

(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
2019年3月28日(28.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/058910 A1

(51) 国際特許分類:
D02G 3/16 (2006.01) *D02J 1/18* (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01) *D06M 15/59* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *D06M 23/08* (2006.01)
D02G 3/40 (2006.01) *D06M 101/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/031987

(22) 国際出願日: 2018年8月29日(29.08.2018)

(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 2017-180992 2017年9月21日(21.09.2017) 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: 加藤 卓巳 (KATO Takumi); 〒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). 尾上 周平 (ONOU Shuhei); 〒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: 特許業務法人航栄特許事務所 (KOH-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区

西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).

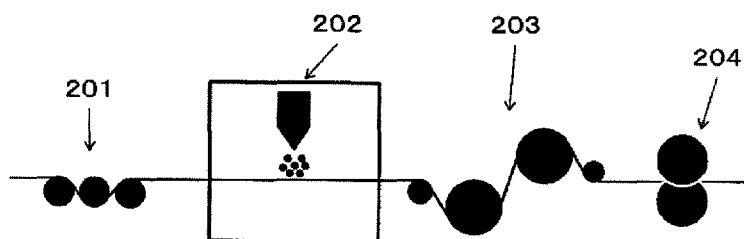
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) Title: FIXED CARBON FIBER BUNDLE AND METHOD FOR PRODUCING FIXED CARBON FIBER BUNDLE

(54) 発明の名称: 固定炭素繊維束、及び固定炭素繊維束の製造方法

[図2]



(57) Abstract: The present invention provides a fixed carbon fiber bundle to which a fixing agent is adhered, wherein the fixing agent adheres to an area comprising at least 50% of at least one side of a carbon fiber bundle, the average thickness of the fixed carbon fiber bundle is 180 μm or less, and the separated fiber tear load is 0.02 N to 1.00 N.

(57) 要約: 本発明により、固定剤を付着させた固定炭素繊維束であって、固定剤は少なくとも炭素繊維束の片面50%以上の領域に付着し、固定炭素繊維束の平均厚みは180 μm以下、分繊引裂荷重が0.02 N以上1.00 N以下である固定炭素繊維束が提供される。

WO 2019/058910 A1

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)）

明 細 書

発明の名称： 固定炭素繊維束、及び固定炭素繊維束の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固定剤を用いて炭素繊維束を固定した固定炭素繊維束、その製造方法、及び前記固定炭素繊維束を用いた複合材料の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 炭素繊維を強化材として使用した複合材料は、引張強度・引張弾性率が高く、線膨張係数が小さいので寸法安定性に優れることおよび、耐熱性、耐薬品性、耐疲労特性、耐摩耗性、電磁波シールド性、X線透過性にも優れることから、炭素繊維を強化材として使用した複合材料は、自動車、スポーツ・レジャー、航空・宇宙、一般産業用途に幅広く適用されている。

[0003] 特に、炭素繊維と熱可塑性のマトリックス樹脂とを含む、いわゆる熱可塑複合材料が注目されている。これら繊維強化樹脂成形体は熱可塑性のマトリックス樹脂内で炭素繊維が存在しているため、機械物性に優れており、自動車等の構造部材として注目されている。特に炭素繊維束の開繊技術は構造材に必要な物性を担保するために重要である。

[0004] 例えば特許文献1には、炭素繊維束を開繊させた後に熱融着糸を蛇行状に供給することによって、炭素繊維束の目止めを行い、炭素繊維束の並行状態を維持しようとする方法および装置が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2015-218417号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 炭素繊維とマトリックス樹脂とを含む複合材料を製造する場合には、開繊された炭素繊維束を更にスリットなどにより分繊するのが一般的である。

しかしながら、特許文献1に記載の発明では熱融着糸を蛇行状に供給し繊維束を目止しているため、繊維束を綺麗に分繊できない。すなわち、特許文献1に記載の発明は、1. 熱融着繊維を蛇行状に供給しているため、溶融固化後の熱収縮により、炭素繊維束の束幅が不均一となってしまう、2. 熱融着繊維が供給されたところと供給されていない部分が混在しているため、供給されていない部分は毛羽が発生しやすいという問題がある。

[0007] また、炭素繊維束を分繊して複合材料に利用する場合、複合材料の物性は、炭素繊維束に含まれるフィラメント（単糸）本数などにより左右されるが、特許文献1に記載の発明では、炭素繊維束に含まれるフィラメント（単糸）本数を安定して制御し分繊できない。特に、炭素繊維束の平均厚みを薄くした場合、意図しない場所で炭素繊維束が幅方向に割れを生じ、目的とする幅に炭素繊維束を分繊できない場合がある。

[0008] 一方、炭素繊維と熱可塑性のマトリックス樹脂からなる公知の一方向繊維補強材を、固定炭素繊維束として使用した場合、分繊引裂荷重が1.00Nを超えるため、分繊するために必要な加工応力が高くなりすぎ、装置が大型化して細い幅の炭素繊維束の作成が困難になる。

[0009] そこで本発明の目的は、開繊した炭素繊維束を固定剤により固定した固定炭素繊維束であって、安定して分繊できる固定炭素繊維束、その製造方法、及び前記固定炭素繊維束を用いた複合材料の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために、本発明は以下の手段を提供する。

- [0011] 1. 固定剤を付着させた固定炭素繊維束であって、
固定剤は少なくとも炭素繊維束の片面に付着し、
固定炭素繊維束の平均厚みは180 μ m以下であり、
分繊引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である固定炭素繊維束。
2. 固定剤は少なくとも炭素繊維束の片面50%以上の領域に付着している、前記1に記載の固定炭素繊維束。

3. 固定炭素繊維束に含まれる固定剤の重量割合が固定炭素繊維束全体に対して0.5%以上30%以下である、前記1又は2に記載の固定炭素繊維束。

4. 固定剤が軟化点60℃以上250℃以下の熱可塑性樹脂である、前記1乃至3いずれかに記載の固定炭素繊維束。

5. 固定剤が炭素繊維束の片面又は両面に偏在している、前記1乃至4いずれかに記載の固定炭素繊維束。

6. 炭素繊維束の開繊前、又は開繊後に、固定剤を炭素繊維束に付着させ、平均厚み180μm以下とした後に炭素繊維束の幅と厚みを固定して固定炭素繊維束を製造する方法であって、

前記固定炭素繊維束は、少なくとも炭素繊維束の片面に固定剤が付着し、分繊引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である、固定炭素繊維束の製造方法。

7. 前記固定炭素繊維束は、少なくとも炭素繊維束の片面50%以上の領域に固定剤が付着している、前記6に記載の固定炭素繊維束の製造方法。

8. 炭素繊維束の開繊後に、固定剤を炭素繊維束に付着させる、前記6又は7に記載の固定炭素繊維束の製造方法。

9. 固定炭素繊維束に含まれる固定剤の重量割合が固定炭素繊維束全体に対して0.5%以上30%以下である、前記6乃至8いずれかに記載の固定炭素繊維束の製造方法。

10. 固定剤が軟化点60℃以上250℃以下の熱可塑性樹脂であって、熔融固化して炭素繊維束を固定する、前記6乃至9いずれかに記載の固定炭素繊維束の製造方法。

11. 固定剤を炭素繊維束に付着させる方法が乾式プロセスである、前記6乃至10いずれかに記載の固定炭素繊維束の製造方法。

12. 固定剤がメジアン径5μm以上300μm以下の粉末状である、前記6乃至11いずれかに記載の固定炭素繊維束の製造方法。

13. 炭素繊維束の平均単糸間距離が、固定剤のメジアン径よりも小さい

、前記 1 2 に記載の固定炭素繊維束の製造方法。

1 4. 固定剤を炭素繊維束に付着させる方法が、固定剤を帯電させて炭素繊維束に付着させる方法である、前記 1 1 乃至 1 3 いずれかに記載の固定炭素繊維束の製造方法。

