202432332

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202432332 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：112137240 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl.： *B29B11/16 (2006.01)* *C08C19/28 (2006.01)*
*C08F210/02 (2006.01)* *C08K9/08 (2006.01)*
*C08L101/00 (2006.01)* *C08L23/08 (2006.01)*
*C08L23/26 (2006.01)* *C08L33/04 (2006.01)*
*C08L75/04 (2006.01)* *C08L9/00 (2006.01)*
*D06M15/227 (2006.01)* *D06M15/263 (2006.01)*
*D06M15/564 (2006.01)* *D06M15/693 (2006.01)*
*D06M101/40 (2006.01)*

(30)優先權：2022/09/28 日本 2022-155348

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)
日本
臺灣塑膠工業股份有限公司 (中華民國) FORMOSA PLASTICS CORPORATION (TW)
臺北市松山區敦化北路 201 號

(72)發明人：水野舜也 MIZUNO, SHUNYA (JP) ；伊東祐一 ITOU, YUICHI (JP) ；矢野雅裕 YANO, MASAHIRO (JP) ；林盛勳 LIN, SHENG-HSUN (TW) ；周政均 CHOU, CHENG-CHUN (TW) ；李育昇 LI, YU-SHENG (TW)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

水分散體、碳纖維束及單方向材

(57)摘要

本發明係提供含有使用於單方向材可作為碳纖維束之集束劑使用之樹脂成分的水分散體，其可抑制碳纖維束因切斷端面所產生之起毛，且使 UD 片材熔接並積層之積層體的 ILSS 和碳纖維之集束性亦良好者。於上述水分散體中，上述樹脂成分含有滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)，於 25℃之儲存彈性模數為 100 MPa 以上且 100,000 MPa 以下，比例為 0.01 質量%以上且 50 質量%以下。

(a1)100℃之動黏度為 10 $mm^2/s$ 以上且 5,000 $mm^2/s$ 以下

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為 30 莫耳%以上且 85 莫耳%以下

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量分佈(Mw/Mn)為 2.5 以下

# 【發明摘要】

【中文發明名稱】　水分散體、碳纖維束及單方向材

【中文】

本發明係提供含有使用於單方向材可作為碳纖維束之集束劑使用之樹脂成分的水分散體，其可抑制碳纖維束因切斷端面所產生之起毛，且使UD片材熔接並積層之積層體的ILSS和碳纖維之集束性亦良好者。於上述水分散體中，上述樹脂成分含有滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)，於25℃之儲存彈性模數為100 MPa以上且100,000 MPa以下，比例為0.01質量%以上且50質量%以下。

(a1)100℃之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下

【指定代表圖】　無

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】　水分散體、碳纖維束及單方向材

【技術領域】

【0001】本發明係有關水分散體、碳纖維束及單方向材。

【先前技術】

【0002】碳纖維由於輕量、高強度、高剛性，因此於廣泛領域中被使用作為強化材等。碳纖維亦作為與熱可塑性樹脂複合之纖維強化樹脂而被使用。此纖維強化樹脂由於具有力學特性或尺寸穩定性優越的特性，因而同樣被使用於廣泛領域。

【0003】另一方面，聚烯烴系樹脂由於一般較為廉價，具有加工性或耐藥品性優越、即使焚燒亦不易產生有害氣體、再生性優越等優良特性，因此被使用於廣泛領域。例如，專利文獻1記載含有滿足特定要件之乙烯/α-烯烴共聚合體的母料(master batch)用樹脂組成物。

【0004】聚烯烴系樹脂有時亦使用為纖維強化樹脂之基質樹脂。作為上述基質樹脂，於聚烯烴系樹脂中被使用聚丙烯系樹脂。又，近年來亦檢討使用聚烯烴系樹脂作為碳纖維之處理劑。例如，專利文獻2記載一種適合使用雷射熔接法之帶捲繞成形法的纖維強化樹脂組成物，其使用藉由含有特定丙烯系樹脂之纖維處理劑進行處理的碳纖維束。專利文獻2記載此一碳纖維束經摩擦時不易產生起毛。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1] 國際專利公開第2019/172355號

[專利文獻2] 國際專利公開第2017/183672號

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0006】專利文獻2記載有藉由以含有特定丙烯系樹脂之纖維處理劑對碳纖維束進行處理，可抑制摩擦時之起毛產生。另一方面，根據本發明人等之見解，碳纖維束、或含有碳纖維束之纖維強化樹脂組成物之成形體係在經切斷加工、或因某些理由而被拉斷時，碳纖維由切斷端面冒出，而有產生起毛之情形。尤其是使碳纖維朝單方向配向所成之纖維強化樹脂(單方向材)由於大多被切斷為帶狀而使用，因此由切斷端面產生之起毛容易成為問題。

【0007】因此，本發明人等針對可更有效率地抑制由切斷端面所產生之起毛的方法進行了各種檢討，結果發現，若使用烴系合成油，其可與專利文獻2同等或更佳地抑制起毛產生。然而，當使用烴系合成油時，有在將UD片材(uni-directional sheet)積層熔接時層間剪切強度(InterLayer shear strength：ILSS)降低、或碳纖維之集束降低而加工性降低的情形。

【0008】本發明係有鑑於上述課題所成者，其目的在於提供含有使用於單方向材可作為碳纖維束之集束劑使用之樹脂成分的水分散體，其可抑制因碳纖維束切斷時由切斷端面所產生之起毛，且使UD片材積層熔接時之ILSS和碳纖維之集束性亦良好者；並提供使用該水分散體對碳纖維進行處理所得之用於單方向材的碳纖維束，以及提供單方向材。

(解決問題之技術手段)

【0009】用於解決上述課題之本發明一態樣，係關於下述[1]~[7]之水分散體。

[1]一種水分散體，係樹脂成分被分散於水所成，該水分散體係被用於使被單方向配向之碳纖維含浸樹脂而製造單方向材所使用的上述碳纖維進行集束；其中，

上述樹脂成分含有滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；

上述樹脂成分於25℃之儲存彈性模數為100 MPa以上且100,000 MPa以下；

相對於上述水分散體之總質量，上述樹脂成分之總質量所佔比例為0.01質量%以上且50質量%以下；

(a1)100℃之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下；

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下；

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

[2]一種水分散體，係樹脂成分被分散於水所成，該水分散體係被用於使被單方向配向之碳纖維含浸樹脂而製造單方向材所使用的上述碳纖維進行集束；其中，

上述樹脂成分含有：

第1樹脂成分，係滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；及

第2樹脂成分，係選自由丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)所構成之群之至少1種樹脂；

相對於上述水分散體之總質量，上述樹脂成分之總質量所佔比例為0.01質量%以上且50質量%以下；

(a1)100℃之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下；

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下；

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

[3]如[1]或[2]之水分散體，其中，含有：

第1樹脂成分，係滿足上述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；及

第2樹脂成分，係選自由丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)所構成之群之至少1種樹脂。

[4]如[2]或[3]之水分散體，其中，上述第2樹脂成分係與上述第1樹脂成分可相溶。

[5]如[1]至[4]中任一項之水分散體，其中，上述共聚合體(A)係滿足下述要件(a4)~(a7)中之至少一要件；

(a4)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量(Mw)為1,000以上且50,000以下；

(a5)下式[1]所示之B值為1.1以上；

[數1]

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \cdots [1]$$

[式[1]中，$P_E$表示由乙烯衍生之構造單位的含有率(莫耳%)，$P_O$表示由α-烯烴衍生之構造單位的含有率(莫耳%)，$P_{OE}$表示總二分體(dyad)鏈之乙烯-α-烯烴鏈的含有率(莫耳%)；]

(a6)藉由$^{1}$H-NMR所測定之不飽和鍵結量係碳原子每1000個為未滿0.5個；

(a7)未觀測到熔點。

[6]如[1]至[5]中任一項之水分散體，其中，上述酸改質物(B)係滿足下述要件(b1)~(b4)中之至少一要件；

(b1)酸值為1 mgKOH/g以上且300 mgKOH/g以下；

(b2)150℃之表觀黏度為1 cPs以上且1,000 cPs以下；

(b3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量(Mw)為1,000以上且50,000以下；

(b4)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

[7]如[1]至[6]中任一項之水分散體，其中，上述酸改質物(B)為上述共聚合體(A)之藉由順丁烯二酸或順丁烯二酸酐所得之酸改質物。

【0010】用於解決上述課題之本發明之其他態樣，係有關下述[8]~[12]之碳纖維束。

[8]一種碳纖維束，係使被單方向配向之碳纖維含浸樹脂而製造單方向材所使用之上述碳纖維被集束所成之碳纖維束；其中，

上述碳纖維係藉由附著於上述碳纖維之集束劑而集束；

上述集束劑含有滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；

含有上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)之上述集束劑之樹脂成分於25℃之儲存彈性模數為100 MPa以上且100,000 MPa以下；

(a1)100℃之動黏度為10 mm$^{2}$/s以上且5,000 mm$^{2}$/s以下；

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下；

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量的分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

[9]一種碳纖維束，係使被單方向配向之碳纖維含浸樹脂而製造單方向材所使用之上述碳纖維被集束所成之碳纖維素；其中，

上述碳纖維係藉由附著於上述碳纖維之集束劑而集束；

上述集束劑含有：

第1樹脂成分，係滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；及

第2樹脂成分，係選自由丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)所構成之群之至少1種樹脂；

(a1)100℃之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下；

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下；

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量的分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

