

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 5 区分

【発行日】平成 21 年 7 月 2 日 (2009.7.2)

【公開番号】特開 2005-320641 (P2005-320641A)

【公開日】平成 17 年 11 月 17 日 (2005.11.17)

【年通号数】公開・登録公報 2005-045

【出願番号】特願 2004-137443 (P2004-137443)

【国際特許分類】

D 0 6 M 15/55 (2006.01)

D 0 3 D 15/12 (2006.01)

D 0 6 M 13/224 (2006.01)

D 0 6 M 15/53 (2006.01)

D 0 6 M 15/564 (2006.01)

D 0 6 M 101/40 (2006.01)

【F I】

D 0 6 M 15/55

D 0 3 D 15/12 Z

D 0 6 M 13/224

D 0 6 M 15/53

D 0 6 M 15/564

D 0 6 M 101:40

【手続補正書】

【提出日】平成 21 年 5 月 19 日 (2009.5.19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

実表面積 S_r と投影面積 S_p との比 S_r / S_p が $1 > S_r / S_p > 0.5$ の範囲である単繊維から構成され、エポキシ樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、およびポリエーテル樹脂を含むサイジング剤が付着してなることを特徴とする炭素繊維束。

【請求項 2】

前記エポキシ樹脂がビスフェノール A 型エポキシ樹脂である、請求項 1 記載の炭素繊維束。

【請求項 3】

前記水溶性ポリウレタン樹脂が軟化温度 $50 \sim 200$ 、伸度 $20 \sim 500\%$ である、請求項 1 または 2 に記載の炭素繊維束。

【請求項 4】

前記ポリエーテル樹脂が下記一般式 (1) で示される、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の炭素繊維束。

$$R_1 - O - (CH_2CH_2O)_a / (CH_2CHCH_3O)_b - R_2 \cdots (1)$$

(R_1 : 脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は脂環族炭化水素基、 R_2 : 水素又はグリシジル基 $a + b$: $1 \sim 60$ の整数)

【請求項 5】

前記サイジング剤が脂肪酸エステルを含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の炭素繊維束。

【請求項 6】

前記脂肪酸エステルが 1 ～ 4 価のエステルであり、炭素繊維 1 ～ 30 のアルキル基又はアルキレン基を有する、請求項 5 に記載の炭素繊維束。

【請求項 7】

前記サイジング剤において、エポキシ樹脂 100 重量部に対して、脂肪酸エステルが 5 ～ 100 重量部含まれる請求項 6 記載の炭素繊維束。

【請求項 8】

前記サイジング剤において、エポキシ樹脂 100 重量部に対して水溶性ポリウレタン樹脂が 5 ～ 150 重量部、ポリエーテル樹脂が 5 ～ 100 重量部含まれる請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の炭素繊維束。

【請求項 9】

前記サイジング剤の被膜粘度が 4,000 ～ 10,000 mPa・s 以下である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の炭素繊維束。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の炭素繊維束と熱硬化製樹脂組成物とからなるプリプレグ。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の炭素繊維束と樹脂硬化物とからなる繊維強化複合材料。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の炭素繊維束からなる布帛。

【請求項 13】

請求項 12 記載の布帛と熱硬化性樹脂組成物とからなるプリプレグ。

【請求項 14】

請求項 12 記載の布帛と樹脂硬化物とからなる繊維強化複合材料。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、製織に適した炭素繊維、および、品位と含浸性に優れた炭素繊維からなる布帛に関する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

本発明は、上記課題に鑑み、耐擦過性と含浸性に優れた炭素繊維束を提供することを目的とする。また、品位と含浸性に優れた織物、さらには、繊維強化複合材料を提供することを目的とする。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

