

(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
2024年3月7日(07.03.2024)



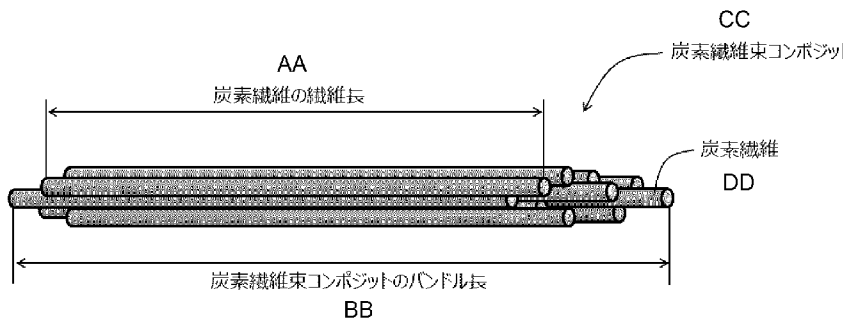
(10) 国際公開番号

WO 2024/048416 A1

- (51) 国際特許分類:
B29B 15/08 (2006.01) B29K 101/10 (2006.01)
C08J 3/205 (2006.01) B29K 105/12 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/030542
- (22) 国際出願日: 2023年8月24日(24.08.2023)
- (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 2022-137548 2022年8月31日(31.08.2022) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 池田 勝司(IKEDA, Masashi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 辻川 一輝(TSUJIKAWA, Kazuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 石川 健(ISHIKAWA, Takeshi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 松井 純(MATSUI, Jun); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル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,

(54) Title: METHOD OF PRODUCING CARBON FIBER BUNDLE COMPOSITE AND METHOD OF PRODUCING CARBON FIBER COMPOSITE SHEET

(54) 発明の名称: 炭素繊維束コンポジットの製造方法および炭素繊維コンポジットシートの製造方法



AA Fiber length of carbon fiber
BB Bundle length of carbon fiber bundle composite
CC Carbon fiber bundle composite
DD Carbon fiber

(57) Abstract: This method of producing a carbon fiber bundle composite comprises: mixing carbon fiber cotton made of short carbon fiber and a bundling solution containing an uncured thermosetting resin to obtain a carbon fiber bundle containing the bundling solution; and causing the bundling solution to contain a curing agent, thus making it possible to thermally cure the bundling solution. This method of producing a carbon fiber composite sheet comprises: mixing carbon fiber cotton made of short carbon fiber and a bundling solution containing an uncured thermosetting resin to obtain a carbon fiber bundle containing the bundling solution; causing the bundling solution to contain a curing agent, thus making it possible to thermally cure the bundling solution; and causing a plurality of the aforementioned carbon fiber bundles, after the bundling solution was made to contain the curing agent, to be fixed to one another.

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

(57) 要約: 短尺炭素繊維からなる炭素繊維綿と、未硬化の熱硬化性樹脂が配合されたバンドル化液とを混合して、前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を得ることと、前記バンドル化液に硬化剤を含有させて前記バンドル化液を熱硬化可能とすることと、を含む炭素繊維束コンポジットの製造方法。短尺炭素繊維からなる炭素繊維綿と、未硬化の熱硬化性樹脂が配合されたバンドル化液とを混合して、前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を得ることと、前記バンドル化液に硬化剤を含有させて前記バンドル化液を熱硬化可能とすることと、前記バンドル化液に前記硬化剤を含有させた後の複数の前記炭素繊維束を互いに固着させることと、を含む炭素繊維コンポジットシートの製造方法。

明 細 書

発明の名称：

炭素繊維束コンポジットの製造方法および炭素繊維コンポジットシートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、主として、炭素繊維束コンポジット (Carbon-fiber Bundle Composite) の製造方法および炭素繊維コンポジットシートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維を補強材に用いた繊維強化プラスチックであるCFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic) は、自動車、船舶、鉄道車両、有人航空機、無人航空機その他の輸送機器の部品に適した、軽量かつ力学特性に優れた材料であり、近年その重要度はますます高くなっている。

[0003] 炭素繊維ペレットを熱可塑性樹脂に添加する方法で炭素繊維強化熱可塑性プラスチックを製造することが提案されている。炭素繊維ペレットは、短尺炭素繊維をサイジング剤の溶液または懸濁液と混合することによって炭素繊維凝集体を形成し、これをディスクペレタイザーでペレット化した後、乾燥させることにより製造される (特許文献1)。

[0004] 短尺炭素繊維を水に分散させた後、更に少量のクロロホルムを加えて勢いよく振ることによって、ニードル状の自己組織化炭素繊維束が得られること、また、予めこのクロロホルムにポリエーテルイミドを溶解させておくことにより、このニードル状の自己組織化炭素繊維束にポリエーテルイミドを担持させ得ることが知られている (非特許文献1)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表平10-503812号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J.R. Baxter, G.R. Palmese, N.J. Alvarez, Applied Materials Today 20 (2020) 100786

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、原料としてバージン炭素繊維とリサイクル炭素繊維のどちらでも使用することができる、短尺炭素繊維を用いたプリプレグ材料の新規な製造方法を提供することである。

本発明の目的は、また、バンドル化液を用いて短尺炭素繊維を凝集させる工程を有しながら、そのバンドル化液中の溶媒を除去する工程を要さない、短尺炭素繊維を用いたプリプレグ材料の製造方法を提供することである。

本明細書中には、本発明の各実施形態により解決され得る課題が明示的または黙示的に示されている場合がある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様によれば、短尺炭素繊維からなる炭素繊維綿と、未硬化の熱硬化性樹脂が配合されたバンドル化液とを混合して、前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を得ることと、前記バンドル化液に硬化剤を含有させて前記バンドル化液を熱硬化可能とすることと、を含む炭素繊維束コンポジットの製造方法が提供される。

[0009] 本発明の他の一態様によれば、バンドル化液によって不連続炭素繊維を凝集させることによって前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を形成することを含み、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂および硬化剤を含有する樹脂組成物である、炭素繊維束コンポジットの製造方法が提供される。

[0010] 本発明の更に他の一態様によれば、短尺炭素繊維からなる炭素繊維綿と、未硬化の熱硬化性樹脂が配合されたバンドル化液とを混合して、前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を得ることと、前記バンドル化液に硬化剤を含有させて前記バンドル化液を熱硬化可能とすることと、前記バンドル化液に前記硬化剤を含有させた後に複数の前記炭素繊維束を互いに固着させることと、を含む炭素繊維コンポジットシートの製造方法が提供される。

[0011] 本発明の更に他の一態様によれば、バンドル化液によって不連続炭素繊維を凝集させることによって前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を形成することと、複数の前記炭素繊維束を互いに固着させることを含み、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂と硬化剤とを含有する樹脂組成物である、炭素繊維コンポジットシートの製造方法が提供される。

[0012] 本発明の更に他の一態様によれば、複数の炭素繊維束を互いに接触させつつ前記複数の炭素繊維束にそれぞれ含有されるバンドル化液を増粘させることで前記複数の炭素繊維束を互いに固着させることを含み、前記複数の炭素繊維束の各々においては不連続炭素繊維が前記バンドル化液によって凝集せしめられており、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂、硬化剤および増粘剤を含有する樹脂組成物である、炭素繊維コンポジットシートの製造方法が提供される。

[0013] 本発明の更に他の一態様によれば、複数の炭素繊維束を堆積させて炭素繊維束層を形成することと、前記炭素繊維束層を押し潰すことと、その後前記複数の炭素繊維束にそれぞれ含有されるバンドル化液を増粘させることを含み、前記複数の炭素繊維束の各々においては不連続炭素繊維が前記バンドル化液によって凝集せしめられており、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂、硬化剤および増粘剤を含有する樹脂組成物である、炭素繊維コンポジットシートの製造方法が提供される。

発明の効果

[0014] 本発明の一実施形態によれば、原料としてバージン炭素繊維とリサイクル炭素繊維のどちらでも使用することができる、短尺炭素繊維を用いたプリプレグ材料の新規な製造方法が提供される。

本発明の一実施形態によれば、バンドル化液を用いて短尺炭素繊維を凝集させる工程を有しながら、そのバンドル化液中の溶媒を除去する工程を要さない、短尺炭素繊維を用いたプリプレグ材料の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、炭素繊維束コンポジットのバンドル長と、炭素繊維束コンポジ

ットを構成する炭素繊維の繊維長との関係を説明するための模式図である。
[図2]図2は、種子状の外観を有する炭素繊維束コンポジットの写真である。
[図3]図3は、炭素繊維コンポジットシートの製造装置を示す概念図である。
[図4]図4は、炭素繊維束コンポジットをチャック付きポリ袋に入れ、押し潰したところを示す写真である。
[図5]図5は、炭素繊維コンポジットシートを示す写真である。

発明を実施するための形態

[0016] 本明細書において粘度値に言及するときは、特に断らない限り、回転粘度計（例えば、サーモフィッシャーサイエンティフィック製H A A K E M A R S 40）を用いて、測定モード：応力一定、応力値：300Pa、周波数：1.59Hz、プレート径：25mm、プレートタイプ：平行プレート、プレートギャップ：0.5mmという条件で測定した値をいう。

[0017] 炭素繊維は、通常、スプールに巻き取ることが可能な長さを有する連続繊維として製造される。短尺炭素繊維は、連続炭素繊維が切断されることにより生じる。短尺炭素繊維は、切断された炭素繊維または不連続炭素繊維と言い換えることができる。

[0018] 以下に本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0019] 1. 炭素繊維束コンポジットの製造方法

本発明の一態様は炭素繊維束コンポジット（以下では「CBC」と略称することがある）の製造方法に関する。この製造方法は、短尺炭素繊維からなる炭素繊維綿と、未硬化の熱硬化性樹脂が配合されたバンドル化液とを混合して、前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を得ることと、前記バンドル化液に硬化剤を含有させて前記バンドル化液を熱硬化可能とすることを含む。