[10]如[8]或[9]之碳纖維束，其中，含有：

第1樹脂成分，係滿足上述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；及

第2樹脂成分，係選自由丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)所構成之群之至少1種樹脂。

[11]如[8]至[10]中任一項之碳纖維束，其中，上述酸改質物(B)為上述共聚合體(A)之藉由順丁烯二酸或順丁烯二酸酐所得之酸改質物。

[12]如[8]至[11]中任一項之碳纖維束，其中，相對於上述碳纖維束之總質量，樹脂成分之總質量所佔比例為0.1質量%以上且5.0質量%以下。

【0011】用於解決上述課題之本發明之其他態樣，係有關下述[13]~[15]之單方向材。

[13]一種單方向材，係含有：

被單方向配向之[8]~[12]中任一項之碳纖維束、以及

含浸於上述碳纖維束之熱可塑性樹脂的基質樹脂；

在將上述碳纖維束之總質量與上述基質樹脂之總質量的合計量設為100質量份時，

上述碳纖維束之含量為1質量份以上且80質量份以下，

上述基質樹脂之含量為20質量份以上且99質量份以下。

[14]如[13]之單方向材，其具有薄膜狀之形狀。

[15]如[13]之單方向材，其具有顆粒狀之形狀。

(對照先前技術之功效)

【0012】根據本發明，其提供含有使用於單方向材可作為碳纖維束之集束劑使用之樹脂成分的水分散體，其可抑制將碳纖維束因切斷時在切斷端面產生之起毛，且使UD片材積層並熔接時之ILSS和碳纖維之集束性亦良好者；並提供使用該水分散體對碳纖維進行處理所得之使用於單方向材的碳纖維束、以及單方向材。

【實施方式】

【0013】

1. 水分散體

本發明之一實施形態係有關使樹脂成分分散於水之水分散體，該樹脂成分係用於將在製造單方向材時所使用之碳纖維進行集束。

【0014】上述水分散體含有樹脂成分、及作為分散媒之水。

【0015】

1-1. 樹脂成分

上述樹脂成分含有乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)。

【0016】

1-1-1. 乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)

(乙烯/α-烯烴共聚合體(A))

乙烯/α-烯烴共聚合體(A)係滿足下述全部要件(a1)~(a3)。

(a1)100℃之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下；

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下；

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

【0017】要件(a1)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之動黏度係藉由JIS K2283(2000年)記載之方法所測定的值。乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下、較佳為10 $mm^2/s$以上且2,500 $mm^2/s$以下、更佳為15 $mm^2/s$以上且2,500 $mm^2/s$以下、進而更佳為15 $mm^2/s$以上且500 $mm^2/s$以下。若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之動黏度為10 $mm^2/s$以上，則易揮發成分變少、不易引燃，而有保存性提升之傾向，進而有因揮發而水分散體之減量變少的傾向。若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之動黏度為5,000 $mm^2/s$以下，由於乙烯/α-烯烴共聚合體(A)柔軟且成為黏稠油狀，因此容易附著於碳纖維表面而抑制起毛，並使樹脂成分容易更均勻地分散於水中。

【0018】要件(a2) 中由乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之乙烯衍生之構造單位的含有率(以總單體單位之含有率之合計100莫耳%為基準)係根據「高分子分析手冊」(朝倉書店2008年發行 初版 P184~211)記載之方法，藉$^{13}$C-NMR進行測定所得之值。或者亦可為將藉此方法所求得之試料作為已知試料，使用傅利葉轉換紅外分光(FT-IR)進行測定所得之值。由乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之乙烯衍生之構造單位的含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下、較佳為40莫耳%以上且70莫耳%以下、更佳為45莫耳%以上且65莫耳%以下。若由乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之乙烯衍生之構造單位的含有率為85莫耳%以下，則不易產生乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之結晶，其結果為共聚合體之黏度不易上升，而容易抑制起毛產生。又，其不易成為固體狀，樹脂成分可容易更均勻地分散於水中。

【0019】要件(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之分子量分佈(Mw/Mn)更具體而言為藉由上述GPC所測定之重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)的比。乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下、較佳為2.3以下、更佳為2.0以下。一般而言，聚合體之分子量分佈(Mw/Mn)越大，則聚合體中含有越多低分子量成分及高分子量成分。若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下，則由於低分子量成分變少，因此易揮發成分變少、不易引燃，而有保存性提升之傾向，進而有因揮發而水分散體之減量變少的傾向。又，若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下，由於高分子量成分變少，因此樹脂成分容易更均勻地分散於水中。分子量分佈(Mw/Mn)之下限並無特別限定，通常為1.0以上。

【0020】乙烯/α-烯烴共聚合體(A)除了上述要件(a1)~(a3)之外，較佳係滿足下述要件(a4)~(a7)中之至少一要件。

(a4)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量(Mw)為1,000以上且50,000以下；

(a5)下式[1]所示之B值為1.1以上；

【0021】

[數2]

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \cdots[1]$$

【0022】[式[1]中，$P_E$表示由乙烯衍生之構造單位之含有率(莫耳%)，$P_O$表示由α-烯烴衍生之構造單位之含有率(莫耳%)，$P_{OE}$表示總二分體(dyad)鏈之乙烯-α-烯烴鏈的含有率(莫耳%)。]

(a6)藉由$^1$H-NMR所測定之不飽和鍵結量係碳原子每1000個中未滿0.5個；

(a7)未觀測到熔點。

【0023】乙烯/α-烯烴共聚合體(A)更佳係滿足上述要件(a4)~(a7)中之至少二個要件，更佳係滿足3個任一要件，特佳係滿足所有要件。

【0024】要件(a4)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之重量平均分子量(Mw)係藉由上述GPC所測定之重量平均分子量(Mw)。乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之重量平均分子量(Mw)為1,000以上且50,000以下、較佳為1,500以上且30,000以下、更佳為1,500以上且20,000以下、特佳為1,500以上且7,000以下。若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之重量平均分子量(Mw)為1,000以上，則易揮發成分變少、不易引燃，而有保存性提升之傾向，進而有因揮發而水分散體之減量變少的傾向。又，若乙烯/α-烯烴共聚合

體(A)之重量平均分子量(Mw)為50,000以下，則樹脂成分容易更均勻地分散於水中。

【0025】要件(a5)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之B值，係表示乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之分子鏈中之共聚合單體鏈分佈的無規性指標。式[1]中之$P_E$、$P_O$及$P_{OE}$係測定$^{13}$C-NMR光譜，根據J. C. Randall [Macromolecules, 15,353(1982)]、J. Ray[Macromalecules, 10, 773(1977)]等之報告、[高分子分析手冊](朝倉書店 2008年發行 初版 P184~211)等公知文獻可求得。

【0026】乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之B值較佳為1.1以上、更佳為1.2以上。乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之B值之上限值並無特別限定，通常為2.0以下。一般而言，B值越大，各構成單位(由乙烯衍生之構成單位、或由其他α-烯烴衍生之構成單位)之鏈構造越少，此等構成單位之分佈呈一樣之狀態，共聚合之組成分佈變窄。若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之B值為1.1以上，則不易產生乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之結晶，其結果為共聚合體之黏度不易上升、而容易抑制起毛產生。又，其不易成為固體狀，可使樹脂成分容易更均勻地分散於水中。

【0027】要件(a6)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之不飽和鍵結量係碳原子每1000個中之不飽和鍵結個數，上述個數係藉由$^1$H-NMR測定。不飽和鍵結之例係包含由乙烯基化合物、亞乙烯基化合物、二取代烯烴化合物、及三取代烯烴化合物等所衍生之雙鍵。乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之上述不飽和鍵結量較佳為未滿0.5個、更佳為未滿0.3個、進而更佳為未滿0.2個、特佳為未滿0.1個。若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之上述不飽和鍵結量未滿0.5個，則有乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之氧化穩定性及耐熱性提升、集束劑之耐熱性亦提升的傾向。

【0028】要件(a7)之未觀測到乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之熔點，係指在藉由示差掃描型熱量測定(DSC)進行測定時實質上未計測到熔解熱量(ΔH)(單位：J/g)，亦即於示差掃描型熱量測定(DSC)中，於下述測定範圍內未觀測到波峰、或所觀測到之熔解熱量為1 J/g以下。熔點(Tm)及熔解熱量(ΔH)係對示差掃描型熱量測定(DSC)曲線根據JIS K7121(2012年)進行分析所求得，上述DSC曲線係藉由示差掃描型熱量測定(DSC)將經冷卻至-100℃之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)以升溫速度10℃/分鐘進行升溫至150℃時所獲得。若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)為未觀測到熔點(Tm)之聚合體，則不易產生乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之結晶，其結果為共聚合體之黏度不易上升，可容易抑制起毛產生。又，其不易成為固體狀，樹脂成分容易更均勻地分散於水中。

【0029】上述要件(a1)~(a7)可藉由本領域從事者所周知之方法進行調整。例如，乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之100℃之動黏度(要件(a1))可藉由分子量而調整，若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)為高分子量則成為高黏度，若為低分子量則成為低黏度。又，藉由減壓蒸餾等公知方法去除低分子量成分，亦可調整乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之分子量分佈(Mw/Mn)(要件(a3))。進而藉由公知方法進行氫化，亦可減低不飽和鍵結量(要件(a6))。

【0030】乙烯/α-烯烴共聚合體(A)係乙烯、與乙烯以外之α-烯烴的共聚合體。上述α-烯烴之例係包含丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯及1-廿烯等碳原子數為3以上且20以下、且為直鏈狀或分枝狀之α-烯烴。此等之中，較佳為碳原子數3以上

且10以下、為直鏈狀或分枝狀之α-烯烴，更佳為丙烯、1-丁烯、1-己烯及1-辛烯。由水分散體之流動性更加提高的觀點而言，較佳為丙烯。

【0031】此等α-烯烴可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。又，乙烯/α-烯烴共聚合體(A)亦可含有含極性基單體、芳香族乙烯基化合物、脂環族乙烯基化合物及環狀烯烴等α-烯烴以外之單體所衍生的構成單位。由上述α-烯烴以外之單體衍生之構成單位的含量，相對於由乙烯及α-烯烴衍生之構成單位的合計量100質量份，較佳為20質量份以下、更佳為10質量份以下。

【0032】又，乙烯/α-烯烴共聚合體(A)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。例如，可併用α-烯烴之種類不同的2種以上之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)。此時之上述要件(a1)~(a7)係設為由複數種之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之合計所得的值。

【0033】

(酸改質物(B))

酸改質物(B)係將上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)進行酸改質所得的酸改質物。已知相較於上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)，酸改質物(B)具有可提升作成水分散體時之水分散體穩定性的傾向。日本專利特開2016-102157號公報已揭示上述情況之一例。

