\text{m}$  左右的單纖維的形態。

圓周長度  $2\text{ }\mu\text{m}$ ×纖維軸方向長度  $1\text{ }\mu\text{m}$  的區域中的最高部與最低部的高低差較佳為單纖維的直徑的 10%以下。

【0058】 另外，碳纖維束的單纖維表面所存在的皺褶的深度是由圓周長度  $2\ \mu\text{m}$ ×纖維軸方向長度  $1\ \mu\text{m}$  的區域中的最高部與最低部的高低差所規定的。所謂單纖維表面的皺褶，是指於某一方向上具有  $1\ \mu\text{m}$  以上的長度的凹凸的形態。另外，該方向並無特別限定，可為與纖維軸方向平行、垂直、或具有某一角度的方向。根據碳纖維束的一般的製造方法，於通常的碳纖維表面存在與纖維軸方向大致平行的皺褶。高低差可基於使用掃描型原子力顯微鏡（Atomic Force Microscope, AFM）掃描單纖維的表面所獲得的表面形狀而估計。

【0059】 碳纖維束的單纖維的剖面的長徑與短徑的比（長徑/短徑）較佳為  $1.03\sim 2.0$ ，特佳為  $1.05\sim 1.7$ 。若長徑/短徑小於  $1.03$ ，則存在如下的情況，即於上漿處理後，因上漿劑而使得單纖維彼此的黏著較強，與樹脂的混合及含浸時的對於單纖維的散開性變差，而無法獲得均勻地分散的成型品。另一方面，若長徑/短徑大於  $2.0$ ，則存在如下的情況，即單纖維彼此的黏著較弱，成為易於散開的碳纖維束，既定長度的切斷步驟的穩定性、或切斷後的碳纖維束的形態穩定性變差。

【0060】 作為此種具有多根單纖維的碳纖維束，例如可列舉三菱麗陽公司製造的 TR50S、TR30S、TRH50、TR40、及 MR60H（以上為商品名）等。

再者，作為構成碳纖維束的單纖維，是藉由使丙烯腈聚合物或自石油及煤所獲得的瀝青等纖維化並碳化而獲得的單纖維。藉

由如後述的上漿劑進行上漿處理之前的碳纖維束亦可使用碳化處理後的碳纖維束，進行電解氧化處理而於表面導入有含氧的官能基的碳纖維束，或者詳細情況將後述的經預上漿處理的狀態的碳纖維束。

【0061】 碳纖維束可為連續纖維的狀態，亦可為切斷成既定的長度的狀態。當為連續纖維的狀態的碳纖維束時，基礎重量較佳為  $0.2 \text{ g/m} \sim 15 \text{ g/m}$ ，更佳為  $0.4 \text{ g/m} \sim 10 \text{ g/m}$ ，特佳為  $0.8 \text{ g/m} \sim 8 \text{ g/m}$ 。若碳纖維束的基礎重量未滿  $0.2 \text{ g/m}$ ，則於經濟方面不利。另一方面，若基礎重量超過  $15 \text{ g/m}$ ，則存在如下的情況，即上漿劑水分散液難以完全地滲透至碳纖維束中，製造形狀穩定的碳纖維束變得困難。另外，當使用本發明的碳纖維束製造含碳纖維的樹脂顆粒時（顆粒製造步驟），存在如下的情況，即樹脂含浸槽內的樹脂對於碳纖維束內的含浸不均勻，產生未含浸部。

【0062】 另一方面，當為切斷成既定的長度的狀態的碳纖維束時，基礎重量較佳為  $0.4 \text{ g/m} \sim 15 \text{ g/m}$ ，更佳為  $0.6 \text{ g/m} \sim 10 \text{ g/m}$ ，特佳為  $0.8 \text{ g/m} \sim 8 \text{ g/m}$ 。若碳纖維束的基礎重量未滿  $0.4 \text{ g/m}$ ，則於經濟方面不利，進而存在使顆粒製造步驟中的碳纖維束的導入步驟通過性惡化的情況。另一方面，若基礎重量超過  $15 \text{ g/m}$ ，則存在如下的情況，即上漿劑水分散液難以完全地滲透至碳纖維束中，製造形狀穩定的碳纖維束變得困難。

【0063】 碳纖維束的切斷方式並無特別限制，較佳為旋切刀方式等。另外，切斷長度（碳纖維束的長度）較佳為  $2 \text{ mm} \sim 30 \text{ mm}$ ，

更佳為 4 mm~24 mm，特佳為 6 mm~20 mm。於旋切刀方式中，可藉由調節所使用的裝置的齒頂間隔來調整切斷長度。

於利用旋切刀方式的切斷時，若碳纖維束的厚度過厚，則會產生切割損傷、或者碳纖維束捲繞於轉子上而無法操作、或者產生切斷後的形狀不良，因此碳纖維束厚度越薄越有利。另外，當為碳纖維束的基礎重量超過 1.5 g/m 的基礎重量較重的碳纖維束時，重要的是使碳纖維束儘可能開纖，而使上漿劑水分散液均勻地附著至碳纖維束內部為止。因此，較佳為使用導輥、導梳、或撐桿等，以使碳纖維束的寬度/厚度變大的方式進行控制，並且以使碳纖維束實質上無搓撚的方式移動。

【0064】 但是，切斷成既定長度的碳纖維束若寬度變寬，則存在如下的傾向，即易於沿著纖維配向方向縱向破裂，於製造中或製造後的使用時難以維持其形態。此情況於基礎重量較重的碳纖維束中尤其顯著。因此，較佳為以使碳纖維束的寬度與厚度的比（寬度/厚度）成為 3~10 的方式，調節附隨於旋切刀的導引器的寬度，而控制碳纖維束的寬度。若寬度/厚度為 3 以上，則可抑制利用旋切刀的切斷步驟中的誤切的產生。另一方面，若寬度/厚度超過 10，則雖然不易產生切斷時的誤切，但存在碳纖維束的厚度變得過薄而於切斷後易於產生碳纖維束的縱向破裂，其後的步驟通過性惡化的可能性。另外，於將基礎重量較重的碳纖維束與通用類型同樣地薄薄地擴展開後切斷時，可同時處理的碳纖維本數減少，為彌補該減少部分，需要旋切刀的寬幅化或處理速度的高速

化等，而有可能引起設備方面的負荷或生產效率的下降。

【0065】 再者，碳纖維束的切斷較佳為於使上漿劑水分散液附著於碳纖維束後，對處於濕潤狀態下的碳纖維束來進行。該切斷是利用由上漿劑水分散液的表面張力所產生的收束效果、以及以濕潤狀態的柔軟的狀態吸收切斷時的衝擊性的剪切力來防止纖維破裂的切斷。於該切斷時，較佳為碳纖維束的含水率為 20 質量%～60 質量%，尤其 25 質量%～50 質量%的濕潤狀態。若含水率未滿 20 質量%，則存在切斷時易於產生纖維破裂或起毛的可能性。另外，若含水率超過 60 質量%，則成為水過量地附著於單纖維表面的狀態，因此存在如下的可能性，即藉由水的表面張力將單纖維收束為圓形，且切斷時誤切或刀刃的堵塞的發生頻率變高。另外，為調整含水率，視需要亦可於切斷前使用水或上漿劑水分散液進行追加處理。

【0066】 作為於切斷後對碳纖維束進行乾燥的方法，可列舉熱風乾燥法等。另外，當採用熱風乾燥法時，為提昇水分的蒸發效率，並且防止碳纖維束彼此的黏著，較佳為一面於振動的狀態下移送，一面進行乾燥。再者，若乾燥時的振動過強，則易於產生纖維破裂，碳纖維束的寬度與厚度的比（寬度/厚度）未滿 3 的碳纖維束的比例增多。另外，若振動過弱，則產生纖維彼此的疑似黏著，而成為丸子狀。因此，必需設定成適當的振動條件。另外，為了不僅振落經細分化的碳纖維束，亦使熱風的流通變佳，更佳為一面於網狀振動板上移送，一面進行振動乾燥。另外，為提昇