以下では、バージン炭素繊維を出発原料に用いる方法と、リサイクル炭素繊維を出発原料に用いる方法とに分けて、実施形態に係る製造方法を説明する。

[0020] 1. 1. バージン炭素繊維を出発原料に用いる方法

バージン炭素繊維を出発原料に用いる方法は、典型的には、次の (i) ~ (iii) の工程を含む。

- (i) チョップ工程
- (ii) 解繊工程
- (iii) バンドル化工程

各工程の詳細を以下に説明する。

[0021] (i) チョップ工程

チョップ工程では、バージン炭素繊維からなる連続炭素繊維束を、例えばロータリーカッターを用いて、繊維方向に所定の間隔で切断することによりチョップド炭素繊維束とする。

[0022] 連続炭素繊維束の束サイズ（束を構成する炭素繊維フィラメントの数）は、例えば10K以上であり、12K以上、15K以上、24K以上、36K以上、48K以上または50K以上であってもよい。上限は特にはないが、例えば100K以下である。

ここで「K」は1000を表す記号で、例えば、1Kは1000を意味し、10Kは10000を意味する。

[0023] 連続炭素繊維束の束サイズが大きい程、1片のチョップド炭素繊維束に含まれる炭素繊維フィラメントの本数が多いので、CBCの生産効率が高くなる。加えて、連続炭素繊維束の生産コストも、束サイズの増加と共に低下する。従って、連続炭素繊維束の束サイズは、好ましくは24K以上、より好ましくは36K以上、更に好ましくは48K以上である。

[0024] 炭素繊維フィラメントの直径は、ポリアクリロニトリル繊維を原料とするPAN系炭素繊維であれば5 μ m~15 μ mの範囲内であることが一般的である。

[0025] チョップド炭素繊維束の繊維長は、製造すべきCBCを構成する炭素繊維に要求される長さに設定される。チョップ工程の後、炭素繊維を意図的に切断する工程は無いからである。

[0026] チョップド炭素繊維束の繊維長は、限定するものではないが、例えば3m

m以上であり、5 mm以上または10 mm以上であってもよく、また、例えば60 mm以下であり、50 mm以下、40 mm以下、30 mm以下または20 mm以下であってもよい。

チョップド炭素繊維束の繊維長が長い程、製造したCBCを用いて成形されるCFRP製品の機械特性が良好となる傾向がある。一方、チョップド炭素繊維束の繊維長が短い程、製造されるCBCは複雑な形状を有するCFRP製品の成形により適したものとなる。CBCは、含有する炭素繊維が短い程、成形型内で流動し易い傾向があるからである。

[0027] 同じ繊維長を有する複数の短尺炭素繊維から形成されるCBCのバンドル長は、図1に示すように、短尺炭素繊維の繊維長よりも長くなるのが普通である。一例において、CBCのバンドル長は、短尺炭素繊維の繊維長の2倍を超えてもよく、更には3倍を超えてもよい。

[0028] (ii) 解繊工程

解繊工程では、チョップ工程で得たチョップド炭素繊維束をほぐして炭素繊維綿を得る。

解繊は、チョップド炭素繊維束に含まれる炭素繊維の全てがモノフィラメント状となるように行うことが好ましいが、必須ではない。すなわち、解繊工程で得られる炭素繊維綿は、例えば100本未満という少ない本数のフィラメントからなる、極細の炭素繊維束を含んでもよい。

[0029] 解繊工程では一般的な解繊機を用いることができるが、限定するものではない。

[0030] 一例では、ヘンシェルミキサーのような攪拌混合機にチョップド炭素繊維束のみを投入し、ドライ状態で攪拌することで解繊することができる。この方法は、生成する炭素繊維綿を攪拌混合機から取り出すことなく、次のバンドル化工程に進むことができる利点がある。

[0031] 一例では、アセトンのような、チョップド炭素繊維束が含有するサイジング剤を溶解させ得る有機溶剤にチョップド炭素繊維束を浸漬し、超音波照射する方法でも解繊することができる。サイジング剤を洗い流した後は、綿

状になった炭素繊維が残る。

[0032] (iii) バンドル化工程

バンドル化工程では、解繊工程で得た炭素繊維綿をバンドル化液と混合する。バンドル化液は、樹脂組成物である。

炭素繊維綿を構成する炭素繊維フィラメントまたは極細の炭素繊維束は、バンドル化液の表面張力に基づく毛細管力によって凝集し、バンドル化液を含有する炭素繊維束を形成する。

[0033] <バンドル化液の粘度>

バンドル化液の粘度が低い程、炭素繊維綿との混合が容易となり、炭素繊維束の形成に要する時間が短くなる。かかる観点から、バンドル化工程において炭素繊維綿と混合するときのバンドル化液の粘度は、好ましくは $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、より好ましくは $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、更に好ましくは $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。この粘度に特段の下限はないが、例えば $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であってもよい。

[0034] バンドル化工程において、バンドル化液は加熱して使用され得る。例えば、 25°C における粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるバンドル化液は、温度 25°C の部屋でバンドル化工程を行うときには、加熱することなしに使用してもよいが、温度 15°C の部屋でバンドル化工程を行うときには、粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下となるまで加熱して使用することが好ましい。

[0035] 50°C において粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるバンドル化液が、 50°C に加熱して炭素繊維綿と混合している途中で硬化しないようにするには、バンドル化液に含有させる硬化剤として 50°C 以下で硬化作用を示さないものを選択すればよい。

40°C において粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるバンドル化液であれば、バンドル化液に含有させる硬化剤として 40°C 以下で硬化作用を示さないものを選択すれば、 40°C に加熱して炭素繊維綿と混合している途中で硬化することはない。

このように、バンドル化液の粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が低い程、か

かる温度で炭素繊維綿と混合しているときにバンドル化液を硬化させない硬化剤を選択するときの選択肢が広い。

従って、バンドル化液の粘度は、好ましくは50℃において10Pa・s以下であり、より好ましくは40℃において10Pa・s以下であり、更に好ましくは30℃において10Pa・s以下である。

[0036] バンドル化液の粘度は、後述の通り、反応性希釈剤によって調整され得る。

[0037] <熱硬化性樹脂>

バンドル化液には未硬化の熱硬化性樹脂が配合される。熱硬化性樹脂の種類に限定はないが、好適例としてはエポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびレゾール型フェノール樹脂が挙げられる。

バンドル化液に含有させ得る熱硬化性樹脂の例には、更に、エポキシビニルエステル以外の各種（メタ）アクリレート（アクリロイル基またはメタアクリロイル基を有する化合物）と、ジアリルフタレートが含まれる。各種（メタ）アクリレートの中には、アルキル基上に置換基を有してもよいアルキル（メタ）アクリレートや、ウレタンアクリレートが含まれる。

バンドル化液は2種以上の熱硬化性樹脂を含有してもよい。

[0038] <エポキシ樹脂>

バンドル化液に含有させ得るエポキシ樹脂の種類に限定はなく、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂を含む、様々な種類のエポキシ樹脂を使用することができる。

粘度が互いに異なるエポキシ樹脂を組み合わせる場合、より粘度の低いものをより多く含有させる程、バンドル化液の粘度は低くなるのが普通である。

[0039] バンドル化液に特に好ましく含有させ得るエポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ビスフェノールAのジグリシジルエーテルを主成分と

するエポキシ樹脂) およびビスフェノールF型エポキシ樹脂(ビスフェノールFのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂)のようなビスフェノール型エポキシ樹脂である。

市販のビスフェノール型エポキシ樹脂の中には、25℃において5 Pa・s以下の粘度を有する品種があり、好ましく用いることができる。

[0040] 一例では、バンドル化液に含有されるエポキシ樹脂全体の50wt%以上、60wt%以上、65wt%以上、70wt%以上、または75wt%以上がビスフェノール型エポキシ樹脂であってもよい。

ビスフェノール型エポキシ樹脂、とりわけビスフェノールA型エポキシ樹脂には、硬化時の収縮が比較的小さいという利点や、硬化物の耐熱性が比較的良いという利点がある。従って、バンドル化液は、ビスフェノールA型およびビスフェノールF型エポキシ樹脂の少なくとも一方を含有することが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を含有することがより好ましい。

[0041] <ビニルエステル樹脂>

バンドル化液に含有され得るビニルエステル樹脂の種類は特に限定されないが、典型例としては、ビスフェノール型ビニルエステル樹脂とノボラック型ビニルエステル樹脂が挙げられる。

ビスフェノール型ビニルエステル樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のようなビスフェノール型エポキシ樹脂を、典型的にはアクリル酸またはメタクリル酸である不飽和モノカルボン酸でエステル化することにより製造される。

ノボラック型ビニルエステル樹脂は、フェノールノボラック型エポキシ樹脂のようなノボラック型エポキシ樹脂を、典型的にはアクリル酸またはメタクリル酸である不飽和モノカルボン酸でエステル化することにより製造される。

[0042] <不飽和ポリエステル樹脂>

バンドル化液に含有され得る不飽和ポリエステル樹脂の種類は特に限定されない。不飽和ポリエステル樹脂は、フマル酸、マレイン酸および/または

無水マレイン酸を含むジカルボン酸と、ジオールとが重縮合した構造を含むポリマーを主成分とする。

[0043] <反応性希釈剤>

前述の通り、バンドル化液の粘度は、反応性希釈剤によって調整され得る。反応性希釈剤としてバンドル化液に含有される化合物は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0044] バンドル化液にエポキシ樹脂が配合されるときには、エポキシ樹脂用の公知の反応性希釈剤を適宜使用することができる。粘度低減効果の高いエポキシ樹脂用の反応性希釈剤の例は、分子中にエポキシ基を1つだけ有するモノエポキシド化合物を含むが、これに限定されない。

[0045] メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびテトラヒドロメチル無水フタル酸は、エポキシ樹脂の増粘剤または硬化剤として働くと同時に、希釈剤としても働くので、反応性希釈剤の一種とみなすことができる。

[0046] バンドル化液にビニルエステル樹脂および不飽和ポリエステル樹脂の少なくとも一方が配合されるときには、反応性希釈剤として、好適には分子中に1つまたは2つのエチレン性不飽和基を有し、25℃において好ましくは1 Pa·s以下という低粘度の化合物を共に配合することができる。

かかる化合物の例には、スチレン、メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メチルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、モルホリン（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシエチルアクリレート、フェニルベンジル（メタ）アクリレート、フェニルメタクリレート、ジシクロペンテニル（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、ジシクロペンタニルメタクリレート等の単官能（