【0034】酸改質物(B)可為例如對乙烯/α-烯烴共聚合體(A)藉由接枝成分經接枝改質的聚合體。又，在乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之不飽和鍵結量較少時(例如滿足上述說明之要件(a6)時)，被推測接枝成分係無規地接枝鍵結於乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之主鏈骨架上。

【0035】上述接枝成分之例包含碳原子數3以上且10以下(較佳為3以上且8以下)之不飽和羧酸、及上述不飽和羧酸之衍生物等。上述不飽和

羧酸之衍生物之例，包含不飽和羧酸之酸酐、酯化物、醯胺化物及醯亞胺化物等。上述不飽和羧酸之例包含丙烯酸及甲基丙烯酸等單元酸，及順丁烯二酸、反丁烯二酸、依康酸、檸康酸及5-降萓烯-2,3-二羧酸等二元酸等。上述不飽和羧酸之酸酐之例包含順丁烯二酸、依康酸、檸康酸及5-降萓烯-2,3-二羧酸等二元酸之酸酐。上述不飽和羧酸之酯化物之例包含丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸環氧丙酯、順丁烯二酸單乙酯、順丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸單甲酯、反丁烯二酸二甲酯、依康酸單甲酯、及依康酸二乙酯等之酯或半酯。上述不飽和羧酸之醯胺化物之例包含丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、順丁烯二酸單醯胺、順丁烯二酸二醯胺、順丁烯二酸-N-單乙基醯胺、順丁烯二酸-N,N-二乙基醯胺、順丁烯二酸-N-單丁基醯胺、順丁烯二酸-N,N-二丁基醯胺、反丁烯二酸單醯胺、反丁烯二酸二醯胺、反丁烯二酸-N-單丁基醯胺、反丁烯二酸-N,N-二丁基醯胺等。上述不飽和羧酸之醯亞胺化物之例包含順丁烯二醯亞胺、N-丁基順丁烯二醯亞胺及N-苯基順丁烯二醯亞胺等。此等之中，基於1個單體之極性高、且於使用過氧化物之改質反應中不易生成均聚物等副產物，較佳為順丁烯二酸及順丁烯二酸酐。此等接枝成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0036】酸改質物(B)較佳係滿足下述要件(b1)~(b4)中之至少一要件；

(b1)酸值為1 mgKOH/g以上且300 mgKOH/g以下；

(b2)150℃之表觀黏度為1 cPs以上且1,000 cPs以下；

(b3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量(Mw)為1,000以上且50,000以下；

(b4)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

【0037】酸改質物(B)更佳係滿足上述要件(b1)~(b4)中之至少2個要件，進而更佳係滿足3個任一要件，特佳係滿足所有要件。

【0038】要件(b1)之酸改質物(B)之酸值，係表示用於對1g之酸改質物(B)中所含酸進行中和所需之氫氧化鉀之毫克數的值，係成為接枝成分之接枝量的指標。此酸值係藉由根據JIS K0070(1992年)之方法所測定的值。酸改質物(B)之酸值較佳為1 mgKOH/g以上且300 mgKOH/g以上、更佳為5 mgKOH/g以上且200 mgKOH/g以下、進而更佳為10 mgKOH/g以上且150 mgKOH/g以下。若酸改質物(B)之酸值為1 mgKOH/g以上，則酸改質物(B)之極性變高，則有水分散體之穩定性提升的傾向。若酸改質物(B)之酸值為300 mgKOH/g以下，則抑制接枝成分彼此之氫鍵結，抑制酸改質物(B)之黏度增加，而有樹脂成分更均勻地分散於水中之傾向。酸改質物(B)之酸值可藉由接枝成分相對於乙烯/α-烯烴共聚合體(A)的接枝量而調整。例如，藉由增加接枝量，便可提高酸改質物(B)之酸值。

【0039】要件(b2)之酸改質物(B)於150℃之表觀黏度(布氏黏度)係藉由JIS K7117-1(1999年)記載之方法所測定的布氏黏度。酸改質物(B)於150℃之表觀黏度較佳為1 cPs以上且1,000 cPs以下、更佳為5 cPs以上且800 cPs以下、進而更佳為5 cPs以上且50 cPs以下。若酸改質物(B)於150℃之表觀黏度為上述範圍內，則有酸改質物(B)之低揮發性、與操作性或水中之分散性的平衡性優越的傾向。

【0040】要件(b3)之酸改質物(B)之重量平均分子量(Mw)較佳為1,000以上且50,000以下、更佳為1,000以上且30,000以下、進而更佳為1,500以上且30,000以下、特佳為2,000以上且10,000以下。若酸改質物

(B)之重量平均分子量(Mw)為1,000以上，則易揮發成分變少、不易引燃，而有保存性提升之傾向，進而有因揮發造成之水分散體之減量變少的傾向。酸改質物(B)之重量平均分子量(Mw)若為50,000以下，則有樹脂成分均勻地分散於水中之傾向。

【0041】要件(b4)之酸改質物(B)之分子量分佈(Mw/Mn)較佳為2.5以下、更佳為2.3以下、進而更佳為2.0以下。若酸改質物(B)之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下，則由於低分子量成分變少，因此揮發成分則容易變少、不易引燃，而有保存性提升的傾向，進而有因揮發造成之水分散體之減量變少的傾向。又，若乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下，則由於高分子量成分變少，因此樹脂成分可容易更均勻地分散於水中。分子量分佈(Mw/Mn)之下限並未特別限定，通常為1.0以上。

【0042】又，酸改質物(B)除了上述要件(b1)~(b4)中之至少一要件之外，較佳係進一步可滿足下述要件(b5)。

(b5)未觀測到熔點。

【0043】酸改質物(B)較佳係未觀測到熔點(Tm)之聚合體。酸改質物(B)熔點(Tm)之測定方法、及未觀測到熔點(Tm)之定義，係如乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之要件(a7)所說明者。若酸改質物(B)為未觀測到熔點(Tm)之聚合體，則不易產生酸改質物(B)之結晶，其結果為共聚合體之黏度不易上升、不易成為固體狀，樹脂成分可容易更均勻地分散於水中。

【0044】酸改質物(B) 可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。例如亦可併用α-烯烴之種類不同的2種以上之酸改質物(B)。此時之上述要件(b1)~(b5)係設為由複數種酸改質物(B)之合計所得的值。

【0045】

1-1-2. 樹脂成分之物性、其他材料

根據本發明人等之見解，若使用上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)，則可更有效地抑制經集束之碳纖維中由切斷端面產生之起毛。而且，根據本發明人等之進一步見解，含有上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)的樹脂成分若進一步滿足以下要件(I)或(II)，則可使使用被集束之碳纖維所製作之UD片材熔接(welding)並積層的積層體的ILSS被提高，且可使碳纖維之集束性更良好。

(I) 於25℃之儲存彈性模數為100 MPa以上且100,000 MPa以下

(II)進一步含有丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)

【0046】樹脂成分若滿足上述要件(I)及(II)中之至少任一者即可，較佳係可滿足雙方。

【0047】又，當樹脂成分滿足要件(II)時，將上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)簡稱為「第1樹脂成分」，將上述丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)簡稱為「第2樹脂成分」。

【0048】

1-1-2-1. 有關要件(I)

藉由將樹脂成分於25℃之儲存彈性模數設為100 MPa以上，則可使使用被集束之碳纖維所製作之UD片材熔接並積層的積層體的ILSS被提高，且可使碳纖維之集束性更良好。

【0049】根據本發明人等之見解，若將上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)使用為集束劑，雖然其較習知者可抑制起毛產生，但難以兼顧ILSS之提升及集束性之提升。亦即，若此等樹脂成分對碳纖維之附著量較少，則難以提升碳纖維之集束性；另一方面，若此等樹脂成分

之附著量增多，則會使使用碳纖維之UD片材熔接並積層的積層體的ILSS不易提高。

【0050】相對於此，藉由使用上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)作為集束劑，並將樹脂成分於25℃之儲存彈性模數設為100 MPa以上，則不論樹脂成分對碳纖維之附著量如何，均可使碳纖維之集束性良好。而且，藉由使集束性良好，被認為可更有效地抑制由切斷端面產生之起毛。又，藉由使用上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)作為集束劑，並將樹脂成分於25℃之儲存彈性模數設為100 MPa以上，則作成積層體時之凝集力可提升，且使使用碳纖維之UD片材熔接並積層的積層體之ILSS提高。

【0051】另一方面，藉由使用上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)作為集束劑，並將樹脂成分於25℃之儲存彈性模數設為100,000 MPa以下，則由上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)所造成之起毛抑制效果可充分發揮，且可充分抑制由切斷端面產生之起毛。又，對使使用碳纖維之UD片材熔接並積層的積層體當產生朝剝離層間之方向的切剪應力時，則可抑制於樹脂部分所產生之龜裂及此龜裂之傳播，且可提高該積層體的ILSS。

【0052】基於上述觀點，樹脂成分於25℃之儲存彈性模數較佳為1,000 MPa以上且100,000 MPa以下、更佳為10,000 MPa以上且100,000 MPa以下。

【0053】樹脂成分於25℃之儲存彈性模數係藉由併用上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)、與具有更高儲存彈性模數之其他樹脂，而可調整為上述範圍。上述其他樹脂可為要件(II)中所說明之第2樹

脂成分，亦可為環氧樹脂、烯烴樹脂(其中，乙烯/α-烯烴共聚合體(A)及其酸改質物(B)除外)等其他樹脂成分。

【0054】

1-1-2-2. 有關要件(II)

藉由使樹脂成分含有丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)或二烯系橡膠(E)(第2樹脂成分)，可使使用經集束之碳纖維所製作之UD片材熔接並積層的積層體之ILSS提高，且可使碳纖維之集束性更良好。此等之中，由提高ILSS及集束性、且起毛抑制效果亦提高的觀點而言，較佳為胺基甲酸酯系樹脂(D)。

【0055】此等第2樹脂成分可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0056】

(丙烯酸系樹脂(C))

