

(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
2022年1月13日(13.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/009796 A1

- (51) 国際特許分類:
D06M 15/55 (2006.01) *D06M 15/647* (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01) *D06M 101/40* (2006.01)
D06M 15/507 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025136
- (22) 国際出願日: 2021年7月2日(02.07.2021)
- (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 2020-116962 2020年7月7日(07.07.2020) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 藤本 泰佑 (FUJIMOTO Taisuke); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 小田 顕通 (ODA Akimichi); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 吉川 秀和 (YOSHIKAWA Hidekazu); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 為山 太郎 (TAMEYAMA Taro); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CARBON FIBER BUNDLE WITH ADHERED SIZING AGENT

(54) 発明の名称: サイジング剤付着炭素繊維束

(57) Abstract: A carbon fiber bundle with an adhered sizing agent, which comprises a carbon fiber bundle and a sizing agent adhered to the surface thereof, provides a carbon fiber bundle with elevated abrasion-resistance, and at the same time superior fibrillation. The carbon fiber bundle with an adhered sizing agent is characterized in that the sizing agent contains an epoxy compound, and in a measurement at 25°C, the intersection of the storage modulus and the loss modulus shows an angular frequency within a range of $1 \times 10^5 - 1 \times 10^9$ rad/sec.

(57) 要約: 炭素繊維束およびその表面に付着したサイジング剤からなるサイジング剤付着炭素繊維束であって、該サイジング剤はエポキシ化合物を含有するとともに、25°Cでの測定において貯蔵弾性率と損失弾性率との交点を角周波数 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9$ rad/sec の範囲内に示すことを特徴とする、サイジング剤付着炭素繊維束により、擦過性が高く、同時に開繊性に優れる炭素繊維束を提供する。



WO 2022/009796 A1

明 細 書

発明の名称：サイジング剤付着炭素繊維束

技術分野

[0001] 本発明は、サイジング剤が付着した炭素繊維束に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維は、比強度や比弾性率に優れ、軽量であるため、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂と組み合わせることで複合材料として用いられ、スポーツ・一般産業、航空・宇宙、自動車等の分野で利用されている。

[0003] 一般的に炭素繊維は、束にして炭素線繊維束として取り扱われる。炭素繊維を複合材料に加工する際の実操作性や、得られる複合材料の物性を向上する目的で、炭素繊維束には、サイジング剤が付与されている。

[0004] サイジング剤として、従来から芳香族エポキシ樹脂が用いられている（例えば特許文献1）。このサイジング剤は、複合材料としたときに、炭素繊維束とマトリクス樹脂との密着性を向上させ、擦過性（耐擦過性）や実操作性を向上させるが、いまだ不十分である。

[0005] 他方、炭素繊維束とマトリクス樹脂との密着性を改善するサイジング剤として、脂肪族エポキシ樹脂が提案されている（特許文献2）。しかし、この脂肪族エポキシ樹脂を用いた場合には、擦過特性に劣る。そもそも、炭素繊維束は、マトリクス樹脂を炭素繊維束に含浸させるために、開繊して使用されること多いが、脂肪族エポキシ樹脂では十分な開繊性を得ることができない。

特許文献1：特開2012-214925号公報

特許文献2：特開2005-179826号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、擦過性が高く、同時に開繊性に優れた炭素繊維束を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、炭素繊維束およびその表面に付着したサイジング剤からなるサイジング剤付着炭素繊維束であって、該サイジング剤はエポキシ化合物を含有するとともに、25℃での測定において貯蔵弾性率と損失弾性率との交点を角周波数 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9 \text{ rad/sec}$ の範囲内に示すことを特徴とする、サイジング剤付着炭素繊維束である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、擦過性が高く、同時に開織性に優れる炭素繊維束を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0010] [炭素繊維束]

本発明における炭素繊維束を構成する炭素繊維として、例えばピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、アクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーを用いることができる。操作性、工程通過性および機械的強度の観点から、好ましくはアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維を用いる。なお、炭素繊維の織度および強度の特性は任意である。

[0011] 炭素繊維束は、炭素繊維のフィラメント(単糸)の束である。炭素繊維束を構成する炭素繊維のフィラメントの本数は、好ましくは10本以上、さらに好ましくは100本以上、さらに好ましくは1,000~100,000本である。炭素繊維束を構成する炭素繊維のフィラメントの本数は、生産性の観点から、好ましくは3,000~80,000本、特に好ましくは6,000~50,000本である。本発明ではこのフィラメント本数の炭素繊維束を用いることで、加工時に優れた工程通過性を得ることができる。炭素繊維束を構成する炭素繊維のフィラメントの本数が10本未満であると、炭素繊維束の柔軟性が増してハンドリング性が向上する傾向があるものの炭素繊維束の生産性が低下する傾向があり好ましくない。他方、100,000

