(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6889332号
(P6889332)

(45)発行日　令和3年6月18日(2021.6.18)　(24)登録日　令和3年5月24日(2021.5.24)

(51)Int.Cl.		F I		
B29B 15/08	(2006.01)	B29B	15/08	
C08J 5/06	(2006.01)	C08J	5/06	CER
D06M 23/10	(2006.01)	C08J	5/06	CEZ
D06M 15/00	(2006.01)	D06M	23/10	
D06M 101/40	(2006.01)	D06M	15/00	

請求項の数 10　(全 21 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-524416(P2020-524416)
(86)(22)出願日　令和1年9月20日(2019.9.20)
(86)国際出願番号　PCT/JP2019/037075
(87)国際公開番号　WO2020/059867
(87)国際公開日　令和2年3月26日(2020.3.26)
審査請求日　令和2年5月1日(2020.5.1)
(31)優先権主張番号　特願2018-177926(P2018-177926)
(32)優先日　平成30年9月21日(2018.9.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

早期審査対象出願

前置審査

(73)特許権者　000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100120031
弁理士　宮嶋　学
(74)代理人　100120617
弁理士　浅野　真理
(74)代理人　100127465
弁理士　堀田　幸裕
(72)発明者　中村　雅則
京都府京都市南区上鳥羽上調子町２－２
積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】強化繊維束、強化繊維開繊織物、および繊維強化複合体、並びにそれらの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
マトリックス樹脂を含浸させて繊維強化複合材料として使用される開繊炭素繊維束であって、
複数の炭素繊維からなる炭素繊維束と、前記炭素繊維間に配置された被覆粒子とを備え、
前記被覆粒子が、コア粒子と、前記コア粒子表面の少なくとも一部を被覆する合成樹脂被覆とからなり、
前記コア粒子が、前記合成樹脂被覆を介して前記炭素繊維表面に一体的に接合されており、
前記コア粒子の平均粒子径が、１～２５μｍであり、
前記マトリックス樹脂が熱可塑性樹脂（但し、最低粘度が１０００ｃＰｓ以下の熱可塑性樹脂を除く）である、開繊炭素繊維束。
【請求項２】
前記コア粒子が、カーボン粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、酸化チタン粒子、炭酸カルシウム粒子、タルク粒子、ジビニルベンゼン樹脂粒子からなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項１に記載の開繊炭素繊維束。
【請求項３】
前記合成樹脂が、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂からなる群より選択される硬化性樹脂を少なくとも１種を含む、請求項

１または２に記載の開繊炭素繊維束。
【請求項４】
少なくとも１つの前記被覆粒子が、２本以上の炭素繊維と接合されている、請求項１～３のいずれか一項に記載の開繊炭素繊維束。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか一項に記載の開繊繊維束と、前記開繊炭素繊維束に含浸されたマトリックス樹脂とを含む、繊維強化複合材料。
【請求項６】
前記マトリックス樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、及びポリエーテルエーテルケトン樹脂からなる群より選択される熱可塑性樹脂である、請求項５に記載の繊維強化複合材料。
【請求項７】
マトリックス樹脂を含浸させて繊維強化複合材料として使用される開繊炭素繊維束を製造する方法であって、
コア粒子に未硬化の硬化性樹脂を付着させて、コア粒子表面の少なくとも一部を未硬化の硬化性樹脂により被覆する工程と、
複数の炭素繊維からなる炭素繊維束に、前記未硬化の硬化性樹脂により被覆したコア粒子を接触させて、前記炭素繊維表面に未硬化の硬化性樹脂を介してコア粒子を付着させる工程と、
前記未硬化の硬化性樹脂を硬化させて、前記コア粒子が硬化性樹脂を介して前記炭素繊維表面に一体的に接合するように被覆粒子を形成する工程と、
を含み、
前記コア粒子に未硬化の硬化性樹脂を付着させる工程が、前記硬化性樹脂が溶解し得る有機溶剤と水との混合溶媒に前記コア粒子を分散させた溶液を、前記炭素繊維に接触させることにより実施され、
前記コア粒子の平均粒子径が、１～２５μｍであり、
前記マトリックス樹脂が熱可塑性樹脂（但し、最低粘度が１０００ｃＰｓ以下の熱可塑性樹脂を除く）である、
る、開繊炭素繊維束の製造方法。
【請求項８】
前記硬化性樹脂の硬化が、常温硬化、加熱硬化、活性エネルギー線硬化から選択される少なくとも１種により行われる、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記硬化性樹脂が、主剤および硬化剤からなる二液型硬化性樹脂である、請求項７または８に記載の方法。
【請求項１０】
前記硬化性樹脂がエポキシ樹脂であり、
前記有機溶剤が、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸、トルエン、１－プロパノール、およびエタノールからなる群より選択される、請求項７～９のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【関連出願の相互参照】
【０００１】
本願は、２０１８年９月２１日に出願された日本国特許出願２０１８－１７７９２６号に基づく優先権を主張するものであり、これら全体の開示内容は参照されることにより、本明細書の開示の一部とされる。
【技術分野】
【０００２】
本発明は、強化繊維として炭素繊維を使用した開繊炭素繊維束、および開繊炭素繊維束

を含有する繊維強化複合材料、ならびに開繊炭素繊維束の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００３】
マトリックス樹脂が炭素繊維などの強化繊維によって強化された繊維強化複合材料は、軽量でありながら強度、剛性、寸法安定性などに優れていることから、事務機器用途、自動車用途、航空機用途、車両用途、ＩＣトレイ、ノートパソコンの筐体などのコンピュータ用途、止水板、風車翼などの様々な分野に広く展開され、その需要は年々増加しつつある。
繊維強化複合材料に用いられる炭素繊維は、マトリックス樹脂と化学組成および分子構造が異なり、マトリックス樹脂との相溶性が低いため、炭素繊維に対するマトリックス樹脂の接着性が低く、マトリックス樹脂の含浸性が低くなる。
【０００４】
また、熱可望性樹脂をマトリックス樹脂とする繊維強化複合材料は、コンパウンドペレットの射出成形、射出圧縮成形、押出成形、プレス成形などの様々な方法で成形される。
これらの成形法では、強化繊維が繊維束の形態で使用される場合が多い。強化繊維が繊維束の形態で使用される場合、繊維束の開繊状態が繊維強化複合材料の機械的強度に大きく影響を与える。
【０００５】
例えば、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とした繊維強化複合材料を製造する場合、熱可塑性樹脂製のシートと強化繊維束とを加圧加熱する方法が一般に用いられる。この際、強化繊維束を構成している炭素繊維の開繊が不十分であると、炭素繊維間に樹脂が十分に含浸されず、繊維強化複合材料の機械的強度が低下することが知られている。
【０００６】
そこで、従来、炭素繊維とマトリックス樹脂との相溶性を向上させたり、炭素繊維間の間隔を広げたりすることで熱可塑性樹脂の含浸性を向上させる様々な試みがなされている。例えば、特許文献１、２には、合成樹脂粒子からなるサイズ剤を、炭素繊維束の繊維表面に付着することが開示されている。また、特許文献３には、ナフトキサジン樹脂のモノマー溶液に炭素繊維を含浸させた後、加熱することで炭素繊維表面にスペーサーを形成することにより、炭素繊維間の間隔を広げることが提案されている。さらに、特許文献４には、酸化チタン粒子、モンモリロナイト粒子などの無機粒子や炭化粒子を炭素繊維表面に付着させることで、マトリックス樹脂の含浸性を向上できることが開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２０１３－１７７７０５号公報
【特許文献２】特開２０１４－１２２４３９号公報
【特許文献３】特開２０１４－１６２１１６号公報
【特許文献４】特開２０１８－５８９３８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
しかしながら、特許文献１、２に開示されるように、合成樹脂粒子を表面に付着させた炭素繊維は、熱可塑性樹脂製シートと強化繊維束とを加熱しながら加圧する際に、合成樹脂粒子と繊維とが十分に接着していなと合成樹脂粒子が横滑りして繊維束の外に排出され、繊維間に合成樹脂粒子を保持できないといった問題や、圧力および温度によって、合成樹脂粒子自体が破壊または溶融してしまうという問題がある。そのため、合成樹脂粒子により炭素繊維が開繊されても、その開繊状態を十分に保持することが難しく、炭素繊維間に熱可塑性樹脂を十分に含浸させることができない場合があった。
【０００９】
また、特許文献３に記載された炭素繊維複合材料では、繊維束をさらに開繊して樹脂の

