

【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 25 年 7 月 18 日 (2013.7.18)

【公開番号】特開 2012-57277 (P2012-57277A)

【公開日】平成 24 年 3 月 22 日 (2012.3.22)

【年通号数】公開・登録公報 2012-012

【出願番号】特願 2010-202955 (P2010-202955)

【国際特許分類】

D 0 6 M 15/55 (2006.01)

C 0 8 J 5/06 (2006.01)

D 0 6 M 15/00 (2006.01)

D 0 6 M 15/70 (2006.01)

B 2 9 B 9/14 (2006.01)

D 0 6 M 101/40 (2006.01)

【F I】

D 0 6 M 15/55

C 0 8 J 5/06

D 0 6 M 15/72

D 0 6 M 15/70

B 2 9 B 9/14

D 0 6 M 101:40

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 6 月 4 日 (2013.6.4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 9】

本発明者らは、鋭意検討した結果、上記課題を解決することができる、次の複合強化繊維束の製造方法を発明するに至った。すなわち、強化繊維束 (A) 50 ~ 87 質量%に、条件 (1)、(2) を満たし、10 / 分昇温 (空気中) の 300 における加熱減量が 5 % 以下であるエポキシ樹脂 (B) 13 ~ 50 質量% を含浸させてなる強化繊維束の製造方法であって、成分 (A) に成分 (B) を供給し、成分 (B) を 100 ~ 300 の熔融状態で成分 (A) と接触させる工程 (I) と、成分 (B) と接触している成分 (A) を加熱して成分 (B) の供給量の 80 ~ 100 質量% を成分 (A) に含浸させる工程 (II) を有する複合強化繊維束の製造方法である。

条件 (1) : 成分 (B) 100 質量部のうちグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が 50 ~ 100 質量部、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジリエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ樹脂が 0 ~ 50 質量部である。

条件 (2) : 200 における熔融粘度は 0.001 ~ 10 Pa・s であり、かつ、200 にて 2 時間加熱後の熔融粘度変化率が 2 以下である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 1 6 】

炭素繊維の表面酸素濃度比は、X線光電子分光法により、次の手順にしたがって求めるものである。まず、溶剤で炭素繊維表面に付着しているサイジング剤などを除去した炭素繊維束を20mmにカットして、銅製の試料支持台に拡げて並べた後、X線源としてA1K<sub>1</sub>、2を用い、試料チャンパー中を $1 \times 10^{-8}$  Torrに保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正值としてC<sub>1s</sub>の主ピークの運動エネルギー値(K・E・)を1202 eVに合わせる。C<sub>1s</sub>ピーク面積をK・E・として1191～1205 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。O<sub>1s</sub>ピーク面積をK・E・として947～959 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。

## 【 手続補正 3 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 9 7

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 0 9 7 】

ここで、表面酸素濃度比は、表面酸化処理を行ったあとの炭素繊維を用いて、X線光電子分光法により、次の手順にしたがって求めた。まず、炭素繊維束を20mmにカットして、銅製の試料支持台に拡げて並べた後、X線源としてA1K<sub>1</sub>、2を用い、試料チャンパー中を $1 \times 10^{-8}$  Torrに保った。測定時の帯電に伴うピークの補正值としてC<sub>1s</sub>の主ピークの運動エネルギー値(K・E・)を1202 eVに合わせた。C<sub>1s</sub>ピーク面積をK・E・として1191～1205 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。O<sub>1s</sub>ピーク面積をK・E・として947～959 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。O<sub>1s</sub>ピーク面積とC<sub>1s</sub>ピーク面積の比から装置固有の感度補正值を用いて原子数比として算出した。X線光電子分光法装置として、国際電気社製モデルES-200を用い、感度補正值を1.74とした。

## 【 手続補正 4 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 0 4

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 1 0 4 】

参考例 2

被含浸剤として、成分(B)である(B)-2(三菱化学(株)製フェノールノボラック型エポキシ樹脂、j E R(登録商標)154)を用い、成分(C)として、PPS(東レ(株)製、ポリフェニレンスルフィド樹脂、M2588)を用い、シリンダー温度: 320、金型温度: 150に変更した以外は実施例1と同様にして、複合体、成形材料、成形品を得た。特性評価結果はまとめて表1に記載した。

## 【 手続補正 5 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 1 6

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 1 1 6 】

参考例 1 4

被含浸剤として、成分(B)である(B)-11(三菱化学(株)製ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物、j E R(登録商標)828/j E R(登録商標)1001=90/10)を用いた以外は実施例1と同様にして、複合体、成形材料、成形品を得た。特性評価結果はまとめて表2に記載した。