丙烯酸系樹脂(C)相對於所有構成單位合計量係含有由具有(甲基)丙烯醯基之單體衍生之構成單位40質量%以上的高分子化合物。其中，本說明書中，相當於二烯系橡膠(E)之高分子化合物並未被涵括於丙烯酸系樹脂(C)中。

【0057】本說明書中，(甲基)丙烯醯基意指丙烯醯基及甲基丙烯醯基。(甲基)丙烯酸意指丙烯酸及甲基丙烯酸；(甲基)丙烯酸酯意指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯醯意指丙烯醯及甲基丙烯醯。

【0058】丙烯酸系樹脂(C)含有由分子內具有1個不飽和乙烯基之單體衍生之構成單位。又，自獲得所需之儲存彈性模數的觀點而言，亦可含有由分子內具有2個以上不飽和乙烯基之單體衍生之構成單位。

【0059】分子內具有1個不飽和乙烯基之單體之例包含：(甲基)丙烯酸酯單體、芳香族乙烯基單體、乙烯酯單體、乙烯基氰化合物單體、鹵化

單體、烯烴單體、二烯單體、其他乙烯基單體、不飽和羧酸、及丙烯醯胺等。此等之中，較佳為丙烯酸酯單體、甲基丙烯酸酯單體、芳香族乙烯基單體、乙烯酯單體、乙烯基氰化合物單體、不飽和羧酸、丙烯醯胺、及含羥基單體。

【0060】(甲基)丙烯酸酯單體之例包含(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯及(甲基)丙烯酸環氧丙酯等。

【0061】(甲基)丙烯酸酯單體亦可為具羥基之單體。具羥基之單體之例包含(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、及(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯等。

【0062】芳香族乙烯基單體之例包含苯乙烯、對甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、第三丁基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基苯甲醚、及二乙烯基苯等。

【0063】乙烯酯單體之例包含乙酸乙烯酯。乙烯基氰化合物之例係包含(甲基)丙烯腈等。鹵化單體之例係包含偏氯乙烯、及氯乙烯等。烯烴單體之例包含乙烯、及丙烯等。二烯單體之例包含丁二烯、及氯丁二烯等。其他乙烯基單體之例包含乙烯醚、乙烯酮及乙烯基吡咯啶酮等。不飽和羧酸之例包含(甲基)丙烯酸、依康酸、反丁烯二酸、及順丁烯二酸等。丙烯醯胺之例包含(甲基)丙烯醯胺、及N,N'-二甲基(甲基)丙烯醯胺等。

【0064】分子內具有2個以上不飽和乙烯基之單體之例包含二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、六(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯、及亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺等。

【0065】分子內具有2個以上不飽和乙烯基單體之具體例，包含：包括聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2’-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基丙氧基苯基)丙烷、及2,2’-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基二乙氧基苯基)丙烷等的二(甲基)丙烯酸酯，包括三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、及四羥甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯等的三(甲基)丙烯酸酯，二(三羥甲基)四(甲基)丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、及新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等的四(甲基)丙烯酸酯，包括二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等之六(甲基)丙烯酸酯，亞甲基雙(甲基)丙烯醯、以及二乙烯基苯等。

【0066】此等單體可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0067】自提高樹脂成分之水分散性、更加提高碳纖維之集束性的觀點而言，丙烯酸系樹脂(C)較佳係以藉由乳化聚合法經聚合之水分散體、或於含有末端之分子骨架中具有親水基之自我乳化性之水分散體等水分散體的形狀摻合。

【0068】

(胺基甲酸酯系樹脂(D))

胺基甲酸酯系樹脂(D)係於主鏈具有胺基甲酸酯鍵結的高分子化合物，典型上係藉由聚異氰酸酯、多元醇及任意使用之鏈延長劑之鍵結而得的高分子化合物。

【0069】聚異氰酸酯之例包含：包括二異氰酸甲苯酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、聚合二苯基甲烷二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、及四甲基二甲苯二異氰酸酯等之芳香族異氰

酸酯，包括六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯及異佛爾酮二異氰酸酯等之脂肪族異氰酸酯，以及脂環族異氰酸酯等。

【0070】多元醇之例包含：包括聚乙二醇、聚丙二醇及聚丁二醇等之聚醚系多元醇，以及包括聚碳酸六亞甲基酯等之聚碳酸酯系多元醇等。

【0071】鏈延長劑之例包含乙二醇等之低分子二醇、以及低分子二胺、以及低分子胺基醇等具有活性氫原子的化合物。

【0072】此等化合物可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0073】自提高樹脂成分之水分散性、更加提高碳纖維之集束性的觀點而言，胺基甲酸酯系樹脂(D)較佳係以於含有末端之分子骨架中具有親水基的自我乳化性之水分散體等水分散體之形狀摻合。又，自同樣觀點而言，胺基甲酸酯系樹脂(D)較佳係可藉由水分蒸發而形成交聯構造之自交聯性。

【0074】

(二烯系橡膠(E))

二烯系橡膠(E)係於主鏈具有自二烯系單體衍生之構成單位的高分子橡膠化合物。二烯系橡膠(E)較佳係相對於所有構成單位之合計量，含有由二烯系單體衍生之構成單位10質量%以上。典型上，二烯系橡膠(E)係使二烯系單體、及任意具有可與二烯系單體共聚合之不飽和乙烯基之單體進行聚合而得的高分子化合物。

【0075】二烯系單體之例包含丁二烯、異戊二烯及氯丁二烯等。

【0076】具有可與二烯系單體共聚合之不飽和乙烯基之單體之例包含苯乙烯、乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸烷基酯等單官能性單體，以及二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、三烯丙基三聚氰

酸酯、三烯丙基三聚異氰酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯等多官能性單體等。

【0077】自提高樹脂成分之水分散性、更加提高碳纖維之集束性的觀點而言，二烯系橡膠(E)較佳係以水分散體之形狀摻合。例如可使用界面活性劑等乳化劑成分，使二烯系橡膠(E)分散於水。

【0078】

(第1樹脂成分與第2樹脂成分之關係)

第2樹脂成分較佳係可與第1樹脂成分相溶。藉由此等可相溶，可更有效地抑制由切斷端面產生之起毛，且可更提高使用被集束之碳纖維所製作之UD片材熔接並積層的積層體的ILSS。

【0079】本說明書中，所謂複數種之樹脂成分為可相溶，係指將此等樹脂成分加熱至所有樹脂之熔點(未觀測到熔點時則為玻璃轉移溫度)高出10℃之溫度並混合後，經冷卻至25℃時，於目視下形成單一相的情形。又，此等樹脂成分中含有熔點(或玻璃轉移溫度)為0℃以下者時，則意指在將此等樹脂成分以10℃混合時，於目視下形成單一相的情形。

【0080】第1樹脂成分與第2樹脂成分之比率係以質量基準計，(第1樹脂成分/第2樹脂成分)較佳為10/90以上且90/10以下、更佳為20/80以上且85/15以下、進而更佳為30/70以上且80/20以下。藉由增加第1樹脂成分，可更有效抑制由切斷端面產生之起毛。藉由增加第2樹脂成分，可更提升集束性，並可更提高使用被集束之碳纖維所製作之UD片材熔接並積層的積層體的ILSS。

【0081】

1-2. 水分散體之組成

水分散體係使上述樹脂成分分散於水中所成。

【0082】相對於水分散體之總質量，上述樹脂成分之總質量所佔比例為0.01質量%以上且50質量%以下。藉由增加樹脂成分之比例，可更加提高水分散體之分散穩定性。藉由使樹脂成分之比例不過剩，可容易控制樹脂成分對碳纖維的附著程度。例如，在保存水分散體時，上述樹脂成分之比例較佳為10質量%以上且50質量%以下、更佳為15質量%以上且45質量%以下、進而更佳為20質量%以上且40質量%以下。另一方面，在使樹脂附著於碳纖維時，係以水進行稀釋，較佳係使上述樹脂成分之比例成為0.01質量%以上且20質量%以下、更佳為0.05質量%以上且10質量%以下、進而更佳為0.1質量%以上且5質量%以下。

【0083】相對於水分散體之總質量，水之總質量所佔比例為50質量%以上且99.99質量%以下。於水分散體之保存時，上述水之比例較佳為50質量%以上且90質量%以下、更佳為55質量%以上且85質量%以下、進而更佳為60質量%以上且80質量%以下。當使樹脂附著於碳纖維時，上述水之比例較佳為80質量%以上且99.99質量%以下、更佳為90質量%以上且99.95質量%以下、進而更佳為95質量%以上且99.9質量%以下。

【0084】由水分散體之分散穩定性的觀點而言，相對於水分散體總質量，水分散體中之水及樹脂成分之含量較佳為60質量%以上且99質量%以下、更佳為70質量%以上且95質量%以下、進而更佳為80質量%以上且95質量%以下。

【0085】水分散體除了樹脂成分及水以外，亦可含有界面活性劑、pH調整劑、有機溶媒等其他成分。

【0086】由水分散體之分散穩定性的觀點而言，水分散體中上述其他成分之含量相對於水分散體總質量，較佳為1質量%以上且40質量%以

下、更佳為5質量%以上且30質量%以下、進而更佳為5質量%以上且20質量%以下。

【0087】水分散體可將上述各成分混合而調製。於調製時，較佳係將事先分散於水中之樹脂成分、與使樹脂成分之比例成為既定範圍之量的水進行混合。

【0088】

2. 碳纖維束

本發明之其他實施形態係有關以上述樹脂成分作為集束劑而經集束之碳纖維束。此碳纖維束係用於製作使碳纖維朝單方向配置而成之纖維強化樹脂(單方向材)。

【0089】具體而言，上述碳纖維束係使複數根之碳纖維藉由附著於碳纖維之屬於樹脂成分之集束劑所集束，該樹脂成分含有上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)。而且，上述樹脂成分係進一步滿足上述說明之要件(I)或(II)。

(I) 於25℃之儲存彈性模數為100 MPa以上且100,000 MPa以下

(II)進一步含有丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)