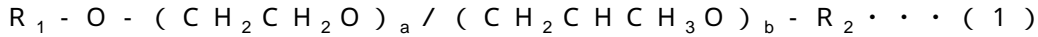
【補正の内容】

【0006】

本発明は、上記課題を解決するために、次の手段を採用する。すなわち、

1. 実表面積 S_r と投影面積 S_p との比 S_r / S_p が $1 > S_r / S_p > 1.05$ の範囲である単繊維から構成され、エポキシ樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、およびポリエーテル樹脂を含むサイジング剤が付着してなることを特徴とする炭素繊維束。

2. 前記エポキシ樹脂がビスフェノール A 型エポキシ樹脂である、1 記載の炭素繊維束。
3. 前記水溶性ポリウレタン樹脂が軟化温度 50 ~ 200、伸度 20 ~ 500 % である、1. または 2. 記載の炭素繊維束。
4. 前記ポリエーテル樹脂が下記一般式 (1) で示される、1 ~ 3 のいずれかに記載の炭素繊維束。



(R_1 : 脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環族炭化水素基、 R_2 : 水素又はグリシジル基、 $a + b$: 1 ~ 60 の整数)

5. 前記サイジング剤が脂肪酸エステルを含む 1 ~ 4 のいずれかに記載の炭素繊維束。
6. 前記脂肪酸エステルが 1 ~ 4 価のエステルであり、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又はアルキレン基を有する、5 記載の炭素繊維束。
7. 前記サイジング剤において、エポキシ樹脂 100 重量部に対して、脂肪酸エステルが 5 ~ 100 重量部含まれる 5 または 6 記載の炭素繊維束。
8. 前記サイジング剤において、エポキシ樹脂 100 重量部に対して、水溶性ポリウレタン樹脂が 5 ~ 150 重量部、ポリエーテル樹脂が 5 ~ 100 重量部含まれる 1 ~ 7 のいずれかに記載の炭素繊維束。
9. 前記サイジング剤の 50 における被膜粘度が 4,000 ~ 10,000 mPa・s 以下である 1 ~ 8 のいずれかに記載の炭素繊維束。

10. 1 ~ 9 のいずれかに記載の炭素繊維束と熱硬化性樹脂組成物とからなるプリプレグ。

11. 1 ~ 9 のいずれかに記載の炭素繊維束と樹脂硬化物とからなる繊維強化複合材料。

12. 1 ~ 9 のいずれかに記載の炭素繊維束からなる布帛。

13. 12 記載の布帛と熱硬化性樹脂組成物とからなるプリプレグ。

14. 12 記載の布帛と樹脂硬化物とからなる繊維強化複合材料。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明により、集束性と含浸性の両方に優れた炭素繊維束を提供することができる。また、かかる炭素繊維束によって、単位面積あたりの繊維重量が大きい布帛であっても品位よく製造することが可能となる。また、本発明の炭素繊維束および布帛を用いて製造されるプリプレグは品位と含浸状態に優れたものである。さらに、本発明の繊維強化複合材料はポイドなどが少なく、品位にも優れたものとすることができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明において用いられるサイジング剤は、エポキシ樹脂、水溶性ポリウレタン、ポリエーテル樹脂を含むことを特徴とする。かかる 3 成分を含むことにより、集束性と含浸性という相反する特性を兼ね備えることが可能となったものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明において用いられるサイジング剤に含まれる水溶性ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合を有するポリマーであって、かつ親水性のものであれば、特に限定されない。ここでウレタン結合を有するポリマーは、イソシアネート基と水酸基などの活性水素を有する化合物との付加反応により生成される。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

本発明において用いられるサイジング剤に含まれるポリエーテル樹脂は、分子内に2以上のエーテル結合を有する化合物であれば特に限定されず、ポリオキシアルキレントリスチレン化フェニルエーテル、ポリエチレンオキサイドスチレン化フェニルエーテル、ポリプロピレンオキサイドジスチレン化フェニルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、プロピレンオキサイド/エチレンオキサイドポリエーテル等を用いることができる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明において用いられるサイジング剤は、有機酸エステルを含むことが好ましい。有機酸エステルとしては、有機酸と有機酸と反応しうる化合物とから脱水生成したエステル結合を1個以上含む化合物である。有機酸としては、炭素数1～40のモノまたはポリ脂肪族カルボン酸、炭素数1～60のモノまたはポリ芳香族カルボン酸、炭素数1～60の脂環族カルボン酸、炭素数1～60の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基または脂環族炭化水素基を1個以上含む1価以上のリン酸またはスルホン酸または硫酸が好ましい。有機酸と反応しうる化合物としては、アルコールやフェノールなどの水酸基を1個以上含む化合物や、エポキシなど開環により1個以上の水酸基を生成しうる化合物が好ましい。より好ましくは一般式(2)または一般式(3)で表される化合物が用いられる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