乾燥效率，亦可併用紅外線放射等輔助方法。

**【0067】** <製造方法>

本發明的碳纖維束可藉由使 0.2 質量%~5.0 質量%的化合物 (a) 附著於上述纖維束的表面而獲得。

於本發明中，較佳為使化合物 (a) 附著於碳纖維束後，在 200°C ~ 300°C 下實施 5 秒鐘 ~ 3 分鐘的熱處理。藉由實施熱處理，附著於碳纖維束的表面的化合物 (a) 受到溫和的熱分解，而更牢固地結合於碳纖維束的表面。其結果，由化合物 (a) 所產生的碳纖維束與基質樹脂的偶合作用得到提昇，可製成與基質樹脂，特別是烯烴系樹脂的界面黏著性更優異的碳纖維束。

**【0068】** 熱處理時間較佳為 5 秒鐘 ~ 3 分鐘。若熱處理時間未滿 5 秒鐘，則上述熱分解有可能不充分，存在難以充分地獲得偶合作用的提昇效果的情況。另一方面，若熱處理時間超過 3 分鐘，則存在如下的可能性，即熱分解的程度變得過度，分子量的下降或附著物的分解飛散變得顯著，而引起偶合作用的下降。

更佳之熱處理條件是於 200°C ~ 300°C 下實施 5 秒鐘 ~ 3 分鐘，進而更佳為於 200°C ~ 260°C 下實施 15 秒鐘 ~ 3 分鐘，特佳為於 220°C ~ 240°C 下實施 20 秒鐘 ~ 40 秒鐘。

**【0069】** 於實施熱處理時，可使用熱風式乾燥機、板式加熱乾燥機、馬弗爐、及滾筒式乾燥機等。作為熱處理方法，可使碳纖維束連續地通過上述乾燥機來進行熱處理，另外，亦可將碳纖維束捲繞於管狀物上，然後利用熱風乾燥機或板式乾燥機對該些管狀

物進行分批處理。較佳之熱處理方法是可進行均勻地熱處理的連續處理。

熱處理的環境並無特別限制，可於空氣中、氮氣中、或惰性氣體中進行處理。

【0070】 當使化合物(a)附著於碳纖維束時，較佳為單獨將化合物(a)作為上漿劑附著於碳纖維束的方法，或者製備使化合物(a)與其他上漿劑一併溶解或分散於水中而成的上漿劑水分散液，然後將上述上漿劑水分散液附著於碳纖維束的方法（上漿處理）。藉由上漿處理，可提高碳纖維束的收束性，同時可提高所獲得的碳纖維束與基質樹脂的親和性。

化合物(a)的附著量如上所述，可藉由調整上漿劑水分散液的固體成分濃度來調節。

【0071】 另外，較佳為於藉由上漿處理使上漿劑水分散液附著於碳纖維束的表面後，實施乾燥處理，進而實施熱處理。藉由實施乾燥處理，可使附著於碳纖維束的上漿劑水分散液中的水分於熱處理前蒸發，可抑制化合物(a)的熱分解物與水分一同飛散。因此，藉由於熱處理前實施乾燥處理，可更牢固且穩定地使化合物(a)附著於碳纖維束的表面。乾燥處理只要可使附著於碳纖維束的上漿劑水分散液中的水分於熱處理前蒸發，則可為任何方法，亦可於 100℃～200℃ 下進行乾燥處理。

【0072】 上漿劑水分散液的濃度並無特別限定，較佳為以上漿劑的濃度計達到 5 質量%～60 質量%的方式利用水進行稀釋。

另外，於上漿劑水分散液中，亦可含有烯烴系熱塑性彈性體樹脂作為輔助成分。烯烴系熱塑性彈性體樹脂是對碳纖維束賦予充分的收束性與懸垂性的樹脂。另外，可確保與聚烯烴系樹脂等基質樹脂的充分的親和性。

作為烯烴系熱塑性彈性體樹脂，可列舉：氫化苯乙烯系熱塑性彈性體、以及乙烯丙烯二烯單體共聚物等。

【0073】 烯烴系熱塑性彈性體依照 ASTM D1525-70 所測定的維氏軟化點較佳為 120℃ 以下，更佳為 110℃ 以下，特佳為 90℃ 以下。其原因在於：相對於在 100℃～200℃ 下進行使上漿劑水分散液附著於碳纖維束的單纖維表面，然後使水分蒸發的步驟（乾燥處理），此時的烯烴系熱塑性彈性體樹脂越是充分地軟化，乾燥後的碳纖維束的收束性越良好。

化合物（a）與烯烴系熱塑性彈性體承擔如上所述的重要的作用，因此為使該作用有效地顯現，分別獨立地決定最低的含量。該些以質量比（化合物（a）/烯烴系熱塑性彈性體）計較佳為 15/1～1/1。

【0074】 當進行上漿處理時，若考慮工業生產，則就安全面及經濟面的觀點而言，較佳為使用使上漿劑分散於水中而成的水性乳液。於此情況下，為使構成成分均勻地分散於水中，使用界面活性劑作為乳化劑。

乳化劑並無特別限定，可使用陰離子系、陽離子系、及非離子系乳化劑等。其中，陰離子系或非離子系乳化劑就乳化性能及

低價格的觀點而言較佳。另外，如後述般，當於水性乳液中添加矽烷偶合劑時，就矽烷偶合劑於水中的穩定性，進而成形品的物性穩定性的觀點而言，特佳為非離子系乳化劑。

【0075】 作為非離子系乳化劑，可列舉：聚乙二醇型（高級醇環氧乙烷加成物、烷基酚環氧乙烷加成物、脂肪酸環氧乙烷加成物、聚丙二醇環氧乙烷加成物等）、以及多元醇型（甘油的脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸烷醇醯胺等）等的乳化劑。但是，非離子系乳化劑的親水/油比值（Hydrophile-Lipophile Balance，HLB）通常使用 8～20 的 HLB。若使用 HLB 為該範圍外的非離子系乳化劑，則存在無法獲得穩定的水性乳液的情況。

【0076】 作為陰離子系乳化劑，可列舉：羧酸鹽型（油酸鉀、油酸鈉等）、磺酸鹽型（十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基苯磺酸銨、二辛基磺基琥珀酸鈉等）、及硫酸酯鹽型（十二烷基硫酸鈉、十二烷基硫酸銨等）等。

【0077】 作為乳化方法，可列舉：使用具備攪拌翼的批量攪拌機的方法，使用球磨機的方法、使用振盪器的方法，以及使用 Gaulin 均質機等高剪切乳化機的方法等。

另外，上述乳化劑只要可將上漿劑乳化，則並無特別限制，通常只要添加 5 質量%～30 質量%左右即可。

【0078】 於分散有上漿劑的水性乳液中，視需要亦可含有其他上漿劑乳液（例如乙酸乙烯酯樹脂乳液、胺基甲酸酯樹脂乳液、丙烯酸樹脂乳液、環氧樹脂乳液等）、或者矽烷偶合劑、及抗靜電劑。

進而，亦可含有潤滑劑或平滑劑。

作為矽烷偶合劑，可使用分子中具有環氧基、乙烯基、胺基、甲基丙烯醯基、丙烯醯基、及直鏈烷基中的任一者的矽烷偶合劑等。矽烷偶合劑可單獨使用一種，亦可混合使用兩者以上。於矽烷偶合劑中，特佳為分子中具有環氧基、胺基、直鏈烷基的環氧基矽烷系、胺基矽烷系、以及直鏈烷基矽烷系。

【0079】 作為環氧基矽烷系矽烷偶合劑的環氧基，較佳為縮水甘油基、以及脂環式環氧基等，作為上述矽烷偶合劑，具體可列舉日本 Unicar 公司製造的 A-186、A-187、AZ-6137、以及 AZ-6165（以上為商品名）等。

作為胺基矽烷系矽烷偶合劑，可列舉具有一級胺、二級胺或兩者的矽烷偶合劑，具體可列舉日本 Unicar 公司製造的 A-1100、A-1110、A-1120、Y-9669、以及 A-1160（以上為商品名）等。

作為直鏈烷基矽烷系矽烷偶合劑的直鏈芳烷基，可列舉具有己基、辛基、以及癸基的直鏈芳烷基，作為上述矽烷偶合劑，具體可列舉日本 Unicar 公司製造的 AZ-6171、AZ-6177（以上為商品名），以及 Shin-Etsu Silicones（股份）製造的 KBM-3103C（商品名）等。