## 【 手続補正 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 4 】

【表 1】

表1

				実施例1	参考例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
強化繊維束 (A)	サイジング剤 (a)	種類	—	—	—	—	—	—	(a)－1	(a)－1
		エポキシ当量	g/eq	—	—	—	—	—	141	141
		配合量	質量%	—	—	—	—	—	0.55	0.85
	強化繊維	種類	—	炭素繊維－1	炭素繊維－1	炭素繊維－1	炭素繊維－1	炭素繊維－1	炭素繊維－1	炭素繊維－1
		表面酸素濃度 (O/C)	—	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
		単繊維数	本	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000
		配合量	質量%	80	80	80	80	80	54.45	84.15
		配合量	質量%	80	80	80	80	80	54.45	84.15
被含浸剤： エポキシ樹脂 (B)		種類	—	(B)－1	(B)－2	(B)－3	(B)－4	(B)－5	(B)－6	(B)－7
		300℃における 重量変化	%	－3	－8	－4	－2	－2	－4	－1
		200℃にて 2時間加熱後の 粘度変化率	—	1.1	1.1	1.3	1.1	1.1	1.2	1.1
		200℃における 溶解粘度	Pa・s	0.04	0.02	0.04	0.2	0.4	0.04	5
		エポキシ当量	g/eq	190	180	210	520	620	230	1650
		数平均分子量	—	850	570	890	1230	1530	830	2500
		配合量	質量%	20	20	20	20	20	45	15
		配合量	質量%	20	20	20	20	20	45	15
複合体の 製造条件		塗布時の成分(B)の溶解温度	℃	150	150	150	150	150	150	150
		供給量に対する成分(B)の 付着量	%	85	80	85	90	90	85	95
		工程(Ⅱ)の最高温度	℃	250	250	250	250	250	250	250
		サイジング剤と成分(B)の 質量比	—	—	—	—	—	—	0.01/1	0.06/1
		複合体空隙率 <sup>(1)</sup>	%	A	A	A	A	A	A	B
		複合体の揮発分評価 <sup>(2)</sup>	—	A	A	A	A	A	A	A
		引取速度	m/分	30	30	30	30	30	50	50
成形材料、 成形品の評価	成形材料の形態		—	チョップド ストランド	チョップド ストランド	チョップド ストランド	長繊維 ベレット	長繊維 ベレット	長繊維 ベレット	長繊維 ベレット
	上記複合体	配合量	質量%	30	30	30	30	30	30	30
	(C)	種類	—	PC	PPS	PA66	PPS	PC	PC	PC
		配合量	質量%	70	70	70	70	70	70	70
	繊維分散性 <sup>(3)</sup>		—	A	A	A	A	A	A	B

(1) A:0～5%未満 B:5%以上20%未満 C:20%以上40%未満 D:40%以上

(2) A:0～5%未満 B:5%以上10%未満 C:10%以上

(3) A:未分散CF束1個以下 B:未分散CF束1個以上5個未満 C:未分散CF束5個以上10個未満 D:未分散CF束10個以上

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 5 】

【表 2】

表2

				実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	参考例14
強化繊維束 (A)	サイジング剤 (a)	種類	—	(a)－1	(a)－1	(a)－1	—	—	—	—
		エポキシ当量	g/eq	141	141	141	—	—	—	—
		配合量	質量%	0.8	0.32	1.6	—	—	—	—
	強化繊維	種類	—	炭素繊維－1	炭素繊維－1	炭素繊維－2	炭素繊維－1	炭素繊維－1	炭素繊維－1	炭素繊維－1
		表面酸素濃度 (O/C)	—	0.06	0.06	0.12	0.06	0.06	0.06	0.06
		単繊維数	本	24,000	24,000	48,000	24,000	24,000	24,000	24,000
		配合量	質量%	79.2	79.68	78.4	80	80	80	80
	被含浸剤： エポキシ樹脂 (B)	種類	—	(B)－8	(B)－9	(B)－10	(B)－1	(B)－1	(B)－1	(B)－11
		300℃における 重量変化	%	－4	－4	－2	－3	－3	－3	－10
		200℃にて 2時間加熱後の 粘度変化率	—	1.2	1.7	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1
		200℃における 熔融粘度	Pa・s	0.01	0.02	0.1	0.04	0.04	0.04	0.005
		エポキシ当量	g/eq	190	180	500	190	190	190	210
		数平均分子量	—	750	780	1000	850	850	850	420
		配合量	質量%	20	20	20	20	20	20	20
複合体の 製造条件	塗布時の成分(B)の溶融温度		℃	250	150	150	150	150	150	150
	供給量に対する成分(B)の 付着量		%	80	80	90	90	80	85	80
	工程(Ⅱ)の最高温度		℃	350	250	250	100	450	250	250
	サイジング剤と成分(B)の 質量比		—	0.04/1	0.02/1	0.08/1	—	—	—	—
	複合体空隙率 <sup>(1)</sup>		%	B	A	B	C	C	A	C
	複合体の揮発分評価 <sup>(2)</sup>		—	A	A	A	A	A	A	A
	引取速度		m/分	80	30	30	30	30	5	30
成形材料、 成形品の評価	成形材料の形態		—	長繊維 ペレット	長繊維 ペレット	長繊維 ペレット	チョップド ストランド	チョップド ストランド	チョップド ストランド	チョップド ストランド
	上記複合体	配合量	質量%	30	20	60	30	30	30	30
	熱可塑性樹脂 (C)	種類	—	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
		配合量	質量%	70	80	40	70	70	70	70
	繊維分散性 <sup>(3)</sup>		—	A	A	B	C	C	A	C