1 5. 固定剤が炭素繊維束の片面又は両面に偏在している、前記 6 乃至 1 4 いずれかに記載の固定炭素繊維束の製造方法。

1 6. 前記 6 乃至 1 5 いずれかに記載の製造方法により製造された固定炭素繊維束を分繊し、2 以上の分繊固定炭素繊維束を製造する分繊固定炭素繊維束の製造方法。

1 7. 前記 1 6 に記載の製造方法により製造された分繊固定炭素繊維束をカットし、不連続な分繊固定炭素繊維束を製造する不連続な分繊固定炭素繊維束の製造方法。

1 8. 前記 1 7 に記載の製造方法により製造された不連続な分繊固定炭素繊維束に、熱可塑性のマトリックス樹脂を含浸させて複合材料を製造する方法。

発明の効果

[0012] 本発明における固定炭素繊維束によれば、固定剤を少なくとも炭素繊維束の片面（好ましくは片面 50% 以上の領域）に付着し、炭素繊維束を固定して調整しているため、固定炭素繊維束を分繊する際の厚みと幅の制御が極めて容易となる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]分繊引裂荷重の測定方法を示す模式図。

[図2]固定炭素繊維束の製造プロセスを示す模式図。

[図3]固定炭素繊維束が分繊刃から逃げる様子を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0014] [炭素繊維]

本発明に用いられる炭素繊維としては、一般的にポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、石油・石炭ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、

セルロース系炭素繊維、リグニン系炭素繊維、フェノール系炭素繊維などが知られているが、本発明においてはこれらのいずれの炭素繊維であっても好適に用いることができる。なかでも、本発明においては引張強度に優れる点でポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維を用いることが好ましい。

[0015] [炭素繊維のサイジング剤]

本発明に用いられる炭素繊維は、表面にサイジング剤が付着しているものであってもよい。サイジング剤が付着している炭素繊維を用いる場合、当該サイジング剤の種類は、炭素繊維及び熱可塑性のマトリックス樹脂の種類に応じて適宜選択することができるものであり、特に限定されるものではない。

[0016] [炭素繊維の単糸（フィラメント）繊維径]

本発明に用いられる炭素繊維の単糸の繊維径は、炭素繊維の種類に応じて適宜決定すればよく、特に限定されるものではない。平均繊維径は、通常、 $3\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $4\mu\text{m}$ ～ $12\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $8\mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好ましい。ここで、上記平均繊維径は、炭素繊維の単糸の直径を指すものとする。したがって、炭素繊維が繊維束状である場合は、繊維束の径ではなく、繊維束を構成する炭素繊維単糸の直径を指す。炭素繊維の平均繊維径は、例えば、JIS R 7607：2000に記載された方法によって測定することができる。

なお、本明細書において、単糸をフィラメントと呼ぶ場合がある。

[0017] [固定剤]

本発明に用いられる固定剤の種類は、炭素繊維束を固定できるものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは、常温で固体のもの、より好ましくは樹脂、さらに好ましくは熱可塑性樹脂である。

固定剤は1種類のみであってもよく、2種類以上であってもよい。

[0018] 固定剤として熱可塑性樹脂を使用する場合は、固定炭素繊維束を製造する環境に応じて所望の軟化点を有するものを適宜選択して用いることができる

。軟化点の範囲に限定はないが、好ましい軟化点の下限值としては、60℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは80℃以上である。固定剤の軟化点を60℃以上とすることで、固定剤は夏季の高温時の使用環境においても、室温で固体であり取扱性に優れるため好ましい。一方、上限値としては、250℃以下、より好ましくは180℃以下、更に好ましくは150℃以下、より一層好ましくは125℃以下である。固定剤の軟化点を250℃以下とすることで、簡単な加熱装置で十分加熱することができ、冷却して固化するのが容易であるため炭素繊維束を固定化するまでの時間が早くなり好ましい。また、接触加熱させる場合においては、加熱装置の接触面を例えばPTFE (polytetrafluoroethylene) のような耐熱性と離型性を両立できる材料で表面処理することができる。

[0019] なお、ここでいう軟化温度とは熱可塑性樹脂が結晶性高分子の場合には融解温度のことを指し、室温から300℃まで昇温速度15℃にて測定したDSC (Differential scanning calorimetry) の結晶融解曲線のピーク温度をいう。融解温度とは、熱可塑性樹脂の融点を意味する。また、熱可塑性樹脂がDSCの測定で結晶融解ピークを与えないような非晶性高分子の場合には、ビカット軟化点 (JIS K 7206 : 2016) によって軟化温度を定義する。

[0020] 具体的な熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂 (ポリオキシメチレン樹脂)、ポリカーボネート樹脂、(メタ) アクリル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、フッ素系樹脂、熱可塑性ポリベンゾイミダゾール樹脂等を挙げることができる。

[0021] 上記ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、塩化ビニル樹

脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等を挙げることができる。上記ポリスチレン樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）等を挙げることができる。上記ポリアミド樹脂としては、例えば、ポリアミド6樹脂（ナイロン6）、ポリアミド11樹脂（ナイロン11）、ポリアミド12樹脂（ナイロン12）、ポリアミド46樹脂（ナイロン46）、ポリアミド66樹脂（ナイロン66）、ポリアミド610樹脂（ナイロン610）、共重合ポリアミド等を挙げることができる。上記ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、液晶ポリエステル等を挙げることができる。上記（メタ）アクリル樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレートを挙げることができる。上記ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば、変性ポリフェニレンエーテル等を挙げることができる。上記ポリイミド樹脂としては、例えば、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等を挙げることができる。上記ポリスルホン樹脂としては、例えば、変性ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等を挙げることができる。上記ポリエーテルケトン樹脂としては、例えば、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトンケトン樹脂を挙げることができる。上記フッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等を挙げることができる。

[0022] 2種類以上の熱可塑性樹脂を固定剤として併用する態様としては、例えば、相互に軟化点異なる熱可塑性樹脂を併用する態様や、相互に平均分子量異なる熱可塑性樹脂を併用する態様等を挙げることができるが、この限りではない。

[0023] 固定剤はメジアン径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下の粉末状（パウダー）であることが好ましい。