【0080】 矽烷偶合劑的添加量相對於分散有上漿劑的水性乳液的水以外的總分量（總固體分量）100 質量%，較佳為 5 質量%以下，更佳為 4 質量%以下。若添加量超過 5 質量%，則進行矽烷偶合劑的交聯，碳纖維束變硬且變脆弱，易於產生縱向破裂。

另外，有可能成為使界面黏著性下降的原因。

【0081】 作為使用上漿劑水分散液進行上漿處理的方法，可列舉使碳纖維束接觸上漿劑水分散液的方法。具體而言，可列舉：使輥的一部分浸漬於上漿劑水分散液中並進行表面轉印後，使包含單纖維的碳纖維束接觸該輥來使上漿劑水分散液附著的接觸輥方式；以及使包含單纖維的碳纖維束直接浸漬於上漿劑水分散液中，然後視需要使夾輥通過來控制上漿劑水分散液的附著量的浸漬方式等。

再者，於接觸輥方式時，就上漿劑的附著量或碳纖維束寬度控制的觀點而言，特佳為使碳纖維束接觸多根接觸輥，以多個階段來使上漿劑水分散液附著的方式。

較佳為上漿處理後，如上所述般依次進行乾燥處理及熱處理。

【0082】 於本發明中，亦可於上漿處理前，利用預上漿劑對碳纖維束進行預上漿處理。

再者，本發明中的預上漿處理是使預上漿劑附著於碳纖維束的處理。藉由該預上漿處理，可提高碳纖維束的收束性，同時可提高碳纖維束與上述上漿劑的親和性。

【0083】 作為預上漿劑，可使用包含環氧樹脂的預上漿劑。上述預上漿劑與碳纖維的單纖維的親和性或操作性優異，能夠以少量使單纖維收束，故較佳。另外，藉由上述預上漿劑進行了預上漿處理的碳纖維束具有於其後的上漿處理的步驟中，不發生碳纖維束捲繞於輥上等優異的步驟通過性。另外，藉由預上漿劑處理，

與上漿劑的潤濕性亦變得良好，可使上漿劑均勻地附著。

**【0084】** 當利用預上漿劑對碳纖維束進行預上漿處理時，通常使用使水溶性或水分散性環氧樹脂溶解或分散於水中而成的水系預上漿劑溶液。

水溶性或水分散性的環氧樹脂並無特別限定，可使用公知的水溶性或水分散性的環氧樹脂。另外，只要是能夠以水系使用的環氧樹脂，則亦可使用改性環氧樹脂。該些環氧樹脂可單獨使用一種，亦可混合使用兩種以上。另外，就上述上漿處理的步驟中的通過性等的觀點而言，環氧樹脂更佳為併用於室溫下為液狀及固狀的環氧樹脂。

**【0085】** 作為水溶性的環氧樹脂，可列舉：於乙二醇鏈的兩端具有縮水甘油基的環氧樹脂，或者於 A 型、F 型、及 S 型等的雙酚的兩端加成環氧乙烷，且其兩端具有縮水甘油基的環氧樹脂等。另外，亦可使用具有脂環式環氧基代替縮水甘油基的水溶性的環氧樹脂。

作為水分散性的環氧樹脂，可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘骨架型環氧樹脂、脂肪族系環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂（例如大日本油墨化學工業公司製造的 HP7200（商品名））、縮水甘油胺型環氧樹脂、及 DPP 酚醛清漆型環氧樹脂（例如 Japan Epoxy Resins 公司製造的 Epikote157S65（商品名））等。另外，亦可使用具有脂環式環

氧基代替縮水甘油基的水分散性的環氧樹脂。

【0086】 當使用包含水分散性的環氧樹脂的預上漿劑時，較佳為使用進而添加有乳化劑的水性乳液進行預上漿處理。乳化劑並無特別限定，但可使用陰離子系、陽離子系、以及非離子系乳化劑等。其中，陰離子系或非離子系乳化劑因乳化性能良好，且價格低而較佳。另外，非離子系乳化劑因不阻礙上漿劑的穩定性而特佳。

【0087】 藉由預上漿處理而附著於碳纖維束的預上漿劑的附著量相對於碳纖維束整體，較佳為 0.1 質量%～2.0 質量%，更佳為 0.2 質量%～1.2 質量%。若預上漿劑的附著量為上述範圍內，則覆蓋碳纖維的單纖維表面的預上漿劑的分子層為 1 層～3 層左右即可。若附著量未滿 0.1 質量%，則存在如下的情況，即不顯現使預上漿劑附著的效果，無法獲得步驟通過性、操作性、與上漿劑的親和性優異的碳纖維束。另一方面，若附著量超過 2.0 質量%，則單纖維間存在預上漿劑而產生交聯，因單纖維彼此的擬似黏著而導致單纖維間的移動受到束縛，碳纖維束的擴展性變得易於下降。其結果，碳纖維束的均勻性有可能受損。另外，存在如下的可能性，即於其後的上漿處理的步驟中附著的上漿劑的滲透性受到阻礙，難以獲得均勻的碳纖維束等作為碳纖維束的特性惡化。

【0088】 根據本發明的碳纖維束的製造方法，可獲得於碳纖維束上附著有 0.2 質量%～5.0 質量%的含胺基的改性聚烯烴樹脂（化合物（a））的碳纖維束。

化合物(a)是作為如下的有效的偶合劑發揮作用的成分，即其分子中的胺基增強與碳纖維束表面的相互作用，另一方面，骨架的聚烯烴鏈藉由分子的交聯而與聚烯烴系樹脂等基質樹脂，特別是聚丙烯樹脂產生牢固的結合。因此，碳纖維束的表面附著有0.2質量%~5質量%的化合物(a)的本發明的碳纖維束可顯現與聚烯烴系樹脂等基質樹脂的良好的界面黏著性，適合於複合化。

尤其，若將如下的碳纖維束與基質樹脂複合化，則可獲得彎曲強度、衝擊強度、及彎曲彈性模數更優異的熱塑性樹脂組成物，上述碳纖維束是藉由使0.2質量%~5質量%的化合物(a)附著於碳纖維束的表面後，在200℃~300℃下實施5秒鐘~3分鐘的熱處理而獲得的碳纖維束。

#### 【0089】 <熱塑性樹脂組成物>

熱塑性樹脂組成物可藉由於成為基質樹脂的熱塑性樹脂中混練本發明的碳纖維束而獲得。當於熱塑性樹脂中混練碳纖維束時，較佳為將連續狀態或切斷成既定的長度的狀態的碳纖維束供給至擠出機，與熱塑性樹脂進行混練而形成顆粒。

另外，熱塑性樹脂組成物藉由射出成形法等公知的成形法而成形，藉此可提供任意形狀的成形品（碳纖維強化複合成形品）。

【0090】 當製備熱塑性樹脂組成物時，以如下方式調配熱塑性樹脂，即於熱塑性樹脂組成物100質量%中，本發明的碳纖維束的調配量較佳為達到3質量%~60質量%，更佳為達到5質量%~50質量%。若碳纖維束的調配量未滿3質量%，則成形品的機械物性

提昇效果有可能不充分。另外，若碳纖維束的調配量超過 60 質量%，則存在如下的可能性，即無法獲得更顯著的提昇效果，並且顆粒製造時的步驟穩定性下降，另外，顆粒上產生斑點等，成形品的品質穩定性惡化。

【0091】 與本發明的碳纖維束的複合化中所使用的基質樹脂並無特別限制，但就與附著於碳纖維束的單纖維表面的上漿劑（特別是化合物（a））的親和性的觀點而言，最佳為聚丙烯或聚乙烯等聚烯烴系樹脂。另外，除該些樹脂以外，亦可使用選自聚碳酸酯樹脂，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（Acrylonitrile-Butadiene-Styrene，ABS）樹脂，丙烯腈-苯乙烯（Acrylonitrile-Styrene，AS）樹脂，聚甲醛樹脂，尼龍樹脂，聚苯硫醚樹脂，聚醚砜樹脂，聚醚醯亞胺樹脂，聚酯樹脂及該些的合金系樹脂的組群中的至少一種。尤其，當將聚烯烴系樹脂用作基質樹脂時，為進一步提昇機械特性，亦可少量添加各種改性聚烯烴系樹脂。另外，作為基質樹脂，亦可併用熱硬化性樹脂。