本を超えると炭素繊維束の生産が困難になる場合があり、また、表面処理剤での処理が不十分になる傾向があり好ましくない。また、生産性の観点から、炭素繊維束は連続繊維であることが好ましい。

[0012] 炭素繊維束の形状は、好ましくは扁平な形状である。炭素繊維束の扁平率（炭素繊維束の幅／厚み）は、好ましくは10倍以上、特に好ましくは50～400倍である。この範囲の扁平率であると、繊維束の内部にまでサイジング剤やマトリクス樹脂が浸透しやすく、拡散しやすいため好ましい。

[0013] 炭素繊維束の中心部分までサイジング剤やマトリクス樹脂を含浸させるために必要な時間は、炭素繊維束の厚みの2乗に比例する。このため、短時間で含浸を完了させるために、炭素繊維束は、幅が広く、厚みが薄いことが好ましい。この観点から、炭素繊維束の厚みは、好ましくは200 μ m以下である。他方、ハンドリング性と成形性の観点から、炭素繊維束の厚みは、好ましくは10 μ m以上である。炭素繊維束の厚みは、さらに好ましくは30～150 μ m、特に好ましくは50～120 μ mである。

[0014] 炭素繊維束の幅は、プリプレグを製造するために樹脂と炭素繊維束とを複合化する際の樹脂の含浸性の観点から、好ましくは5mm以上、特に好ましくは10～100mmである。

[0015] 炭素繊維束を構成する炭素繊維のフィラメントの平均直径は、好ましくは0.001～100 μ m、さらに好ましくは3～20 μ m、さらに好ましくは4～15 μ m、特に好ましくは5～10 μ mである。炭素繊維のフィラメントの平均直径がこれより小さいと炭素繊維束が嵩高くなり、得られる複合材料における炭素繊維束の体積分率を高くすることが困難になる傾向があり、好ましくない。他方、炭素繊維のフィラメントの平均直径がこれより大きいと、高い強度を得ることが困難になる傾向があり好ましくない。炭素繊維のフィラメントの平均直径を上記の範囲とすることによって、炭素繊維束を用いた複合材料において、優れた機械的強度を得ることができる。

[0016] [サイジング剤]

本発明におけるサイジング剤は、温度25 $^{\circ}$ Cでの測定において貯蔵弾性率

と損失弾性率との交点を角周波数 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9 \text{ rad/sec}$ の範囲内に示すサイジング剤であることが肝要である。

[0017] 前記の交点を角周波数 1×10^5 よりも小さい位置に示すサイジング剤であると、炭素繊維束を金属バー等で擦過して開繊する際に十分な開繊性を得ることができない。他方、前記の交点を $1 \times 10^9 \text{ rad/sec}$ を超える位置に示すサイジング剤であると、炭素繊維束の集束性が不足し、取り扱い性が損なわれる。本発明において用いるサイジング剤の前記の交点の位置は、好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8 \text{ rad/sec}$ の範囲内、さらに好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \text{ rad/sec}$ の範囲内である。

[0018] このサイジング剤は、温度 25°C における $\text{Tan } \delta$ が角周波数 $1 \sim 1 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ の全範囲において1以上であることが好ましい。この条件を満足すると炭素繊維束の集束性が高くなり、取り扱い性に優れた炭素繊維束とすることができる。

[0019] 本発明におけるサイジング剤は、エポキシ化合物を含有する。このエポキシ化合物として、例えば芳香族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物を用いることができる。

[0020] サイジング剤のエポキシ化合物が芳香族エポキシ化合物である場合は、分子量300以上の芳香族エポキシ化合物であることが好ましい。この芳香族エポキシ化合物を使用することで、サイジング剤による集束性を向上させるとともに、マトリクス樹脂と炭素繊維の表面との接着性を向上させることができる。エポキシ化合物の分子量の上限は、例えば10,000、好ましくは5,000である。

[0021] この芳香族エポキシ化合物として、ビスフェノールA型エポキシ化合物やビスフェノールF型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、トリスフェノールメタン型エポキシ化合物を例示することができる。

[0022] これらの芳香族エポキシ化合物の中でも、 25°C で液体であるものを用い

ることが好ましい。25℃で液体である芳香族エポキシ化合物を用いることで、炭素繊維束の炭素繊維の上で均一な界面を形成し、炭素繊維束の炭素繊維全体を均一に被覆することで、耐擦過性に優れた炭素繊維束とすることができる。

[0023] なお、25℃で固体である芳香族エポキシ化合物を使用する場合は、該芳香族エポキシ化合物を溶解することのできるエポキシ化合物を併用することが好ましい。このエポキシ化合物として、25℃で液体である脂肪族エポキシ化合物または25℃で液体である芳香族エポキシ化合物を用いることができる。