さらに、炭素繊維束の平均単糸間距離が、固定剤のメジアン径よりも小さ

いことが好ましい。

固定剤のメジアン径を炭素繊維束の平均単糸間距離より大きくすることにより、炭素繊維束の内部に固定剤を侵入できなくし、得られる固定炭素繊維束の表面のみを固定剤で固定し、内部の結束力を低下させることができる。すなわち、固定炭素繊維束において、固定剤を片面又は両面に偏在させることができる（炭素繊維束の内部には固定剤が存在しない固定炭素繊維束とすることができる）。これにより、本発明の固定炭素繊維束を分織した場合やカットした場合に、細かい束とともに単糸も適度に含んだ状態で安定的に得ることができる。このように、本発明の固定炭素繊維束は、束・単糸の分布の制御が容易であるという利点を有する。

炭素繊維束の平均単糸間距離は、固定剤を塗布する前の炭素繊維束について、炭素繊維に含まれる単糸の本数（ M_i 本）、炭素繊維束の幅（ $W_i \mu m$ ）、炭素繊維束の厚み（ $T_i \mu m$ ）と繊維径（ $D_i \mu m$ ）を用いて下記式（b）より算出する。

$$\text{平均単糸間距離} (\mu m) = W_i / (M_i / (T_i / D_i)) - D_i \quad \cdot \cdot \cdot \quad (b)$$

[0024] [炭素繊維束への固定剤の付着]

本発明において、固定剤は少なくとも炭素繊維束の片面に付着する。好ましくは片面50%以上、より好ましくは片面70%以上、更に好ましくは片面80%以上である。また、片面だけでなく、両面に固定剤が付着していても良い。ここで、「片面」とは厚さ方向から見た炭素繊維束の片面をいう。本発明における固定炭素繊維束の平均厚みは180 μm 以下であるため、多くの場合は固定短繊維束の断面形状は扁平形状となり、炭素繊維束の片面は明らかに分かる。

[0025] 本発明の好ましい態様は、

固定剤を付着させた固定炭素繊維束であって、

固定剤は少なくとも炭素繊維束の片面50%以上の領域に付着し、

固定炭素繊維束の平均厚みは180 μm 以下、

分繊維引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である固定炭素繊維束である。

[0026] なお、前述した特許文献1（日本国特開2015-218417号公報）に記載の炭素繊維束の場合、炭素繊維束の少なくとも片側表面50%が熱可塑性樹脂繊維で塗られていないため、安定した分繊をすることはできない。

[0027] [固定剤の重量割合]

固定炭素繊維束に含まれる固定剤の重量割合は、固定炭素繊維束全体に対して0.5%以上30%以下であることが好ましい。固定剤の重量割合の下限としては、固定炭素繊維束全体に対して、より好ましくは1%以上、更に好ましくは2%以上、より一層好ましくは3%以上である。固定剤を0.5%以上とすることで、開繊した炭素繊維束を安定して固定することができる。一方、固定剤の重量割合の上限としては、固定炭素繊維束全体に対して、より好ましくは20%以下、更に好ましくは15%以下、より一層好ましくは10%以下である。固定剤を30%以下とすることで、複合材料とした時のマトリックス樹脂（固定剤よりも軟化点が高い熱可塑性のマトリックス樹脂であることが好ましい）の割合に対して固定剤が少なくなるため、軟化点の低い固定剤を用いた場合であっても耐熱性を担保できる。

[0028] [固定炭素繊維束]

1. 固定炭素繊維束の平均厚み

本発明における固定炭素繊維束の平均厚みは180 μ m以下である。

本発明における固定炭素繊維束の平均厚みは好ましくは150 μ m以下、更に好ましくは120 μ m以下である。当該厚みであれば、固定炭素繊維束に後述する熱可塑性のマトリックス樹脂を含浸させやすい。

なお、固定炭素繊維束の平均厚みを上記範囲とするため、固定剤を供給する直前の炭素繊維束は、事前に平均厚みを開繊工程で調整し、140 μ m以下とすることが好ましく、100 μ m以下としておくことがより好ましく、80 μ m以下が更に好ましい。炭素繊維束の厚みを該範囲とすることで、固定剤が浸透しやすくなり、炭素繊維束を固定しやすい。

[0029] 2. 固定炭素繊維束の分繊引裂荷重

固定炭素繊維束の分繊のし易さは引裂荷重で表すことができる。本発明における固定炭素繊維束は、その繊維束の分繊引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である。

[0030] 分繊引裂荷重の評価方法は後述するが、分繊引裂荷重の下限は、より好ましくは0.05N以上である。分繊引裂荷重を0.02N以上とすることで、固定炭素繊維束を分繊するための刃から、固定炭素繊維束が逃げるのを防止することができるため分繊が安定する。

[0031] 図3は、固定炭素繊維束を分繊するための刃から固定炭素繊維束が逃げる様子を示す。奥行きがMD (Machine Direction) 方向を示し、X方向が炭素繊維束の幅方向を示している。固定炭素繊維束(図3の303)は上刃(301)と下刃(302)によって分繊されるものの、固定炭素繊維の分繊引裂荷重が低いと、図3の304のように固定炭素繊維束が分繊するための刃から逃げてしまう。

[0032] 一方、分繊引裂荷重の上限は、より好ましくは0.80N以下、更に好ましくは0.40N以下である。分繊引裂荷重を1.00N以下とすることで、分繊時に必要な加工応力を抑えることができるため安定して分繊が可能となる。

[0033] 3. 固定炭素繊維束の単位厚みあたりの分繊引裂荷重

固定炭素繊維束の単位厚みあたりの分繊引裂荷重(分繊引裂荷重÷固定炭素繊維束の厚み)は、好ましくは0.2N/mm以上5.0N/mm以下であり、より好ましくは0.2N/mm以上2.0N/mm以下であり、更に好ましくは0.3N/mm以上1.8N/mm以下である。

[0034] [固定炭素繊維束の製造方法]

本発明における固定炭素繊維束の製造方法は、炭素繊維束の開繊前、又は開繊後に、固定剤を炭素繊維束に付着させ、平均厚み180 μ m以下とした後に炭素繊維束の幅と厚みを固定して固定炭素繊維束を製造する方法であって、前記固定炭素繊維束は、少なくとも炭素繊維束の片面(好ましくは片面

50%以上の領域)に固定剤が付着し、分繊引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である。固定剤は炭素繊維束の開繊後に、炭素繊維束に付着させることが好ましい。

[0035] 本発明の好ましい態様は、

炭素繊維束の開繊前、又は開繊後に、固定剤を炭素繊維束に付着させ、平均厚み180 μ m以下とした後に炭素繊維束の幅と厚みを固定して固定炭素繊維束を製造する方法であって、

前記固定炭素繊維束は、少なくとも炭素繊維束の片面50%以上の領域に固定剤が付着し、分繊引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である、固定炭素繊維束の製造方法である。

[0036] 以下、固定炭素繊維束の製造方法について具体的に説明する。

[0037] 炭素繊維束を開繊する方法に制限はなく、炭素繊維束を複数の固定バーを通過させる方法、曲率のあるものに接触させる方法、気流等の流体を用いる方法、超音波を付与する方法などを利用できる。