【0092】 此處，作為改性聚烯烴系樹脂，可使用將聚烯烴與自由基起始劑、以及不飽和羧酸及/或其酸酐加以調配，並進行熔融混練而獲得的酸改性聚烯烴。作為聚烯烴，較佳為聚丙烯。

作為不飽和羧酸，較佳為順丁烯二酸。另外，不飽和羧酸及/或其酸酐的含量較佳為 0.1 wt%～10 wt%（重量百分比）。

【0093】 以上述方式所獲得的熱塑性樹脂組成物因含有本發明的碳纖維束，故彎曲強度、衝擊強度、以及彎曲彈性模數優異。

## [實例]

【0094】 以下，藉由實例詳細地說明本發明。但是，本發明並不限定於該些實例。

再者，本實例中的各種特性的測定及評價是藉由以下的方法來進行。

【0095】 (1) 碳纖維束的單纖維表面的皺褶的深度的測定

碳纖維束的單纖維表面所存在的皺褶的深度是由圓周長度  $2\ \mu\text{m}$  × 纖維軸方向長度  $1\ \mu\text{m}$  的區域中的最高部與最低部的高低差所規定的。高低差是基於使用掃描型原子力顯微鏡 (AFM) 掃描單纖維的表面所獲得的表面形狀而測定的。具體而言，如下所示。

將數根碳纖維束的單纖維放置於試樣台上，固定兩端，進而於周圍塗佈 Dotite 而製成測定樣品。藉由原子力顯微鏡 (Seiko Instruments 公司製造，「SPI3700/SPA-300 (商品名)」)，使用氮化矽製的懸臂，以 AFM 模式遍及纖維軸方向長度  $1\ \mu\text{m}$  而於單纖維的圓周方向上一點點地移動  $2\ \mu\text{m} \sim 7\ \mu\text{m}$  的範圍，同時反覆地掃描。藉由二維傅里葉變換將所獲得的測定圖像的低頻率成分截斷後，進行逆變換。自以上述方式所獲得的單纖維的去除了曲率的剖面的平面圖像，讀取圓周長度  $2\ \mu\text{m}$  × 纖維軸方向長度  $1\ \mu\text{m}$  的區域中的最高部與最低部的高低差並進行評價。

【0096】 (2) 碳纖維束的單纖維剖面的長徑與短徑的比 (長徑/短徑) 的計算

使測定用的碳纖維束通過內徑為  $1\ \text{mm}$  的氯乙烯樹脂製的管

內後，使用刀將其切成原片而製成試樣。

繼而，將試樣以剖面朝上的方式黏著於 SEM 試樣台上，進而將 Au 濺鍍成約 10 nm 的厚度後，利用掃描型電子顯微鏡( PHILIPS 公司製造，「XL20 (商品名)」)，於加速電壓為 7.00 kV，動作距離為 31 mm 的條件下觀察剖面，並測定單纖維剖面的長徑及短徑，藉此進行評價。

**【0097】 (3) 股線強度、及股線彈性模數的測定**

依照 JIS R7608 進行測定。

**【0098】 (4) 預上漿劑的附著量的測定**

依照 JIS R7604，藉由利用甲基乙基酮的索式萃取法測定預上漿處理後的碳纖維束的預上漿劑附著量。

**【0099】 (5) 上漿劑的附著量的測定**

依照 SACMA 法的 SRM14-90，藉由熱分解法，根據熱分解處理前後的質量差測定附著於碳纖維束上的上漿劑的合計量，並將其作為相對於熱分解處理前的碳纖維束的附著率，根據下述式(1)求出附著量。

但是，當併用化合物(a)與其以外的成分作為上漿劑時，化合物(a)的附著量是將上漿劑水分散液中的固體成分作為總體，使用化合物(a)的含有質量比來計算。另外，當於上漿處理前進行預上漿處理時，將相對於預上漿劑的附著量的增加部分作為上漿劑的合計量來計算，並根據下述式(1)求出附著量。

$$\text{附著量}(\%) = 100 \times (W1 - W2) / W1 \cdots (1)$$

W1：熱分解處理前的碳纖維的質量

W2：熱分解處理後的碳纖維的質量

【0100】 (6) 含水量的測定

使切斷成既定的長度的碳纖維束於 110℃ 下乾燥 1 小時，將乾燥前後的質量變化部分作為含水量。

【0101】 (7) 極限黏度 $[\eta]$ 的測定

含胺基的改性聚烯烴樹脂的極限黏度 $[\eta]$ 是使用自動黏度計 (Rigo (股份) 公司製造, 「VNR-53 型」) 來測定。使用於溶劑中添加 1 g/L 的作為抗氧化劑的 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚 (以下, BHT) 而成的四氫萘, 藉由烏別洛特型毛細管黏度計於測定溫度為 135℃, 試樣濃度為 0.8 g/L~1.6 g/L 的條件下進行測定。

【0102】 (8) 胺基含有率的測定

含胺基的改性聚烯烴樹脂的胺基含有率是依照 *Macromolecules*, 第 26 卷, 2087-2088 頁, (1993 年) 中所記載的方法進行測定。

首先, 將含胺基的改性聚烯烴 1.0 g、對二甲苯 50 mL、吡啶 10 mL、苯甲醯氯 5 mL 添加至 200 mL 的二口茄型燒瓶中, 於氮氣環境下, 以 140℃ 加熱攪拌 6 小時, 從而獲得聚合物溶液。

繼而, 將所獲得的聚合物溶液添加至 1 L 的甲醇中並充分攪拌, 對所析出的固體部分 (聚合物) 進行過濾回收。進而, 利用甲醇將其清洗數次後, 於 80℃ 下真空乾燥 6 小時。將由此所獲得的聚合物於 190℃ 下擠壓成形後, 測定紅外線吸收光譜。

於胺基的定量中，使用由胺基與苯甲醯氯的反應所生成的羰基（C=O）的吸收（ $1645\text{ cm}^{-1}$ ）與聚烯烴所特有的吸收帶的吸光度的比。於定量時，根據聚烯烴粉末與各種量的 1-丁基(2-甲基丙基)苯甲醯胺的摻合物（ $190^{\circ}\text{C}$ ，擠壓成形品）的紅外線吸收光譜製作校準曲線，並使用該校準曲線。

【0103】 （9）熔融流動速率（Melt Flow Rate，MFR）的測定

依照 JIS K 7210，於溫度為  $230^{\circ}\text{C}$ ，荷重為 2.16 kg 的條件下進行測定。

【0104】 （10）拉伸破壞應力的評價

按照 JIS K 7161 進行測定。

【0105】 （11）彎曲強度、以及彎曲彈性模數的評價

按照 JIS K 7171 進行測定。

【0106】 （12）夏比衝擊強度的評價

按照 JIS K 7111 進行測定。

【0107】 <含胺基的改性聚烯烴樹脂的製造>

（化合物（a-1））

乙二胺的對甲苯磺酸部分中和鹽的製備；

於具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗、以及回流冷卻器的內部容積為 5 L 的可分離式燒瓶中加入甲醇 1.5 L 與對甲苯磺酸一水合物 475 g（2.5 莫耳）進行溶解。一面利用冰浴進行冷卻，一面將使乙二胺 750 g（12.5 莫耳）溶解於甲醇 1.5 L 中而成的溶液以如使溫度保持為  $10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$  的速度滴加。滴加結束後，加熱至  $70^{\circ}\text{C}$ ，

繼而進行減壓，餾去甲醇及來反應的乙二胺，結果析出 663 g 的白色固體。

取出所獲得的白色固體，利用甲苯 1.5 L 使其成為漿料狀後進行過濾，進而利用 0.5 L 的甲苯清洗 2 次，並將所獲得的白色粉末減壓乾燥。產量為 540 g。將溴酚藍作為指示劑，利用 0.5 N 的鹽酸對該白色粉末進行滴加，結果為  $4.21 \times 10^{-3}$  eq/g，可確認係乙二胺的對甲苯磺酸的部分中和鹽。

【0108】 化合物 (a-1) 的製備；

於具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗、以及迪安-斯塔克分水器的內部容積為 5 L 的可分離式燒瓶中，加入對二甲苯 3 L，乙烯-丙烯酸乙酯-順丁烯二酸酐（質量比：67.8/29.1/3.1）共聚物（質量平均分子量： $M_w = 50000$ ，數量平均分子量：20000）500 g，使用油浴進行加熱，然後於 140°C、對二甲苯回流下進行溶解。