含浸量を増やすとともに均一な樹脂含浸を行うために、繊維間に一定の隙間が形成されるようにスペーサー粒子を大きくすることが望まれる。しかしながら、特許文献３の方法によれば、ナフトキサジン樹脂によってスペーサー粒子を形成するために、ナフトキサジン樹脂の重合反応に長時間の加熱が必要となり、時間あたりの生産性が十分であるとはいえなかった。

【００１０】

さらに、特許文献４に記載された炭素繊維複合材料において、無機粒子または炭化粒子を炭素繊維間に付着させることが開示されているが、上記した特許文献１、２と同様に、無機粒子または炭化粒子が繊維表面に付着しているに過ぎないため、加圧して樹脂を炭素繊維間に含浸させる際に繊維表面から無機粒子または炭化粒子が離脱して炭素繊維束の外に排出されてしまうといった問題があった。

【００１１】

本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、開繊状態が良好で樹脂含浸性に優れる開繊炭素繊維束を提供することである。また、本発明の別の課題は、当該開繊炭素繊維束を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明者らは、鋭意検討の結果、炭素繊維束を開繊させるためのスペーサー粒子として、コア粒子を合成樹脂で被覆したコア－シェル型粒子を使用し、コア－シェル型粒子のシェルに相当する合成樹脂を介してコア粒子が炭素繊維表面に一体的に接合されているような炭素繊維束とすることにより上記課題を解決できることを見出し、以下の本発明を完成させた。本発明は、以下の［１］～［１０］を提供する。

【００１３】

［１］複数の炭素繊維からなる炭素繊維束と、前記炭素繊維間に配置された被覆粒子とを備え、

前記被覆粒子が、コア粒子と、前記コア粒子表面の少なくとも一部を被覆する合成樹脂被覆とからなり、

前記コア粒子が、前記合成樹脂被覆を介して前記炭素繊維表面に一体的に接合されている、開繊炭素繊維束。

［２］前記コア粒子が、カーボン粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、酸化チタン粒子、炭酸カルシウム粒子、タルク粒子、ジビニルベンゼン樹脂粒子からなる群より選択される少なくとも１種を含む、［１］に記載の開繊炭素繊維束。

［３］前記合成樹脂が、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂からなる群より選択される硬化性樹脂を少なくとも１種を含む、［１］または［２］に記載の開繊炭素繊維束。

［４］少なくとも１つの前記被覆粒子が、２本以上の炭素繊維と接合されている、［１］～［３］のいずれかに記載の開繊炭素繊維束。

［５］前記コア粒子の平均粒子径が、１～２５μｍである、［１］～［４］のいずれかに記載の開繊炭素繊維束。

［６］［１］～［５］のいずれかに記載の開繊繊維束と、前記開繊炭素繊維束に含浸されたマトリックス樹脂とを含む、繊維強化複合材料。

［７］前記マトリックス樹脂が熱可塑性樹脂である、［６］に記載の繊維強化複合材料。

［８］コア粒子に未硬化の硬化性樹脂を付着させて、コア粒子表面の少なくとも一部を未硬化の硬化性樹脂により被覆する工程と、

複数の炭素繊維からなる炭素繊維束に、前記未硬化の硬化性樹脂により被覆したコア粒子を接触させて、前記炭素繊維表面に未硬化の硬化性樹脂を介してコア粒子を付着させる工程と、

前記未硬化の硬化性樹脂を硬化させて、前記コア粒子が硬化性樹脂を介して前記炭素繊維表面に一体的に接合するように被覆粒子を形成する工程と、

を含む、開繊炭素繊維束の製造方法。

［９］前記硬化性樹脂の硬化が、常温硬化、加熱硬化、活性エネルギー線硬化から選択される少なくとも１種により行われる、［８］に記載の方法。
［１０］前記硬化性樹脂が、主剤および硬化剤からなる二液型硬化性樹脂である、［８］または［９］に記載の方法。
【発明の効果】
【００１４】
本発明によれば、開繊状態が良好で樹脂含浸性に優れる開繊炭素繊維束を提供できる。また、開繊状態が良好で樹脂含浸性に優れる開繊炭素繊維束を高い生産性で製造できる。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】本発明の一実施形態による開繊炭素繊維束の模式断面図である。
【図２】本発明の別の実施形態による開繊炭素繊維束の模式断面図である。
【図３】本発明の別の実施形態による開繊炭素繊維束の模式断面図である。
【図４】実施例１Ｂにおける開繊炭素繊維束の表面の観察画像を示す。
【図５】実施例１Ｂにおける開繊炭素繊維束の表面の別の位置における観察画像を示す。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
以下、本発明を実施する好ましい形態の一例について説明する。ただし、下記の実施形態は本発明を説明するための例示であり、本発明は下記の実施形態に何ら限定されるものではない。
【００１７】
［開繊炭素繊維束］
本発明の開繊炭素繊維束は、複数の炭素繊維からなる炭素繊維束と、前記炭素繊維間に配置された被覆粒子とを備えるものである。本発明の一実施形態による開繊炭素繊維束を図１の模式図を参照しながら説明する。本発明による開繊炭素繊維束１は、炭素繊維１１Ａの表面にコア粒子１２Ａが、合成樹脂１３Ａを介して一体的に接合されたものである。図１に示すように、被覆粒子１４Ａは、コア粒子１２Ａの表面が合成樹脂１３Ａにより被覆された構成を有している。コア粒子１２Ａを被覆する合成樹脂１３Ａは、炭素繊維１１Ａの表面に濡れ広がることでコア粒子１２Ａと炭素繊維１１Ａとを接合し、それによりコア粒子１２Ａは合成樹脂１３Ａを介して炭素繊維１１Ａの表面に一体的に接合している。このような構造とすることにより、コア粒子１２Ａは炭素繊維１１Ａの表面と強固に接合しているため、炭素繊維束と熱可塑性樹脂製シートとを加熱しながら加圧して炭素繊維間に熱可塑性樹脂を含浸させた場合であっても、炭素繊維表面に結合したコア粒子が繊維束の外に排出されることがなく、開繊状態を保ちながら熱可塑性樹脂を炭素繊維間に含浸させることができる。
【００１８】
被覆粒子１４Ａを構成するコア粒子１２Ａは、炭素繊維１１Ａの表面のみに合成樹脂１３Ａを介して一体的に結合していてもよいが、図２に示すように、合成樹脂１３Ａを介して、炭素繊維束を構成する他の炭素繊維１１Ｂの表面と一体的に接合していてもよい。このような構造とすることにより、炭素繊維１１Ａおよび１１Ｂが被覆粒子１２Ａにより架橋されることになり、より一層、開繊状態を保ちながら熱可塑性樹脂を炭素繊維間に含浸させることができる。
【００１９】
また、本発明の実施形態においては、上記したように、開繊炭素繊維束１を構成する炭素繊維１１Ａおよび１１Ｂが一つの被覆粒子１４Ａにより架橋されていてもよいが、図３に示すように、二個以上の被覆粒子１４Ａおよび１４Ｂによって架橋されていてもよい。
【００２０】
図３のように二個以上の被覆粒子の介在により炭素繊維束が開繊されている場合、炭素繊維１１Ａおよび１２Ｂの間隔が広くなるため、より一層、熱可塑性樹脂を炭素繊維間に含浸させることができる。被覆粒子１４Ａおよび１４Ｂを構成する各コア粒子１２Ａおよ