[0024] サイジング剤のエポキシ化合物が脂肪族エポキシ化合物である場合、25℃で液体である脂肪族エポキシ化合物が好ましい。25℃で液体である脂肪族エポキシ化合物を用いることで、炭素繊維束の炭素繊維の上で均一な界面を形成し、炭素繊維束の炭素繊維全体を均一に被覆することで、耐擦過性に優れた炭素繊維束とすることができる。

[0025] 脂肪族エポキシ化合物の中でも、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物が好ましい。これを用いた場合、得られるサイジング剤付着炭素繊維束の耐擦過性が著しく向上する。

[0026] 側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物として、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを例示することができる。中でも、プロピレンオキサイド骨格を有する脂肪族エポキシ化合物が特に好ましい。この化合物として、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルを例示することができる。

[0027] 側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物として、水90重量部に対して脂肪族エポキシ化合

物 10 重量部加えた際の脂肪族エポキシ化合物の水溶率が 30 重量%以下であるものが好ましい。水溶率が 30 重量%以下の脂肪族エポキシ化合物を用いることで、保存期間中のエポキシ基の加水分解が抑制され、長期安定性に優れたサイジング剤を得ることができる。

[0028] サイジング剤は、前記エポキシ化合物の他に、さらに熱可塑性樹脂を含有してもよい。この熱可塑性樹脂として、25℃1Hzにおける複素粘度が100Pa・s以上である熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。この熱可塑性樹脂を用いることで、25℃における貯蔵弾性率と損失弾性率の交点を所定の範囲内に調整しやすくなる。

[0029] この熱可塑性樹脂は、25℃1Hzにおける貯蔵弾性率が1,000Pa以上のものがさらに好ましい。この熱可塑性樹脂を用いると、貯蔵弾性率と損失弾性率の交点を所定の範囲内に調整することが容易になり、結果として集束性と開繊性を両立させることのできる炭素繊維束を得ることができる。

[0030] 前記の熱可塑性樹脂として、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコールを例示することができる。中でも分子量1,000~10,000のポリエステルが好ましい。これを含有することで、炭素繊維束の耐擦過性を向上させることができる。分子量が1,000未満であると、炭素繊維束の良好な擦過性を得ることができないため好ましくない。この熱可塑性ポリエステルのさらに好ましい分子量は1,000~5,000である。この分子量の熱可塑性ポリエステルを使用することで、開繊性に優れた炭素繊維束を得ることができる。

[0031] 前記の熱可塑性樹脂として、熱可塑性ポリエステルの中でも、好ましくはポリエステルポリオールを用いる。このポリエステルポリオールの分子量は、好ましくは1,000~10,000である。この分子量のポリエステルポリオールを用いることで開繊性に特に優れた炭素繊維束を得ることができる。

[0032] [サイジング剤の付着]

サイジング剤を炭素繊維束に付着させる方法として、サイジング剤を含有

する液体であるサイジング液を調製し、サイジング液を炭素繊維に付着させる方法（サイジング処理）を用いることが好ましい。サイジング液に用いる溶媒または分散媒は、好ましくは水である。すなわち、サイジング液として、好ましくはサイジング剤水分散液を用いる。

[0033] 〔乳化剤〕

サイジング剤水分散液を調製するために、乳化剤として、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系界面活性剤を用いることができる。乳化性能および水分散液の安定性の観点から、好ましくはノニオン系界面活性剤を用いる。

[0034] ノニオン系界面活性剤として、ポリエチレングリコール型（高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等）、多価アルコール型（グリセリンの脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド等）を例示することができる。中でも、ポリオキシアルキレン系化合物が好ましい。前記の乳化剤を用いることで、炭素繊維の表面と金属との摩擦抵抗を低減することができ、結果として擦過性に優れた炭素繊維束を得ることができる。前記のポリオキシアルキレン系化合物の中でも、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーが好ましい。ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーを乳化剤として用いることで、ポリオキシエチレンユニットの炭化水素基の影響により、炭素繊維の表面と金属との摩擦抵抗を低減することができ、結果としてさらに擦過性に優れた炭素繊維束を得ることができる。

[0035] サイジング剤におけるノニオン系界面活性剤の含有量は、エポキシ化合物とノニオン系界面活性剤の合計重量100重量%あたり、好ましくは1～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%、特に好ましくは20～40重量%である。ノニオン系界面活性剤としてポリオキシアルキレン系化合物を用いる場合、サイジング剤におけるポリオキシアルキレン系化合物の含有

量は、エポキシ化合物とポリオキシアルキレン系化合物の合計重量100重量%あたり、好ましくは1～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%、特に好ましくは20～40重量%である。1重量%未満であると耐擦過性向上の効果を得られにくく好ましくない。他方、50重量%を超えるとサイジング剤中のエポキシ基の量が少なくなり、炭素繊維束とマトリクス樹脂との接着性が低下する場合があります好ましくない。