繼而，歷時 3 小時緩慢地滴加含有先前製備的乙二胺的對甲苯磺酸部分中和鹽 75.0 g 的 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮（DMI）的溶液 390 g。於此期間，將反應混合物保持為對二甲苯回流下的溫度進行醯亞胺化，然後利用迪安-斯塔克分水器將所生成並共沸的水去除至系統外。

自上述二胺的部分中和鹽的滴加開始起持續反應 10 小時後，進行冷卻，然後將反應混合物投入至 25 L 的甲醇中，將產物作為沈澱物加以回收。將該沈澱物於含有碳酸鉀 30 g 的水/甲醇（容積比為 1/1）溶液中浸漬一晚後，進行過濾分離，利用水及甲醇充分

清洗後，進行乾燥，從而獲得化合物（a-1）。產量為 500 g。

將以上述方式所獲得的化合物（a-1）的一部分於 190°C 下擠壓成形，然後測定其的紅外線吸收光譜，結果於 3400  $\text{cm}^{-1}$  中觀測到胺基的吸收，於 1775  $\text{cm}^{-1}$  及 1695  $\text{cm}^{-1}$  中觀測到基於醯亞胺環的吸收，可確認已獲得作為目標的含胺基的改性聚烯烴樹脂。

另外，所獲得的化合物（a-1）的極限黏度（於 135°C 的四氫蔡中測定）為 0.3 dL/g。另外，胺基含有率為 1.0 mol%。

#### 【0109】（化合物（a-2））

於具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗、以及迪安-斯塔克分水器的內部容積為 5 L 的可分離式燒瓶中，加入對二甲苯 3 L、順丁烯二酸酐接枝聚乙烯（三洋化成工業公司製造，商品名：Yumex2000，順丁烯二酸酐含有率為 5.2 質量%，質量平均分子量為 16000，數量平均分子量為 4000）500 g，使用油浴進行加熱，然後於 140°C、對二甲苯回流下進行溶解。

繼而，歷時 3 小時緩慢地滴加含有化合物（a-1）的製造中所製備的乙二胺的對甲苯磺酸部分中和鹽 75.0 g 的 DMI 的溶液 390 g。

於此期間，將反應混合物保持為對二甲苯回流下的溫度進行醯亞胺化，然後利用迪安-斯塔克分水器將所生成並共沸的水去除至系統外。自上述二胺的部分中和鹽的滴加開始起持續反應 10 小時後，進行冷卻，然後將反應混合物投入至 25 L 的甲醇中，將產物作為沈澱物加以回收。將該沈澱物於含有碳酸鉀 30 g 的水/甲醇

(容積比為 1/1) 溶液中浸漬一晚後，進行過濾分離，利用水及甲醇充分清洗後，進行乾燥，從而獲得化合物 (a-2)。產量為 500 g。

將以上述方式所獲得的化合物 (a-2) 的一部分於 190°C 下擠壓成形，然後測定其紅外線吸收光譜，結果於 3400  $\text{cm}^{-1}$  中觀測到胺基的吸收，於 1775  $\text{cm}^{-1}$  及 1695  $\text{cm}^{-1}$  中觀測到基於醯亞胺環的吸收，可確認已獲得作為目標的含胺基的改性聚烯烴樹脂。

另外，所獲得的化合物 (a-2) 的極限黏度（於 135°C 的四氫蔡中測定）為 0.24 dL/g。另外，胺基含有率為 1.5 mol%。

#### 【0110】（化合物 (a-3)）

於具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗、以及迪安-斯塔克分水器的內部容積為 5 L 的可分離式燒瓶中，加入對二甲苯 3 L、順丁烯二酸酐接枝聚丙烯（三洋化成工業公司製造，商品名：Yumex1001，順丁烯二酸酐含有率為 2.5 質量%，質量平均分子量為 15000，數量平均分子量為 5500）500 g，使用油浴進行加熱，然後於 140°C、對二甲苯回流下進行溶解。

繼而，歷時 3 小時緩慢地滴加含有化合物 (a-1) 的製造中所製備的乙二胺的對甲苯磺酸部分中和鹽 75.0 g 的 DMI 的溶液 390 g。

於此期間，將反應混合物保持為對二甲苯回流下的溫度進行醯亞胺化，然後利用迪安-斯塔克分水器將所生成並共沸的水去除至系統外。自上述二胺的部分中和鹽的滴加開始起持續反應 10 小時後，進行冷卻，然後將反應混合物投入至 25 L 的甲醇中，將產

物作為沈澱物加以回收。將該沈澱物於含有碳酸鉀 30 g 的水/甲醇（容積比為 1/1）溶液中浸漬一晚後，進行過濾分離，利用水及甲醇充分清洗後，進行乾燥，從而獲得化合物（a-3）。產量為 500 g。

將以上述方式所獲得的化合物（a-3）的一部分於 190℃ 下擠壓成形，然後測定其的紅外線吸收光譜，結果於 3400  $\text{cm}^{-1}$  中觀測到胺基的吸收，於 1775  $\text{cm}^{-1}$  及 1695  $\text{cm}^{-1}$  中觀測到基於醯亞胺環的吸收，可確認已獲得作為目標的含胺基的改性聚烯烴樹脂。

另外，所獲得的化合物（a-3）的極限黏度（於 135℃ 的四氫萘中測定）為 0.33 dL/g。另外，胺基含有率為 0.95 mol%。

#### 【0111】 <上漿劑水分散液的製備>

使用先前所獲得的各含胺基的改性聚烯烴樹脂（化合物（a-1）～化合物（a-3）），以如下方式製備上漿劑水分散液。

首先，將作為上漿劑主成分的含胺基的改性聚烯烴樹脂粉碎成粒徑為 20  $\mu\text{m}$  以下的粉體，然後將該粉體與非離子系界面活性劑（旭電化公司製造，「Pluronic F108（商品名）」）以質量比（粉體/界面活性劑）80/20 加以混合，從而製成上漿劑。以使上述上漿劑的濃度達到 35 質量%的方式，利用具有高剪切攪拌翼的均質攪拌機使其分散於水中。然後，使其通過超高壓均質機（Mizuho Industrial（股份）製造，「Microfluidizer M-110-E/H」）3 次，從而獲得穩定的水乳化物（上漿劑水分散液）。

所獲得的上漿劑水分散液中的上漿劑的濃度為 34 質量%，平均粒徑為 0.2  $\mu\text{m}$ 。

【0112】 <碳纖維束的物性>

使用將聚丙烯酸纖維作為原料的碳纖維束（三菱麗陽公司製造，「TR50S-15L」、「TR50S-50L」及「TR40-12L」，均為預上漿未處理品）作為碳纖維束。將各碳纖維束的物性示於表 1。

【0113】 [表 1]

| 碳纖維束（原料）    | TR50S-15L | TR50S-50L | TR40-12L |
|-------------|-----------|-----------|----------|
| 皺褶的深度（nm）   | 100       | 60        | 10       |
| 長徑/短徑       | 1.1       | 1.6       | 1.0      |
| 基礎重量（g/m）   | 1.0       | 3.3       | 0.8      |
| 長纖維數（根）     | 15,000    | 50,000    | 12,000   |
| 股線強度（MPa）   | 4900      | 4800      | 4600     |
| 股線彈性模數（GPa） | 240       | 240       | 235      |

【0114】 <碳纖維束的製造>

（碳纖維束（CF-1））

使用「TR50S-15L」作為碳纖維束。

對使用化合物（a-1）作為含胺基的改性聚烯烴樹脂所製備的上漿劑水分散液進行稀釋，以使其濃度達到 2.0 質量%。使碳纖維束浸漬於充滿該經稀釋的溶液的具有自由輥的浸漬槽內。其後，於 150℃ 下進行 1 分鐘熱風乾燥處理後將其捲繞於捲線軸上，從而獲得碳纖維束（CF-1）。將所獲得的碳纖維束（CF-1）的上漿劑的附著量示於表 2。

【0115】 （碳纖維束（CF-2））

自先前的碳纖維束（CF-1）的製造中捲繞於捲線軸上的碳纖

維束中，取回碳纖維束（CF-1），利用馬弗爐於 230℃ 下進行 25 秒鐘熱處理後，再次將其捲繞於捲線軸上，從而獲得碳纖維束（CF-2）。熱處理的環境是於空氣中實施。將所獲得的碳纖維束（CF-2）的上漿劑的附著量示於表 2。