[0038] 固定剤を付着する方法に制限はないが、ムラなく均一に付与できる方法が好ましい。粉末状の剤を固定剤の原料として用いる場合は、スプレーガンによる塗布方法、流動浸漬する方法、熔融して塗布する方法などが挙げられる。また、溶液に固定剤の原料が分散している場合は、スプレーガンによる塗布方法、コーターを用いる方法、溶液に繊維束をディップする方法などが挙げられる。固定剤を付着する方法は乾式プロセス(溶媒を用いない方式)であることが好ましい。乾式で固定剤を付与することで、湿式プロセス(溶媒を用いる方式)での固定剤の付与に比べて、溶媒を除去する工程が不要であり、炭素繊維束の固定に必要なエネルギーを小さくすることができる。また、湿式の場合は作業中に溶媒が揮発するなどして濃度が変化する場合があります、濃度管理が必要になることがあるが、乾式では濃度管理が不要であるため好ましい。また、乾式の場合は、炭素繊維束に付着しなかった固定剤の再利用も容易である。

乾式の固定剤の付与方法としては、固定剤を帯電させて炭素繊維束に付着

させる方法（例えば粉体塗装）が好ましい。炭素繊維は導電性を有するため、固定剤を帯電させ、炭素繊維をアースすることにより電位差を利用して固定剤を炭素繊維に効率良く付着させることができる。より詳しくは、固定剤の供給量に対して炭素繊維束への付着量を高める事が可能となり、付着効率を高めることができる。より具体的には、付着効率を50%～80%まで高めることができる。なお、付着効率とは下記式（a）で表される。

$$\text{付着効率（\%）} = (\text{炭素繊維束への付着量} / \text{固定剤の供給量}) \times 100$$

. . . (a)

固定剤を帯電させる方法としては、コロナ放電による処理法が挙げられる。コロナ放電による固定剤の処理は、例えば、塗装ガン先端のコロナ電極に高電圧を印加させ、電極よりコロナ放電を起こし、放電により発生したイオンで塗料を帯電せることにより行うことができる。

固定炭素繊維束に含まれる固定剤の重量割合が固定炭素繊維束全体に対して0.5%以上30%以下である場合に、固定剤を帯電させて炭素繊維束に付着させる方法により、固定炭素繊維束を製造するのが特に好ましい。

[0039] 固定剤を炭素繊維束に付着させ、平均厚み180 μ m以下とした後に炭素繊維束の幅と厚みを固定する方法に特に限定は無いが、固定剤が軟化点60 $^{\circ}$ C以上250 $^{\circ}$ C以下の熱可塑性樹脂であって、溶融固化して炭素繊維束を固定することが好ましい。溶融する際の加熱方法に制限はないが、加熱された固定バーやローラ等に接触させて加熱する方法、加熱された空気等や赤外線ヒータを用いて非接触で加熱する方法などが挙げられる。なお、炭素繊維束の幅とは、厚みよりも長い方向をいう。

[0040] 固定剤を溶融固定する方法としては、固定剤が溶融している状態で加熱ローラ等により接触で加熱する方法や、赤外線ヒータや熱風により非接触で加熱する方法が挙げられる。

また、加圧により固定炭素繊維束の厚みを均一にすることができる。圧力を与えた後は、冷却ロールを用いたり、自然冷却により固定剤を固化させたりすることで、固定炭素繊維束を製造できる。

[0041] 炭素繊維束の幅と厚みを固定とは、炭素繊維束の幅と厚みを完全に固定する必要は無く、ある程度幅方向に弾力性を保つ固定とすることが、後の工程で分繊しやすくなるため好ましい。すなわち換言すると、分繊引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である固定炭素繊維束とは、炭素繊維束の幅と厚みの固定の度合を示す指標でもある。

[0042] また、固定炭素繊維束の製造方法として、炭素繊維束に固定剤を付与した後、炭素繊維束を開繊し、固定剤を溶融固化して炭素繊維束の幅と厚みを固定し、分繊引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である固定炭素繊維束とすることもできる。

[0043] [固定炭素繊維束の分繊]

本発明における固定炭素繊維束は、分繊し、2以上の分繊固定炭素繊維束を製造することが好ましい。

分繊する方法に制限はなく、上刃と下刃のせん断で切断するシェア式、刃の噛み合わせで航路差を設けて切断するギャング式、回転刃と刃を受けるゴムロール間で切断するスコア式などの分繊方法を用いればよい。

[0044] なお、上述の特許文献1に記載の炭素繊維束を使用した場合、熱融着繊維で目止めされていない箇所が存在するため、分繊刃から炭素繊維束が逃げやすい箇所が存在する。また、分繊時に毛羽が発生しやすいという問題もある。

[0045] [不連続な固定炭素繊維束]

分繊された固定炭素繊維束（本明細書において、分繊固定炭素繊維束と呼ぶ場合がある）は、カットして、不連続な分繊固定炭素繊維束を製造すると好ましい。

[0046] カットする方法に制限はないが、例えば、ギロチン式、プロペラ刃式、ロータリーカッター式などの方法が挙げられる。得られた不連続な分繊固定炭素繊維束の固定炭素繊維束長は、重量平均固定炭素繊維束長で評価する。重量平均固定炭素繊維束長は、例えば、無作為に抽出した100本の不連続な固定炭素繊維束の個々の長さを、ノギス等を用いて1mm単位まで測定する

ことで求めることができる。

[0047] [複合材料]

本発明における複合材料は、固定炭素繊維束、又は不連続な分繊固定炭素繊維束に、熱可塑性のマトリックス樹脂を含浸させて作成することができる。なお、本明細書においては、固定炭素繊維束を複合材料とは呼ばない。本明細書における複合材料とは、固定炭素繊維束に、固定剤とは別に熱可塑性のマトリックス樹脂を含浸させたものである。

[0048] 複合材料の1つの形態としては、固定炭素繊維束、又は分繊固定炭素繊維束を複数本平行に隙間なく並べた状態で熱可塑性のマトリックス樹脂を含浸させることによって一方向材を得ることができる。この時、熱可塑性のマトリックス樹脂は固定剤と相溶するものが好ましい。

[0049] 複合材料の別の形態としては、不連続な分繊固定炭素繊維束をマット状に撒いた状態で熱可塑性のマトリックス樹脂を含浸させることによって、複雑形状に成形することが可能な複合材料を製造できる。この場合、不連続な分繊固定炭素繊維束はランダムに散布することで、面内方向（複合材料の板厚に垂直な方向）に等方性を有する材料とすることができる。

[0050] [含浸]

本発明における複合材料は、分繊固定炭素繊維束に、熱可塑性のマトリックス樹脂を含浸させることが好ましく、含浸させる熱可塑性のマトリックス樹脂は固定剤と相溶することが好ましい。熱可塑性のマトリックス樹脂による含浸とは、固定炭素繊維束間および固定炭素繊維束内のフィラメント間の空間を熱可塑性のマトリックス樹脂で充填させることであるが、完全な充填である必要は無く、一部に空隙が残っていても良い。

[0051] [複合材料の炭素繊維体積割合]

本発明において、下記式(c)で定義される、複合材料に含まれる炭素繊維体積割合（以下、単に「Vf」ということがある）に特に限定は無いが、炭素繊維体積割合(Vf)は、10～60%であることが好ましく、20～50%であることがより好ましく、25～45%であればさらに好ましい。

[0052] 炭素繊維体積割合 (V f) = 100 × 炭素繊維体積 / (炭素繊維体積 + 固定剤体積 + 熱可塑性のマトリックス樹脂体積) (c)