[0036] 乳化方法として、攪拌翼を具備したバッチを用いる方法、ボールミルを用いる方法、振とう器を用いる方法、ガウリンホモジナイザ等の高せん断乳化機を用いる方法、を例示することができる。

[0037] 炭素繊維束をサイジング処理する方法として、サイジング液に、炭素繊維束を接触させる方法を例示することができる。具体的には、サイジング液中にロールの一部を浸漬させてロールの表面にサイジング液を転写した後、このロールに炭素繊維束を接触させてサイジング液を炭素繊維束に付着させるタッチロール式、炭素繊維束を直接サイジング液に浸漬させ、その後必要に応じてニップロールを通過させてサイジング液の付着量を制御する浸漬方式、を例示することができる。

[0038] 炭素繊維束からサイジング液の溶媒や分散媒を除去する方法として、熱処理、風乾、遠心分離を例示することができる。これらは併用してもよい。コストの観点から、熱処理が好ましい。熱処理での加熱手段として、例えば熱風、熱板、ローラー、赤外線ヒーターを使用することができる。

[0039] [製造方法]

以下、PAN系炭素繊維の炭素繊維束を用いる場合を例に挙げ、本発明のサイジング剤付着炭素繊維束の製造方法を説明する。

[0040] <前駆体繊維>

炭素繊維の前駆体繊維として、好ましくはアクリル系前駆体繊維を用いる。このアクリル系前駆体繊維は、アクリロニトリルを好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上含有し、その他の単量体を好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下含有するアクリル系前駆

体繊維である。これは、紡糸溶液を紡糸して製造されたアクリル系前駆体繊維である。重合に用いるその他の単量体として、イタコン酸、(メタ)アクリル酸エステルを例示することができる。

[0041] 紡糸で得られた原料繊維を、水洗、乾燥、延伸およびオイリング処理することにより、前駆体繊維を得ることができる。前駆体繊維を構成するフィラメントの数は、製造効率の観点から、好ましくは1000本以上、さらに好ましくは12000本以上、特に好ましくは24000本以上である。

[0042] <耐炎化処理>

得られた前駆体繊維の繊維束を、加熱空气中200~300℃で10~100分間加熱し耐炎化処理する。耐炎化処理では、前駆体繊維の繊維束を延伸処理することが好ましく、その延伸倍率は好ましくは0.90~1.20倍である。

[0043] <炭素化処理>

耐炎化処理した前駆体繊維の繊維束を、300~2000℃で炭素化することで、炭素繊維束を得ることができる。より引張強度の高い緻密な内部構造をもつ炭素繊維束を得るためには、前駆体繊維の繊維束を300℃~1000℃で低温炭素化した後、さらに1000~2000℃で高温炭素化する二段階の炭素化工程を経る炭素化処理を行うことが好ましい。より高い弾性率を得る場合には、さらに2000~3000℃の高温で黒鉛化処理を行ってもよい。

[0044] <表面酸化処理>

上記で得られた炭素繊維束には、サイジング剤およびマトリクスとなる樹脂との濡れ性を改善するために、表面処理を行うことが好ましい。表面処理は、従来公知の方法で行うことができる。使用する装置が簡便であり、工程での管理が容易であることから、表面処理は電解酸化により行うことが一般的であり、本発明においても好ましい。

[0045] 電解酸化による表面処理に適用する電気量は、炭素繊維束1gに対して、好ましくは10~150クーロンとする。電気量をこの範囲で調節すること

で、繊維としての力学的特性に優れ、かつ、樹脂との接着性の向上した炭素繊維束を得ることができる。

[0046] 電解酸化に用いる電解液として、硝酸、硫酸、硫酸アンモニウムや炭酸水素ナトリウムを例示することができる。電解液の電解質濃度は、好ましくは0.1規定以上、さらに好ましくは0.1～1規定である。

[0047] <サイジング処理>

このようにして得られた炭素繊維束にサイジング処理を行う。サイジング処理は、サイジング液を用いて行い、好ましくはサイジング剤水分散液を用いて行う。

[0048] サイジング液におけるサイジング剤の濃度は、好ましくは0.1～25重量%である。炭素繊維束へのサイジング液の付与方法は、ローラーサイジング法、ローラー浸漬法、スプレー法といった公知の方法を用いることができる。中でも、炭素繊維束の一束あたりのフィラメントの数が多い炭素繊維束についてもサイジング液を均一に付与しやすいことから、ローラー浸漬法が好ましい。

[0049] サイジング液の液温は、溶媒蒸発によるサイジング剤の濃度の変動を抑えるために、好ましくは10～50℃である。なお、サイジング液を付与した後に、余剰のサイジング液を絞り取ることで、サイジング剤の付着量を調整することができる。