**【0116】** （碳纖維束（CF-3））

使用順丁烯二酸酐改性聚丙烯樹脂（東洋化成公司製造，「H-1100P」，於 135℃ 的四氫蔡中所測定的極限黏度 $[\eta]$ ：0.58 dl/g，順丁烯二酸酐含量：5.6 質量%）代替化合物（a-1），除此以外，以與先前所示的上漿劑水分散液的製備方法相同的方式製備上漿劑水分散液（濃度為 2.8 質量%）。除浸漬於充滿上述上漿劑水分散液的具有自由輥的浸漬槽內以外，以與碳纖維束（CF-1）的製造方法相同的方法獲得碳纖維束（CF-3）。將所獲得的碳纖維束（CF-3）的上漿劑的附著量示於表 2。

**【0117】** （碳纖維束（CF-4））

自先前的碳纖維束（CF-3）的製造中捲繞於捲線軸上的碳纖維束中，取回碳纖維束（CF-3），利用馬弗爐於 230℃ 下進行 25 秒鐘熱處理後，再次將其捲繞於捲線軸上，從而獲得碳纖維束（CF-4）。熱處理的環境是於空氣中實施。將所獲得的碳纖維束（CF-4）的上漿劑的附著量示於表 2（0.8 wt%）。

**【0118】** （碳纖維束（CF-5））

除浸漬於充滿胺基甲酸酯樹脂（DIC 公司製造，「Hydran HW-930」）的水分散液（濃度為 1.2 質量%）的具有自由輥的浸漬

槽內以外，以與碳纖維束（CF-1）的製造方法相同的方法獲得碳纖維束（CF-5）。將所獲得的碳纖維束（CF-5）的上漿劑的附著量示於表 2。

【0119】 [表 2]

| 碳纖維束         |         | CF-1      | CF-2      | CF-3        | CF-4        | CF-5      |
|--------------|---------|-----------|-----------|-------------|-------------|-----------|
| 碳纖維束（原料）     |         | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L   | TR50S-15L   | TR50S-15L |
| 上漿劑主成分       |         | （a-1）     | （a-1）     | 順丁烯二酸酐改性聚丙烯 | 順丁烯二酸酐改性聚丙烯 | 胺基甲酸酯樹脂   |
| 乾燥處理溫度（℃）    |         | 150       | 150       | 150         | 150         | 150       |
| 熱處理條件        | 處理時間（秒） | 無         | 230       | 無           | 230         | 無         |
|              | 處理溫度（℃） |           | 25        |             | 25          |           |
| 上漿劑的附著量（質量％） |         | 0.6       | 0.6       | 0.8         | 0.8         | 0.4       |

【0120】 <實例 1～實例 4、以及比較例 1～比較例 3>

使用表 3 所示的種類與調配量的碳纖維束、以及基質樹脂，以如下方式製造含碳纖維的顆粒。

再者，表 3 所示的各基質樹脂如下所示。

PP-1：聚丙烯均聚物（Primepolymer 公司製造，「J-3000GV」，MFR=30 g/10 min），

PP-2：聚丙烯均聚物（Primepolymer 公司製造，「H-50000」，MFR=500 g/10 min），

MPP-1：順丁烯二酸酐改性聚丙烯（東洋化成公司製造，「H-1100P」，於 135℃ 的四氫蔡中所測定的極限黏度 $[\eta]$ ：0.58 dl/g，順丁烯二酸酐含量：5.6 wt%）。

【0121】 （含碳纖維的顆粒的製造）

首先，以表 3 所示的調配量混合 PP-1、PP-2、以及 MPP-1，於 280℃ 下熔融後自擠出機供給至模具內的含浸槽。

另外，使表 3 所示的調配量的碳纖維束通過溫度為 200℃ 的預熱部而預熱後，將其引導至供給有加熱至 280℃ 的上述經熔融的樹脂的含浸槽內。將供給速度調整為 10 m/min 後將碳纖維束送入至模具內，利用含浸槽使熔融樹脂含浸於碳纖維束，然後自模具中抽出碳纖維束進行冷卻，使用製粒機進行切斷後獲得長度為 8 mm，直徑為 2.2 mm 的含碳纖維的顆粒。

【0122】 （含碳纖維的顆粒的評價）

將所獲得的含碳纖維的顆粒 100 質量份與作為稀釋樹脂的表

3 所示的量的 PP-1 加以混合，製造碳纖維強化聚丙烯樹脂摻合物。

使用所獲得的碳纖維強化聚丙烯樹脂摻合物進行射出成形，製作上述評價項目的測定規格用的試驗片。對上述試驗片的機械性能（拉伸破壞應力、彎曲強度、彎曲彈性模數、以及夏比衝擊強度）進行評價。將結果示於表 3。

【0123】 [表 3]

|                                     |               | 實例               |       |       |       |       | 比較例   |       |       |     |
|-------------------------------------|---------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
|                                     |               | 1                | 2     | 3     | 4     |       | 1     | 2     | 3     |     |
| 含碳纖維的顆粒                             | 基質樹脂（質量％）     | PP-1             | 28    | 28    | 27    | 27    | 28    | 28    | 28    | 28  |
|                                     |               | PP-2             | 28    | 28    | 27    | 27    | 28    | 28    | 28    | 28  |
|                                     |               | MPP-1            | 4     | 4     | 6     | 6     | 4     | 4     | 4     | 4   |
|                                     | 碳纖維束（質量％）     | CF-1             | 40    |       |       |       |       |       |       |     |
|                                     |               | CF-2             |       | 40    | 40    | 40    |       |       |       |     |
|                                     |               | CF-3             |       |       |       |       | 40    |       |       |     |
|                                     |               | CF-4             |       |       |       |       |       |       |       | 40  |
|                                     |               | CF-5             |       |       |       |       |       | 40    |       |     |
|                                     | 碳纖維強化聚丙烯樹脂混合物 | 稀釋樹脂（PP-1）（質量份）  | 100   | 100   | 100   | 33    | 100   | 100   | 100   | 100 |
|                                     |               | 樹脂混合物中的碳纖維量（質量％） | 20    | 20    | 20    | 30    | 20    | 20    | 20    | 20  |
|                                     | 機械性能評價        | 拉伸破壞應力（MPa）      | 158   | 181   | 167   | 178   | 145   | 100   | 100   | 147 |
|                                     |               | 彎曲強度（MPa）        | 220   | 253   | 256   | 282   | 195   | 135   | 198   |     |
|                                     |               | 彎曲彈性模數（MPa）      | 12700 | 12800 | 12800 | 17500 | 11400 | 11000 | 11500 |     |
| 夏比衝擊強度（kJ/m <sup>2</sup> ）（23℃，有凹口） |               | 18               | 19    | 20    | 23    | 16    | 10    | 16    |       |     |
|                                     |               |                  |       |       |       |       |       |       |       |     |

**【0124】** <實例 5～實例 21、以及比較例 4～比較例 5>

(碳纖維束的製造)

使用表 4、5 所示的種類的碳纖維束。

使碳纖維束浸漬於充滿如下溶液的具有自由輥的浸漬槽內後，於 150℃ 下進行 1 分鐘熱風乾燥處理，上述溶液是將使用表 4、5 所示的種類的含胺基的改性聚烯烴樹脂（上漿劑主成分）所製備的上漿劑水分散液以濃度達到 2.0 質量%的方式稀釋而成的溶液。

繼而，於表 4、5 所示的熱處理條件（處理溫度及處理時間）下實施熱處理，製造碳纖維束。再者，熱處理是於馬弗爐內進行，且在空氣中實施。另外，當未實施熱處理時，於表中記載為「無」。

將所獲得的碳纖維束的上漿劑的附著量示於表 4、5。

**【0125】** (含碳纖維的顆粒的製造及評價)

使基質樹脂、以及碳纖維束（CF）的調配比為 PP-1/PP-2/MPP-1/CF=28/28/4/40，除此以外，以與實例 1～實例 4、以及比較例 1～比較例 3 相同的方式製造含碳纖維的顆粒。

進而，將 100 質量份的所獲得的含碳纖維的顆粒與 100 質量份的作為稀釋樹脂的 PP-1 加以混合，製成碳纖維量為 20 質量%的碳纖維強化聚丙烯樹脂摻合物。