びコア粒子１２Ｂは、それぞれ合成樹脂１３Ａおよび１３Ｂにより被覆されており、コア粒子１２Ａとコア粒子１２Ｂとは、合成樹脂１３Ａおよび１３Ｂにより一体的に接合している。以下、炭素繊維束を構成する炭素繊維、および当該炭素繊維間に配置された被覆粒子について、説明する。

【００２１】

＜炭素繊維＞

各炭素繊維は、一般的に単繊維であり、また、炭素繊維は複数集まって炭素繊維束を構成する。各炭素繊維束を構成している炭素繊維の本数は、１０００～５００００本が好ましく、２０００～３００００本が好ましい。

【００２２】

炭素繊維束は、様々な形態で使用されてもよい。例えば、複数の繊維束が一方向に配向されてなる一方向連続繊維、複数の繊維束が織られて形成された織物、繊維束が編まれて形成された編物、複数の繊維束からなる不織布などの形態で使用されてもよい。これらの中では、一方向連続繊維および織物が好ましい。織物は、平織、綾織および朱子織などで織られればよく、平織が好ましい。また、編物としては、各繊維配向方向に繊維が直進性をもった形で配置されるノンクリンプファブリックが好ましい。

【００２３】

また、複数の炭素繊維束は、特に限定されないが、シート状とされることが好ましい。シート状とされた炭素繊維束の目付は、１００～４００ｇ／ｍ^{2}が好ましい。炭素繊維束の目付が１００ｇ／ｍ^{2}以上であると、本発明の開繊炭素繊維束より形成された繊維強化複合材料の機械的強度が向上する。また、炭素繊維束の目付が４００ｇ／ｍ^{2}以下であると、炭素繊維間にマトリックス樹脂を均一に含浸させることができ、繊維強化複合材料の機械的強度が向上する。目付は、より好ましくは１５０～３００ｇ／ｍ^{2}である。

【００２４】

＜被覆粒子＞

被覆粒子は、コア粒子と、コア粒子表面を被覆する合成樹脂被覆とからなる。コア粒子は、その表面全体が合成樹脂により被覆されてもよいし、表面の一部が合成樹脂により被覆されてもよい。

【００２５】

被覆粒子は、炭素繊維束を構成する各炭素繊維の表面に一体的に結合しており、被覆粒子が、各炭素繊維間のスペーサーとして機能することで炭素繊維束を開繊させる。炭素繊維表面に一体的に結合した被覆粒子は、上記したように他の炭素繊維の表面とも一体的に結合し炭素繊維間を架橋してもよい。被覆粒子が炭素繊維間を架橋し、また、被覆粒子が複数の炭素繊維を架橋するように炭素繊維間に介在していることで、繊維束の開繊状態をより強固に保持しやすくなる。その結果、熱可塑性樹脂を炭素繊維束に含浸し易くなるため、より機械強度等に優れる繊維強化複合材料を得ることができる。また、炭素繊維どうしが被覆粒子を介して架橋している場合において、互いに結合した二つ以上の被覆粒子を介して炭素繊維間が架橋されてもよい。

【００２６】

被覆粒子を構成するコア粒子は、炭素繊維束に熱可塑性樹脂を含浸する際の圧力および温度で変形ないし破壊されないものであれば特に制限なく使用することができ、例えば、無機粒子、有機粒子等を使用することができる。コア粒子は、無機粒子または有機粒子を単独で使用してもよいし、両者を併用してもよい。

【００２７】

無機粒子としては、例えば、カーボン粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、酸化チタン粒子、炭酸カルシウム粒子、タルク粒子などが挙げられる。これらの中でも、形状が球状に近いことから、カーボン粒子、シリカ粒子が好ましい。これら無機粒子は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００２８】

コア粒子として無機粒子を使用する場合は、後記する合成樹脂との密着性を向上させる

目的で、コア粒子表面を、無機物と反応する官能基および有機官能基と反応する官能基を有するカップリング剤で処理しておいてもよい。カップリング剤としては、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、シランカップリング剤等、公知のカップリング剤を制限なく使用することができる。カップリング剤に含まれる有機基としては、例えば、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、アミノ基、ウレイド基、クロロプロピル基、メルカプト基、ポリスルフィド基、イソシアネート基などが挙げられる。

【００２９】

有機粒子としては、炭素繊維束に熱可塑性樹脂を含浸する際の圧力および温度で変形ないし破壊されないものであれば、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれの樹脂であっても使用できるが、融点、炭化する温度が高い樹脂であることが好ましい。即ち、有機粒子の融点および炭化温度は、被膜を構成する炭素同素体の原料であるモノマーの重合温度およびモノマーの重合によって得られた樹脂を炭化して炭素同素体とする温度以上であることが好ましく、具体的には１５０℃以上であることが好ましく、より好ましくは１８０℃以上であり、更に好ましくは２００℃以上である。

【００３０】

このような有機粒子を構成する樹脂としては、例えば、ジビニルベンゼン架橋重合体、フェノール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリル系樹脂、アクリル－スチレン共重合体、エポキシ系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、メラミン系樹脂が挙げられ、加熱加圧時に粒子が変形しにくいことから、ジビニルベンゼン架橋重合体、フェノール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリル系樹脂、アクリル－スチレン共重合体、エポキシ系樹脂が好ましく、アモルファスカーボンとの親和性の観点から、ジビニルベンゼン架橋重合体がより好ましい。

【００３１】

コア粒子の平均粒径は、１～２５μｍであることが好ましく、２～２０μｍであることがより好ましく、４～１５μｍであることがさらに好ましい。コア粒子の平均粒径をこれら下限値以上とすることで、被覆粒子によって繊維束が十分に開繊される。また、これら上限値以下とすることで、被覆粒子を各繊維束における炭素繊維間に入り込ませやすくなる。

【００３２】

なお、有機粒子の平均粒径は下記の要領で測定された値をいう。まず、開繊炭素繊維束の４００倍の拡大写真を電子顕微鏡を用いて撮影する。得られた顕微鏡写真において、ランダムに選んだ１００個の被膜有機粒子の直径を画像上での寸法測定により測定し、その相加平均値を被膜有機粒子の平均粒径とする。なお、被膜有機粒子の粒径は、被膜有機粒子を包囲し得る最小径の真円の直径とする。

【００３３】

被覆粒子を構成する合成樹脂としては、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂の何れでもよいが、マトリックス樹脂を加熱加圧含浸する際の耐熱性及び機械強度の観点から硬化性樹脂が好ましく用いられる。

硬化性樹脂は硬化前の状態が液状、ペースト状ないし半固形状であり、硬化により固化するものであれば特に制限なく使用することができ、例えば、樹脂を溶剤にした樹脂溶液を加熱乾燥等により溶剤を除去して固体の樹脂としたもの、モノマーないしオリゴマー溶液を重合し固体状のポリマーとしたもの、あるいは二種以上のモノマーないしオリゴマーを反応させて固体状のポリマーとしたものなども、本発明の硬化性樹脂に含まれるものとする。