[0053] 複合材料における炭素繊維体積割合 (V f) が 10% 以上の場合、所望の機械特性が得られやすい。一方で、複合材料における炭素繊維体積割合 (V f) が 60% を超えない場合、プレス成形等に使用する際の流動性が良好で、所望の成形体形状を得られやすい。

[0054] [熱可塑性のマトリックス樹脂]

本発明の複合材料に用いられる熱可塑性のマトリックス樹脂は特に限定されるものではなく、所望の軟化点又は融点を有するものを適宜選択して用いることができる。上記熱可塑性のマトリックス樹脂としては、通常、軟化点が 180℃ ~ 350℃ の範囲内のものが用いられるが、これに限定されるものではない。

[0055] [成形体]

不連続な分繊固定炭素繊維束に、熱可塑性のマトリックス樹脂を含浸させて製造した複合材料は、プレス成形して成形体を製造することが好ましい。

成形体を製造するにあたっての好ましいプレス成形方法としては、コールドプレスやホットプレスを用いた圧縮成形が利用される。

[0056] 1. コールドプレス法

コールドプレス法は、例えば、第 1 の所定温度に加熱した複合材料を第 2 の所定温度に設定された金型内に投入した後、加圧・冷却を行う。すなわち、コールドプレス法は、少なくとも以下の工程 A-1) ~ 工程 A-3) を含んでいる。

工程 A-1) 複合材料を、複合材料に含まれる熱可塑性のマトリックス樹脂の軟化温度以上に加温する工程。

工程 A-2) 上記工程 A-1) で得られた加温させた複合材料を、熱可塑性のマトリックス樹脂が軟化温度未満に温度調節された成形型に配置する工程。

工程 A-3) 上記工程 A-2) で成形型に配置した複合材料を加圧し、

成形する工程。

これらの工程を行うことで、複合材料の成形を完結させることができる。

コールドプレス法でプレス成形する場合、ホットプレス法に比べて成形時間が短い利点がある一方、成形型の温度が低いため、複合材料が流動しにくくなる。

[0057] 2. ホットプレス法

ホットプレス法は、少なくとも以下の工程B-1)～工程B-3)を含んでいる。

工程B-1) 複合材料を成形型に配置する工程

工程B-2) 成形型を熱可塑性のマトリックス樹脂の軟化温度以上まで昇温し、加圧する工程

工程B-3) 熱可塑性のマトリックス樹脂の軟化点未満に成形型の温度を調節して成形する工程

[0058] 3. 両者のプレス方法に共通事項に関して

成形型に投入する際、複合材料は、対象の成形体の板厚に合わせて、単独（1枚で）又は複数枚用いられる。また、工程A-3)と工程B-2)は、複合材料に圧力を加えて所望形状の成形体を得る工程であるが、このときの成形圧力については特に限定はしないが、30MPa未満が好ましく、20MPa以下であるとより好ましく、10MPa以下であると更に好ましい。当然のことであるが、プレス成形時に種々の工程を上記の工程間に入れてもよく、例えば真空にしながらかプレス成形する真空圧縮成形を用いてもよい。

実施例

[0059] 以下、本発明について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0060] 1. 以下の製造例、実施例で用いた原料は以下の通りである。なお、分解温度は、熱重量分析による測定結果である。

[0061] (PAN系炭素繊維)

帝人株式会社製の炭素繊維“テナックス”（登録商標）STS40-24

K (平均繊維径 7 μm)

[0062] (固定剤)

固定剤 1 : ダイセル・エポニック社製の共重合ナイロン “VESTAMELT” (登録商標) Hylink、熱可塑性樹脂、融点 126°C

固定剤 2 : ダイセル・エポニック社製の共重合ナイロン “VESTAMELT” (登録商標) 250-P1、熱可塑性樹脂、融点 123°C

固定剤 3 : 国際公開第 2013/133421 号の実施例 3 に記載のポリアミド粒子を用いた。

[0063] (熱可塑性のマトリックス樹脂)

ポリアミド 6 : 以下、PA6 と略する場合がある。

結晶性樹脂、融点 225°C、分解温度 (空気中) 300°C

[0064] 2. 製造方法

(塗布方式)

(1) 乾式塗布

乾式の固定剤塗布は、静電粉体塗布装置 (パーカーエンジニアリング株式会社製 GX8500aS) に備えられた自動ガン (パーカーエンジニアリング株式会社製 GX531N) を用い、水平方向に走行している炭素繊維束に対し上部から連続的に固定剤を塗布した。固定剤の塗布量は各実施例、比較例に記載された付着量になるように調整した。

[0065] (2) 湿式塗布

湿式の固定剤塗布は、固定剤が水に分散した溶液に炭素繊維束を連続的に浸漬させ塗布した。固定剤の塗布量は各実施例、比較例に記載された付着量となるように調整した。

[0066] (帯電方法)

固定剤の帯電は静電粉体塗装用の自動ガン (パーカーエンジニアリング株式会社製 GX531N) に具備されているコロナ放電器を使用し、コロナ放電電極に高電圧を印加して電極よりイオンを発生させ、そこに固定剤を通過させることで固定剤を荷電させた。帯電させるための電圧は 50 kV とした

。

[0067] (固定剤の加熱溶融)

炭素繊維束に固定剤を塗布した後、30kW赤外線ヒータ（NGKキルンテック株式会社製）で加熱し固定剤を加熱溶融させ、冷却固化後に巻き取ることにより固定炭素繊維束を得た。

[0068] 3. 評価方法

・分繊引裂荷重

各実施例、比較例に記載の固定炭素繊維束又は炭素繊維束を炭素繊維長100mmになるようにカットしてサンプルを作成した。このカットしたサンプルの片側端部から繊維軸方向に30mmのスリットをサンプル幅方向中央に入れて第1端a、及び第2端bを形成し、図1に示すように、第1端をフォースゲージ（株式会社イマダ製デジタルフォースゲージ、ZP-20N）に固定し、第1端aと第2端bの角度が180度になる状態で、第2端bを矢印101の方向に移動させて「分繊引裂荷重」の測定試験を開始する。完全に引裂けるまで第2端bを移動させ、その際の最大荷重の測定を行った。サンプル10個の測定値の平均値を「分繊引裂荷重」として評価した。

[0069] ・平均単糸間距離

平均単糸間距離は、固定剤を塗布する前の炭素繊維束について、炭素繊維に含まれる単糸の本数（ M_i 本）、炭素繊維束の幅（ $W_i \mu m$ ）、炭素繊維束の厚み（ $T_i \mu m$ ）と繊維径（ $D_i \mu m$ ）を用いて下記式（b）より算出した。

$$\text{平均単糸間距離} (\mu m) = W_i / (M_i / (T_i / D_i)) - D_i \quad \dots$$

・ (b)

なお、炭素繊維束の幅は定規（シンワ測定株式会社製）にて測定を行い、厚みについてはマイクロメータ（ミットヨ製）にて測定した。

[0070] ・メジアン径

各種固定剤をレーザ回折散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製LA-960）を用いてメジアン径（ D_{50} ）を測定した。

[0071] ・固定剤の偏在

固定炭素繊維束を切断し、デジタルマイクロスコープ（キーエンス社製VHX-6000）にて断面を観察し、樹脂の総断面積のうち、炭素繊維束の外側面（片面および両面）に存在している割合を測定した。