針對所獲得的碳纖維強化聚丙烯樹脂摻合物，以與實例 1～實例 4、以及比較例 1～比較例 3 相同的方式製作試驗片，並評價機械性能。將結果示於表 4、5。

【0126】 [表 4]

|            |                                         | 實例        |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|------------|-----------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|            |                                         | 5         | 6         | 7         | 8         | 9         | 10        | 11        | 12        | 13        | 14        |
| 碳纖維束（原料）   |                                         | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L |
| 上漿劑主成分     |                                         | (a-2)     | (a-2)     | (a-3)     | (a-3)     | (a-1)     | (a-1)     | (a-1)     | (a-1)     | (a-1)     | (a-1)     |
| 乾燥處理溫度（℃）  |                                         | 150       | 150       | 150       | 150       | 150       | 150       | 150       | 150       | 150       | 150       |
| 熱處理條件      | 處理溫度（℃）                                 | 無         | 230       | 無         | 230       | 230       | 230       | 230       | 230       | 190       | 200       |
|            | 處理時間（秒）                                 |           | 25        |           | 25        | 5         | 20        | 60        | 150       | 25        | 25        |
| 上漿劑的附著量（%） |                                         | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       |
| 機械性能評價     | 拉伸破壞應力（MPa）                             | 170       | 210       | 150       | 151       | 162       | 178       | 175       | 165       | 155       | 170       |
|            | 彎曲強度（MPa）                               | 300       | 300       | 205       | 225       | 230       | 250       | 245       | 240       | 226       | 245       |
|            | 彎曲彈性模數（MPa）                             | 12500     | 12500     | 12100     | 12700     | 12000     | 12500     | 12400     | 12700     | 12700     | 12500     |
|            | 夏比衝擊強度（kJ/m <sup>2</sup> ）<br>（23℃，有凹口） | 23        | 28        | 17        | 19        | 18        | 19        | 19        | 18        | 17        | 19        |

【0127】 [表 5]

|            |                                             | 實例                 |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 比較例                |  |  |
|------------|---------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|--|
|            |                                             | 15                 | 16                 | 17                 | 18                 | 19                 | 20                 | 21                 | 4                  | 5                  |  |  |
| 碳纖維束（原料）   |                                             | TR50S-15L<br>(a-1) | TR50S-15L<br>(a-1) | TR50S-15L<br>(a-1) | TR50S-50L<br>(a-1) | TR40S-12L<br>(a-1) | TR50S-15L<br>(a-1) | TR50S-15L<br>(a-1) | TR50S-15L<br>(a-1) | TR50S-15L<br>(a-1) |  |  |
| 上漿劑主成分     |                                             | 150                | 150                | 150                | 150                | 150                | 120                | 180                | 150                | 150                |  |  |
| 熱處理<br>條件  | 乾燥處理溫度（℃）                                   | 250                | 270                | 300                | 230                | 230                | 230                | 230                | 230                | 230                |  |  |
|            | 處理溫度（℃）                                     | 25                 | 25                 | 10                 | 25                 | 25                 | 25                 | 25                 | 25                 | 25                 |  |  |
|            | 處理時間（秒）                                     | 0.8                | 0.8                | 0.8                | 0.5                | 0.4                | 0.8                | 0.8                | 0.15               | 6.0                |  |  |
| 上漿劑的附著量（%） |                                             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |  |  |
| 機械性<br>能評價 | 拉伸破壞應力<br>（MPa）                             | 160                | 153                | 150                | 180                | 160                | 178                | 185                | 120                | 142                |  |  |
|            | 彎曲強度（MPa）                                   | 235                | 215                | 210                | 245                | 220                | 250                | 260                | 150                | 190                |  |  |
|            | 彎曲彈性模數<br>（MPa）                             | 12200              | 12300              | 12500              | 12600              | 12200              | 12700              | 12900              | 11400              | 12000              |  |  |
|            | 夏比衝擊強度<br>（kJ/m <sup>2</sup> ）（23℃，有<br>凹口） | 18                 | 17                 | 17                 | 20                 | 20                 | 19                 | 20                 | 16                 | 16                 |  |  |

**【0128】** <實例 22～實例 23>

(碳纖維束 (CF-6)、(CF-7) 的製造)

使用「TR50S-15L」作為碳纖維束，藉由包含環氧化合物的水分散型的預上漿劑進行預上漿處理，乾燥後，將碳纖維束捲繞於捲線軸上，從而獲得經預上漿處理的碳纖維束。

作為預上漿劑，併用主劑 (Japan Epoxy Resins 公司製造的「Epikote828」(商品名) 50 質量份與 Japan Epoxy Resins 公司製造的「Epikote1001」(商品名) 30 質量份的混合物) 與乳化劑 (旭電化公司製造的「Pluronic F88」(商品名) 20 質量份)，且以使附著量達到 0.4 質量%的方式調整條件。

**【0129】** 繼而，使經預上漿處理的碳纖維束於開纖棍與碳纖維寬度限製棍上交替地通過多次，而形成既定的碳纖維寬度。

另外，將接觸輥的一部分浸漬於充滿如下溶液的槽內，該溶液是將使用化合物 (a-1) 作為含胺基的改性聚烯烴樹脂所製備的上漿劑水分散液以濃度達到 5.0 質量%的方式稀釋而成的溶液，於接觸輥表面進行轉印後，使形成既定的碳纖維寬度的碳纖維束接觸上述接觸輥表面，藉此使上漿劑水分散液附著。此時，使用 2 個接觸輥，對碳纖維束的表背兩面實施上漿劑水分散液的附著。

繼而，使用旋切刀將碳纖維束切斷成既定長度 (6 mm)，最後，將其連續地投入至設定為 150℃ 的地板振動式熱風乾燥爐內進行乾燥，藉此獲得碳纖維束 (CF-6)。將所獲得的碳纖維束 (CF-6) 的上漿劑的附著量示於表 6。

【0130】 進而，利用馬弗爐，於空氣中，且在 230℃ 下對碳纖維束（CF-6）進行 25 秒鐘熱處理，從而獲得碳纖維束（CF-7）。將所獲得的碳纖維束（CF-7）的上漿劑的附著量示於表 6。

【0131】 （含碳纖維的顆粒的製造及評價）

將基質樹脂、以及碳纖維束的種類與調配比如表 7 所示般變更，除此以外，以與實例 1～實例 4、以及比較例 1～比較例 3 相同的方式製造含碳纖維的顆粒。

進而，將 100 質量份的所獲得的含碳纖維的顆粒與 100 質量份的作為稀釋樹脂的 PP-1 加以混合，製成碳纖維量為 20 質量%的碳纖維強化聚丙烯樹脂摻合物。

針對所獲得的碳纖維強化聚丙烯樹脂摻合物，以與實例 1～實例 4、以及比較例 1～比較例 3 相同的方式製作試驗片，並評價機械性能。將結果示於表 7。

【0132】 <比較例 6>

（碳纖維束（CF-8）的製造）

使用胺基甲酸酯樹脂（DIC 公司製造，「Hydran HW-930」）的水分散液（濃度為 4.0 質量%）作為上漿劑水分散液，除此以外，以與製造碳纖維束（CF-6）相同的方式獲得碳纖維束（CF-8）。將所獲得的碳纖維束（CF-8）的上漿劑的附著量示於表 6。

【0133】 （含碳纖維的顆粒的製造及評價）

將基質樹脂、以及碳纖維束的種類與調配比如表 7 所示般變更，除此以外，以與實例 1～實例 4、以及比較例 1～比較例 3 相

同的方式製造含碳纖維的顆粒。

進而，將 100 質量份的所獲得的含碳纖維的顆粒與 100 質量份的作為稀釋樹脂的 PP-1 加以混合，製成碳纖維量為 20 質量%的碳纖維強化聚丙烯樹脂摻合物。

針對所獲得的碳纖維強化聚丙烯樹脂摻合物，以與實例 1～實例 4、以及比較例 1～比較例 3 相同的方式製作試驗片，並評價機械性能。將結果示於表 7。

【0134】 [表 6]

| 碳纖維束         |         | CF-6      | CF-7      | CF-8      |
|--------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| 碳纖維束（原料）     |         | TR50S-15L | TR50S-15L | TR50S-15L |
| 上漿劑主成分       |         | (a-1)     | (a-1)     | 胺基甲酸酯樹脂   |
| 乾燥處理溫度（℃）    |         | 150       | 150       | 150       |
| 熱處理條件        | 處理溫度（℃） | 無         | 230       | 無         |
|              | 處理時間（秒） |           | 25        |           |
| 上漿劑的附著量（質量%） |         | 2.5       | 2.5       | 2.0       |