【0090】相對於碳纖維總質量，樹脂成分對於碳纖維之附著量較佳為0.1質量%以上且5.0質量%以下、更佳為0.2質量%以上且3.0質量%以下、進而更佳為0.2質量%以上且2.0質量%以下、特佳為0.5質量%以上且1.5質量%以下。若附著量為0.1質量%以上，則集束性有更加提升的傾向。若附著量為5.0質量%以下，則可使利用被集束之碳纖維所製作之UD片材熔接並積層的積層體的ILSS更提高。

【0091】碳纖維之種類並無特別限制，自提高單方向材之強度的觀點而言，較佳為高強度且高彈性模數者。自提升單方向材之力學特性及輕量化的觀點而言，較佳為聚丙烯腈(Polyacrylonitrile，以下簡稱為PAN)系、瀝青系及嫘縈系之碳纖維。自所得成形品之強度與彈性模數均提高的觀點而言，較佳為PAN系之碳纖維。

【0092】碳纖維之平均纖維徑並無特別限制，自所得成形品之力學特性與表面外觀均提升的觀點而言，較佳為1 $\mu$m以上且20 $\mu$m以下、更佳為3 $\mu$m以上且15 $\mu$m以下。

【0093】碳纖維束之單絲數並無特別限制，通常為100~350,000根、較佳為1,000~250,000根、更佳為5,000~220,000根。又，上述水分散體係在使用於纖維數40,000以上之纖維束(大絲束，large tow)時亦顯示有優越效果。

【0094】碳纖維束係將上述水分散體賦予碳纖維，使其乾燥而可製作。自使樹脂成分均勻附著於單纖維間之觀點而言，水分散體較佳係藉由輥浸漬法、輥轉印法及噴霧法等而被賦予。

【0095】

3. 單方向材

本發明之其他態樣係有關對上述碳纖維束含浸樹脂所成的單方向材。

【0096】單方向材可為薄膜狀(UD片材)，亦可為顆粒狀。

【0097】上述樹脂(基質樹脂)可為熱可塑性樹脂，亦可為熱硬化性樹脂。又，上述樹脂可為結晶性樹脂，亦可為非結晶性樹脂。

【0098】上述熱可塑性樹脂之例包含：包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、及聚4-甲基-1-戊烯等之聚烯烴樹脂，聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚苯

乙烯樹脂、熱可塑性聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚伸苯醚樹脂、聚伸苯硫醚樹脂、聚縮醛樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚碸樹脂、聚醚酮樹脂、聚醚醚酮樹脂、聚丙烯酸酯樹脂、聚醚腈樹脂、氯乙烯樹脂、ABS樹脂、及氟樹脂等。

【0099】上述熱硬化性樹脂之例係包含環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、二烯丙基酞酸酯樹脂、聚矽氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、呋喃樹脂、酮樹脂、二甲苯樹脂、熱硬化性聚醯亞胺樹脂、不飽和聚酯樹脂及二烯丙基對酞酸酯樹脂等。

【0100】此等之中，自更加提高單方向材之成形性的觀點而言，較佳為熱可塑性樹脂。又，熱可塑性樹脂中，較佳為聚醯胺樹脂及聚烯烴樹脂，自可進行更低溫下之成形、更提高生產效率的觀點而言，更佳為聚烯烴樹脂，自輕量且剛性高、同時吸水性低、進而提高耐藥品性、化學穩定性的觀點而言，更佳為聚丙烯。

【0101】上述樹脂亦可為含有添加劑之樹脂組成物。上述添加劑之例包含公知之填充材(無機填充材、有機填充材)、顏料、染料、耐候穩定劑、耐熱穩定劑、抗靜電劑、防滑劑、抗氧化劑、防黴劑、抗菌劑、難燃劑及軟化劑等。例如在藉由雷射照射使單方向材彼此熔接、或與其他構件熔接時，上述樹脂較佳係含有吸收所照射之波長之雷射的色素的樹脂組成物。上述色素若為吸收300nm以上且3000nm以下之任一波長之光的色素即可，較佳為碳黑。

【0102】在將碳纖維束之總質量與基質樹脂之總質量的合計量設為100質量份時，碳纖維束之含量較佳為1質量份以上且80質量份以下、更佳為30質量份以上且75質量份以下、進而更佳為30質量份以上且60質量份以下、特佳為35質量份以上且60質量份以下。

【0103】當將碳纖維束之總質量與基質樹脂之總質量的合計量設為100質量份時，基質樹脂之含量較佳為20質量份以上且99質量份以下、更佳為25質量份以上且70質量份以下、進而更佳為35質量份以上且70質量份以下、特佳為40質量份以上且65質量份以下。

【0104】單方向材之厚度通常為1~500 μm。單方向材係例如將經開纖之碳纖維束拉齊，使其與藉由熔融等而呈可流動狀態之上述樹脂接觸，而可製作。

【0105】單方向材可原樣被直接使用，亦可進行複數積層作成一體化之積層體而被使用。單方向材之厚度較佳為1~500 μm、更佳為5~400 μm、特佳為10~300 μm、最佳為10~250 μm。亦可將片材狀或帶狀之單方向材藉由壓合成形、壓印成形法、帶捲繞成形法等方法進行積層，而調整單方向材之厚度。

【0106】本實施形態相關之單方向材，當切斷成為帶狀時，其可有效地抑制由切斷端面產生之起毛。因此，較佳係作成帶狀而使用。

【0107】帶狀之單方向材可使用作為例如帶捲繞成形用之材料。帶捲繞成形時，係將帶狀之單方向材接觸至心軸，同時藉由雷射照射使單方向材(使用熱可塑性樹脂作為樹脂)熔接。又，其亦可不使用雷射，而藉由加熱進行熔接。

【0108】有關本實施形態之單方向材可適合汽車零組件、電氣/電子零組件、家庭/辦公電氣製品零組件之用途。又，帶狀之單方向材亦可適用於管或壓力容器等之各種容器的外部補強部。

[實施例]

【0109】以下根據實施例詳細說明本發明，但本發明並不受限於此等實施例。

【0110】

1. 材料之準備

1-1. 集束劑之材料之調製

藉由以下方法調製集束劑。

【0111】又，乙烯/α-烯烴共聚合體(A)及酸改質物(B)之物性係以下述方法所測定。

【0112】

(1)來自乙烯衍生之構造單位的含有率(莫耳%)

使用日本分光公司製傅利葉轉換紅外分光光度計FT-IR-610或FT/IR-6100，算出根據長鏈亞甲基之橫向振動的721cm$^{-1}$附近的吸收，與根據丙烯之骨架振動的1155cm$^{-1}$附近的吸收之吸光度比(D1155cm$^{-1}$/D721cm$^{-1}$)，藉由事先作成之標準曲線(使用ASTM D3900之標準試料所作成)，求得由乙烯衍生之構造單位之含有率(質量%)。接著，依照下式將所得之來自乙烯衍生之構造單位之含有率(質量%)換算為來自乙烯衍生之構造單位之含有率(莫耳%)。

【0113】[數3]

乙烯單位之含有率(莫耳%)=[乙烯單位之含有率(質量%)÷28]/ [乙烯單位之含有率(質量%)÷28]+ [丙烯單位之含有率(質量%)÷42]

【0114】

(2)黏度特性

於100℃之動黏度係根據JIS K2283(2000年)所測定、計算。於150℃之表觀黏度(布氏黏度)係根據JIS K7117-1(1999年)所測定、計算。

【0115】

(3)重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(Mw/Mn)

重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(Mw/Mn)係使用東曹公司製HLC-8320GPC所測定。使用TSKgel SuperMultipore HZ-M(4根)作為分離管柱，管柱溫度設為40℃，於移動相使用四氫呋喃(和光純藥工業公司製)，展開速度設為0.35 ml/分鐘，試料濃度設為5.5 g/L，試料注入量設為20微升，使用示差折射計作為檢測器。作為標準聚苯乙烯，係使用東曹公司製PStQuick MP-M。依照通用校正程序，以聚苯乙烯分子量換算計算出重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)，由此等值算出分子量分佈(Mw/Mn)。

【0116】

(4) B值

以鄰二氯苯/苯-d6(4/1[vol/vol%])作為測定溶媒，於測定溫度120℃、光譜幅度250ppm、脈衝重複時間5.5秒、脈衝寬度4.7・sec(45°脈衝)之測定條件下(100MHz，日本電子公司製ECX400P)，或於測定溫度120℃、光譜幅度250ppm、脈衝重複時間5.5秒、脈衝寬度5.0・sec(45°脈衝)之測定條件下(125MHz，Bruker BioSpin AVANCEIIIcryo-500)測定$^{13}$C-NMR光譜，根據下式[1]算出B值。波峰之歸屬係參考上述公知文獻進行。

【0117】[數4]

$$B=\frac{P_{OE}}{2P_O\cdot P_E} \quad \cdots[1]$$

式[1]中，$P_E$表示由乙烯衍生之構造單位之含有率(莫耳%)，$P_O$表示α-烯烴單位之含有率(莫耳%)，$P_{OE}$表示總二分體(dyad)鏈之乙烯-α-烯烴鏈的含有率(莫耳%)。

【0118】

(5)不飽和鍵結量

以鄰二氯苯-d4作為測定溶媒，於測定溫度120℃、光譜幅度20ppm、脈衝重複時間7.0秒、且脈衝寬度6.15 μsec(45° 脈衝)之測定條件下，測定$^{1}$H-NMR光譜(400MHz，日本電子公司製ECX400P)。化學位移基準係使用溶媒波峰(鄰二氯苯7.1ppm)，藉由於0~3ppm觀測之主波峰、與於4~6ppm觀測之由不飽和鍵結之波長的積分值的比率，算出碳原子每1000個之不飽和鍵結量(個/1000C)。