70%超100%以下：Excellent

70%以下：Bad

[0072] ・固定炭素繊維束の片面における固定剤の付着領域（%）

片面における固定剤の付着領域は、固定炭素繊維束の切断面の断面観察により測定できる。具体的には固定炭素繊維束を幅方向に切断し、切断面を顕微鏡により観察する。固定剤が付着している面において、最表面に固定剤が存在する断面上での長さ（ L_r ）と最表面に炭素繊維が存在する断面上での長さ（ L_f ）から下記式で表すことができる。間隙は無視する。

$$\text{片面における固定剤の付着領域（\%）} = 100 \times L_r / (L_r + L_f)$$

なお、付着領域の値は10点観察した際の測定値の平均値で評価する。

実施例1～6、9について結果を以下に示す。

実施例1：51%

実施例2：77%

実施例3：80%

実施例4：100%

実施例5：100%

実施例6：52%

実施例9：51%

[0073] ・付着効率

固定剤の付着効率は、塗布装置から塗布（供給）される固定剤の重さ W_a （kg）、炭素繊維束に実際に付着した固定剤の重さ W_b （kg）を用い、下記式により算出した。

$$\text{付着効率（\%）} = W_b / W_a \times 100$$

[0074] ・固定炭素繊維束の平均厚み

ミットヨ製マイクロメータを用いて、5 m間隔でサンプルの厚みを20点測定し、各測定値の平均値を固定炭素繊維束の平均厚みとする。

[0075] ・固定炭素繊維束の分繊時の安定性評価

長さ10 mの固定炭素繊維束を準備し、間隔を2 mmに設定した11枚の刃を用いたスコア式分繊装置で分繊して得られた、分繊固定炭素繊維束を最初の300 mm（先に刃に接触した方の端部から長さ方向に300 mmの領域）を観察し、繊維幅で評価する。具体的には以下の通りである。

最も広い分繊固定炭素繊維束の繊維幅が3 mm未満：Good

最も広い分繊固定炭素繊維束の繊維幅が3 mm以上：Bad

[0076] ・分繊後の単糸発生本数

得られた分繊固定炭素繊維束に含まれている単糸の本数を測定した。ここで単糸とは、0.2 mm以下の幅の分繊固定炭素繊維束のことを指す。

実施例1、2、7、8について結果を以下に示す。

実施例1：25本

実施例2：5本

実施例7：4本

実施例8：1本

固定剤の塗布方式が乾式である実施例1及び2は、湿式である実施例7及び8に対して、より多くの単糸が発生しており、束・単糸の発生が容易であるという観点から好ましい。

[0077] [実施例1]

炭素繊維として、帝人株式会社製の炭素繊維“テナックス”（登録商標）STS40-24K（平均繊維径7 μ m、単繊維数24,000本）を用い、炭素繊維束の厚みを100 μ mとなるように約10 mm幅の炭素繊維束を20 mm幅に開繊した。開繊された炭素繊維束の平均単糸間距離は2.8 μ mであった。これに固定剤として粉末状のダイセル・エボニック社製の共重合ナイロン“VESTAMELT”（登録商標）HyLinkを塗布して熔融固化し、炭素繊維束の開繊状態を固定した。粉末状の固定剤のメジアン径

は47.1 μm であった。この固定炭素繊維束に含まれる固定剤の重量割合は、2.0%とした。この固定炭素繊維束の分繊引裂荷重を測定したところ、0.07Nであった。作成した固定炭素繊維束の平均厚みは140 μm であった。炭素繊維束の片面（固定剤を塗布した面）において、固定剤の付着領域は100%であった。続いて、この固定炭素繊維束をマイクロスリッターで幅方向に1mm幅となるように20本（20個の束）に分繊した。結果を表1に示す。

[0078] [実施例2及び3]

固定剤の重量割合をそれぞれ固定炭素繊維束全体の4.5%、14.2%とした以外は、実施例1と同じ方法で固定炭素繊維束を製造した。結果を表1に示す。

[0079] [実施例4及び5]

固定剤の重量割合をそれぞれ固定炭素繊維束全体の20.0%、30.0%とする以外は、実施例1と同じ方法で固定炭素繊維束を製造する。結果を表1に示す。

[0080] [実施例6]

固定剤をダイセル・エポニック社製の共重合ナイロン“VESTAMELT”（登録商標）250-P1とする以外は実施例1と同じ方法で固定炭素繊維束を製造する。結果を表1に示す。

[0081] [実施例7]

固定剤3を使用して湿式塗布すること以外は実施例1と同様にして固定炭素繊維束を製造する。結果を表1に示す。

[0082] [実施例8]

固定剤の重量割合を4.5%とすること以外は実施例7と同様にして固定炭素繊維束を製造する。結果を表1に示す。

[0083] [実施例9]

帯電させずに固定剤を付与させること以外は、実施例1と同様にして固定炭素繊維束を製造する。同じ量を付着させるために、実施例1の2倍の固定

剤を供給する。結果を表 1 に示す。

[0084] [実施例 10]

固定剤を湿式塗布すること以外は、実施例 9 と同様に固定剤を供給する。濃度管理が難しく、長さ 100 m の固定炭素繊維束を試作しようとしても、安定生産が難しい。結果を表 1 に示す。

[0085] [比較例 1]

炭素繊維として、帝人株式会社製の炭素繊維“テナックス”（登録商標）STS40-24K（平均繊維径 7 μ m、単繊維数 24,000 本）を用い、炭素繊維束の厚みを 100 μ m となるように約 10 mm 幅の炭素繊維束を 20 mm 幅に開織した。続いて、この炭素繊維束をマイクロリッターで幅方向に 1 mm 幅となるように 20 本（20 個の束）に分織した。炭素繊維束が固定されていないため分織しても、分織された炭素繊維束が分織前の炭素繊維束の状態に戻るため、分織の安定性は Bad であった。結果を表 1 に示す。

[0086]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
炭素繊維束											
開繊後の厚み(μm) (固定剤付と直前の厚み)	101	100	108	105	101	113	98	101	103	110	100
固定剤											
種類	固定剤1	固定剤1	固定剤1	固定剤1	固定剤1	固定剤2	なし	固定剤3	固定剤3	固定剤1	固定剤1
メジアン径(μm)	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	50.7	-	0.57	0.57	47.1	47.1
帯電	有り	有り	有り	有り	有り	有り	-	無し	無し	無し	無し
塗布方式	乾式	乾式	乾式	乾式	乾式	乾式	-	湿式	湿式	乾式	湿式
付着効率	68%	65%	65%	63%	60%	64%	-	-	-	41%	-
固定炭素繊維束全体に対する付着量 (重量%)	2.0	4.5	14.2	20.0	30.0	2.0	-	2.0	4.5	2.0	2.0
固定炭素繊維束											
分繊引裂荷重(N)	0.07	0.10	0.25	0.28	0.32	0.06	0.01	0.06	0.1	0.07	0.07
平均厚み(μm)	126	133	148	165	179	130	98	105	112	126	133
平均単糸間距離(μm)	2.8	2.7	2.8	2.2	2.5	2.7	2.8	2.8	2.7	2.7	2.7
分繊引裂荷重÷固定炭素繊維束の厚み (N/mm)	0.56	0.75	1.69	1.70	1.79	0.46	0.10	0.57	0.89	0.56	0.53
固定剤の偏在	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	-	Bad	Bad	Excellent	Excellent
分繊の安定性	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Bad	Good	Good	Good	Good