【0135】 [表 7]

| 碳纖維束          |                                     |       | 實例   |      | 比較例  |
|---------------|-------------------------------------|-------|------|------|------|
|               |                                     |       | 22   | 23   | 6    |
| 含碳纖維的顆粒       | 基質樹脂（質量%）                           | PP-1  | 28   | 28   | 28   |
|               |                                     | PP-2  | 28   | 28   | 28   |
|               |                                     | MPP-1 | 4    | 4    | 4    |
|               | 碳纖維束（質量%）                           | CF-6  | 40   |      |      |
|               |                                     | CF-7  |      | 40   |      |
|               |                                     | CF-8  |      |      | 40   |
| 碳纖維強化聚丙烯樹脂摻合物 | 稀釋樹脂（PP-1）（質量份）                     |       | 100  | 100  | 100  |
|               | 樹脂摻合物中的碳纖維量（質量%）                    |       | 20   | 20   | 20   |
| 機械性能評價        | 拉伸破壞應力（MPa）                         |       | 120  | 140  | 90   |
|               | 彎曲強度（MPa）                           |       | 160  | 190  | 100  |
|               | 彎曲彈性模數（MPa）                         |       | 9500 | 9500 | 9000 |
|               | 夏比衝擊強度（kJ/m <sup>2</sup> ）（23℃，有凹口） |       | 10   | 12   | 6    |

【0136】 如根據表 1～表 7 的結果可明確般，實例的含有碳纖維束的含碳纖維的顆粒與比較例相比，機械性能（拉伸破壞應力、彎曲強度、彎曲彈性模數、以及夏比衝擊強度）更優異，並且該些特性的平衡性亦良好。

本發明的碳纖維束與基質樹脂的親和性優異。

[產業上的可利用性]

【0137】 本發明的碳纖維束可顯現與聚烯烴系樹脂，特別是聚丙烯樹脂的良好的界面黏著性，且對於聚烯烴系樹脂的強化有用。

【0138】 另外，根據本發明的碳纖維束的製造方法，可顯現與聚烯烴系樹脂，特別是聚丙烯樹脂的良好的界面黏著性，因此可獲

得對於聚烯烴系樹脂的強化有用的碳纖維束。

【0139】 雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

#### 【符號說明】

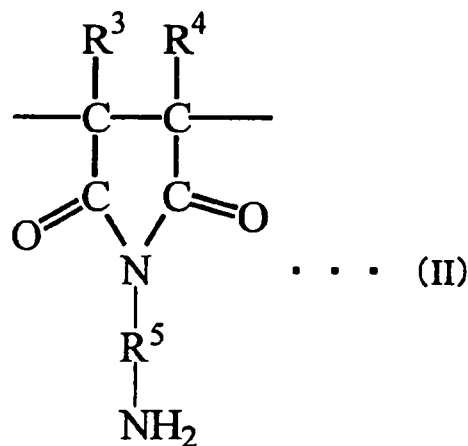
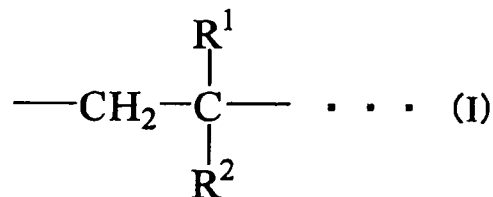
【0140】

無

## 申請專利範圍

1. 一種碳纖維束，其是於碳纖維束上附著有含胺基的改性聚烯烴樹脂的碳纖維束，且

上述含胺基的改性聚烯烴樹脂是具有胺基，且分子內含有以下述通式 (I) 所表示的重複單元 70 莫耳%~99.98 莫耳%、以及以下述通式 (II) 所表示的重複單元 0.02 莫耳%~30 莫耳%的共聚物；



式 (I) 及 (II) 中， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  分別獨立地表示氫原子、碳數為 1~10 的烷基、碳數為 3~8 的環烷基、碳數為 6~10 的芳基、碳數為 1~4 的烷氧基、碳數為 1~18 的烷氧羰基、或碳數為 1~17 的烷基羧基， $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  分別獨立地表示氫原子、或碳數為 1~6 的烷基， $\text{R}^5$  表示碳數為 1~12 的伸烷基、碳數為 5~17 的伸環烷基、

碳數為 6~12 的伸芳基、碳數為 7~12 的芳基伸烷基、或碳數為 4~30 的聚氧伸烷基； $R^1 \sim R^5$  於每個重複單元中分別可相同，亦可不同，

上述含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著量為 0.2 質量%~5.0 質量%。

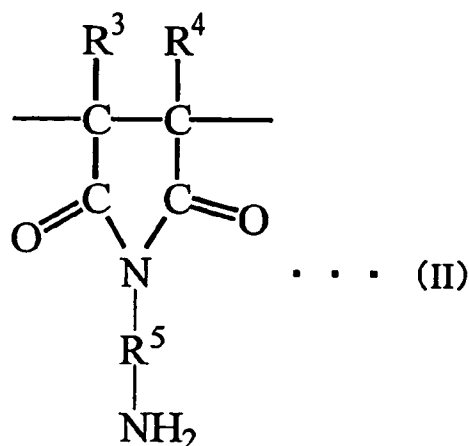
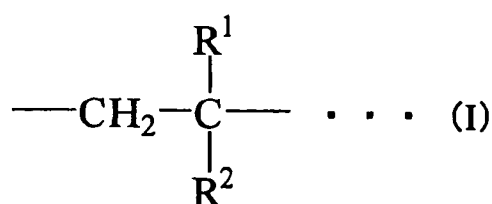
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之碳纖維束，其是於使上述含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束的表面後，在  $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  下實施 5 秒鐘~3 分鐘的熱處理而形成。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之碳纖維束，其中藉由使碳纖維束接觸含有含胺基的改性聚烯烴樹脂的上漿劑水分散液，而將上述含胺基的改性聚烯烴樹脂的附著於碳纖維束上。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之碳纖維束，其中上述含胺基的改性聚烯烴樹脂的於  $135^{\circ}\text{C}$  的四氫蔡中所測定的極限黏度為  $0.05 \text{ dL/g} \sim 1.0 \text{ dL/g}$ 。

5. 一種碳纖維束的製造方法，其包括使 0.2 質量%~5.0 質量%的含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束的表面，

上述含胺基的改性聚烯烴樹脂是具有胺基，且分子內含有以下述通式 (I) 所表示的重複單元 70 莫耳%~99.98 莫耳%、以及以下述通式 (II) 所表示的重複單元 0.02 莫耳%~30 莫耳%的共聚物；



式 (I) 及 (II) 中， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  分別獨立地表示氫原子、碳數為 1~10 的烷基、碳數為 3~8 的環烷基、碳數為 6~10 的芳基、碳數為 1~4 的烷氧基、碳數為 1~18 的烷氧羰基、或碳數為 1~17 的烷基羧基， $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  分別獨立地表示氫原子、或碳數為 1~6 的烷基， $\text{R}^5$  表示碳數為 1~12 的伸烷基、碳數為 5~17 的伸環烷基、碳數為 6~12 的伸芳基、碳數為 7~12 的芳基伸烷基、或碳數為 4~30 的聚氧伸烷基； $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  於每個重複單元中分別可相同，亦可不同。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之碳纖維束的製造方法，其更包括於使上述含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束的表面後，在  $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  下進行 5 秒鐘~3 分鐘的熱處理。

7. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述之碳纖維束的製造方法，其包括於使上述含胺基的改性聚烯烴樹脂附著於碳纖維束

時，使碳纖維束接觸含有含胺基的改性聚烯烴樹脂的上漿劑水分散液。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之碳纖維束的製造方法，其更包括使碳纖維束接觸上述上漿劑水分散液，而使上漿劑水分散液附著於碳纖維束的表面；進行乾燥處理；以及其後進行熱處理。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之碳纖維束的製造方法，其中於  $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  下實施上述乾燥處理。