(1) A: 0～5%未満 B: 5%以上20%未満 C: 20%以上40%未満 D: 40%以上

(2) A: 0～5%未満 B: 5%以上10%未満 C: 10%以上

(3) A: 未分散CF束1個以下 B: 未分散CF束1個以上5個未満 C: 未分散CF束5個以上10個未満 D: 未分散CF束10個以上

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 7】

以上のように、実施例 1、3～13 においては、本発明における複合強化繊維束の製造方法により、含浸性が良好であり、かつボイドの少ない複合強化繊維束が得られる。また、得られた複合強化繊維束を用いた成形材料は、成形時に揮発分が少なく、強化繊維の成形品中への分散が良好である成形材料を得ることができた。

## 【手続補正 9】

【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】

強化繊維束（Ａ）５０～８７質量％に、条件（１）、（２）を満たし、１０ / 分昇温（空气中）の３００ における加熱減量が５％以下であるエポキシ樹脂（Ｂ）１３～５０質量％を含浸させてなる複合強化繊維束の製造方法であって、成分（Ａ）に成分（Ｂ）を供給し、成分（Ｂ）を１００～３００ の溶融状態で当該成分（Ａ）と接触させる工程（Ⅰ）と、成分（Ｂ）と接触している成分（Ａ）を加熱して成分（Ｂ）の供給量の８０～１００質量％を成分（Ａ）に含浸させる工程（Ⅱ）を有する複合強化繊維束の製造方法。

条件（１）：成分（Ｂ）１００質量部のうちグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が５０～１００質量部、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、グリシジリエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも１種のエポキシ樹脂が０～５０質量部である。

条件（２）：２００ における溶融粘度は０．００１～１０Ｐａ・ｓであり、かつ、２００ にて２時間加熱後の溶融粘度変化率が２以下である。

【請求項 2】

成分（Ａ）は、サイジング剤が付与されてなり、サイジング剤と成分（Ｂ）の質量比が、０．００１～０．５／１である請求項 1 に記載の複合強化繊維束の製造方法。

【請求項 3】

前記サイジング剤が３官能以上の多官能脂肪族エポキシである請求項 2 に記載の複合強化繊維束の製造方法。

【請求項 4】

成分（Ｂ）は、エポキシ当量が１００～２５００ｇ／ｅｑである請求項 1～3 いずれかに記載の複合強化繊維束の製造方法。

【請求項 5】

成分（Ｂ）は、数平均分子量が５００～３０００である請求項 1～4 いずれかに記載の複合強化繊維束の製造方法。

【請求項 6】

条件（１）において、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、ノボラック型エポキシ樹脂が５０～１００質量％を占める請求項 1～5 いずれかに記載の複合強化繊維束の製造方法。

【請求項 7】

条件（１）において、成分（Ｂ）１００質量部のうちグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が８０～９９質量部、グリシジリアミン型エポキシ樹脂が１～２０質量部である請求項 1～6 いずれかに記載の複合強化繊維束の製造方法。

【請求項 8】

強化繊維束が炭素繊維である、請求項 1～7 いずれかに記載の複合強化繊維束の製造方法。

【請求項 9】

炭素繊維束のフィラメント数が２０，０００～１００，０００本である請求項 8 に記載の複合強化繊維束の製造方法。

【請求項 10】

工程（Ⅱ）において、成分（Ｂ）の最高温度が１５０～４００ である請求項 1～9 いずれかに記載の複合強化繊維束の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1～10 いずれかに記載の方法で製造される複合強化繊維束に、熱可塑性樹脂（Ｃ）が接着されている成形材料。

【請求項 12】

複合強化繊維束が芯構造であり、その周囲を成分（Ｃ）が被覆した芯鞘構造である請求項 １１に記載の成形材料。

【請求項 １３】

長さ １ ～ ５０ｍｍに切断されてなる請求項 １１または １２に記載の成形材料。