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の固定炭素繊維束は、安定的に分繊することができ、安定した性能の複合材料の製造に適している。この複合材料は、各種構成部材、例えば自動車の構造部材、また各種電気製品、機械のフレームや筐体等、衝撃吸収が望まれるあらゆる部位に用いることができる。好ましくは、自動車部品として利用できる。

[0088] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2017年9月21日出願の日本特許出願（特願2017-180992）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0089] a 第1端
b 第2端
- 101 引裂方向
 - 201 開繊工程
 - 202 塗布工程
 - 203 加熱工程
 - 204 分繊工程
 - 301 上刃
 - 302 下刃
 - 303 固定炭素繊維束
 - 304 刃から逃げた固定炭素繊維束

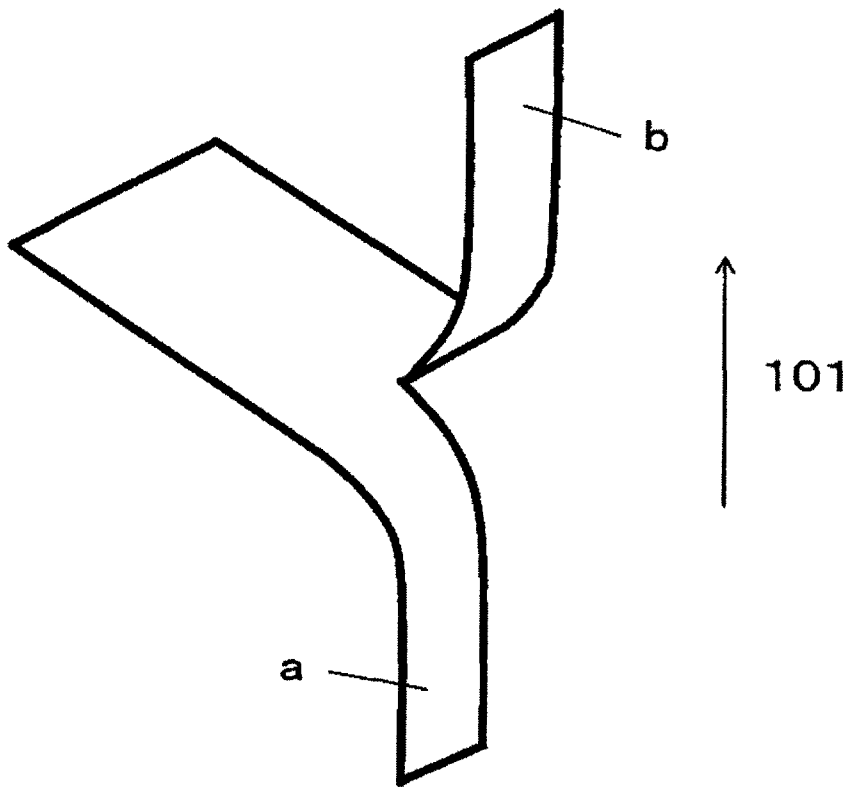
請求の範囲

- [請求項1] 固定剤を付着させた固定炭素繊維束であって、
固定剤は少なくとも炭素繊維束の片面に付着し、
固定炭素繊維束の平均厚みは180 μ m以下であり、
分繊引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である固定炭素繊維束。
- [請求項2] 固定剤は少なくとも炭素繊維束の片面50%以上の領域に付着している、請求項1に記載の固定炭素繊維束。
- [請求項3] 固定炭素繊維束に含まれる固定剤の重量割合が固定炭素繊維束全体に対して0.5%以上30%以下である、請求項1又は2に記載の固定炭素繊維束。
- [請求項4] 固定剤が軟化点60 $^{\circ}$ C以上250 $^{\circ}$ C以下の熱可塑性樹脂である、請求項1乃至3いずれか1項に記載の固定炭素繊維束。
- [請求項5] 固定剤が炭素繊維束の片面又は両面に偏在している、請求項1乃至4いずれか1項に記載の固定炭素繊維束。
- [請求項6] 炭素繊維束の開繊前、又は開繊後に、固定剤を炭素繊維束に付着させ、平均厚み180 μ m以下とした後に炭素繊維束の幅と厚みを固定して固定炭素繊維束を製造する方法であって、
前記固定炭素繊維束は、少なくとも炭素繊維束の片面に固定剤が付着し、分繊引裂荷重が0.02N以上1.00N以下である、固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項7] 前記固定炭素繊維束は、少なくとも炭素繊維束の片面50%以上の領域に固定剤が付着している、請求項6に記載の固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項8] 炭素繊維束の開繊後に、固定剤を炭素繊維束に付着させる、請求項6又は7に記載の固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項9] 固定炭素繊維束に含まれる固定剤の重量割合が固定炭素繊維束全体に対して0.5%以上30%以下である、請求項6乃至8いずれか1

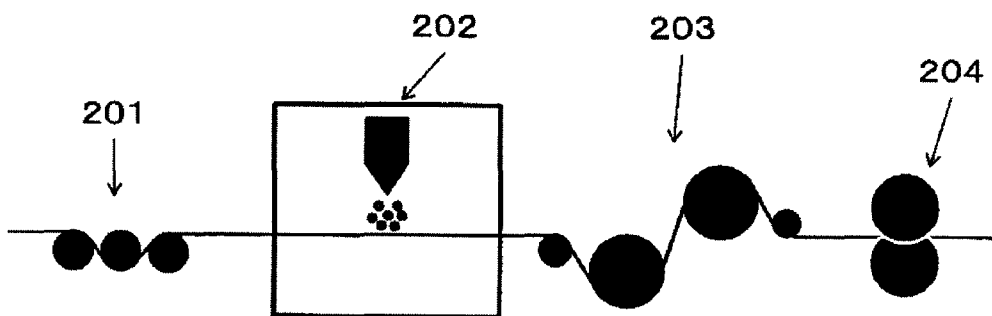
項に記載の固定炭素繊維束の製造方法。

- [請求項10] 固定剤が軟化点60℃以上250℃以下の熱可塑性樹脂であって、溶融固化して炭素繊維束を固定する、請求項6乃至9いずれか1項に記載の固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項11] 固定剤を炭素繊維束に付着させる方法が乾式プロセスである、請求項6乃至10いずれか1項に記載の固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項12] 固定剤がメジアン径5μm以上300μm以下の粉末状である、請求項6乃至11いずれか1項に記載の固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項13] 炭素繊維束の平均単糸間距離が、固定剤のメジアン径よりも小さい、請求項12に記載の固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項14] 固定剤を炭素繊維束に付着させる方法が、固定剤を帯電させて炭素繊維束に付着させる方法である、請求項11乃至13いずれか1項に記載の固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項15] 固定剤が炭素繊維束の片面又は両面に偏在している、請求項6乃至14いずれか1項に記載の固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項16] 請求項6乃至15いずれか1項に記載の製造方法により製造された固定炭素繊維束を分繊し、2以上の分繊固定炭素繊維束を製造する分繊固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項17] 請求項16に記載の製造方法により製造された分繊固定炭素繊維束をカットし、不連続な分繊固定炭素繊維束を製造する不連続な分繊固定炭素繊維束の製造方法。
- [請求項18] 請求項17に記載の製造方法により製造された不連続な分繊固定炭素繊維束に、熱可塑性のマトリックス樹脂を含浸させて複合材料を製造する方法。