【００３４】

硬化性樹脂は、炭素繊維束の開繊状態を維持する観点からは、炭素繊維束に熱可塑性樹脂を含浸させる際の加熱・加圧条件下において、溶融ないし変形しないものであることが好ましい。このような樹脂としては、溶融温度またはガラス転移温度が比較的高いものであることが好ましく、例えば熱硬化性樹脂を好適に使用することができる。熱硬化性樹脂

の一例としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ナフトキサジン樹脂などが挙げられ、硬化後の機械強度の観点からエポキシ樹脂又はナフトキサジン樹脂が好ましく用いられ、エポキシ樹脂がより好ましく用いられる。上記した熱硬化性樹脂は、一液型のものであっても二液型のものであっても良いが、保存安定性や取り扱い性の観点からは二液型の熱硬化性樹脂を使用することが好ましい。

【００３５】

二液型硬化性樹脂であるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、ビスフェノールＳ型エポキシ化合物、水添加ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ダイマー酸変性ビスフェノールＡ型エポキシ化合物などのビスフェノール型エポキシ化合物、例えば、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などのノボラック型エポキシ化合物、例えば、ナフタレン型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物などの芳香族系エポキシ化合物、例えば、ダイマー酸型エポキシ化合物、例えば、トリエポキシプロピルイソシアヌレート（トリグリシジルイソシアヌレート）、例えば、ヒダントインエポキシ化合物などの含窒素環エポキシ化合物、例えば、脂肪族系エポキシ化合物、例えば、ジシクロ環型エポキシ化合物などの脂環式エポキシ化合物、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、例えば、グリシジルエステル型エポキシ化合物、例えば、グリシジルアミン型エポキシ化合物などを主剤として使用することができる。

【００３６】

また、上記主剤を硬化させるための硬化剤としては、アミン化合物、イミダゾール化合物、アミド化合物、シアノ化合物などを使用することができる。アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、それらのアミンアダクト、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどが挙げられる。また、イミダゾール化合物としては、例えば、メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－イソブチル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、エチルイミダゾール、イソプロピルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾール、フェニルイミダゾール、ウンデシルイミダゾール、ヘプタデシルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾールなどが挙げられる。また、アミド化合物としては、例えば、ポリアミドなどが挙げられる。また、シアノ化合物としては、例えば、ジシアンジアミドなどが挙げられる。

【００３７】

二液型硬化性樹脂であるウレタン樹脂としては、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどの芳香族ポリオール、例えば、シクロヘキサンジオール、メチルシクロヘキサンジオール、イソホロンジオール、ジシクロヘキシルメタンジオール、ジメチルジシクロヘキシルメタンジオールなどの脂環族ポリオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオールなどの脂肪族ポリオール、例えば、多塩基酸と多価アルコールとを脱水縮合して得られる重合体、ε－カプロラクトン、α－メチル－ε－カプロラクトンなどのラクトンを開環重合して得られる重合体、ヒドロキシカルボン酸と上記多価アルコールなどのポリエステルポリオール、例えば、ポリエーテルポリオールなどの主剤を使用することができる。

【００３８】

また、上記主剤を硬化させるための硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物を使用することができる。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチルジフェニルタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネ

ートなどの芳香族ポリイソシアネート、例えば、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネート、例えば、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【００３９】

二液型硬化性樹脂であるシリコーン樹脂としては、ケイ素原子に結合したアルケニル基を１分子あたり２つ以上有するオルガノポリシロキサンを主剤として使用することできる。オルガノポリシロキサンの主鎖は、ジオルガノシロキサン単位を繰り返すのが一般的であるが、一部枝分かれした構造や環状の構造を含んだものでもよい。該オルガノポリシロキサンが有するアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基（２－プロペニル基）、イソプロペニル基、１－プロペニル基、ブテニル基、１－メチル－２－プロペニル基、ペテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

【００４０】

また、上記主剤を硬化させるための硬化剤（架橋剤）としては、少なくとも２つのＳｉＨ基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することができる。オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、フェニルメチルハイドロジェンポリシロキサン、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体などが挙げられる。

【００４１】

二液型硬化性樹脂であるフェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール、ビフェノール型フェノール、ナフタレン型フェノール、ジシクロペンタジエン型フェノール、アラルキル型フェノール及びジシクロペンタジエン型フェノールなどの主剤を使用することができる。

【００４２】

また、上記主剤を硬化させるための硬化剤としては、ヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド供給源などを使用することができる。

【００４３】

二液型硬化性樹脂であるビニルエステル樹脂としては、ビニルエステルを主剤として使用することができる。ビニルエステルとしては、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートであってもよい。エポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ノボラック型ポリグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、並びに１，６ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等の脂肪族系グリシジルエーテル類などが挙げられる。

【００４４】

二液型硬化性樹脂であるビニルエステル樹脂は、主剤として、さらにラジカル重合性不飽和単量体を含んでもよい。ラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、スチレンモノマー、スチレンのα－，ｏ－，ｍ－，ｐ－アルキル，ニトロ，シアノ，アミド，エステル誘導体、クロルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどのスチレン系モノマー、ブタジエン、２，３－ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン類；（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸－ｎ－

プロピル、（メタ）アクリル酸－ｉ－プロピル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸シクロペンチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフリル、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート及びフェノキシエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸アミド及び（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミドなどの（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリル酸アニリドなどのビニル化合物；シトラコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル、Ｎ－フェニルマレイミドなどのモノマレイミド化合物、Ｎ－（メタ）アクリロイルフタルイミドなどが挙げられる。

【００４５】

また、上記主剤を硬化させるための硬化剤としては、有機過酸化物を使用することができる。有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキサイド、パーベンゾエート、ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアリルパーオキサイド、パーオキシエステル及びパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。

【００４６】

合成樹脂が熱可塑性樹脂の場合は、例えば、ポリアミド樹脂（ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１２、ナイロンＭＸＤ６、ポリオレフィン樹脂（低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、アクリロニトリルとスチレンの共重合体、ナイロン６とナイロン６６の共重合体等の熱可塑性樹脂が挙げられる。

【００４７】

変性ポリオレフィン樹脂としては、例えば、マレイン酸等の酸によりポリオレフィン樹脂を変性した樹脂等が挙げられる。 熱可塑性樹脂は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよく、２種以上をポリマーアロイとして使用とてもよい。熱可塑性樹脂としては、炭素繊維との接着性、炭素繊維への含浸性及び熱可塑性樹脂の原料コストの各々のバランスの点から、ポリオレフィン樹脂、変性ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましい。紡糸性の観点から、特に好ましいのはポリプロピレン、ポリアミドである。

【００４８】

［開繊炭素繊維束の製造方法］

上記した開繊炭素繊維束は、例えば、以下の方法により製造することができる。即ち、（１）コア粒子に未硬化の硬化性樹脂を付着させて、コア粒子の少なくとも一部を未硬化の硬化性樹脂により被覆し、（２）複数の炭素繊維からなる炭素繊維束に、前記未硬化の硬化性樹脂により被覆したコア粒子を接触させて、前記炭素繊維表面に未硬化の硬化性樹脂を介してコア粒子を付着させ、（３）前記未硬化の硬化性樹脂を硬化させて、前記コア粒子が硬化性樹脂を介して前記炭素繊維表面に一体的に接合するように被覆粒子を形成する、ことにより上記した開繊炭素繊維束を製造することができる。以下、各工程について説明する。