【0119】

(6) 熔點

使用Seiko Instruments公司X-DSC-7000，於可簡易密閉之鋁樣本盤中放入約8mg之共聚合體之試料並配置於DSC槽，將DSC槽於氮環境下由室溫以10℃/分鐘升溫至150℃，接著以150℃保持5分鐘後，以10℃/分鐘降溫，將DSC槽冷卻至-100℃(降溫過程)。接著，於-100℃保持5分鐘後，以10℃/分鐘升溫至150℃，以升溫過程所得焓曲線顯示極大值之溫度作為熔點(Tm)，以熔解所伴隨之吸熱量之總和作為熔解熱量(ΔH)。將在上述範圍中未觀測到波峰、或熔解熱量(ΔH)之值為1 J/g以下時，視為未觀測到熔點(Tm)。熔點(Tm)及熔解熱量(ΔH)之求取方法係根據JIS K7121(2012年)進行。

【0120】

(7) 酸值

於混合二甲苯：正丁醇=1：1質量比之混合溶媒中，使精秤之試料溶解而得到試料溶液。接著，將此試料溶液藉由事先標定之N/10氫氧化鉀之醇溶液(於特級氫氧化鉀7g中添加離子交換水5g，藉由1級乙醇作成為

1L，藉由N/10鹽酸與1%酚酞溶液標定滴定量=F者)，由其中和量根據下式而算出。

酸值(mgKOH/g)=(N/10 KOH滴定量(ml)×F×5.61)/試料(g)×0.01)

【0121】

1-1-1. 乙烯/α-烯烴共聚合體(A)之合成

在經充分氮置換的內容積2L之不鏽鋼製高壓釜中，裝入庚烷760 mL及丙烯120 g，將系統內溫度升溫至150℃後，藉由供給氫0.85 MPa、乙烯0.19 MPa而使總壓成為3MPaG。接著，將三異丁基鋁0.4 mmol、[甲基苯基亞甲基(η5-環戊二烯基)(η5-2,7-二第三丁基茀基)]二氯化鋯0.0002 mmol及N,N-二甲基苯胺鎓肆(五氟苯基)硼酸鹽0.002 mmol藉由氮壓入，將攪拌旋轉數設為400 rpm而開始聚合。其後，藉由僅連續供給乙烯將總壓保持於3 MPaG，於150℃進行聚合5分鐘。藉由對系統內添加少量乙醇使聚合停止後，沖洗未反應之乙烯、丙烯、氫。將所得聚合溶液以0.2 mol/L之鹽酸1000 mL洗淨3次，接著以蒸餾水1000 mL洗淨3次，藉硫酸鎂乾燥後，將溶媒減壓餾除，得到粗製乙烯/丙烯共聚合體。

【0122】於內容積1L之不鏽鋼製高壓釜中，加入Pd/氧化鋁觸媒之己烷溶液(濃度0.5質量%)100 mL、及上述所得之粗製乙烯/丙烯共聚合體之己烷溶液(濃度30質量%)500 mL，將高壓釜密閉後，進行氮置換。接著，於攪拌下升溫至140℃，將系統內進行氫置換後，藉由氫升壓至1.5MPa進行氫化反應15分鐘。過濾反應液濾除氫化觸媒後，將溶媒減壓餾除，於減壓下以80℃乾燥24小時，藉此得到乙烯/丙烯共聚合體(A)。此乙烯/丙烯共聚合體(A)中由乙烯衍生之構造單位的含有率為48.5莫耳%、重量平均分子量(Mw)為5,165、分子量分佈(Mw/Mn)為1.7、B值為1.2、

100℃之動黏度為152mm$^2$/s、不飽和鍵結量為未滿0.1個/1000C、氯含量為未滿0.1ppm、未觀測到熔點(熔解波峰)。

【0123】

1-1-2. 酸改質物(B)之水分散體之調製

於安裝有氮吹入管、水冷冷凝器、溫度計及2個滴下漏斗之附攪拌機之玻璃製200 mL反應器中，填裝上述所得之乙烯/丙烯共聚合體(A)100g，升溫後於120℃開始進行氮吹泡並將系統內保溫於160℃。其後，將分別事先填裝於2個滴下漏斗中之順丁烯二酸酐6.6g(加熱至70℃左右成為液狀)及過氧化二第三丁基1.3g歷時5小時供給，供給完成後歷時1小時進行反應。接著，將系統內升溫至175℃，將系統內脫壓後，一邊藉真空泵徐緩地通入氮氣，一邊進行減壓1小時而去除雜質(未反應之順丁烯二酸酐及過氧化二第三丁基之分解物)。藉由以上操作，得到乙烯/丙烯共聚合體之酸改質物(B)。此酸改質物(B)之重量平均分子量(Mw)為7,170、分子量分佈(Mw/Mn)為1.8、於150℃之表觀(布氏黏度)為71cPs、酸值為60mgKOH/g、未觀測到熔點(熔解波峰)。

【0124】對上述所得酸改質物(B)100質量份，添加界面活性劑(聚氧乙烯烷基醚，HLB值為13.5)25質量份以80℃進行混練。接著，對此混合物加入嗎啉10質量份、蒸餾水280質量份，藉由均質混合機以80℃、12000rpm進行攪拌，得到酸改質物(B)之水分散體。所得酸改質物(B)之固形份濃度為30質量%。

【0125】

1-1-3. 聚丙烯系樹脂之水分散體之調製

將丙烯/丁烯共聚合體96質量份、順丁烯二酸酐4質量份、及聚合起始劑(日油公司製，PERHEXYNE 25B)0.4質量份混合，以加熱溫度160℃、

2小時進行改質，得到丙烯/丁烯共聚合體之酸改質物。此酸改質物之重量平均分子量(Mw)為20,000、酸值為45 mgKOH/g、順丁烯二酸酐含有率為4質量%、熔點為140℃。

【0126】將蕭氏硬度為52、重量平均分子量(Mw)為350,000之丙烯/丁烯共聚合體100質量份、上述所得酸改質物10質量份、與作為界面活性劑之油酸鉀3質量份混合。將此混合物由雙軸螺桿擠出機(池貝鐵工公司製，PCM-30，L/D=40)之料斗以3000 g/小時之速度供給，由設於擠出機之排氣部之供給口將20%之氫氧化鉀水溶液以90 g/小時之比例連續供給，以加熱溫度210℃連續擠出。將擠出之樹脂混合物藉由設置於擠出口機之附外套之靜態混合機冷卻至110℃，再投入至80℃之溫水中而得到聚丙烯系樹脂之水分散體(乳劑)。所得水分散體之固形份濃度為45質量%。

【0127】

1-1-4. 丙烯酸系樹脂(C)之水分散體之調製

於離子交換水400 g、十二烷基二苯基醚二磺酸鈉3 g，將丙烯醯胺20 g、丙烯腈50 g、丙烯酸正丁酯450 g、丙烯酸2-乙基己酯450 g、甲基丙烯酸20 g及二乙烯基苯10 g於攪拌下添加而作成乳化物。

【0128】於具備攪拌機、回流冷卻器、滴下裝置及溫度計的反應容器中，填裝離子交換水550 g及十二烷二苯基醚二磺酸鈉1 g，於攪拌下進行氮置換，同時升溫至72℃。將內溫保持於72℃，添加過硫酸鉀5 g作為聚合起始劑。過硫酸鉀溶解後，將內溫保持於72℃，並將上述乳化物連續地歷時4小時滴下至反應溶液內。滴下結束後，進行2小時熟成。將所得水性乳劑冷卻至常溫後，添加離子交換水與銨水溶液而調整為固形份50重量%、pH7.5，得到丙烯酸系樹脂(C1)之水分散體。

【0129】除了將製作乳化物時所添加之各單體及作為鏈移動劑之第三-十二烷基硫醇的比率變更為表1記載之比率以外，如同丙烯酸系樹脂(C1)之合成，可得到丙烯酸系樹脂(C2)~ 丙烯酸系樹脂(C5)。又，表1記載之各單體的比率係表示相對於總單體量的質量比(質量%)。

【0130】[表1]

| 丙烯酸系樹脂No. | (C1) | (C2) | (C3) | (C4) | (C5) |
|---|---|---|---|---|---|
| 苯乙烯 | - | - | - | 51.0 | 10.0 |
| 丙烯腈 | 5.0 | - | - | - | 22.0 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | - | 20.0 | 35.0 | - | 10.0 |
| 甲基丙烯酸乙酯 | - | 10.0 | 10.0 | - | - |
| 丙烯酸丁酯 | 45.0 | 62.0 | 48.0 | - | 50.9 |
| 丙烯酸2-乙基己酯 | 45.0 | - | - | 42.0 | - |
| 甲基丙烯酸 | 2.0 | - | 2.0 | 2.0 | 3.0 |
| 依康酸 | - | 2.0 | - | - | - |
| 甲基丙烯酸羥乙酯 | - | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 丙烯醯胺 | 2.0 | 2.0 | 1.5 | 2.0 | 2.0 |
| 二乙烯基苯 | 1.0 | 2.0 | 1.5 | - | - |
| 三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 | - | - | - | 1.0 | - |
| 第三-十二烷基硫醇 | | - | - | - | 0.1 |
| 合計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

【0131】

1-1-5. 胺基甲酸酯系樹脂(D)之水分散體之準備

準備以下之胺基甲酸酯系樹脂(均為固形份濃度為30質量%之水分散體)。

(D1)：三井化學公司製TAKELAC WS-6021

(D2)：三井化學公司製TAKELAC W-6110

【0132】

1-1-6. 二烯系橡膠(E)之水分散體之準備

準備以下之二烯系橡膠(E)(均為固形份濃度50質量%之水分散體)。

(E1)：NIPPON A&L公司製，Nalstar SR-116

(E2)：NIPPON A&L公司製，Nalstar MR-171

(E3)：NIPPON A&L公司製，Cyatex NA-106

【0133】

1-1-7. 環氧系樹脂之水分散體之調製

於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻裝置及氮導入管之四口燒瓶中，加入二甘二甲醚60.0 g、雙酚A型環氧樹脂(三井化學公司製，EPOMIK R302)100 g，一邊升溫至70℃一邊攪拌，確認環氧樹脂完全溶解。對此溶液添加單乙醇胺7.0 g(活性氫莫耳數(B)=0.23莫耳)(環氧基之莫耳數(A)與多官能胺中之活性氫之莫耳數(B)的比(A)/(B)=0.70)，以100℃進行反應6小時。接著冷卻至70℃，添加琥珀酸酐19.7 g，再次升溫至95℃並反應1小時，得到於多官能胺改質環氧樹脂之側鏈具有羧基之環氧樹脂的二甘二甲醚溶液。將此樹脂液冷卻至60℃，添加29%氨水11.5 g，一邊保持於60℃、一邊混合攪拌30分鐘。其後，歷時30分鐘滴下離子交換水175.6 g。接著，添加陰離子界面活性劑(花王公司製，PELEX(註冊商標)OT-P，二烷基磺基琥珀酸鈉)6.3質量份並混合，得到環氧系樹脂之水分散體(乳劑)。所得水分散體之固形份濃度為25質量%。