本発明において用いられるサイジング剤は、上記成分以外の成分を配合してもよく、例えばアニオン系乳化剤などを添加してもよい。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

本発明において用いられるサイジング剤は、50における被膜粘度が4,000～10,000mPa・sであることが好ましい。4,000mPa・sより小さいと、被膜が柔らかいため繊維束がさばけ易くなり、布帛作製時、特に高目付織物製織時に単繊維切れが発生しやすくなる。また、10000mPa・sより大きいと繊維束自体が硬くなり、樹脂含浸性が低下する傾向にある。より好ましくは5000～9600mPa・sであ

る。ここでいう被膜粘度とは、サイジング剤を水溶液で希釈する前の粘度のことをいい、B型粘度計で測定することができる。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

本発明の炭素繊維束は、取り扱い性の点から束状であることが必要であり、炭素繊維束を構成している単繊維の数は、 $1000 \sim 480000$ 本が好ましく、 $3000 \sim 100000$ 本がより好ましく、 $3000 \sim 24000$ 本がさらに好ましい。また、本発明の炭素繊維束の原料としては特に限定されず、ポリアクリロニトリル系繊維、ピッチ系繊維、レーヨン系繊維等、いずれの原料繊維とするものであってよいが、引張強度、引張弾性率に優れた炭素繊維束が得られるという理由で、ポリアクリロニトリル系繊維を原料繊維とするのが好ましい。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

本発明の炭素繊維束は、単繊維の実表面積 S_r と投影面積 S_p との比 S_r / S_p が $1 \leq S_r / S_p < 1.05$ の範囲内が好ましい。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

本発明の炭素繊維束の製造方法としては、前記した炭素繊維束に本発明において用いられるサイジング剤を付与せしめればよく、炭素繊維束にサイジング剤を付着させる方法としては、転写法、浸漬法、スプレー法等、既知の方法を採ることができるが、付着量のばらつきを少なくするためには浸漬法が好ましい。なお、前記、本発明において用いられるサイジング剤を溶媒を用いて適当な濃度とし、付与せしめてもよい。この場合、溶媒としては、安全上の点から水が好ましく用いられる。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

本発明の炭素繊維束は、各種繊維強化複合材料の強化繊維として好適である。すなわち、本発明の炭素繊維強化複合材料は、前記本発明の炭素繊維束とマトリックス樹脂とからなるものであり、かかる繊維強化複合材料を得る方法としては、プリプレグを経由してもよく、プリプレグを経由せず、ブルトルージョン、ハンドレイアップ、レジントランスファー等の成形方法を用いてもよい。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００４０】

本発明の炭素繊維束を強化繊維とする場合のマトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂であっても、熱可塑性樹脂であってもよく、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂等が挙げられるが、CFとの接着性、複合材料としての物性面から考慮してエポキシ樹脂が好ましい。

【手続補正１７】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００４２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００４２】

本発明のプリプレグは、本発明の炭素繊維束に各種樹脂組成物を予め含浸せしめたものである。中でも、エポキシ樹脂組成物を本発明の炭素繊維束に含浸せしめたプリプレグはの点で好ましい。

【手続補正１８】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００４３

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００４３】

本発明のプリプレグは、炭素繊維束を一方向に引き揃えて樹脂に含浸させたものでもよいし、後述する炭素繊維束を布帛形態としたものに樹脂を含浸させたものであってもよい。

【手続補正１９】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００４６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００４６】