メタ) アクリレート; ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等の含水酸基 (メタ) アクリレート; エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールジ (メタ) アクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールジ (メタ) アクリレート等の二官能 (メタ) アクリレートが含まれる。

[0047] <増粘剤>

好適例では、バンドル化液に増粘剤を配合することによって、バンドル化工程の後にバンドル化液の粘度を25℃において例えば50 Pa・s以上となるように増加させてもよい。バンドル化液をこのように増粘させることによって、バンドル化工程で形成されたCBCの形態が安定化する。

例えば、運搬や保管のために多量のCBCを大容量の容器に詰め込んだとき、容器の底近くでは自重による強い圧力がCBCに加わる。この場合において、バンドル化液が増粘していれば、CBCの潰れや、CBCどうしの固着、液体成分のCBCからの滲出が起こり難い。

[0048] 増粘剤を用いるときは、バンドル化液を炭素繊維綿と混合する直前に、増粘剤をバンドル化液に配合することが好ましい。

一態様では、バンドル化液を、増粘剤が含有されない第一液と増粘剤が含有される第二液の2つに分けてもよい。この態様では、第一液と炭素繊維綿とを混合した後、それにより得られる混合物に第二液を混合してもよいし、順序を入れ替えて、第二液と炭素繊維綿とを混合した後、それにより得られる混合物に第一液を混合してもよい。この態様では、バンドル化工程の中で第一液と第二液が混合されてバンドル化液が完成される。

[0049] 増粘剤の種類および配合量は、バンドル化工程の途中でバンドル化液の粘度が上昇して炭素繊維束の形成に支障が生じることがないように決定される。

バンドル化液の粘度が10 Pa・s以下であるとき、バンドル化工程は1

時間以内で完了させ得ることから、好適例では、炭素繊維綿と混合されるときに温度で1時間保持したときに粘度が10 Pa・sを超えないように、バンドル化液に配合する増粘剤の種類および量を決定することができる。

[0050] 増粘剤を配合したバンドル化液の増粘後の粘度は、25℃において、100 Pa・s以上、更には200 Pa・s以上、更には1000 Pa・s以上、更には2000 Pa・s以上、更には5000 Pa・s以上であってもよく、回転粘度計を用いて測定可能な範囲を超えた値であってもよい。

[0051] バンドル化工程で形成されるCBCを後述する炭素繊維コンポジットシートの製造に用いる場合には、増粘剤を配合したバンドル化液の増粘後の粘度は、例えば、200 Pa・s以上100000 Pa・s以下の範囲内であり得る。増粘後の粘度が適度に低いバンドル化液を用いると、柔軟な炭素繊維コンポジットシートが得られる。

[0052] 一例では、バンドル化工程の後に、バンドル化工程で形成された炭素繊維束を常温（20℃±15℃の範囲内の温度）よりも高い温度、すなわち35℃を超える温度に保持することで、炭素繊維束が含有するバンドル化液の増粘を促進させてもよい。保持温度および保持時間は、硬化剤の作用によるバンドル化液の硬化が生じない範囲内に設定する。

一例では、攪拌混合機の攪拌槽内で形成された炭素繊維束を、攪拌槽から取り出すことなく、攪拌槽内で攪拌しながら、炭素繊維束が含有するバンドル化液を増粘させることができる。

他の一例では、攪拌混合機の攪拌槽内で形成された炭素繊維束をディスクペレタイザーに移し、転がしながら、炭素繊維束が含有するバンドル化液を増粘させてもよい。

[0053] バンドル化液にエポキシ樹脂を配合するときに使用し得る増粘剤の例には、ポリイソシアネート、カルボン酸無水物およびアミンが含まれる。

ポリイソシアネートの好適例には、ビス（4-イソシアナトフェニル）メタンやトルエンジイソシアネートのような、分子構造中に芳香族環を有するジイソシアネートと、イソホロンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソ

シアネートのような脂肪族ジイソシアネートが含まれる。ポリメリックMDI（クルードMDI）もポリイソシアネートの好適例に含まれる。

低粘度（好ましくは25℃において1Pa・s以下）のポリイソシアネートは、バンドル化液に添加されてから暫くの間は、反応希釈剤としても機能し得る。

[0054] ポリイソシアネートは、ポリオールと共にバンドル化液に配合してもよい。ポリオールの例には、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、イソソルビド、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび1,6-ヘキサンジオールが含まれる。

低粘度（好ましくは25℃において1Pa・s以下）のポリオールは、バンドル化液に添加されてから暫くの間は、反応希釈剤としても機能し得る。

[0055] カルボン酸無水物の好適例には、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびテトラヒドロメチル無水フタル酸が含まれる。前述の通り、これらはバンドル化液に添加されてから暫くの間は反応性希釈剤としても機能する。

[0056] アミンの好適例には、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンおよび1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンが含まれる。

[0057] エポキシ樹脂が配合されたバンドル化液には、増粘剤としてスチレンと無水マレイン酸をラジカル重合開始剤と共に配合してもよい。その場合、ラジカル重合開始剤の作用によりスチレンと無水マレイン酸を共重合させることによってバンドル化液を増粘させることができる。重合する前のスチレンは、反応性希釈剤としても機能し得る。

[0058] バンドル化液にビニルエステル樹脂および／または不飽和ポリエステル樹脂を配合するときを使用し得る好ましい増粘剤には、ポリイソシアネート、水酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムのようなアルカリ土類金属の水酸化物、並びに、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムのようなアルカリ

土類金属の酸化物が含まれる。

[0059] ポリイソシアネートの好適例は、バンドル化液にエポキシ樹脂が配合されるときに増粘剤として使用し得るポリイソシアネートの好適例と同じである。

低粘度（好ましくは25℃において1 Pa・s以下）のポリイソシアネートは、バンドル化液に添加されてから暫くの間は、反応希釈剤としても機能し得る。

[0060] ポリイソシアネートは、ポリオールと共にバンドル化液に配合してもよい。ポリオールの例は、バンドル化液にエポキシ樹脂が配合されるときにポリイソシアネートと共に配合し得るポリオールの例と同じである。

低粘度（好ましくは25℃において1 Pa・s以下）のポリオールは、バンドル化液に添加されてから暫くの間は、反応希釈剤としても機能し得る。

[0061] バンドル化液にレゾール型フェノール樹脂を配合するとき好ましく用い得る増粘剤の例には、水酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムのようなアルカリ土類金属の水酸化物、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムのようなアルカリ土類金属の酸化物、並びに、ポリイソシアネートが含まれる。

[0062] バンドル化液に配合される熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびレゾール型フェノール樹脂のいずれにも該当しない場合においても、ポリイソシアネートは増粘剤として好適に用い得る。熱硬化性樹脂が水酸基含有成分を含まないときは、ポリイソシアネートをポリオールと共にバンドル化液に配合すればよい。ポリイソシアネートとポリオールの好適例は、バンドル化液にエポキシ樹脂が配合されるときに使用し得るポリイソシアネートとポリオールの好適例と同じである。

[0063] <硬化剤>

バンドル化液は、配合される熱硬化性樹脂に応じた硬化剤を含有させることにより、熱硬化可能とされる。

[0064] バンドル化液にエポキシ樹脂を配合するときは、エポキシ樹脂用の硬化剤（以下では「エポキシ硬化剤」とも呼ぶ）をバンドル化液に含有させる。

- [0065] エポキシ硬化剤の典型例にはジシアンジアミド類、ノボラックを含むフェノール類、アミン類、カルボン酸無水物類、チオール類およびイミダゾール類が含まれる。
- [0066] 特に好ましく用い得るエポキシ硬化剤は潜在性硬化剤、すなわち、常温ではエポキシ樹脂に対する溶解性が低い固体だが、所定の温度まで熱されると融解またはエポキシ樹脂に溶解して硬化作用を発現させる硬化剤である。
- [0067] イミダゾール類、ジシアンジアミドおよび三フッ化ホウ素-アミン錯体は、潜在性硬化剤の典型例である。
- [0068] イミダゾール類とはイミダゾール環を有する化合物であり、イミダゾールの水素原子が置換基で置換された置換イミダゾールの他、イミダゾリウム塩、イミダゾール錯体などもイミダゾール類に含まれる。
- [0069] 潜在性硬化剤として好ましい置換イミダゾールの例には、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2-フェニル-4-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、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシ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-パラトルイル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-パラトルイル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-メタトルイル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-メタトルイル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾールおよび1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールのような、分子中にヘテロ芳香族環であってもよい芳香族環を有する置換イミダゾールが含まれる。
- [0070] 1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイトおよび1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイトのようなイミダゾリウム塩も、イミダゾール系潜在性硬化剤の好適例である。
- [0071] 2-フェニルイミダゾール、2-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および2-フェニル-4-メチル-

5-ヒドロキシメチルイミダゾールを含む各種置換イミダゾールのイソシアヌル酸付加物、とりわけ、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン、1-(4, 6-ジアミノ-s-トリアジン-2-イル)エチル-2-ウンデシルイミダゾールおよび2, 4-ジアミノ-6-[2-(2-エチル-4-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-s-トリアジンのようなトリアジン環を有する置換イミダゾールのイソシアヌル酸付加物は、特に好ましいイミダゾール系潜在性硬化剤である。

[0072] アミンアダクトも、潜在性硬化剤の好適例のひとつである。アミンアダクトは、イミダゾールおよび/または3級アミンをエポキシ樹脂および/またはイソシアネートと反応させて高分子量化したもので、エポキシ樹脂への溶解性が比較的低い。

[0073] 潜在性硬化剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0074] エポキシ硬化剤としてジシアンジアミドを使用するときには、4, 4'-メチレンビス(フェニルジメチルウレア)や2, 4-ビス(3, 3-ジメチルウレイド)トルエンのような尿素誘導体を、硬化促進剤として併用することが好ましい。

[0075] バンドル化液にビニルエステル樹脂および/または不飽和ポリエステル樹脂を配合するときは、ラジカル重合開始剤を硬化剤としてバンドル化液に含有させる。ラジカル重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