[0050] サイジング剤の付着量は、サイジング剤付着炭素繊維の重量に対して、好ましくは0.1重量%～10重量%、さらに好ましくは0.2重量%～5重量%である。サイジング剤の付着量がこの範囲であることで、繊維表面に均一にサイジングしやすくなり、取り扱いに際して適切な集束性を付与することができる。

[0051] <乾燥処理>

サイジング処理後の炭素繊維束を乾燥処理することで、サイジング剤付着炭素繊維束を得ることができる。この乾燥処理では、サイジング液の分散媒として用いられた水等を蒸散させる。

[0052] 乾燥処理には、好ましくはエアドライヤーを用いる。乾燥処理の温度は、サイジング液が水分分散液である場合、通常100～180℃である。乾燥処理の後、200℃以上の温度の熱処理をさらに行ってもよい。

[0053] 乾燥処理においては、サイジング処理後の炭素繊維束を室温から100℃までは、好ましくは2.0℃/sec以上の昇温速度で、さらに好ましくは4.0℃/sec以上の昇温速度で昇温する。昇温速度の上限は、好ましくは100℃/secである。乾燥処理において、水を除去後、サイジング剤付着炭素繊維束を100℃以上の温度で60sec以上保持することが好ましい。この条件でサイジング剤付着炭素繊維束を保持することで、サイジング剤が十分に軟化して炭素繊維上に均一に濡れ広がり、炭素繊維の集束性が向上する。保持時間の上限は、例えば500sec、好ましくは300secである。

実施例

[0054] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。評価は以下の方法で行った。

(1) 粘弾性測定 (Tan δ および貯蔵弾性率と損失弾性率との交点)

T A インスツルメンツ製 Discovery HR-2 を用い、8 mm パラレルプレート上にサイジング剤組成物を乗せ、歪み 0.1%、周波数 0.01 Hz から 10 Hz の範囲において、-40℃、-30℃、-20℃、-10℃、0℃、10℃、20℃、25℃ および 40℃ の各温度での粘弾性測定を実施した。得られたデータから 25℃ におけるマスターカーブを作成し、Tan δ を得た。また、得られたグラフから貯蔵弾性率と損失弾性率の交点を読み取った。なお、表では「貯蔵弾性率と損失弾性率との交点」を「交点」と略記する。

(2) 水溶率

23℃ の水 90 g にサンプル 10 g を加えて 30 分間攪拌した後に分液し、分液により得られたエポキシ成分の重量から、以下の式で水溶率を算出した。なお、攪拌後に白濁して分液困難となったものは「不溶」と評価した。

[0055] 水溶率 (%) = 分液後のエポキシ樹脂重量 / 仕込みエポキシ樹脂重量 × 100

(3) MPF

サイジング剤付着炭素繊維束を、200gの張力をかけながら、5本のピンガイドの間を50フィート/分の速度で2分間走行させた後、125gの重りを乗せたウレタンシートの間を通し、ウレタンフォームに溜まった炭素繊維量（捕捉毛羽量）を測定し、次式にて算出した。

[0056] MPF値 ($\mu\text{g} / \text{ft}$) = 補足毛羽量 (μg) / 評価繊維束長 (ft)

(4) 集束性

サイジング剤付着炭素繊維束を長さ10mmとなるようにカットし、カット後の繊維束の状態を観察し、下記の3段階で評価した。

[0057] A : まとまっている (一つの束)

B : 2~3の束に分割されている

C : 4以上の束に分割されている

(5) 開繊性

炭素繊維束を、張力を1kgとして表面粗度Ra2.0 μm のバー3本と各バーとの接触角の合計が180度となるように接触させ、5m/minの速度で走行させ、最終のバーを通過した後の炭素繊維束の幅を測定し、以下の式にて開繊性を算出し、下記の3段階で評価した。

[0058] 開繊性 = バー通過後の糸幅 / 初期の糸幅 × 100

A : 150%以上

B : 120%以上150%未満

C : 120%未満

実施例および比較例でサイジング液の成分として用いた材料は、以下のとおりである。

[0059] 〈芳香族エポキシ樹脂〉

・ JER828 : JER828 (製品名) (三菱ケミカル (株) 製 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂 分子量 370)

・ j E R 1 0 0 1 : j E R 1 0 0 1 (製品名) (三菱ケミカル (株) 製 : ピスフェノール A 型エポキシ樹脂 分子量 9 0 0)

・ E M - 1 6 0 : デナコール E M - 1 6 0 (製品名) (ナガセケムテックス (株) 製 : クレゾールノボラック型エポキシエマルジョン 分子量 2, 6 0 0)

・ N - 7 4 0 : E P I C L O N N - 7 4 0 (製品名) (D I C (株) 製 : フェノールノボラック)

〈脂肪族エポキシ樹脂〉

・ E X - 9 3 1 : デナコール E X - 9 3 1 (製品名) (ナガセケムテックス (株) 製 : ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、炭化水素基メチル基、エポキシ基数 2、エポキシ等量 4 7 1、水溶率 不溶)