前記本発明の炭素繊維束は、耐擦過性に優れるので各種布帛の製造に好適に用いることができる。かかる布帛としては、織物、編み物、組み紐、不織布等が挙げられる。織物としては、平織り、綾織り、朱子織りが挙げられるが、中でも綾織り織物に好適である。これら布帛は、前記した繊維強化複合材料の強化繊維として好適であり、特に金型代替用や構造物補強用の繊維強化複合材料の強化繊維として好適である。

【手続補正２０】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００５０

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００５０】

本発明の炭素繊維束は集束性、樹脂含浸性に優れているため、その用途は特に限定されず、各種繊維強化複合材料の強化繊維として好適であり、その中間基材であるプリプレグ等にも好適に用いることができるが、特に単位面積あたりの重量が大きい、いわゆる高目付布帛に好適である。例えば、 $200 \sim 750 \text{ g/m}^2$ 以上、より好ましくは $350 \sim 650 \text{ g/m}^2$ 以上の布帛を形成するための繊維に用いたり、或いは何層にも布帛を重ね合わせるような用途においても優れた樹脂含浸性を発揮することができる。

【手続補正２１】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００５１

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

本発明の炭素繊維束は、後加工時、特に製織等の布帛製造時の毛羽発生し難い点で優れている。この毛羽発生し難さは、下記評価方法を用いて糸さばけ率を測定することにより、評価することができる。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

また、本発明の炭素繊維束は、樹脂含浸性も優れたものとなすことができるが、かかる樹脂含浸性は、下記方法により樹脂ピックアップ率を測定することで評価することができる。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

12000本のフィラメントを持つ炭素繊維束を15cmにカットして3本合系し、次に3本合系した系束を3本組み合わせて三つ編みを作製する。三つ編みは編む回数を35回に設定する。樹脂含浸用の樹脂としては、平均分子量370のビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828：ジャパンエポキシレジン(株)製)と平均分子量900のビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート1001：ジャパンエポキシレジン(株)製)を1：3に混合し、メチルエチルケトンで45%に希釈したエポキシ樹脂溶液を用いる。室温20において、三つ編み系に500gの重りをつけて予めエポキシ樹脂溶液を入れた容器の中に5秒間浸漬後、取り出し重量を測定する。三つ編み系の重量をA、樹脂含浸後の重量をBとしたとき、樹脂ピックアップ率(%)を $(B - A) / A \times 100$ で定義する。樹脂ピックアップ率が52.5%以上であれば樹脂含浸性が良く、含浸不良部が少ないと考えられ、逆に52.5%未満であれば、樹脂含浸性が悪く、樹脂含浸不良部分が多いと考えられる。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

<樹脂ピックアップ率>

含浸性の指標として、樹脂ピックアップ率を測定した。評価対象の炭素繊維束を15cmにカットして3本合系し、次に3本合系した系束を3本組み合わせて三つ編みを作製した。三つ編みは編む回数を35回に設定した。一方、樹脂含浸用の樹脂として、平均分子量370のビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828：ジャパンエポキシレジン(株)製)と平均分子量900のビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート1001：ジャパンエポキシレジン(株)製)を1：3に混合した後、メチルエチルケトンで45%に希釈したエポキシ樹脂溶液を用いた。室温20において、三つ編み系に500gの重りをつけて予めエポキシ樹脂溶液を入れた容器の中に5秒間浸漬後、取り出し重量測定を行った。三つ編み系の重量をA、樹脂含浸後の重量をBとしたとき、樹脂ピックアップ率(%)を $(B - A) / A \times 100$ で定義した。

次に、各実施例について説明する。なお、結果は表 1 にまとめて示す。

【手続補正 25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

上記、実施例、比較例から明らかなように本発明において用いられるサイジング剤は、炭素繊維束の含浸性および耐擦過性を向上させ、得られた炭素繊維は高次加工性に優れたものであった。