ラジカル重合開始剤の典型例は、ケトンパーオキシド、ハイドロパーオキシド、ジアシルパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシケタール、アルキルパーエステルおよびパーカーボネートのような有機過酸化物である。

[0076] 有機過酸化物の好適例には1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-アミルパーオキシイソプロピルカーボネート、メチルエチルケトンパーオキシド、t

ーブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドおよびクメンハイドロパーオキサイドが含まれる。

[0077] ラジカル重合開始剤は、10時間半減期温度を70～120℃の範囲内に有することが好ましく、80～110℃の範囲内に有することがより好ましく、90～100℃の範囲内に有することが更に好ましい。10時間半減期温度とは、ベンゼンに溶解した重合開始剤を一定温度で熱分解させたときの半減期が10時間となる温度であり、測定には、重合開始剤を濃度0.2モル/Lで含有するベンゼン溶液が用いられる。

10時間半減期温度が上記好ましい範囲内にある有機過酸化物については、例えば国際公開第2019/017254号を参照することができる。

[0078] バンドル化液にラジカル重合開始剤を含有させるときは、併せてラジカル重合禁止剤をバンドル化液に含有させることが好ましい。ラジカル重合禁止剤は当業者にはよく知られており、好適例にはカテコール、ヒドロキノン、ベンゾキノンおよびニトロソ化合物が含まれる。

[0079] バンドル化液にレゾール型フェノール樹脂を配合するとき、硬化剤としてバンドル化液に含有させ得る成分の例には、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸およびフェノールスルホン酸のような有機酸；リン酸、塩酸および硫酸のような無機酸；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、ジエチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、アニリンおよびベンジルアミンのようなアミン；並びに、イソシアネートと1級アミンおよび／または2級アミンとの反応生成物が含まれる。

[0080] <任意成分>

バンドル化液に含有させ得る成分は、以上に述べたものに限定されない。

バンドル化液に含有させ得る成分の例には、更に、低収縮剤、酸化防止剤、内部離型剤、着色剤、改質剤（例えば、ゴム、エラストマーまたは熱可塑性樹脂）、難燃剤、充填剤および抗菌剤が含まれる。

[0081] 低収縮剤の例には、ポリエチレン、ポリスチレン、スチレン系熱可塑性エラストマー、架橋ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル-ポリスチレンブロックコポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、および飽和ポリエステル樹脂が含まれる。

充填剤の例には、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩または粘土鉱物であってもよい無機充填剤が含まれる。充填剤の他の例には、フェノール樹脂やレゾルシノール樹脂のような熱硬化性樹脂の硬化物であってもよい有機充填剤が含まれる。

[0082] バンドル化液に含有させ得る難燃剤について説明すると、次の通りである。

好ましい難燃剤としては、リン含有難燃剤が挙げられる。

リン含有難燃剤の例には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、芳香族ポリホスフェートのような非ハロゲンリン酸エステルが挙げられる。

[0083] リン含有難燃剤の他の例として、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、ビス（2，3-ジブromoプロピル）2，3-ジクロロプロピルホスフェート、トリス（2，3-ジブromoプロピル）ホスフェート、ビス（クロロプロピル）オクチルホスフェート、ハロゲン化アルキルポリホスフェート、ハロゲン化アルキルポリホスフォネートのようなハロゲン化リン酸エステルが挙げられる。

[0084] リン含有難燃剤の更に他の例としてホスフィン酸金属塩が挙げられる。ここでいうホスフィン酸金属塩には、有機基を有さないホスフィン酸の金属塩だけでなく、ジフェニルホスフィン酸、モノフェニルホスフィン酸、ジアルキルホスフィン酸、モノアルキルホスフィン酸、アルキルフェニルホスフィン酸のような有機ホスフィン酸の金属塩が含まれる他、メタン（ジメチルホ

スフィン酸)、ベンゼン-1,4-ジ(メチルホスフィン酸)のようなジホスフィン酸の金属塩が含まれる。

[0085] ジアルキルホスフィン酸の例として、ジメチルホスフィン酸、エチルメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチル-n-プロピルホスフィン酸が挙げられる。

モノアルキルホスフィン酸の例として、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、n-プロピルホスフィン酸が挙げられる。

アルキルフェニルホスフィン酸の例として、メチルフェニルホスフィン酸が挙げられる。

ホスフィン酸金属塩は、アルミニウム塩、亜鉛塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などであり得るが、これらに限定されるものではない。

[0086] リン含有難燃剤の更に他の例として、赤リン、ポリリン酸アンモン、リン酸メラミン、リン酸グアニジン、リン酸グアニル尿素などが挙げられる。

[0087] バンドル化液には、リン含有難燃剤に加えて、リンを含有しない難燃剤を混合させ得る。

リンを含有しない難燃剤として、メラミンシアヌレートなどのメラミン化合物、トリアジン化合物、グアニジン化合物、炭酸アンモンといった窒素系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムのような水和金属、フェロセンやアセチルアセトン金属錯体のような有機金属塩系難燃剤が例示される。

[0088] 好適例では、バンドル化液に配合される全ての材料に、ハロゲンを含有しないものを選択することで、最終産物であるCBCをハロゲンフリーとすることができる。

[0089] バンドル化液に含有させ得る任意成分の更に他の例は、バンドル化液を炭素繊維綿と混合するときの温度において、固体であり、かつ、バンドル化液に溶解しない、未硬化の熱硬化性樹脂粉末である。

例えば、バンドル化液中に液状のエポキシ樹脂が含有されるときは、かかる未硬化の熱硬化性樹脂粉末として、未硬化のエポキシ樹脂粉末を使用し得

る。

例えば、バンドル化液中に液状のフェノール樹脂が含有されるときは、かかる未硬化の熱硬化性樹脂粉末として、未硬化のフェノール樹脂粉末を使用し得る。

[0090] <炭素繊維綿とバンドル化液の混合>

炭素繊維綿とバンドル化液を混合する方法に限定はないが、短時間で効率的に混合するためには攪拌することが好ましい。

[0091] 攪拌には、ヘンシェルミキサーとして知られる粉体用の攪拌混合機を好ましく使用することができる。攪拌混合機はアジテーターブレード（攪拌翼）のみを備えるタイプであってもよいし、チョッパーが付属したものであってもよい。ジャケット付きの攪拌混合機では、ジャケット内部に熱媒体を流すことにより攪拌槽の温度調節が可能である。

炭素繊維綿とバンドル化液の混合には、攪拌混合機だけでなく、攪拌機構を有さないタンブラー混合機を用いることもできる。

一例において、バンドル化液またはバンドル化液に含有させるべき液状成分は、噴霧により混合機の混合槽内に供給することができる。

[0092] バンドル化液の粘度が前述の好ましい範囲内となる温度 T_A が、バンドル化工程を行う部屋の温度 T_B よりも高いときは、攪拌混合機の攪拌槽内でバンドル化液と炭素繊維綿を混合する前に、バンドル化液、炭素繊維綿および攪拌槽の少なくともいずれか、好ましくは全部を、温度 T_A まで加熱してもよい。この場合、バンドル化液と炭素繊維綿のいずれか一方は、攪拌槽内で温度 T_A まで加熱してもよい。

[0093] バンドル化液に硬化剤を含有させるタイミングは、バンドル化液を炭素繊維綿と混合する前であってもよいし、バンドル化液と炭素繊維綿との混合と同時であってもよい。

硬化剤の全てを同じタイミングでバンドル化液に含有させてもよいし、硬化剤の一部と他の一部を異なるタイミングでバンドル化液に含有させてもよい。

2種以上の硬化剤を用いる場合に、種類によってバンドル化液に含有させるタイミングを変えることもできる。

[0094] バンドル化液を炭素繊維綿と混合するときの温度において、液状であるか、または、バンドル化液に溶解する硬化剤は、バンドル化液と炭素繊維綿との混合前にバンドル化液に含有させることが好ましい。

バンドル化液を炭素繊維綿と混合するときの温度において、固体であり、かつ、バンドル化液に溶解しない硬化剤は、バンドル化液と炭素繊維綿の混合前にバンドル化液に含有させてもよいし、バンドル化液と炭素繊維綿の混合と同時にバンドル化液に含有させてもよい。かかる硬化剤は粉体または微粉体であり、その最大粒径は例えば150 μm 以下、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、更に好ましくは20 μm 以下である。

バンドル化液と炭素繊維綿の混合と同時にバンドル化液に硬化剤を含有させるには、炭素繊維綿と硬化剤をまず混合し、次いで、得られた混合物に硬化剤以外の成分が配合されたバンドル化液を加えればよい。

[0095] 硬化剤以外の成分をバンドル化液に含有させるタイミングにも、特に制限はない。

硬化剤と同様に、バンドル化液を炭素繊維と混合するときの温度において、液状であるか、または、バンドル化液に溶解する成分は、バンドル化液と炭素繊維綿との混合前にバンドル化液に含有させることが好ましい。しかし、かかる成分をバンドル化工程中にバンドル化液に含有させることも、必要に応じて許容される。

バンドル化液を炭素繊維綿と混合するときの温度において、固体であり、かつ、バンドル化液に溶解しない成分は、バンドル化液と炭素繊維綿の混合前にバンドル化液に含有させてもよいし、バンドル化液と炭素繊維綿の混合と同時にバンドル化液に含有させてもよい。かかる成分は通常は粉体または微粉体であり、その最大粒径は例えば150 μm 以下、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、更に好ましくは20 μm 以下である。

[0096] 互いに混合されるバンドル化液および炭素繊維綿の重量の合計に対する炭素繊維綿の重量の比率は、20%以上30%未満、30%以上40%未満、40%以上50%未満、50%以上60%未満、60%以上70%未満、または70%以上80%以下であり得る。この比率は、最終産物であるCBCにおける繊維重量含有率と略等しい。実際には、バージン炭素繊維からなる炭素繊維綿にはサイジング剤が含まれるので、炭素繊維綿における炭素繊維の重量比を上記比率に乗じた値がCBCの繊維重量含有率となる。