〈乳化剤〉

・ U - 1 0 3 : エパン U - 1 0 3 (製品名) (第一工業製薬 (株) 製 : ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー)

〈熱可塑性樹脂〉

・ P - 2 0 3 0 : P - 2 0 3 0 (製品名) ((株) クラレ製 : イソフタル酸型ポリエステルポリオール 分子量 2, 0 0 0 2 5 ° C 1 H z における複素粘度 1 5 6 4 7 P a · s)

・ P - 2 0 1 1 : P - 2 0 1 1 (製品名) ((株) クラレ製 : テレフタル酸およびアジピン酸型ポリエステルポリオール 分子量 2, 0 0 0 2 5 ° C 1 H z における複素粘度 5 7 P a · s)

・ C - 2 0 9 0 : P - 2 0 9 0 (製品名) ((株) クラレ製 : ポリカーボネートポリオール 分子量 2, 0 0 0 2 5 ° C 1 H z における複素粘度 3 3 P a · s)

・ テスラック 2 4 6 1 : テスラック 2 4 6 1 (製品名) (日立化成 (株) 製 : アジピン酸系ポリエステルポリオール 分子量 2, 0 0 0 2 5 ° C 1 H z における複素粘度 4 9 9 9 3 1 P a · s)

・ P H - 3 0 0 : U B E E T E R N A C O L L P H - 3 0 0 (製品名)

(宇部興産(株)製：脂肪族ポリエステルポリオール 分子量3,000
25℃1Hzにおける複素粘度361Pa・s)

〔実施例1〕

〈サイジング剤水分散液の作製〉

EX-931を30重量部、EM-160を30重量部、P-2030を30重量部および、乳化剤としてU-103を10重量部からなる水分散エマルジョンを調製し、サイジング剤水分散液を得た。これを、サイジング液として用いた。

[0060] 〈サイジング剤付着炭素繊維束の製造〉

ポリアクリロニトリル繊維を、空气中250℃で耐炎化処理を行った後、窒素ガス雰囲気下、最高温度650℃で低温炭素化させた。その後、窒素雰囲気下1300℃で高温炭素化させて製造した炭素繊維を、10重量%の硫酸アンモニウム水溶液を用い電解酸化により表面処理を行い、未サイジング処理炭素繊維束(引張強度：5100MPa、引張弾性率：245GPa、単繊維直径：7.0μm、フィラメント数：24000本)を得た。

[0061] 次に、サイジング液の浴に、得られた未サイジング処理炭素繊維束を連続的に浸漬させ、繊維束中のフィラメント間にサイジング液を浸透させた。浸漬後の炭素繊維束を、垂直流方式の熱風乾燥機を用いて、室温から100℃まで4.38℃/secの速度で昇温し、さらに100℃以上で72sec保持することで乾燥させ、サイジング剤付着炭素繊維を得た。評価結果を表1に示す。

[0062] 〔実施例2〕

〈サイジング剤水分散液の作製〉

EM-160を45重量部、PH-300を45重量部および、乳化剤としてU-103を10重量部からなる水分散エマルジョンを調整し、サイジング剤水分散液とした。

[0063] 〈サイジング剤付着炭素繊維束の製造〉

サイジング液をこれに変更した以外は実施例1と同様にして、サイジング

剤付着炭素繊維束を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0064] [実施例 3]

〈サイジング剤水分散液の作製〉

JER828 を 67 重量部、P-2030 を 23 重量部および、乳化剤として U-103 を 10 重量部からなる水分散エマルジョンを調製し、サイジング剤水分散液とした。

[0065] 〈サイジング剤付着炭素繊維束の製造〉

サイジング液をこれに変更した以外は実施例 1 と同様にして、サイジング剤付着炭素繊維束を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0066] [実施例 4]

〈サイジング剤水分散液の作製〉

EX-931 を 36 重量部、N-740 を 29 重量部、テスラック 2461 を 25 重量部および、乳化剤として U-103 を 10 重量部からなる水分散エマルジョンを調製し、サイジング剤水分散液とした。

[0067] 〈サイジング剤付着炭素繊維束の製造〉

サイジング液をこれに変更した以外は実施例 1 と同様にして、サイジング剤付着炭素繊維束を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0068] [実施例 5]

〈サイジング剤水分散液の作製〉

EX-931 を 36 重量部、N-740 を 24 重量部、テスラック 2461 を 30 重量部および、乳化剤として U-103 を 10 重量部からなる水分散エマルジョンを調製し、サイジング剤水分散液とした。

[0069] 〈サイジング剤付着炭素繊維束の製造〉

サイジング液をこれに変更した以外は実施例 1 と同様にして、サイジング剤付着炭素繊維束を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0070]

[表1]