【0134】

1-2. 未附著集束劑之碳纖維束之準備

將附著集束劑之碳纖維束(FORMOSA PLASTICS CORPORATION製，TC-35R(12K)，單絲數12000根)浸漬於丙酮中，使超音波作用10分鐘。其後拉起碳纖維束並以丙酮洗淨3次，於室溫進行乾燥8小時，藉此去除附著之上漿劑，作成未附著集束劑之碳纖維束。

【0135】

2. 經附著集束劑之碳纖維束之製作

(實施例1~實施例12、比較例13~比較例17)

將上述各樹脂成分(酸改質物(B)、聚丙烯系樹脂、丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)、二烯系橡膠(E)及環氧系樹脂)以表2~表5所示之比例分散於離子交換水中，得到水分散體1~水分散體17。

【0136】將此等水分散體使用輥含浸法，附著於上述未附著集束劑之碳纖維束上。接著在線(on-line)上以130℃進行乾燥2分鐘而去除低沸點成分，而得到經附著集束劑之碳纖維束。對以後述方法所測定的集束劑之樹脂成分相對於碳纖維束的附著量示於表2~表5。

【0137】

3. 單方向材之製作

接著使用國際公開第2021/177158號之圖2記載的裝置，對碳纖維束進行開纖並拉齊後，與塗佈於含浸輥上之經熔融之基質樹脂接觸並進行拉取，藉此得到片材狀之單方向材(UD片材)。具體而言，首先將聚丙烯(Prime Polymer公司製，商品名J108M，MFR(根據ASTM D1238所測定，230℃、負重2.16kg)=45 g/10分鐘)及順丁烯二酸酐改質聚丙烯系樹脂(三井化學公司製，商品名ADMER QE800，MFR(根據ASTM D1238所測定，230℃、負重2.16kg)=9.1 g/10分鐘)以90/10之質量比進行摻合，於具有T字模之擠出機中進行熔融混合。然後，將此樹脂由T字模擠出供給至進行旋轉之含浸輥之周面。此擠出機及T字模之溫度為260℃、含浸輥之溫度亦被調整為260℃。樹脂之供給量係調整為碳纖維束與樹脂之質量比成為67/33。

【0138】

4. 評價

針對上述所得之集束劑、經附著集束劑之碳纖維束、及UD片材，進行以下之測定及評價。

【0139】

4-1. 集束劑之樹脂成分對碳纖維束的附著量

採取經附著集束劑之碳纖維束約5 g，以120℃乾燥3小時，測定其重量W1(g)。接著將碳纖維束於氮環境中，以450℃加熱15分鐘，其後冷卻至室溫，測定其重量W2(g)。由W1(g)及W2(g)藉下式算出附著量。附著量=[(W1-W2)/W2]×100 (質量%)

【0140】

4-2. 集束劑之儲存彈性模數G'

將各種集束劑之水分散體以150℃乾燥30分鐘，其後進行冷卻，得到集束劑之乾燥體。當乾燥體為固體時，進一步將此乾燥體以120℃、5 MPa進行加壓壓縮3分鐘，其後維持加壓狀態立即進行冷卻，作成乾燥體之片材。當乾燥液為液體時，則直接作成片材狀，用於黏彈性測定。

【0141】液體狀之乾燥體或乾燥體之片材的黏彈性，係藉由黏彈性測定裝置(TA Instruments公司製，ARES-G2)，以測定頻率1Hz、測定溫度0℃~150℃(由高溫側開始測定)、升溫速度3℃/min、氮下進行測定，可得到25℃下之儲存彈性模數G'。

【0142】

4-3. 相溶性

於鋁盤上秤量上述儲存彈性模數測定時所得之集束劑之乾燥體1 g，加熱至較此乾燥體所含之2種樹脂之熔點及玻璃轉移溫度中之較高溫度高出10℃的溫度，其後，攪拌30分鐘後冷卻至室溫，根據下述評價基準進行評價。又，各樹脂之熔點及玻璃轉移溫度係藉由上述DSC之方法進行測定而求得。

—評價基準—

○：以目視未觀察到相分離

×：以目視觀察到相分離

【0143】

4-4. 層間剪切應力(ILSS)

將所得UD片材以碳纖維之配向角度成為相同之方式積層15層，將其配置於安裝了平板之模具的壓合裝置(神藤金屬工業所公司製，NSF-37HHC)內。然後，以180℃、5 MPa進行加壓壓縮3分鐘，其後維持加壓狀態立即進行冷卻，可得到2.0mm厚之UD片材積層材。

【0144】切取所得之UD片材積層材而製作5個試驗片(20 mm×10 mm)，使用短跨距彎曲試驗裝置(島津製作所公司製，島津Autograph AG-5KNX)，根據ASTM D2344測定層間剪切應力(ILSS)，以求得平均值。依照下述評價基準進行評價 。

—評價基準—

◎：ILSS為25 MPa以上

○：ILSS為20 MPa以上且未滿25 MPa

×：ILSS為未滿20 MPa

【0145】

4-5. 集束性

製作10個將經附著上漿劑之碳纖維束切斷為長5 cm的切斷樣本。藉由質感試驗機(大榮科學精器製作所製，HANDLE-O-METER，型式HOM-2，間隙寬10mm)，測定各切斷樣本之壓入時所產生的阻力量(g)，以求得平均值。又，阻力量(g)越大，表示集束性越良好。依照下述評價基準進行評價。

—評價基準—

○：阻力量為10 g以上

×：阻力量為未滿10 g

【0146】

4-6. 起毛

對附著集束劑之強化纖維束，沿著纖維方向由端部切出10 mm之切口，將強化纖維束沿著纖維方向以手拉裂。然後，由拉裂時之切口之前端部(亦即距離端部10 mm之位置)起至其前方15 cm(亦即距離端部16 cm)處為止計數可藉由目視確認之起毛數。將此操作重複3次，以確認之起毛數之平均值作為各強化纖維束之起毛產生數。以比較例1之起毛產生數為基準，藉由以下基準評價各實施例之起毛產生數。

—評價基準—

◎：相對於比較例1之起毛產生數，為未滿1/5。

○：相對於比較例1之起毛產生數，為1/5以上且未滿1/2。

×：相對於比較例1之起毛產生數，為1/2以上。

【0147】 [表2]

| | | | | | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 實驗Ｎｏ. | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 集束劑 | 種類 | | 樹脂濃度 | 單位 | | | | |
| | 酸改質物(B)之水分散體 | | 30wt% | 質量份 | 1.7 | 3.3 | 0.8 | 0.8 |
| | 聚丙烯系樹脂之水分散體 | | 45wt% | 質量份 | | | | |
| | 丙烯酸系樹脂(C)之水分散體 | (C1) | 50wt% | 質量份 | | | | |
| | | (C2) | | 質量份 | | | | |
| | | (C3) | | 質量份 | | | | |
| | | (C4) | | 質量份 | | | | |
| | | (C5) | | 質量份 | | | | |
| | 胺基甲酸酯系樹脂(D)之水分散體 | (D1) | 30wt% | 質量份 | 1.7 | 3.3 | 0.8 | |
| | | (D2) | | 質量份 | | | | 0.8 |
| | 二烯系橡膠(E)之水分散體 | (E1) | 50wt% | 質量份 | | | | |
| | | (E2) | | 質量份 | | | | |
| | | (E3) | | 質量份 | | | | |
| | 環氧樹脂之水分散體 | | 25wt% | 質量份 | | | | |
| | 離子交換水 | | | 質量份 | 96.6 | 93.4 | 98.4 | 98.4 |
| | 集束劑中之樹脂成分之比例 | | | wt% | 1.0 | 2.0 | 0.5 | 0.5 |
| 測定/評價結果 | 集束劑乾燥體之G' | | | MPa | 17101 | 16854 | 17394 | 24821 |
| | 相溶性 | | | - | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 集束劑附著量 | | | wt% | 0.68 | 1.63 | 0.31 | 0.30 |
| | 集束性 | | | - | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 起毛 | | | - | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| | ILSS | | | MPa | ◎ | ○ | ◎ | ○ |