[0097] 同じ炭素繊維綿とバンドル化液を原料に用いたとき、上記の比率が小さくなる程、形成されるCBCは太くなり、かつ、そのバンドル長は長くなる傾向がある。使用する炭素繊維綿が同じであるときは、バンドル化液の粘度が高い程、形成されるCBCのバンドル長は長くなる傾向がある。本発明者等が行った実験で観察されたところによれば、炭素繊維綿と混合するときの温度において、固体であり、かつ、バンドル化液に溶解しない成分からなる粉体および／または微粉体をバンドル化液に含有させたとき、この2つの傾向は弱まるようである

[0098] 1. 2. リサイクル炭素繊維を出発原料に用いる方法

前記1. 1. に記したCBCの製造方法において、出発原料のバージン炭素繊維の全部または一部を、リサイクル炭素繊維に置き換えることができる。

[0099] リサイクル炭素繊維の好適例は、SMC（シートモールディングコンパウンド）の端材のような廃SMCまたはSMC由来の廃CFRP（SMCを硬化させてなるCFRP）から回収される炭素繊維である。SMCに含まれる炭素繊維は殆ど全てが同じ繊維長を有しており、それは通常3mm～60mmの範囲内にある。SMCには、製造工程における炭素繊維束のミスカットにより生じる、意図された繊維長よりも長い炭素繊維が少量含まれることがある。SMCに含まれる全ての炭素繊維中に占める、かかる炭素繊維の割合は、通常、1重量%に満たない。

[0100] 廃SMCまたはSMC由来の廃CFRPから炭素繊維を回収する方法は、

熱分解法と化学分解法に大別される。

熱分解法の好適例では、廃SMCまたはSMC由来の廃CFRPを好ましくは600℃以上の温度で乾留し、更に、酸化性雰囲気下で例えば550℃以上、好ましくは600℃以上に加熱する。かかる2段階処理によって、マトリックス樹脂を完全に熱分解させると、殆ど全てが同一の繊維長を有するリサイクル炭素繊維からなる炭素繊維綿が残る。このリサイクル炭素繊維は熱劣化しており、バージン炭素繊維と比べると強度が低い、FRP用の補強材として使用するには十分な強度を有する。

熱分解法で使用される加熱手段の典型例は電気炉であるが、マイクロ波加熱や誘導加熱といった手段も使用できる。熱分解法の一例では、廃CFRPが過熱水蒸気中で処理され得る。

[0101] 化学分解法の例としては、常圧溶解法、超臨界流体法（亜臨界流体または超臨界流体を用いてマトリックス樹脂を分解させる方法）、半導体熱活性化法、および、電解酸化法が挙げられる。綿状のリサイクル炭素繊維が得られるように、マトリックス樹脂は十分に除去される必要がある。化学分解法で除去し切れない樹脂残渣（残留炭素）は、酸化性雰囲気下で熱処理することにより除去してもよい。

[0102] 1段階の熱分解あるいは化学分解で除去し切れなかった樹脂残渣を酸化性雰囲気下で熱分解させる代わりに、樹脂残渣による炭素繊維間の結合を機械的に破壊することによって、綿状となったリサイクル炭素繊維を得ることもできる。この操作は、例えばヘンシェルミキサーのような回転羽根を有する攪拌混合機を用いて行うことができる。

[0103] 廃SMCから炭素繊維を回収する他の方法として、亜臨界流体または超臨界流体であってもよい溶剤を用いて未硬化のマトリックス樹脂を洗い出す方法が挙げられる。この方法によれば、バージン炭素繊維と同等の強度を有する、熱劣化していないリサイクル炭素繊維を得ることができる。

[0104] SMC由来の廃CFRPまたは廃SMCから回収されるリサイクル炭素繊維は、通常3mm～60mmの範囲内の繊維長を有する短繊維であり、CB

Cの製造に用いるにあたり更なる切断を要さない他、サイジング剤も除去されている。このようなりサイクル炭素繊維のみを出発原料として用いたときは、バージン炭素繊維を出発原料に用いるときと異なり、(i) チョップ工程と(ii) 解繊工程が不要であり、前述の(iii)バンドル化工程のみを行えばよい。

[0105] リサイクル炭素繊維として、廃UDプリプレグまたはUDプリプレグ由来の廃CFRP（UDプリプレグを硬化させてなるCFRP）から、前述の熱分解法または化学分解法により回収される炭素繊維も使用可能である。

廃UDプリプレグまたはUDプリプレグ由来の廃CFRPから得られるリサイクル炭素繊維は、CBCの製造に用いる前に適切な長さに切断される。切断後のリサイクル炭素繊維の長さは、例えば3mm以上であり、5mm以上または10mm以上であってもよく、また、例えば60mm以下であり、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下であってもよい。

リサイクル炭素繊維の繊維長が長い程、製造したCBCを用いて成形されるCFRP製品の機械特性が良好となる傾向がある。一方、リサイクル炭素繊維の繊維長が短い程、製造されるCBCは複雑な形状を有するCFRP製品の成形により適したものとなる。CBCは、含有する炭素繊維が短い程、成形型内で流動し易い傾向があるからである。

[0106] 綿状のリサイクル炭素繊維に炭素繊維以外の繊維が混入している場合もある。例えば、ガラス繊維からなるステッチを含む炭素繊維クロスを補強材に用いたCFRPから回収されたりサイクル炭素繊維綿では、ガラス繊維の混入が認められ得る。

[0107] リサイクル炭素繊維を出発原料として使用する場合、炭素繊維綿に混入した炭素繊維以外の繊維を除去してから使用してもよいが、必須ではない。つまり、実施形態に係る製造方法では、CBCの出発原料として炭素繊維以外の繊維が混入したりサイクル炭素繊維綿を使用してもよい。

[0108] 2. 炭素繊維束コンポジット

本発明の他の一実施形態は、前記 1. 項で説明した製造方法によって製造される C B C である。この C B C は、複数の短尺炭素繊維とバンドル化液とからなり、該バンドル化液によって該複数の短尺炭素繊維は束をなした状態に保持されている。その製造方法に由来して、C B C の各末端では前記複数の短尺炭素繊維の先端の位置が不揃いである。バンドル化液は樹脂組成物であり、未硬化の熱硬化性樹脂と硬化剤を含有する。

[0109] 束をなす短尺炭素繊維の本数（フィラメント数）、すなわち 1 個の C B C に含まれる短尺炭素繊維の本数は、例えば 1 0 0 0 から 1 0 0 0 0 であり得る。1 個の C B C 中で束をなす短尺炭素繊維の 9 9 重量%以上、好ましくは全てが、6 0 m m 以下、5 0 m m 以下、4 0 m m 以下、3 0 m m 以下または 2 0 m m 以下の繊維長を有し得る。

含有する全ての短尺炭素繊維の繊維長が 6 0 m m 以下、5 0 m m 以下、4 0 m m 以下、3 0 m m 以下、2 0 m m 以下と短くなる程、C B C は複雑な形状を有する C F R P 製品の成形により適したものとなる。C B C は、含有する炭素繊維が短い程、成形型内で流動し易い傾向があるからである。

[0110] 繊維長が短過ぎる炭素繊維は補強材としての効果が低いことから、1 個の C B C 中で束をなす短尺炭素繊維の重量にして大部分は、好ましくは 3 m m 以上、より好ましくは 5 m m 以上、更に好ましくは 1 0 m m 以上の繊維長を有する。

好ましい例において、C B C は繊維長 3 m m 未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその量が C B C を構成する全炭素繊維の 5 w t % 未満である。

好ましい他の例において、C B C は繊維長 5 m m 未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその量が C B C を構成する全炭素繊維の 5 w t % 未満である。

好ましい更に他の例において、C B C は繊維長 1 0 m m 未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその量が C B C を構成する全炭素繊維の 5 w t % 未満である。

- [0111] 束をなす短尺炭素繊維の重量にして大部分がL (mm) 以上の繊維長を有するCBCは、バンドル長がL (mm) を超えるのが普通である。
- [0112] CBCの形状は、種子状（紡錘形）、ニードル状またはワイヤ状であり得る。図2に、種子状（紡錘形）のCBCの外観写真を示す。
- [0113] 一実施形態においては、CBCが同等の繊維長を有する短尺炭素繊維のみを含むようにすることで、製造ロット間での品質のバラツキを抑えることができる。この場合、束をなす短尺炭素繊維間における繊維長の最大値と最小値の差は、好ましくは5mm以内、より好ましくは4mm以内、更に好ましくは3mm以内である。
- [0114] 束をなす短尺炭素繊維のフィラメント直径に特に制限はなく、例えば、PAN系炭素繊維が通常有するフィラメント直径の範囲内、すなわち5 μ m～15 μ mの範囲内であり得る。
- [0115] CBCが含有するバンドル化液は、当該CBCの形成に使用されたバンドル化液そのものである。従って、CBCが含有し得る未硬化の熱硬化性樹脂の種類やその好適例は、バンドル化液におけるそれと同じである（例えば、CBCが含有し得る未硬化の熱硬化性樹脂の好適例は、バンドル化液に含有させ得る未硬化の熱硬化性樹脂の好適例と同じく、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびレゾール型フェノール樹脂を含む）。
- CBCに含まれる未硬化の熱硬化性樹脂以外の成分の種類および好適例についても同様で、当該CBCの形成に用いられるバンドル化液におけるそれと同じである。ただし、バンドル化液が含有する成分の全てが、CBCの形成時と同じ状態でCBCに含有されるとは限らない。特に増粘反応に関与する化合物は、CBCが形成された後、時間の経過に伴い別の化合物に変化するのが普通である。
- [0116] CBCにおける繊維重量含有率は、例えば、20wt%以上30wt%未満、30wt%以上40wt%未満、40wt%以上50wt%未満、50wt%以上60wt%未満、60wt%以上70wt%未満、または70w

t %以上80wt %以下であり得る。

CBCを用いて成形されるCFRP製品の機械特性を向上させる観点から、上記繊維含有率は好ましくは30wt %以上、より好ましくは40wt %以上、更に好ましくは50wt %以上である。

一方、上記繊維含有率が低い程、CBCは成形型内で流動し易くなるので、複雑な形状を有するCFRP製品の成形により適したものとなる。かかる観点からは、上記繊維含有率は70wt %未満であることが好ましく、60wt %未満であることがより好ましい。