		25°C1Hz 貯蔵弾性 率(Pa)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
		25°C1Hz 複素粘度 (Pa·s)	分子量				
脂肪族 エポキシ	EX-931	-	-	30重量部		36重量部	36重量部
	JER828	-	-		67重量部		
芳香族 エポキシ	JER1001	-	-				
	EM-160	-	-	30重量部	45重量部		
	N-740	-	-			28重量部	24重量部
ポリ エステル	P2030	15647	2000	30重量部			
	PH600	861	3000	45重量部	28重量部		
	テスラック 2461	488981	2000			25重量部	30重量部
	P2011	56.9	2000				
	O-2080	33	2000				
乳化剤	U-103						
交点	rad/sec			1.1×10 ⁶	10重量部	1.2×10 ⁶	10重量部
	1rad/sec			3.8	1.51	1.09	0.78
Tanδ	1×10 ² rad/sec			5.09	1.16	10.48	4.38
	1×10 ⁵ rad/sec			1.33	1.11	12.06	1
集束性				A	A	A	A
開繊性				A	A	A	B
MPF				27	31	34	30
							43

[0071] [比較例1]

〈サイジング剤水分散液の作製〉

EX-931を45重量部、jER828を20重量部、jER1001を25重量部および、乳化剤としてU-103を10重量部からなる水分散

エマルジョンを調製し、サイジング剤水分散液とした。

[0072] <サイジング剤付着炭素繊維束の製造>

サイジング液をこれに変更した以外は実施例 1 と同様にして、サイジング剤付着繊維束を得た。評価結果を表 2 に示す。

[0073] [比較例 2]

<サイジング剤水分散液の作製>

EX-931 を 63 重量部、P-2030 を 27 重量部および、乳化剤として U-103 を 10 重量部からなる水分散エマルジョンを調製し、サイジング剤水分散液とした。

[0074] <サイジング剤付着炭素繊維束の製造>

サイジング液をこれに変更した以外は比較例 1 と同様にして、サイジング剤付着炭素繊維束を得た。評価結果を表 2 に示す。

[0075] [比較例 3]

<サイジング剤水分散液の作製>

EM-160 を 60 重量部、PH-300 を 30 重量部および、乳化剤として U-103 を 10 重量部からなる水分散エマルジョンを調製し、サイジング剤水分散液とした。

[0076] <サイジング剤付着炭素繊維束の製造>

サイジング液をこれに変更した以外は比較例 1 と同様にして、サイジング剤付着炭素繊維束を得た。評価結果を表 2 に示す。

[0077] [比較例 4]

<サイジング剤水分散液の作製>

EX-931 を 30 重量部、EM-160 を 30 重量部、P-2011 を 30 重量部および、乳化剤として U-103 を 10 重量部からなる水分散エマルジョンを調製し、サイジング剤水分散液とした。

[0078] <サイジング剤付着炭素繊維束の製造>

サイジング液をこれに変更した以外は比較例 1 と同様にして、サイジング剤付着炭素繊維束を得た。評価結果を表 2 に示す。

[0079] 〔比較例 5〕

 〈サイジング剤水分散液の作製〉

 EX-931 を 30 重量部、EM-160 を 30 重量部、C-2090 を 30 重量部および、乳化剤として U-103 を 10 重量部からなる水分散エマルジョンを調製し、サイジング剤水分散液とした。

[0080] 〈サイジング剤付着炭素繊維束の製造〉

 サイジング液をこれに変更した以外は比較例 1 と同様にして、サイジング剤付着炭素繊維束を得た。評価結果を表 2 に示す。

[0081]

[表2]

	分子星	25°C1Hz 複素粘度 (Pa·s)	25°C1Hz 貯蔵弾性 率(Pa)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
脂肪族 エポキシ	-			45重量部	63重量部		80重量部	80重量部
	-			20重量部				
芳香族 エポキシ	-			25重量部				
	-					60重量部	80重量部	80重量部
	-							
ポリ エステル	インフタル酸型 ポリエステルポリオール	2000	15647	15014	27重量部			
	脂肪族 ポリエステルポリオール	3000	361	77		30重量部		
	テスラック 2461	2000	499931	2674920				
	アジピン酸型 ポリエステルポリオール	2000	56.9	47.6			30重量部	
	テレフタル酸およびアジピン酸型 ポリエステルポリオール	2000	33	57.17				30重量部
乳化剤	U-108			10重量部	10重量部	10重量部	10重量部	10重量部
交点	rad/sec			4.59×10^8	5.0×10^{12}	9.7×10^2	4.8×10^{12}	4.5×10^{12}
Tanδ	1rad/sec			1.08	1.49	6.29	1.88	3.56
	1×10^3 rad/sec			0.89	9.98	0.94	0.96	1.16
	1×10^6 rad/sec			0.45	5.9	0.65	0.87	0.81
集束性				C	C	A	C	C
開繊性				A	A	C	A	A
MPP				45	37	50	48	52