【００４９】

＜コア粒子被覆工程＞

先ず、コア粒子に未硬化の硬化性樹脂を付着させる。コア粒子としては、上記したような無機粒子または有機粒子を使用することができる。また、未硬化の硬化性樹脂とは、硬化前の状態が液状、ペースト状ないし半固形状であり、硬化により固化するものを意味し、好適には上記したような樹脂を使用することができる。コア粒子に未硬化の硬化性樹脂を付着させるは、未硬化の硬化性樹脂にコア粒子を浸漬したり、コア粒子に未硬化の硬化

性樹脂を塗布することにより行うことができる。コア粒子に未硬化の硬化性樹脂を付着させることで、コア粒子表面の少なくとも一部を未硬化の硬化性樹脂により被覆することができる。コア粒子表面の全体が未硬化の硬化性樹脂により被覆されるようにするためには、未硬化の硬化性樹脂にコア粒子を浸漬することにより、コア粒子に未硬化の硬化性樹脂を付着させることが好ましい。

【００５０】

＜炭素繊維表面へのコア粒子付着工程＞

次に、未硬化の硬化性樹脂により被覆したコア粒子を、複数の炭素繊維からなる炭素繊維束に接触させることにより、炭素繊維表面に未硬化の硬化性樹脂を介してコア粒子を付着させる。未硬化の硬化性樹脂により被覆したコア粒子を炭素繊維束に接触させる手段としては、特に制限させるものではなく、例えば、コア粒子を添加した炭素繊維束を、回転、振動させるなどの方法が挙げられる。未硬化の硬化性樹脂で被覆されたコア粒子が炭素繊維表面に付着すると、未硬化の硬化性樹脂は炭素繊維表面にも濡れ広がり、コア粒子と炭素繊維との間が未硬化の熱硬化性樹脂により埋まり、図１～図３に示したような状態となる。

【００５１】

本発明においては、上記したような硬化性樹脂をサイジング剤として使用し、予め炭素繊維の表面にサイジング剤が付着した炭素繊維束を準備しておき、サイジング剤が付着した炭素繊維束に、コア粒子を接触させてもよい。

【００５２】

サイジング剤が付着した炭素繊維束は、サイジング剤が付着していない炭素繊維束に別途サイジング剤を付与してもよいし、市販されているサイジング剤つきの炭素繊維をそのまま用いても良い。市販されているサイジング剤つきの炭素繊維としては、フォルモサ社製のＴＣ－３３、ＴＣ－３５，ＴＣ－５５等が挙げられる。

【００５３】

炭素繊維束へのサイジング剤の付着量は特に限定されないが、炭素繊維束にサイジング剤が通常０．０１～１０．０質量％、好ましくは０．１～７．０質量％、より好ましくは０．５～５．０質量％、更に好ましくは１．０～３．０質量％である。

【００５４】

炭素繊維束へのサイジング剤の付着量が上記範囲であると、コア粒子を炭素繊維へ接着することができ、マトリックス樹脂の含浸性と界面接着強度が向上する傾向にある。

【００５５】

表面にサイジング剤が付着した炭素繊維からなる炭素繊維束にコア粒子を接触させて被覆粒子を得る場合は、コア粒子を適当な有機溶媒に分散させた溶液を炭素繊維束に接触させて、コア粒子を硬化性樹脂を介して炭素繊維表面に一体的に接合させてもよい。

【００５６】

有機溶媒としては、公知のものであれば特に限定されないが、静電相互作用によって密着している炭素繊維束を、分散させ、無機粒子を繊維束の内部に含浸させる観点から、有機溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール等の炭素数１～１０のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の炭素数１～６のケトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の炭素数１～１０のスルホキシド類；酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル等の炭素数１～６のエステル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の炭素数１～１０のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム等の炭素数１～６のハロゲン化炭化水素が好ましく、サイジング剤を軟化又は溶解できるメタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジメチルスホキシド、酢酸エチルから選ばれる何れか１種がより好ましく、作業者の作業環境の点からメタノール、エタノール、プロパノール、アセトンが含まれることが更に好ましい。

【００５７】

有機溶媒は、有機溶媒成分と水を含む水溶液であってもよい。水溶液の場合は、水溶液

１００質量％中に含まれる水分濃度が通常５～９５質量％、好ましくは１０～８０質量％、より好ましくは２０～７０質量％、更に好ましくは３０～６０質量％、最も好ましくは３５～５５質量％である。

【００５８】

有機溶媒中の水分濃度が上限以下である場合、炭素繊維表面のサイジング剤が有機溶媒中に完全溶解することを抑制できる傾向にあり、下限以上であるとサイジング剤が軟化し、無機粒子を炭素繊維表面に接着することができる傾向にある。

【００５９】

有機溶媒中に含まれる、有機溶媒成分と水以外のその他成分は通常１０質量％以下であり、好ましくは１質量％以下、より好ましくは０．１質量％以下であり、最も好ましくは有機溶媒成分と水のみである。尚、有機溶媒中に含まれる不可避不純物についても有機溶媒成分に包含される（例えば、９９．９％無水エタノールにおける残部物質）。

【００６０】

特に重合原料となるモノマー成分が含まれている場合は、サイジング剤との共重合やサイジング剤表面に別の樹脂による被覆が生じ、無機粒子の接着が生じなくなるおそれがあるため、有機溶媒中にモノマー成分は含まれていないことが好ましい。

【００６１】

溶液中に含まれるコア粒子の含有量は、有機溶媒１００質量部に対し、通常０．１質量部以上、好ましくは、１質量部以上、より好ましくは２質量部以上、更に好ましくは３質量部であり、一方上限は、通常５０質量部以下、好ましくは３０質量部以下、より好ましくは１０質量部以下である。溶液中に含まれるコア粒子の含有量が上記範囲であると、開繊炭素繊維束の樹脂含浸性が向上し、得られる繊維強化複合材料の機械強度が向上する傾向にある。

【００６２】

コア粒子の炭素繊維束への付着は、炭素繊維束１００質量部に対して、コア粒子が０．１質量部以上、５質量部以下となるように行うことが好ましく、より好ましくは、０．５質量部以上、２質量部以下である。この範囲で、コア粒子を炭素繊維束を構成する炭素繊維の表面に付着させることにより、炭素繊維束をより均一に開繊することができる。

【００６３】

コア粒子を炭素繊維束を構成する炭素繊維の表面に付着させる方法としては、上記したような硬化性樹脂組成物にコア粒子を添加した溶液を準備し、当該溶液に炭素繊維束を浸漬させる方法や、当該溶液を炭素繊維束に塗布又はスプレーする方法等が挙げられる。また、炭素繊維表面にサイジング剤が付着した炭素繊維束を使用する場合には、上記したようなコア粒子と有機溶媒とを含む溶液を準備し、当該溶液に炭素繊維束を浸漬させる方法や、当該溶液を炭素繊維束に塗布又はスプレーする方法等が挙げられる。いずれの場合においても、炭素繊維束の分散性の観点からは、炭素繊維束を浸漬する方法が好ましく用いられる。

【００６４】

なお、篩い等を用いて、炭素繊維間の開繊に寄与しない粒径のコア粒子を除いてもよい。コア粒子において、１０μｍ以上の粒子の体積基準での頻度は５％以下が好ましく、１％以下がより好ましい。また、１μｍ以下の粒子の体積基準での頻度は５％以下が好ましく、１％以下がより好ましい。コア粒子の体積基準での頻度が上記範囲内であると、炭素繊維束の内部に入ることのできない粒子や、開繊に寄与しない粒子が減少するため、マトリックス樹脂の含浸性と、得られる繊維強化複合材料の物性が向上する傾向にある。