[0117] CBCに含まれる炭素繊維は、全てがバージン炭素繊維であってもよいし、一部がバージン炭素繊維で残部がリサイクル炭素繊維であってもよく、あるいは、全てがリサイクル炭素繊維であってもよい。

CBCに含まれる炭素繊維は、全てが熱劣化していない炭素繊維であってもよいし、一部が熱劣化していない炭素繊維で残部が熱劣化した炭素繊維であってもよく、あるいは、全てが熱劣化した炭素繊維であってもよい。

熱劣化していない炭素繊維の典型例は、バージン炭素繊維である。

熱劣化した炭素繊維の典型例は、廃CFRPから回収された炭素繊維であり、マトリックス樹脂を熱分解させて除去する過程で熱劣化したものである。

[0118] CBCには、炭素繊維以外の繊維が混入していてもよい。例えば、ガラス繊維が混入したリサイクル炭素繊維を出発原料に用いたとき、ガラス繊維と共に束をなす複数の短尺炭素繊維と、未硬化の熱硬化性樹脂および硬化剤を含有する樹脂組成物とからなるCBCが得られる。

CBCが炭素繊維以外の繊維を含む場合、その含有量は、CBCが含有する炭素繊維の全量に対して好ましくは10wt %未満、より好ましくは5wt %未満、更に好ましくは1wt %未満である。

[0119] 本明細書において、炭素繊維以外の繊維が混入したCBCにおける繊維重量含有率は、CBCの重量に対する、該CBCに含まれる炭素繊維の総重量の割合を意味する。

[0120] CBCは、例えば、プレス成形によりCFRP製品を製造するときの中間材料として使用することができる。

CBCは、また、下記3. で説明する炭素繊維コンポジットシートの製造に用いることができる。

[0121] 3. 炭素繊維コンポジットシート

CBCを用いて、例えば、次の第一ステップ～第三ステップを順次実行することにより、シート状の熱硬化性成形材料である炭素繊維コンポジットシートを製造することができる。

第一ステップ：第一保護フィルムと第二保護フィルムを提供する。

第二ステップ：第一保護フィルムの上にCBCをばら撒いてCBC層を堆積させる。

第三ステップ：CBC層の上に第二保護フィルムを被せた後、CBC層に含まれるCBCを互いに固着させる。

[0122] 第一保護フィルムと第二保護フィルムの材料は、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、ポリアミド等から適宜選択することができる。第一保護フィルムと第二保護フィルムは、いずれか一方または両方が多層フィルムであってもよい。

第一保護フィルムおよび第二保護フィルムの少なくとも一方は、炭素繊維プリプレグの製造で一般的に用いられている剥離紙であってもよい。

[0123] 第三ステップでは、例えばプレス装置を用いてCBC層を押し潰してもよい。プレス装置は、例えば、ダブルベルトプレスやロールプレスであり得る。CBCが硬いときは、押し潰す前または押し潰すときにCBC層を加熱して、CBCが含有するバンドル化液の粘度を低減させてもよい。その場合、バンドル化液がゲル化して流動性を失わないように、温度および加熱時間を調節する。冷却によりバンドル化液の粘度が増加すると、押し潰されたCBC層中でCBCどうしが互いに固着してシートが形成される。

[0124] 好適例に係る製造方法では、CBCが含有するバンドル化液に増粘剤を配合するとともに、増粘剤の効果が十分に現れる前に第一ステップと第二ステ

ップに加え、CBC層の上に第二保護フィルムを被せたうえで例えばプレス装置を用いてCBC層を押し潰すところまで完了させる。その後でバンドル化液を十分増粘させると、押し潰されたCBC層中でCBCどうしが固着してシートが形成される。バンドル化液を増粘させるとき、CBC層は常温よりも高い温度に保持してもよい。保持温度および保持時間は、硬化剤の作用によるバンドル化液の硬化が生じない範囲内に設定する。

[0125] 図3に、上記手順で炭素繊維コンポジットシートを製造するために用い得る製造装置の概念図を示す。

この製造装置は、ロールから巻き出される第一保護フィルム上にCBCを散布してCBC層を堆積させるセクション、ロールから巻き出される第二保護フィルムをCBC層に被せるセクション、CBC層を加圧するセクション、炭素繊維コンポジットシートを巻き取るセクションを有している。一例では、CBC層を加圧するセクションの上流側に、CBC層を加熱するセクションを設けてもよい。他の一例では、CBC層を加圧するセクションがCBC層を加熱するセクションを兼用してもよい。

[0126] CBC層におけるCBCの配向はランダムであってもよいし、一方向に偏っていてもよい。例えば、第一保護フィルムの走行速度が低い程、CBCの配向はランダムに近づく。第一保護フィルムの走行速度を高くすると、CBCはその走行方向に沿って配向する傾向がある。

[0127] 一例では、炭素繊維コンポジットシートの製造時にバンドル化液の成分を補うことで、炭素繊維コンポジットシートの繊維重量含有率を調整することができる。そのためには、CBC層を堆積させる前に第一保護フィルムの表面を、バンドル化液の一部または全部の成分を含むペーストでコーティングすればよい。それに代えて、あるいは、それに加えて、CBC層に被せる前に第二保護フィルムの表面を、同じペーストでコーティングしてもよい。

[0128] 前述の手順によって製造される炭素繊維コンポジットシートは、簡単にいえば、互いに固着した複数のCBCからなるシートである。従って、次のことがいえる。

[0129] 炭素繊維コンポジットシートが含有する炭素繊維の99重量%以上、好ましくは全てが、60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下の繊維長を有し得る。

好ましい例において、炭素繊維コンポジットシートは繊維長3mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその量が炭素繊維コンポジットシートに含有される全炭素繊維の5wt%未満である。

好ましい他の例において、炭素繊維コンポジットシートは繊維長5mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその量が炭素繊維コンポジットシートに含有される全炭素繊維の5wt%未満である。

好ましい更に他の例において、炭素繊維コンポジットシートは繊維長10mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその量が炭素繊維コンポジットシートに含有される全炭素繊維の5wt%未満である。

[0130] 炭素繊維コンポジットシートには、CBCに含まれるバンドル化液に由来する樹脂組成物が含有される。該樹脂組成物が含有し得る成分とその好適例は、CBCに含まれるバンドル化液のそれと同じである。

炭素繊維コンポジットシートにおける繊維重量含有率は、例えば、20wt%以上30wt%未満、30wt%以上40wt%未満、40wt%以上50wt%未満、50wt%以上60wt%未満、60wt%以上70wt%未満、または70wt%以上80wt%以下であり得る。

[0131] 炭素繊維コンポジットシートを用いて成形されるCFRP製品の機械特性を向上させる観点から、上記繊維重量含有率は好ましくは30wt%以上、より好ましくは40wt%以上、更に好ましくは50wt%以上である。

一方、上記繊維重量含有率が低い程、炭素繊維コンポジットシートは成型型内で流動し易くなるので、複雑な形状を有するCFRP製品の成型により適したものとなる。かかる観点からは、上記繊維重量含有率は70wt%未満であることが好ましく、60wt%未満であることがより好ましい。

[0132] 本明細書において、炭素繊維以外の繊維が混入した炭素繊維コンポジットシートにおける繊維重量含有率は、炭素繊維コンポジットシートの重量に対

する、該炭素繊維コンポジットシートに含まれる炭素繊維の総重量の割合を意味する。

[0133] 炭素繊維コンポジットシートの目付は、用途に応じて適宜設計することができる。該目付は、例えば、 300 g/m^2 以上 500 g/m^2 未満、 500 g/m^2 以上 1000 g/m^2 未満、 1000 g/m^2 以上 2000 g/m^2 未満、 2000 g/m^2 以上 4000 g/m^2 未満、 4000 g/m^2 以上 6000 g/m^2 未満、 6000 g/m^2 以上 8000 g/m^2 未満、または、 8000 g/m^2 以上 10000 g/m^2 未満であり得る。

[0134] 炭素繊維コンポジットシートの厚さは、例えば 0.5 mm 以上 1.5 mm 未満、 1.5 mm 以上 3 mm 未満または 3 mm 以上 5 mm 以下に設計し得るが、限定されるものではない。

[0135] 炭素繊維コンポジットシートは、CFRPの成形に用いられるプリプレグ材料である。

炭素繊維コンポジットシートを用いてCFRP製品を製造するとき、成形方法としてプレス成形法を好ましく用い得るが、限定するものではなく、例えばオートクレーブ成形法のようなプレス成形法以外の成形方法を用いることもできる。

[0136] 4. 実施形態のまとめ

本発明の実施形態は以下を含むが、これらに限定されるものではない。

[0137] [実施形態1] 短尺炭素繊維からなる炭素繊維綿と、未硬化の熱硬化性樹脂が配合されたバンドル化液とを混合して、前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を得ることと、前記バンドル化液に硬化剤を含有させて前記バンドル化液を熱硬化可能とすることと、を含む炭素繊維束コンポジットの製造方法。

[実施形態2] 前記未硬化の熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびレゾール型フェノール樹脂からなる群より選ばれる1種以上を含む、実施形態1に係る製造方法。

[実施形態3] 前記炭素繊維綿と混合するときの前記バンドル化液の粘度が

10 Pa・s以下、好ましくは5 Pa・s以下、より好ましくは1 Pa・s以下であり、かつ、0.001 Pa・s以上であってもよい、実施形態1または2に係る製造方法。

[実施形態4] 前記バンドル化液は50℃において、好ましくは40℃において、より好ましくは30℃において、10 Pa・s以下の粘度を有する、実施形態1～3のいずれかに係る製造方法。

[実施形態5] 前記バンドル化液に反応性希釈剤が配合された、実施形態1～4のいずれかに係る製造方法。

[実施形態6] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂とモノエポキシド化合物とが配合された、実施形態1～4のいずれかに係る製造方法。

[実施形態7] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂と、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびテトラヒドロメチル無水フタル酸の少なくともいずれかと、が配合された、実施形態1～4および6のいずれかに係る製造方法。

[実施形態8] 前記バンドル化液に、未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、分子中に1つまたは2つのエチレン性不飽和基を有し25℃において1 Pa・s以下の粘度を有する化合物と、が配合された、実施形態1～4、6および7のいずれかに係る製造方法。