[0082] 実施例1～3で得られたサイジング剤付着炭素繊維束は、いずれも品質が良く、また、優れた擦過特性を示した。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明のサイジング剤付着炭素繊維束は、擦過特性に優れた炭素繊維束で

あるため、高次加工性に優れるとともに、マトリクス樹脂との相溶性および接着性に優れ、高性能の複合材料を得ることができる。得られた複合材料は、スポーツ・一般産業、航空・宇宙、自動車等の分野で利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素繊維およびその表面に付着したサイジング剤からなるサイジング剤付着炭素繊維束であって、該サイジング剤はエポキシ化合物を含有するとともに、 25°C での測定において貯蔵弾性率と損失弾性率との交点を角周波数 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9 \text{ rad/sec}$ の範囲内に示すことを特徴とする、サイジング剤付着炭素繊維束。
- [請求項2] サイジング剤の 25°C における $\text{Tan } \delta$ が角周波数 $1 \sim 1 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ の全範囲において1以上である、請求項1に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。
- [請求項3] サイジング剤がさらに熱可塑性樹脂を含有し、該熱可塑性樹脂の 25°C 1 Hz における複素粘度が $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である、請求項1または2に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。
- [請求項4] サイジング剤が、さらに乳化剤としてポリオキシアルキレン系化合物を含有する、請求項1～3のいずれかに記載のサイジング剤付着炭素繊維束。
- [請求項5] サイジング剤におけるポリオキシアルキレン系化合物の含有量が、エポキシ化合物とポリオキシアルキレン系化合物の合計重量 100 重量%あたり $1 \sim 50$ 重量%である、請求項4に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. D06M15/55 (2006.01) i, D01F9/22 (2006.01) i, D06M15/507 (2006.01) i, D06M15/647 (2006.01) i, D06M101/40 (2006.01) n FI: D06M15/55, D01F9/22, D06M15/507, D06M15/647, D06M101:40 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) Int.Cl. D06M13/00-15/715, D01F9/08-9/32		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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 2020-2518 A (SANYO CHEMICAL IND LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09), examples 1-6	1-5
A	JP 2016-160567 A (DIC CORP.) 05 September 2016 (2016-09-05), examples 1-3	1-5
A	JP 2016-89276 A (TAKEMOTO OIL AND FAT CO., LTD.) 23 May 2016 (2016-05-23), examples 1, 2	1-5
A	WO 2018/079763 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 03 May 2018 (2018-05-03), examples 1-2 to 5-2, tables 13, 14	1-5
A	CN 107916572 A (ZHONGFU SHENYING CARBON FIBER CO., LTD.) 17 April 2018 (2018-04-17), example 3	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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	
		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
		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
		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 28 July 2021		Date of mailing of the international search report 17 August 2021
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/025136

JP 2020-2518 A	09 January 2020	(Family: none)
JP 2016-160567 A	05 September 2016	(Family: none)
JP 2016-89276 A	23 May 2016	(Family: none)
WO 2018/079763 A1	03 May 2018	US 2019/0249358 A1 examples 1-2 to 5-2, tables 13, 14 EP 3533923 A1 KR 10-2019-0045355 A CN 109891021 A
CN 107916572 A	17 April 2018	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D06M 15/55(2006.01)i; D01F 9/22(2006.01)i; D06M 15/507(2006.01)i; D06M 15/647(2006.01)i; D06M 101/40(2006.01)n FI: D06M15/55; D01F9/22; D06M15/507; D06M15/647; D06M101:40		
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）） D06M13/00-15/715; D01F9/08-9/32 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 2020-2518 A（三洋化成工業株式会社）09.01.2020（2020-01-09） 実施例1～6	1-5
A	JP 2016-160567 A（DIC株式会社）05.09.2016（2016-09-05） 実施例1～3	1-5
A	JP 2016-89276 A（竹本油脂株式会社）23.05.2016（2016-05-23） 実施例1～2	1-5
A	WO 2018/079763 A1（三菱ケミカル株式会社）03.05.2018（2018-05-03） 実施例1-2～5-2、表13～14	1-5
A	CN 107916572 A（ZHONGFU SHENYING CARBON FIBER CO., LTD.）17.04.2018（2018-04-17） 実施例3	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 28.07.2021	国際調査報告の発送日 17.08.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 春日 淳一 4S 4866 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/025136

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-2518 A	09.01.2020	(ファミリーなし)	
JP 2016-160567 A	05.09.2016	(ファミリーなし)	
JP 2016-89276 A	23.05.2016	(ファミリーなし)	
WO 2018/079763 A1	03.05.2018	US 2019/0249358 A1 Examples 1-2 - 5-2, Tables 13 - 14 EP 3533923 A1 KR 10-2019-0045355 A CN 109891021 A	
CN 107916572 A	17.04.2018	(ファミリーなし)	