【００６５】

＜硬化性樹脂の硬化工程＞

次いで、未硬化の硬化性樹脂を硬化させる。コア粒子が上記したような状態で炭素繊維表面に付着した状態で未硬化の硬化性樹脂を硬化させることで、コア粒子が硬化性樹脂を介して炭素繊維表面に一体的に接合するように被覆粒子が形成される。被覆粒子は、硬化性樹脂を介して炭素繊維表面に強固に結合するため、炭素繊維どうしが密着せずに一定の

間隔を保つことができる。その結果、炭素繊維束を開繊した状態で保持することができる。

【００６６】

未硬化の硬化性樹脂を硬化させる方法としては、使用する硬化性樹脂にもよるが、樹脂を溶剤に溶解させた樹脂溶液を使用する場合には、加熱乾燥により樹脂を硬化させることができ、熱または活性エネルギー線により硬化する樹脂を使用する場合には、熱または紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより樹脂を硬化させることができる。また、二液型の硬化性樹脂によっては、主剤と硬化剤とを混合することで、常温でも硬化反応が進行するものがあり、その場合は常温硬化であってもよい。

【００６７】

上記のようにして得られた開繊炭素繊維束の炭素繊維間は、少なくとも一部が１μｍ以上であることが好ましく、好ましくは３μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上である。炭素繊維間の一部の距離が上記範囲以上であると、繊維間の空隙を利用してマトリックス樹脂が開繊繊維束の中心まで含浸しやすくなる傾向にある。

【００６８】

［繊維強化複合材料］

本発明の繊維強化複合材料は、上記した開繊炭素繊維束と、開繊炭素繊維束に含浸されたマトリックス樹脂と含む。マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂のいずれであってもよいが、繊維強化複合材料に優れた曲げ弾性率および曲げ強度を付与できる観点から、熱可塑性樹脂が好ましい。

【００６９】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられ、繊維間に含浸する際に影響する粘度と機械物性のバランスがよいポリオレフィン系樹脂が好ましい。

【００７０】

ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂およびポリプロピレン系樹脂が挙げられる。

【００７１】

ポリエチレン系樹脂としては、特に限定されず、例えば、低密度ポリエチレン系樹脂、中密度ポリエチレン系樹脂、高密度ポリエチレン系樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂、直鎖状中密度ポリエチレン系樹脂、直鎖状高密度ポリエチレン系樹脂などが挙げられる。

【００７２】

ポリプロピレン系樹脂としては、特に限定されず、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレンと他のオレフィンとの共重合体などが挙げられる。プロピレンと他のオレフィンとの共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体の何れであってもよい。

【００７３】

なお、プロピレンと共重合されるオレフィンとしては、例えば、エチレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセンなどのα－オレフィンなどが挙げられる。

【００７４】

熱硬化性樹脂としては、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、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられ、不飽和ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂が好ましい。

【００７５】

繊維強化複合材料において、開繊炭素繊維束の含有量は１０～７０質量％が好ましく、２０～５０質量％がより好ましい。繊維強化複合材料において、マトリックス樹脂の含有量は、３０～９０質量％が好ましく、５０～７０質量％がより好ましい。

【００７６】

マトリックス樹脂を開繊炭素繊維束に含浸させる方法は、特に限定されない。例えば、

溶融樹脂をシートダイなどを用いてフィルム状に押出し、開繊炭素繊維束上に積層した後に、加熱しながら圧縮することによりマトリックス樹脂を開繊炭素繊維束中に含浸させる方法などが挙げられる。

【００７７】

本発明の開繊炭素繊維束は、繊維束が被覆粒子によって十分に開繊されている。したがって、マトリックス樹脂は、開繊炭素繊維束に適切な量が含浸され、樹脂含浸性が良好になる。また、被覆粒子と炭素繊維とが接続一体化され、炭素繊維間が、被覆粒子によって架橋されると、圧力などが加わっても炭素繊維束の開繊状態が維持される。そのため、例えば、熱および圧力を加えてマトリックス樹脂に炭素繊維束を含浸させるような場合でも、炭素繊維束の開繊状態が十分に維持されるので、樹脂含浸性が優れたものとなる。そして、繊維強化複合材料は、マトリックス樹脂が適切かつ大量に含浸されることで、優れた機械的強度を有する。

【実施例】

【００７８】

以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【００７９】

［実施例１Ａ］

＜開繊炭素繊維束の作製＞

主剤のエポキシ化合物１質量％、硬化剤のアミン化合物１質量％、および溶媒のアセトン９８質量％を混合した溶液を作製した。

次に、この溶液にシリカ粒子（日揮触媒化成製、商品名「ＥＳＰＨＥＲＩＱＵＥ　１５０Ｎ」、平均粒径６μｍ、比表面積１９０m^2／ｇ）を、数秒間接触させた後、該シリカ粒子を炭素繊維束（台湾プラスチック社製、商品名ＴＣ－３５　１２Ｋ,フィラメント数１２０００本）の表面に添加した。

次いで、該シリカ粒子を添加した炭素繊維束を、素手で約５分間回転および振動させ、該シリカ粒子を炭素繊維束内部に侵入させた。該シリカ粒子を侵入させた炭素繊維束を室温にて２４時間静置し、開繊炭素繊維束を得た。

開繊炭素繊維束におけるシリカ粒子および二液型エポキシ樹脂の合計付着量は、１質量％であった。

【００８０】

＜炭素繊維強化複合体の作製および評価＞

マトリックス樹脂としてポリプロピレン（ＰＰ）樹脂（プライムポリマー社製　商品名「Ｊ１０８Ｍ」）を用いた。ポリプロピレン樹脂をフィルム状に押出し、溶融状態のポリプロピレン樹脂フィルムを、上記で得られた開繊炭素繊維束からなる織物上に積層し、その後、２５０℃に加熱しながら１ＭＰａの圧力で３分間に亘って圧縮することにより、ポリプロピレン樹脂を開繊炭素繊維束中に含浸させて、厚みが２５０μｍの炭素繊維強化複合体を得た。なお、炭素繊維強化複合体中において、炭素繊維の含有量は、５０質量％であった。

【００８１】

得られた炭素繊維強化複合体を、複数枚数重ねて、熱融着一体化させて積層体を作製した。得られた積層体の曲げ強度をＪＩＳ　Ｋ７０７４に準拠して測定した。測定結果は、下記表１に示される通りであった。

【００８２】

［比較例１Ａ］

開繊処理を行っていない炭素繊維束（台湾プラスチック社製、商品名ＴＣ－３５　１２Ｋ,フィラメント数１２０００本）を用いたこと以外は、実施例１Ａと同様の手法で炭素繊維強化複合体を作製し、同様に曲げ強度の評価を行った。測定結果は、下記表１に示される通りであった。

【００８３】

【表１】

No.	コア粒子	二液型硬化性組成物		曲げ強度（MPa）
		主剤	硬化剤	
実施例１Ａ	シリカ粒子	エポキシ化合物	アミン化合物	170
比較例１Ａ	－	－	－	86