[実施形態9] 前記バンドル化液に増粘剤が配合された、実施形態1～8のいずれかに係る製造方法。

[実施形態10] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂と、ポリイソシアネート、カルボン酸無水物およびアミンからなる群より選ばれる1種以上が配合された、実施形態1～8のいずれかに係る製造方法。

[実施形態11] 前記バンドル化液に、未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、ポリイソシアネートとが配合された、実施形態1～8のいずれかに係る製造方法。

[実施形態12] 前記バンドル化液に、未硬化のレゾール型フェノール樹脂

と、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、および、ポリイソシアネートから選ばれる1種以上の成分と、が配合された、実施形態1～8のいずれかに係る製造方法。

[実施形態13] 前記炭素繊維束を得た後、かつ、前記バンドル化液に前記硬化剤を含有させた後に、前記バンドル化液を増粘させることを含む、実施形態9～12のいずれかに係る製造方法。

[実施形態14] 前記混合に攪拌混合機が用いられ、前記攪拌混合機の攪拌槽内で形成された前記炭素繊維束を、前記攪拌槽内で攪拌しながら前記バンドル化液を増粘させることを含む、実施形態9～13のいずれかに係る製造方法。

[実施形態15] 前記炭素繊維束をディスクペレタイザー内で転がしながら前記バンドル化液を増粘させることを含む、実施形態9～13のいずれかに係る製造方法。

[実施形態16] 前記バンドル化液に未硬化のエポキシ樹脂が配合され、前記硬化剤がエポキシ硬化剤を含む、実施形態1～15のいずれかに係る製造方法。

[実施形態17] 前記エポキシ硬化剤が潜在性硬化剤を含む、実施形態16に係る製造方法。

[実施形態18] 前記バンドル化液に未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかが配合され、前記硬化剤がラジカル重合開始剤を含む、実施形態1～17のいずれかに係る製造方法。

[実施形態19] 前記バンドル化液に未硬化のレゾール型フェノール樹脂が配合され、前記硬化剤が、有機酸、無機酸、アミン、並びに、1級アミンおよび2級アミンの少なくともいずれかとイソシアネートとの反応生成物からなる群より選ばれる1種以上を含む、実施形態1～18のいずれかに係る製造方法。

[実施形態20] 前記バンドル化液に難燃剤を含有させることを更に含む、

実施形態 1～19 のいずれかに係る製造方法。

[実施形態 21] 前記炭素繊維綿の少なくとも一部を、チョップド炭素繊維束の解繊によって準備することを含む、実施形態 1～20 のいずれかに係る製造方法。

[実施形態 22] 前記短尺炭素繊維が熱劣化した炭素繊維を含む、実施形態 1～20 のいずれかに係る製造方法。

[実施形態 23] 前記炭素繊維綿が炭素繊維以外の繊維が混入しており、前記炭素繊維以外の繊維はガラス繊維であってもよい、実施形態 1～20 および 22 のいずれかに係る製造方法。

[実施形態 24] 前記短尺炭素繊維の全てまたは 99 重量%以上が、60 mm 以下、50 mm 以下、40 mm 以下、30 mm 以下または 20 mm 以下の繊維長を有する、実施形態 1～23 のいずれかに係る製造方法。

[実施形態 25] 前記炭素繊維束が 3 mm 以上、5 mm 以上または 10 mm 以上のバンドル長を有する、実施形態 1～24 のいずれかに係る製造方法。

[実施形態 26] 前記炭素繊維束が繊維長 3 mm 未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の 5 wt % 未満である、実施形態 1～24 のいずれかに係る製造方法。

[実施形態 27] 前記炭素繊維束が繊維長 5 mm 未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の 5 wt % 未満である、実施形態 1～24 のいずれかに係る製造方法。

[実施形態 28] 前記炭素繊維束が繊維長 10 mm 未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の 5 wt % 未満である、実施形態 1～24 のいずれかに係る製造方法。

[実施形態 29] 前記炭素繊維束の繊維重量含有率が 20 wt % 以上 30 wt % 未満、30 wt % 以上 40 wt % 未満、40 wt % 以上 50 wt % 未満、50 wt % 以上 60 wt % 未満、60 wt % 以上 70 wt % 未満、または 70 wt % 以上 80 wt % 以下である、実施形態 1～28 のいずれかに係る製造方法。

[0138] [実施形態30] バンドル化液によって不連続炭素繊維を凝集させることによって前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を形成することを含み、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂および硬化剤を含有する樹脂組成物である、炭素繊維束コンポジットの製造方法。

[実施形態31] 前記未硬化の熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、レゾール型フェノール樹脂、エポキシビニルエステル以外の（メタ）アクリレート、および、ジアリルフタレートからなる群より選ばれる1種以上を含む、実施形態30に係る製造方法。

[実施形態32] 前記バンドル化液が更に反応性希釈剤を含有する、実施形態30または31に係る製造方法。

[実施形態33] 前記バンドル化液が更に増粘剤を含有する、実施形態30～32のいずれかに係る製造方法。

[実施形態34] 前記炭素繊維束を形成した後に前記バンドル化液を増粘させることを更に含む、実施形態33に係る製造方法。

[実施形態35] 前記不連続炭素繊維がリサイクル炭素繊維を含む、実施形態30～34のいずれかに係る製造方法。

[実施形態36] 前記リサイクル炭素繊維が熱劣化した炭素繊維を含む、実施形態35に係る製造方法。

[実施形態37] 前記不連続炭素繊維の全てまたは99重量%以上が、60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下の繊維長を有する、実施形態30～36のいずれかに係る製造方法。

[実施形態38] 前記炭素繊維束が3mm以上、5mm以上または10mm以上のバンドル長を有する、実施形態30～37のいずれかに係る製造方法。

[実施形態39] 前記炭素繊維束が繊維長3mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の5wt%未満である、実施形態30～37のいずれかに係る製造方法。

[実施形態40] 前記炭素繊維束が繊維長5mm未満の炭素繊維を含まない

か、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の5 wt %未満である、実施形態30～37のいずれかに係る製造方法。

[実施形態41] 前記炭素繊維束が繊維長10 mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の5 wt %未満である、実施形態30～37のいずれかに係る製造方法。

[実施形態42] 前記炭素繊維束の繊維重量含有率が20 wt %以上30 wt %未満、30 wt %以上40 wt %未満、40 wt %以上50 wt %未満、50 wt %以上60 wt %未満、60 wt %以上70 wt %未満、または70 wt %以上80 wt %以下である、実施形態30～41のいずれかに係る製造方法。

[実施形態43] 前記繊維重量含有率が30 wt %以上70 wt %未満であり、好ましくは40 wt %以上60 wt %未満である、実施形態42に係る製造方法。

[実施形態44] 実施形態1～43のいずれかに係る製造方法により製造される炭素繊維束コンポジット。

[0139] [実施形態45] 短尺炭素繊維からなる炭素繊維綿と、未硬化の熱硬化性樹脂が配合されたバンドル化液とを混合して、前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を得ることと、前記バンドル化液に硬化剤を含有させて前記バンドル化液を熱硬化可能とすることと、前記バンドル化液に前記硬化剤を含有させた後に複数の前記炭素繊維束を互いに固着させることと、を含む炭素繊維コンポジットシートの製造方法。

[実施形態46] 前記未硬化の熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびレゾール型フェノール樹脂からなる群より選ばれる1種以上を含む、実施形態45に係る製造方法。

[実施形態47] 前記炭素繊維綿と混合するときの前記バンドル化液の粘度が10 Pa・s以下、好ましくは5 Pa・s以下、より好ましくは1 Pa・s以下であり、かつ、0.001 Pa・s以上であってもよい、実施形態45または46に係る製造方法。

[実施形態48] 前記バンドル化液は50℃において、好ましくは40℃において、より好ましくは30℃において、10Pa・s以下の粘度を有する、実施形態45～47のいずれかに係る製造方法。

[実施形態49] 前記バンドル化液に反応性希釈剤が配合された、実施形態45～48のいずれかに係る製造方法。

[実施形態50] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂とモノエポキシド化合物とが配合された、実施形態45～48のいずれかに係る製造方法。

[実施形態51] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂と、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびテトラヒドロメチル無水フタル酸の少なくともいずれかと、が配合された、実施形態45～48および50のいずれかに係る製造方法。

[実施形態52] 前記バンドル化液に、未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、分子中に1つまたは2つのエチレン性不飽和基を有し25℃において1Pa・s以下の粘度を有する化合物と、が配合された、実施形態45～48、50および51のいずれかに係る製造方法。

[実施形態53] 前記バンドル化液に増粘剤が配合された、実施形態45～52のいずれかに係る製造方法。

[実施形態54] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂と、ポリイソシアネート、カルボン酸無水物およびアミンからなる群より選ばれる1種以上と、が配合された、実施形態45～52のいずれかに係る製造方法。

[実施形態55] 前記バンドル化液に、未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、ポリイソシアネートとが配合された、実施形態45～52のいずれかに係る製造方法。

[実施形態56] 前記バンドル化液に、未硬化のレゾール型フェノール樹脂と、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、および、ポリイソシアネートからなる群より選ばれる1種以上が配合された、実施形態

45～52のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態57〕前記バンドル化液に前記硬化剤を含有させた後、前記複数の炭素繊維束を互いに接触させつつ前記バンドル化液を増粘させることを含む、実施形態53～56のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態58〕前記バンドル化液に未硬化のエポキシ樹脂が配合され、前記硬化剤がエポキシ硬化剤を含む、実施形態45～57のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態59〕前記エポキシ硬化剤が潜在性硬化剤を含む、実施形態57に係る製造方法。

〔実施形態60〕前記バンドル化液に未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかが配合され、前記硬化剤がラジカル重合開始剤を含む、実施形態45～59のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態61〕前記バンドル化液に未硬化のレゾール型フェノール樹脂が配合され、前記硬化剤が、有機酸、無機酸、アミン、並びに、1級アミンおよび2級アミンの少なくともいずれかとイソシアネートとの反応生成物からなる群より選ばれる1種以上を含む、実施形態45～60のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態62〕前記バンドル化液に難燃剤を含有させることを更に含む、実施形態45～61のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態63〕前記炭素繊維綿の少なくとも一部を、チョップド炭素繊維束の解繊によって準備することを含む、実施形態45～62のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態64〕前記短尺炭素繊維が熟劣化した炭素繊維を含む、実施形態45～62のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態65〕前記炭素繊維綿に炭素繊維以外の繊維が混入しており、前記炭素繊維以外の繊維はガラス繊維であってもよい、実施形態45～62および64のいずれかに係る製造方法。