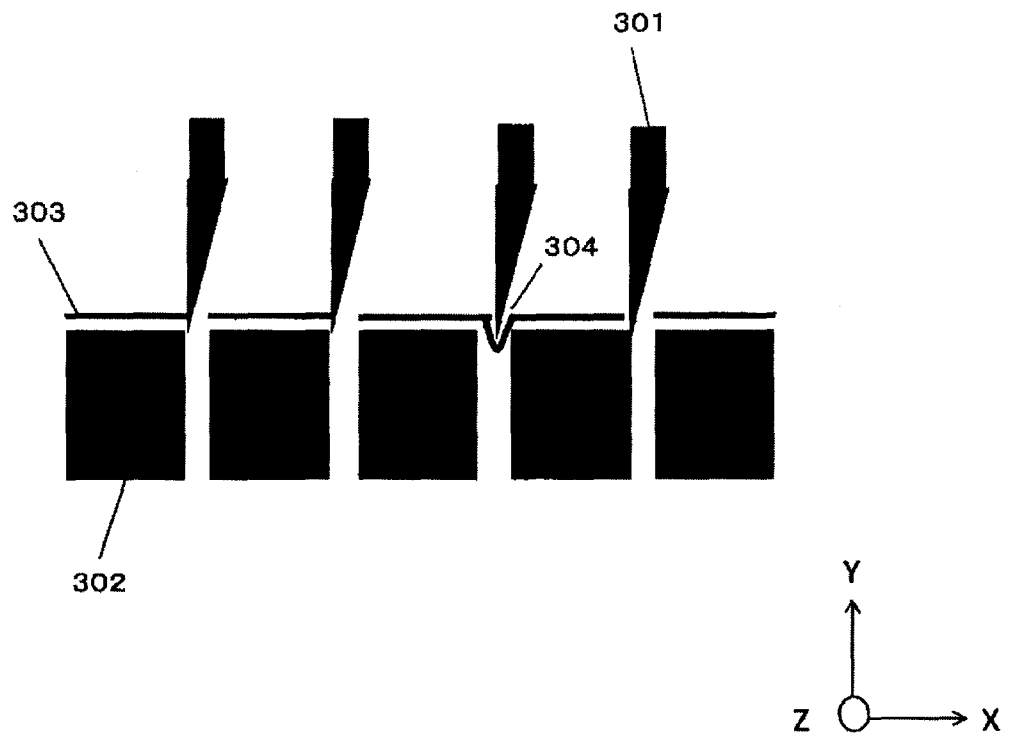
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. D02G3/16(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i,
 D02G3/40(2006.01)i, D02J1/18(2006.01)i, D06M15/59(2006.01)i,
 D06M23/08(2006.01)i, D06M101/40(2006.01)n
 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, 23/08D02G1/00-3/48, D02J1/00-13/00,
 B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X	WO 2013/133421 A1 (TEIJIN LTD.) 12 September 2013, examples & US 2015/0025191 A1, examples & EP	1-4, 6-11, 14, 16
A	2824235 A1 & CN 104204342 A & KR 10-2014-0133831 A & JP 2013-213209 A	5, 12-13, 15, 17-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" 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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 November 2018 (07.11.2018)	Date of mailing of the international search report 20 November 2018 (20.11.2018)
--	---

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

International application No.

PCT/JP2018/031987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-3412 A (TEIJIN LTD.) 12 January 2016, claims 1, 3, 4, paragraphs [0006], [0015], [0019], [0037], [0041], [0047], [0048] (Family: none)	1-18
A	JP 2008-297670 A (SAKAI OVEX CO., LTD.) 11 December 2008, claims 1-3 (Family: none)	1-18
A	WO 2016/104154 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30 June 2016, paragraphs [0013]-[0021] & US 2017/0355550 A1, paragraphs [0039]-[0047] & EP 3239372 A1 & CA 2971545 A & CN 107002316 A & KR 10-2017-0100558 A & MX 2017008304 A & TW 201631232 A	1-18
A	JP 2016-509638 A (TOHO TENAX EUROPE GMBH) 31 March 2016, claims 1, 8, 9, paragraph [0033], examples & US 2015/0376404 A1, claims 1, 8, 9, paragraph [0042], examples & WO 2014/114617 A1 & EP 2948499 A1 & TW 201434607 A & AU 2014210052 A & CA 2899268 A & CN 104937014 A & AR 94597 A & PT 2948499 T & ES 2635502 T & BR 112015015915 A	1-18
A	JP 2016-60976 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 25 April 2016, examples (Family: none)	1-18
A	JP 4-57974 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 25 February 1992, claims 1, 2, page 4, upper right column (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. D02G3/16(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, D02G3/40(2006.01)i, D02J1/18(2006.01)i, D06M15/59(2006.01)i, D06M23/08(2006.01)i, D06M101/40(2006.01)n

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））

Int.Cl. D06M13/00-15/715, 23/08 D02G1/00-3/48, D02J1/00-13/00, B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X	WO 2013/133421 A1（帝人株式会社）2013.09.12, 実施例	1-4, 6-11, 14, 16
A	& US 2015/0025191 A1, examples & EP 2824235 A1 & CN 104204342 A & KR 10-2014-0133831 A & JP 2013-213209 A	5, 12-13, 15, 17-18

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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矛盾するものではなく、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

07.11.2018

国際調査報告の発送日

20.11.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

齋藤 克也

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

1154

C (続き) . 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
X	JP 2016-3412 A (帝人株式会社) 2016. 01. 12, 請求項 1, 3, 4, [0006]、[0015]、[0019]、 [0037]、[0041]、[0047]、[0048] (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2008-297670 A (サカイオーベックス株式会社) 2008. 12. 11, 請求項 1～3 (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2016/104154 A1 (東レ株式会社) 2016. 06. 30, [0013]～[0021] & US 2017/0355550 A1 [0039]-[0047] & EP 3239372 A1 & CA 2971545 A & CN 107002316 A & KR 10-2017-0100558 A & MX 2017008304 A & TW 201631232 A	1-18
A	JP 2016-509638 A (トウホウ テナックス ユーロッパ ゲゼルシ ャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング) 2016. 03. 31, 請求項 1, 8, 9, [0033]、実施例 & US 2015/0376404 A1, claims1, 8, 9, [0042], examples & WO 2014/114617 A1 & EP 2948499 A1 & TW 201434607 A & AU 2014210052 A & CA 2899268 A & CN 104937014 A & AR 94597 A & PT 2948499 T & ES 2635502 T & BR 112015015915 A	1-18
A	JP 2016-60976 A (三菱レイヨン株式会社) 2016. 04. 25, 実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 4-57974 A (出光興産株式会社) 1992. 02. 25, 請求項 1, 2、第4頁右上欄 (ファミリーなし)	1-18