【００８４】
表１の評価結果から、開繊処理を行っていない炭素繊維束を使用して作製した炭素繊維強化複合体（比較例１Ａ）に対して、開繊炭素繊維束を使用して作製した実施例１Ａの炭素繊維強化複合体は、機械物性が著しく向上していることが明らかになった。これは、被覆粒子により開繊炭素繊維束の開繊が十分に行われたことにより、ポリプロピレン樹脂の含浸性が向上したことによるものと考えられる。
【００８５】
［実施例１Ｂ］
原料として、以下の材料を使用した。
［炭素繊維織物］
３Ｋ織物：台湾プラスチックス社製　商品名「ＥＣ３Ｃ」（ＰＡＮ系炭素繊維束、サイジング材：エポキシ系樹脂、フィラメント数：３０００本、目付量：２００ｇ／m^2、厚み：０．１９ｍｍ、平織）
［シリカ粒子］
シリカ粒子１：日揮触媒化成株式会社製、商品名「ＥＳＰＨＥＲＩＱＵＥ　Ｎ１５」（平均粒径６μｍ、比表面積５m^2／ｇ）
［樹脂フィルム］
ＰＰ１：プライムポリマー社製、商品名「Ｊ１０８Ｍ」（ホモポリプロピレン樹脂）１００重量部と、三洋化成工業株式会社製、商品名「ユーメックス１０１０」（酸変性ポリプロピレン）１０重量部とを押出機にて、溶融混練した後、成膜化したＰＰフィルム
ＰＶＣ１：徳山積水工業株式会社製　塩化ビニル系樹脂（重合度４００）を成膜化したＰＶＣフィルム
ＰＰＳ１：東レ株式会社製、ポリフェニレンサルファイド樹脂製フィルム、商品名「トレリナ」（厚み５０μｍ）
ＰＥＥＫ１：信越ポリマー株式会社製　ポリエーテルエーテルケトン樹脂製フィルム、商品名「Ｓｈｉｎ－Ｅｔｓｕ　Ｓｅｐｌａ　Ｆｉｌｍ」（厚み５０μｍ）
【００８６】
エタノール６０質量部と蒸留水４０質量部とを混合し、エタノール濃度４０質量％のエタノール水を作製した。
次に上記エタノール水にシリカ粒子１を５質量部添加し、開繊含浸液１を製造した。
その後、３Ｋ織物を用意し、炭素繊維束重量に対して０．７５倍の開繊含浸液を塗布した。その後、得られた炭素繊維束を、３００℃で２分間加熱し、乾燥させた。
【００８７】
得られた開繊炭素繊維束を走査型電子顕微鏡を用いて観察した拡大写真を図４、５に示す。得られた開繊炭素繊維束において、シリカ粒子がサイジング剤によって覆われ、繊維表面に接着されていることがわかる。
【００８８】
また、得られた開繊繊維束の両面を、ＰＰ１フィルムによって積層した後に、２００℃に加熱しながら２ＭＰａの圧力で３分間に亘って圧縮することにより、ポリプロピレン樹脂を強化繊維束中に含浸させて、厚みが２５０μｍ、繊維強化複合体に占める炭素繊維含

有率（体積％）が５０％の炭素繊維強化複合材料（プリプレグ）を得た。
【００８９】
＜曲げ強度＞
上記した炭素繊維強化複合材料を、複数枚数重ねて、熱融着によって一体化させて試験片を作製した。得られた試験片の曲げ強度をＪＩＳ　Ｋ７０７４に準拠して測定した。結果を表２に示す。
【００９０】
［比較例１Ｂ］
実施例１Ｂの開繊含浸液を水１００質量部にシリカ粒子１を混合した開繊含浸液に変更した以外は同様に開繊処理及びマトリクス樹脂との含浸を行い、得られた炭素繊維強化複合材料の曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。
【００９１】
［実施例２Ｂ］
実施例１ＢのマトリクスをＰＰ１からＰＶＣ１に変更した以外は同様に炭素繊維強化複合材料を製造し、曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。
【００９２】
［比較例２Ｂ］
比較例１ＢのマトリクスをＰＰ１からＰＶＣ１に変更した以外は同様に炭素繊維強化複合材料を製造し、曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。
【００９３】
［実施例３Ｂ］
実施例１ＢのマトリクスをＰＰ１からＰＰＳ１に変更した以外は同様に炭素繊維強化複合材料を製造し、曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。
【００９４】
［実施例３Ｂ］
実施例１ＢのマトリクスをＰＰ１からＰＰＳ１に変更し、エタノールをアセトンに変更した以外は同様に炭素繊維強化複合材料を製造し、曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。
【００９５】
［比較例３Ｂ］
実施例１ＢのマトリクスをＰＰ１からＰＰＳ１に変更し、開繊含浸液を水１００質量部のみとした以外は同様に炭素繊維強化複合材料を製造し、曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。
【００９６】
［実施例４Ｂ］
実施例１ＢのマトリクスをＰＰ１からＰＥＥＫ１に変更した以外は同様に炭素繊維強化複合材料を製造し、曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。
【００９７】
［実施例５Ｂ］
実施例１ＢのマトリクスをＰＰ１からＰＥＥＫ１に変更し、エタノールをアセトンに変更した以外は同様に炭素繊維強化複合材料を製造し、曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。
【００９８】
［比較例４Ｂ］
実施例１ＢのマトリクスをＰＰ１からＰＥＥＫ１に変更し、開繊含浸液を水１００質量部のみとした以外は同様に炭素繊維強化複合材料を製造し、曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。
【００９９】

【表２】

	炭素繊維束	マトリックス樹脂	開繊溶液組成（重量部）	シリカ粒子（重量部）	曲げ強度（ＭＰａ）
実施例１Ｂ	3K 織物	PP1	EtOH 60:水 40	5	349
比較例１Ｂ	3K 織物	PP1	水 100	5	309
実施例２Ｂ	3K 織物	PVC1	EtOH 60:水 40	5	487
比較例２Ｂ	3K 織物	PVC1	水 100	5	401
実施例３Ｂ	3K 織物	PPS1	EtOH 60:水 40	5	896
実施例４Ｂ	3K 織物	PPS1	ACT 60:水 40	5	803
比較例３Ｂ	3K 織物	PPS1	水 100	0	343
実施例４Ｂ	3K 織物	PEEK1	EtOH 60:水 40	5	889
実施例５Ｂ	3K 織物	PEEK1	ACT 60:水 40	5	659
比較例４Ｂ	3K 織物	PEEK1	水 100	0	203

【０１００】

上記評価結果から、サイジング剤（エポキシ樹脂）が付着した炭素繊維束を水とシリカ粒子のみを含む開繊溶液と接触させた開繊炭素繊維束は、炭素繊維の表面に、シリカ粒子がサイジング剤を介して一体的に接合されていなかった。そのため、開繊炭素繊維束は十分な開繊がなされておらず、含浸不良部を有し、繊維強化樹脂複合材の曲げ強度が不十分であった。

【０１０１】

これに対して、エポキシ系サイジング剤が付着した炭素繊維を、エタノール水とシリカ粒子を含む開繊液に接触させた開繊炭素繊維束は、図４、５にも示されるように、シリカ粒子がサイジング剤を介して一体的に接合されていた。その結果、開繊炭素繊維束は十分な開繊がなされており、得られる繊維強化樹脂複合材料の曲げ強度が大幅に向上したことがわかる。

【０１０２】

［実施例６Ｂ］

実施例１Ｂ～実施例５Ｂ、比較例１Ｂ～比較例４Ｂの評価結果から、コア粒子と、コア粒子の表面の少なくとも一部を被覆するように硬化性樹脂被膜とからなる被覆粒子が、炭素繊維表面に一体的に接合されるようにするためには、炭素繊維に付着したサイジング剤を軟化又は溶解せしめる有機溶剤に接触させることも重要であることがわかる。この実験結果をより詳細に検証するために、代表的なサイジング剤であるエポキシ樹脂を各種溶媒に浸漬し、溶解試験を実施した。

【０１０３】

有機溶媒として、ヘキサン、トルエン、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸、１－プロパノール、エタノールをそれぞれ１０ｇ入れたアンプル瓶を用意した。