【0148】 [表3]

| | | | | | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 實驗Ｎｏ. | | | | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 集束劑 | 種類 | | 樹脂濃度 | 單位 | | | | | |
| | 酸改質物(B)之水分散體 | | 30wt% | 質量份 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| | 聚丙烯系樹脂之水分散體 | | 45wt% | 質量份 | | | | | |
| | 丙烯酸系樹脂(C)之水分散體 | (C1) | 50wt% | 質量份 | 0.5 | | | | |
| | | (C2) | | 質量份 | | 0.5 | | | |
| | | (C3) | | 質量份 | | | 0.5 | | |
| | | (C4) | | 質量份 | | | | 0.5 | |
| | | (C5) | | 質量份 | | | | | 0.5 |
| | 胺基甲酸酯系樹脂(D)之水分散體 | (D1) | 30wt% | 質量份 | | | | | |
| | | (D2) | | 質量份 | | | | | |
| | 二烯系橡膠(E)之水分散體 | (E1) | 50wt% | 質量份 | | | | | |
| | | (E2) | | 質量份 | | | | | |
| | | (E3) | | 質量份 | | | | | |
| | 環氧樹脂之水分散體 | | 25wt% | 質量份 | | | | | |
| | 離子交換水 | | | 質量份 | 98.7 | 98.7 | 98.7 | 98.7 | 98.7 |
| | 集束劑中之樹脂成分之比例 | | | wt% | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 測定/評價結果 | 集束劑乾燥體之G' | | | MPa | 3118 | 4264 | 18838 | 14660 | 1312 |
| | 相溶性 | | | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 集束劑附著量 | | | wt% | 0.34 | 0.34 | 0.56 | 0.56 | 0.45 |
| | 集束性 | | | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 起毛 | | | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | ILSS | | | MPa | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0149】 [表4]

| | | | | | 實施例 | 實施例 | 實施例 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 實驗Ｎｏ. | | | | | 10 | 11 | 12 |
| 集束劑 | 種類 | | 樹脂濃度 | 單位 | | | |
| | 酸改質物(B)之水分散體 | | 30wt% | 質量份 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| | 聚丙烯系樹脂之水分散體 | | 45wt% | 質量份 | | | |
| | 丙烯酸系樹脂(C)之水分散體 | (C1) | 50wt% | 質量份 | | | |
| | | (C2) | | 質量份 | | | |
| | | (C3) | | 質量份 | | | |
| | | (C4) | | 質量份 | | | |
| | | (C5) | | 質量份 | | | |
| | 胺基甲酸酯系樹脂(D)之水分散體 | (D1) | 30wt% | 質量份 | | | |
| | | (D2) | | 質量份 | | | |
| | 二烯系橡膠(E)之水分散體 | (E1) | 50wt% | 質量份 | 0.5 | | |
| | | (E2) | | 質量份 | | 0.5 | |
| | | (E3) | | 質量份 | | | 0.5 |
| | 環氧樹脂之水分散體 | | 25wt% | 質量份 | | | |
| | 離子交換水 | | | 質量份 | 98.7 | 98.7 | 98.7 |
| | 集束劑中之樹脂成分之比例 | | | wt% | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 測定/評價結果 | 集束劑乾燥體之G' | | | MPa | 8937 | 39413 | 18713 |
| | 相溶性 | | | - | ○ | ○ | ○ |
| | 集束劑附著量 | | | wt% | 0.26 | 0.51 | 0.42 |
| | 集束性 | | | - | ○ | ○ | ○ |
| | 起毛 | | | - | ○ | ○ | ○ |
| | ILSS | | | MPa | ○ | ○ | ○ |

【0150】 [表5]

| | | | | | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 實驗Ｎｏ. | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 集束劑 | 種類 | | 樹脂濃度 | 單位 | | | | | |
| | 酸改質物(B)之水分散體 | | 30wt% | 質量份 | | 1.7 | 3.3 | 5 | 1.7 |
| | 聚丙烯系樹脂之水分散體 | | 45wt% | 質量份 | 2.2 | | | | |
| | 丙烯酸系樹脂(C)之水分散體 | (C1) | 50wt% | 質量份 | | | | | |
| | | (C2) | | 質量份 | | | | | |
| | | (C3) | | 質量份 | | | | | |
| | | (C4) | | 質量份 | | | | | |
| | | (C5) | | 質量份 | | | | | |
| | 胺基甲酸酯系樹脂(D)之水分散體 | (D1) | 30wt% | 質量份 | | | | | |
| | | (D2) | | 質量份 | | | | | |
| | 二烯系橡膠(E)之水分散體 | (E1) | 50wt% | 質量份 | | | | | |
| | | (E2) | | 質量份 | | | | | |
| | | (E3) | | 質量份 | | | | | |
| | 環氧樹脂之水分散體 | | 25wt% | 質量份 | | | | | 2 |
| | 離子交換水 | | | 質量份 | 97.8 | 98.3 | 96.7 | 95 | 96.3 |
| | 集束劑中之樹脂成分之比例 | | | wt% | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 1.0 |
| 測定/評價結果 | 集束劑乾燥體之G' | | | MPa | 11312900 | 2.5 | 2.8 | 2.9 | 478331 |
| | 相溶性 | | | - | 無法評價 | 無法評價 | | | × |
| | 集束劑附著量 | | | wt% | 1.29 | 0.38 | 0.68 | 1.56 | 0.62 |
| | 集束性 | | | - | ○ | × | × | ○ | ○ |
| | 起毛 | | | - | 基準 | ○ | ○ | ○ | × |
| | ILSS | | | MPa | ◎ | ○ | ○ | × | × |

【0151】由表2~表5可闡明，若使用含有乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)、並滿足下述要件(I)或(II)之水分散體對碳纖維束進行集束，則可抑制起毛產生，並可提高使使用經集束之碳纖維所製作之UD片材熔接並積層的積層體的ILSS，且可使碳纖維之集束性更良好。

(I) 於25℃之儲存彈性模數為100 MPa以上且100,000 MPa以下

(II)進一步含有丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)

【0152】本申請案主張2022年9月28日申請之日本專利特願2022-155348號之優先權。該申請案之申請時之說明書、及申請專利範圍所記載的事項，藉由參照而被援引至本申請案中。

(產業上之可利用性)

【0153】有關本發明之水分散體可抑制單方向材之起毛，並可提高ILSS及集束性。因此，本發明可開展單方向材於更多樣用途的可利用性，且可期待有助於單方向材在相關各領域的發展。

# 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種水分散體，係樹脂成分被分散於水所成，該水分散體係被用於使被單方向配向之碳纖維含浸樹脂而製造單方向材所使用的上述碳纖維進行集束；其中，

上述樹脂成分含有滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；

上述樹脂成分於25℃之儲存彈性模數為100 MPa以上且100,000 MPa以下；

相對於上述水分散體之總質量，上述樹脂成分之總質量所佔比例為0.01質量%以上且50質量%以下；

(a1)100℃之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下；

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下；

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量的分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

【請求項2】 一種水分散體，係樹脂成分被分散於水所成，該水分散體係被用於使被單方向配向之碳纖維含浸樹脂而製造單方向材所使用的上述碳纖維進行集束；其中，

上述樹脂成分含有：

第1樹脂成分，係滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；及

第2樹脂成分，係選自由丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)所構成之群之至少1種樹脂；

相對於上述水分散體之總質量，上述樹脂成分之總質量所佔比例為0.01質量%以上且50質量%以下；

(a1)100℃之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下；

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下；

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

【請求項3】 如請求項2之水分散體，其中，上述第2樹脂成分係與上述第1樹脂成分可相溶。

【請求項4】 如請求項1或2之水分散體，其中，上述共聚合體(A)係滿足下述要件(a4)~(a7)中之至少一要件；

(a4)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量(Mw)為1,000以上且50,000以下；

(a5)下式[1]所示B值為1.1以上；

[數1]

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \cdots [1]$$

[式[1]中，$P_E$表示由乙烯衍生之構造單位的含有率(莫耳%)，$P_O$表示由α-烯烴衍生之構造單位的含有率(莫耳%)，$P_{OE}$表示總二分體(dyad)鏈之乙烯-α-烯烴鏈的含有率(莫耳%)；]

(a6)藉由$^1$H-NMR所測定之不飽和鍵結量係碳原子每1000個為未滿0.5個；

(a7)未觀測到熔點。

【請求項5】 如請求項1或2之水分散體，其中，上述酸改質物(B)係滿足下述要件(b1)~(b4)中之至少一要件；

(b1)酸值為1 mgKOH/g以上且300 mgKOH/g以下；

(b2)150℃之表觀黏度為1 cPs以上且1,000 cPs以下；

(b3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量(Mw)為1,000以上且50,000以下；

(b4)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

【請求項6】 如請求項1或2之水分散體，其中，上述酸改質物(B)為上述共聚合體(A)之藉由順丁烯二酸或順丁烯二酸酐所得之酸改質物。

【請求項7】 一種碳纖維束，係使被單方向配向之碳纖維含浸樹脂而製造單方向材所使用之上述碳纖維被集束所成之碳纖維束；其中，

上述碳纖維係藉由附著於上述碳纖維之集束劑而集束；

上述集束劑含有滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；

含有上述乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)之上述集束劑之樹脂成分於25℃之儲存彈性模數為100 MPa以上且100,000 MPa以下；

(a1)100℃之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下；

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下；

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量的分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

【請求項8】 一種碳纖維束，係使被單方向配向之碳纖維含浸樹脂而製造單方向材所使用之上述碳纖維被集束所成之碳纖維束；其中，

上述碳纖維係藉由附著於上述碳纖維之集束劑而集束；

上述集束劑含有：

第1樹脂成分，係滿足下述全部要件(a1)~(a3)之乙烯/α-烯烴共聚合體(A)或其酸改質物(B)；及

第2樹脂成分，係選自由丙烯酸系樹脂(C)、胺基甲酸酯系樹脂(D)及二烯系橡膠(E)所構成之群之至少1種樹脂；

(a1)100℃之動黏度為10 $mm^2/s$以上且5,000 $mm^2/s$以下；

(a2)由乙烯衍生之構造單位之含有率為30莫耳%以上且85莫耳%以下；

(a3)藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，以聚苯乙烯換算所得之分子量的分子量分佈(Mw/Mn)為2.5以下。

【請求項9】 如請求項7或8之碳纖維束，其中，上述酸改質物(B)為上述共聚合體(A)之藉由順丁烯二酸或順丁烯二酸酐所得之酸改質物。

【請求項10】 如請求項7或8之碳纖維束，其中， 相對於上述碳纖維束之總質量，樹脂成分之總質量所佔比例為0.1質量%以上且5.0質量%以下。

【請求項11】 一種單方向材，係含有：

被單方向配向之請求項7或8之碳纖維束；以及

含浸於上述碳纖維束之熱可塑性樹脂的基質樹脂；

在將上述碳纖維束之總質量與上述基質樹脂之總質量的合計量設為100質量份時，

上述碳纖維束之含量為1質量份以上且80質量份以下，

上述基質樹脂之含量為20質量份以上且99質量份以下。

【請求項12】 如請求項11之單方向材，其具有薄膜狀之形狀。

【請求項13】 如請求項11之單方向材，其具有顆粒狀之形狀。