【０１０４】
次に、エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製。製品名ｊＥＲ　基本固形タイプ　１００４）０．１ｇを上記有機溶媒を１０ｇ入れたアンプル瓶に浸漬させ、室温で２４時間静置した後、目視にて内容物の確認を行った。
【０１０５】
その結果、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸を入れたアンプル瓶内には固形物が確認出来なかった。また、トルエン、１－プロパノール、エタノールを加えたアンプル瓶内には、固形物が確認出来たものの、形状が大きく変化していた。最後にヘキサンを入れたアンプル瓶内の固形物は浸漬前後で変化が見られなかった。
【０１０６】
よって、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸、トルエン、１－プロパノール、エタノールを含む溶媒であれば、サイジング剤であるエポキシ樹脂を溶解又は軟化することができ、上記した被覆粒子のコア粒子が硬化性樹脂を介して炭素繊維表面に一体的に接合されている、開繊炭素繊維束が得られたものと考えられる。
【０１０７】
［実施例７Ｂ］
＜開繊含浸液の作製＞
１，５－ジヒドロキシナフタレン（和光純薬社製商品名「０４８－０２３４２」）１０質量部、メチルアミン（和光純薬社製商品名「１３２－０１８５７」）４質量部、およびホルマリン（ホルムアルデヒドの含有量：３７質量％、和光純薬社製商品名「０６４－００４０６」）８質量部を含むモノマーと、溶媒としてエタノール水（エタノールの含有量：５０質量％、和光純薬社製商品名「０５７－００４５６」）６００質量部とを均一に混合して、ナフトキサジン樹脂溶液を作製した。
次に上記ナフトキサジン樹脂溶液にシリカ粒子１を５質量部添加し、開繊含浸液１を製造した。
その後、３Ｋ織物を用意し、炭素繊維束重量に対して０．７５倍の開繊含浸液を塗布した。その後、得られた炭素繊維束を、１３０℃で２分間加熱し、ナフトキサジン樹脂の重合を生じさせた開繊繊維束を経た。
【０１０８】
また、得られた開繊繊維束の両面を、ＰＰＳ１フィルムによって積層した後に、２００℃に加熱しながら２ＭＰａの圧力で３分間に亘って圧縮することにより、ポリフェニレンサルファイド樹脂を強化繊維束中に含浸させて、厚みが２５０μｍ、繊維強化複合体に占める炭素繊維含有率（体積％）が５０％の炭素繊維強化複合材料（プリプレグ）を得た。
【０１０９】
＜曲げ強度＞
上記した炭素繊維強化複合材料を、複数枚数重ねて、熱融着によって一体化させて試験片を作製した。得られた試験片の曲げ強度をＪＩＳ　Ｋ７０７４に準拠して測定した。結果を表３に示す。
【０１１０】
［実施例８Ｂ］
実施例７Ｂのマトリクス樹脂をＰＰＳ１からＰＥＥＫ１に変更した以外は同様に炭素繊維強化複合材料を製造し、曲げ強度を評価した。結果を表３に示す。
【０１１１】

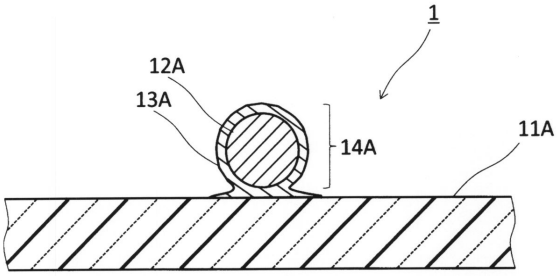
【表３】

	炭素繊維束	マトリックス樹脂	合成樹脂	シリカ粒子（重量部）	曲げ強度（ＭＰａ）
実施例７Ｂ	3K 織物	PPS1	ナフトキサジン	5	810
比較例３Ｂ	3K 織物	PPS1	－	0	343
実施例８Ｂ	3K 織物	PEEK1	ナフトキサジン	5	791
比較例４Ｂ	3K 織物	PEEK1	－	0	203

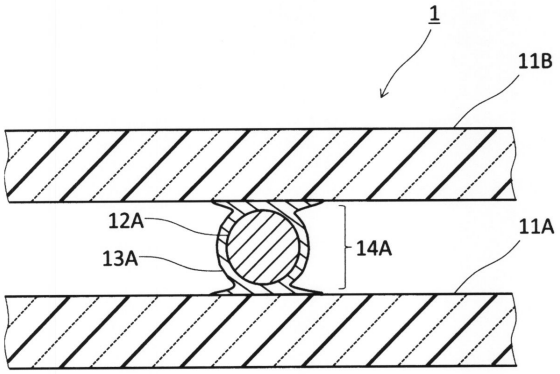
【０１１２】
上記評価結果から、合成樹脂であるナフトキサジン樹脂を介してシリカ粒子が付着した開繊炭素繊維束は、未開繊の炭素繊維束に比べて優れた熱可塑性樹脂の含浸性を有することから、繊維強化複合材の曲げ強度が向上したと考えられる。

【０１１３】
以上、本発明の好ましい実施形態に従い限定的ではなく例示的に本発明を説明したが、当業者であれば、添付された特許請求の範囲によって規定される発明の範囲から逸脱することなく、その変形および／または修正を行うことが可能であると理解されるべきである。

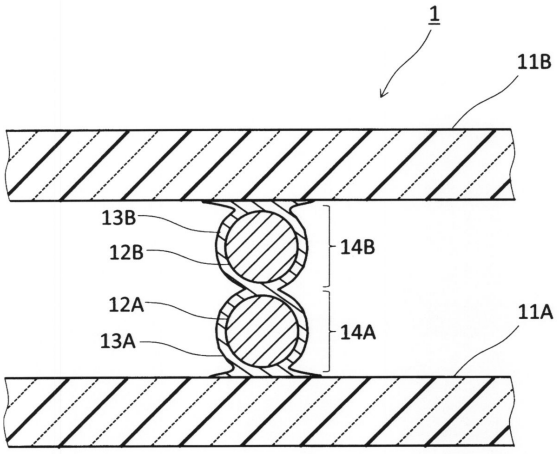
【図１】



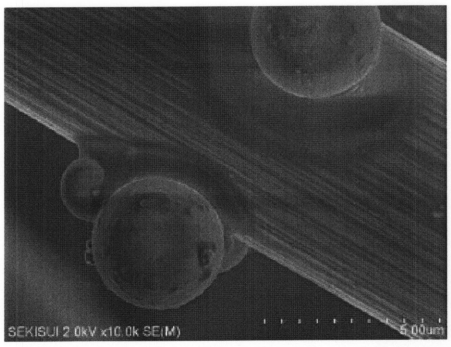
【図２】



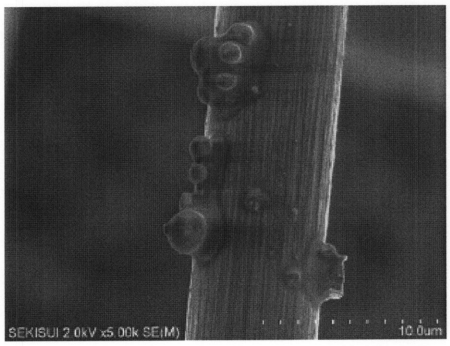
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　FI
　　D06M 101:40

(72)発明者　稲守　俊夫
京都府京都市南区上鳥羽上調子町２－２　積水化学工業株式会社内

審査官　石塚　寛和

(56)参考文献　特開平０９－２２８２４８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－０６５３４９（ＪＰ，Ａ）
特開平２－１２５７０６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－７９２３５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｂ　１１／１６、１５／０８－１５／１４
Ｃ０８Ｊ　５／０４－５／１０、５／２４
Ｄ０６Ｍ　１０／００－１１／８４、１３／００－１５／７１５、
１６／００、１９／００－２３／１８、１０１／４０