[実施形態66] 前記短尺炭素繊維の全てまたは99重量%以上が、60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下の繊維長を有する、実施形態45～65のいずれかに係る製造方法。

[実施形態67] 前記炭素繊維束が3mm以上、5mm以上または10mm以上のバンドル長を有する、実施形態45～66のいずれかに係る製造方法。

[実施形態68] 前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長3mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、実施形態45～66のいずれかに係る製造方法。

[実施形態69] 前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長5mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、実施形態45～66のいずれかに係る製造方法。

[実施形態70] 前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長10mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、実施形態45～66のいずれかに係る製造方法。

[実施形態71] 前記炭素繊維コンポジットシートの繊維重量含有率が20wt%以上30wt%未満、30wt%以上40wt%未満、40wt%以上50wt%未満、50wt%以上60wt%未満、60wt%以上70wt%未満、または70wt%以上80wt%以下である、実施形態45～70のいずれかに係る製造方法。

[0140] [実施形態72] バンドル化液によって不連続炭素繊維を凝集させることによって前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を形成することと、複数の前記炭素繊維束を互いに固着させることを含み、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂と硬化剤とを含有する樹脂組成物である、炭素繊維コンポジットシートの製造方法。

[実施形態73] 複数の炭素繊維束を互いに接触させつつ前記複数の炭素繊維束にそれぞれ含有されるバンドル化液を増粘させることで前記複数の炭素繊維束を互いに固着させることを含み、前記複数の炭素繊維束の各々においては不連続炭素繊維が前記バンドル化液によって凝集せしめられており、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂、硬化剤および増粘剤を含有する樹脂組成物である、炭素繊維コンポジットシートの製造方法。

[実施形態74] 複数の炭素繊維束を堆積させて炭素繊維束層を形成することと、前記炭素繊維束層を押し潰すことと、その後に前記複数の炭素繊維束にそれぞれ含有されるバンドル化液を増粘させることとを含み、前記複数の炭素繊維束の各々においては不連続炭素繊維が前記バンドル化液によって凝集せしめられており、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂、硬化剤および増粘剤を含有する樹脂組成物である、炭素繊維コンポジットシートの製造方法。

[実施形態75] 前記未硬化の熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、レゾール型フェノール樹脂、エポキシビニルエステル以外の（メタ）アクリレート、および、ジアリルフタレートからなる群より選ばれる1種以上を含む、実施形態72～74のいずれかに係る製造方法。

[実施形態76] 前記バンドル化液が更に反応性希釈剤を含有する、実施形態72～75のいずれかに係る製造方法。

[実施形態77] 前記不連続炭素繊維がリサイクル炭素繊維を含む、実施形態72～76のいずれかに係る製造方法。

[実施形態78] 前記リサイクル炭素繊維が熱劣化した炭素繊維を含む、実施形態77に係る製造方法。

[実施形態79] 前記炭素繊維コンポジットシートが含有する炭素繊維の全てまたは99重量%以上が、60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下の繊維長を有する、実施形態72～78のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態80〕前記複数の炭素繊維束がそれぞれ3mm以上、5mm以上または10mm以上のバンドル長を有する、実施形態72～79のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態81〕前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長3mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、実施形態72～80のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態82〕前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長5mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、実施形態72～80のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態83〕前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長10mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、実施形態72～80のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態84〕前記炭素繊維コンポジットシートの繊維重量含有率が20wt%以上30wt%未満、30wt%以上40wt%未満、40wt%以上50wt%未満、50wt%以上60wt%未満、60wt%以上70wt%未満、または70wt%以上80wt%以下である、実施形態72～83のいずれかに係る製造方法。

〔実施形態85〕前記繊維重量含有率が30wt%以上70wt%未満であり、好ましくは40wt%以上60wt%未満である、実施形態84に係る製造方法。

〔実施形態86〕実施形態45～85のいずれかに係る製造方法により製造される炭素繊維コンポジットシート。

〔実施形態87〕実施形態44に係る炭素繊維束コンポジットまたは実施形態86に係る炭素繊維コンポジットシートを、成形型内で加熱および加圧して硬化させることを含む、CFRP製品の製造方法。

[0141] 5. 実験結果

本発明者等が行った実験の結果を以下に記す。

[0142] 各実験で使用した材料は次の通りである。

炭素繊維：水でサイジングされた繊維長6mmのチョップド炭素繊維を、120℃で1時間乾燥させた後、手でほぐすことにより得た綿状の炭素繊維。

エポキシ樹脂1：ビスフェノールF型エポキシ樹脂である三菱ケミカル株式会社のJER（登録商標）807。

エポキシ樹脂2：N, N, N', N' -テトラグリシジル-m-キシレンジアミンを成分とする三菱瓦斯化学株式会社のTETRAD-X（登録商標）。

エポキシ硬化剤1：2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾール-(1')] -エチル-s-トリアジン成分とする四国化成工業株式会社のキュアゾール2MZA-PW。

エポキシ硬化剤2：アミンアダクト系のエポキシ樹脂用潜在性硬化剤である味の素ファインテクノ株式会社のアミキュア（登録商標）PN-23J。

増粘剤：3or4-メチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸を成分とする株式会社レゾナックのHN-2200。

[0143] [バンドル化液の調製]

エポキシ樹脂、エポキシ硬化剤および増粘剤を表1に示す重量比で混合することにより、バンドル化液を調製した。

[0144] [表1]

成分	重量比
エポキシ樹脂1	95
エポキシ樹脂2	5
硬化剤1	4
硬化剤2	4
増粘剤	12

[0145] 調製して直ぐにバンドル化液の粘度をB型回転粘度計（ブルックフィールド

ド製LVDV-1、スピンドルS63、10rpm)で測定したところ、22℃において4Pa・sであった。このバンドル化液を22℃で6日間放置した後、再びその粘度をB型回転粘度計(ブルックフィールド製デジタル粘度計HBDVE、スピンドルS07、10rpm)で測定したところ、22℃において470Pa・sであった。

[0146] [実験1]

炭素繊維30gとバンドル化液16.2gを、容量500mLのプラスチック容器(アズワン株式会社のPPヘンペイボトル500mL)に入れ、人の手で約5分間シェークした。バンドル化液と混合されることにより、炭素繊維は束を形成した。シェーク後に容器の内容物を観察すると、束の形成に関与しない炭素繊維は認められず、また、全ての束が種子状(紡錘形)で、その殆ど全てにおいてバンドル長が10~20mmの範囲内、最大径が3~5mmの範囲内であった。最大径は、束の太さが最大である箇所における束の直径であり、長手方向(繊維方向)の中央における束の直径といってもよい(以下においても同じとする)。

[0147] [実験2]

バンドル化液の量を20.0gに増やしたこと以外は実験1と同様にして、炭素繊維とバンドル化液を容器に入れてシェークした。シェーク後に容器の内容物を観察すると、束の形成に関与しない炭素繊維は認められず、また、全ての束が種子状(紡錘形)で、その殆ど全てにおいてバンドル長が15~25mmの範囲内、最大径が5~10mmの範囲内であった。

[0148] [実験3]

炭素繊維の量を20gに減らすと共にバンドル化液の量を20.0gに増やしたこと以外は実験1と同様にして、炭素繊維とバンドル化液を容器に入れてシェークした。シェーク後に容器の内容物を観察すると、束の形成に関与しない炭素繊維は認められず、また、全ての束が種子状(紡錘形)で、その殆ど全てにおいてバンドル長が20~30mmの範囲内、最大径が10~20mmの範囲内であった。

[0149] [実験4]

100mm×60mmの平坦な底面を有するキャビティと、コアとからなるプレス金型を用いて、実験2で得た炭素繊維束コンポジット15gから、縦横が100mm×60mmのCFRP板を成形した。プレス時間は1時間30分とし、最初の30分間は温度150℃、圧力8MPaとし、その後の1時間は温度180℃、圧力8MPaとした。

得られたCFRP板は平滑な表面を有しており、厚さが2.5mm、密度は0.92g/cm³であった。

[0150] [実験5]

実験2と同じ手順で作製したばかりの炭素繊維束コンポジット15gを、縦横が100mm×70mmのチャック付きポリ袋に入れた。そのポリ袋を平らな台の上に置き、手作業でピーカーの底を押し付けて、図4に示すようにポリ袋の中の炭素繊維コンポジットを押し潰した。

押し潰された直後の炭素繊維束どうしは互いに強く固着しておらず、ポリ袋の内容物を自立したシートとして取り扱うことはできなかった。

しかし、押し潰しの後、22℃で6日間放置することにより、ポリ袋の内容物は自立したシートに変化した。このシートは、図5に示すように、折り曲げても壊れることはなかった。

付記すると、種子状の炭素繊維束コンポジットを22℃で6日間放置すると、上記方法では押し潰せない硬さとなり、互いに結着させることができなかった。

[0151] [実験6]

実験5で得た炭素繊維コンポジットシートを縦横90mm×50mmにカットしたものをを用いて、縦横100mm×60mmのCFRP板を成形した。使用したプレス金型と成形条件は、実験4と同じとした。プレス金型内に置いた炭素繊維コンポジットシートの面積は、プレス金型のキャビティ底面の面積の75%であったことから、成形時に炭素繊維コンポジットシートが流動したことが分かる。

得られたCFRP板は平滑な表面を有しており、厚さが1.2mm、密度は1.58g/cm³であった。

[0152] 以上、本発明を具体的な実施形態に即して説明したが、各実施形態は例として提示されたものであり、本発明の範囲を限定するものではない。本明細書に記載された各実施形態は、発明の効果が奏される範囲内で、様々に変形することができ、かつ、実施可能な範囲内で、他の実施形態により説明された特徴と組み合わせることができる。

本出願は、2022年8月31日付で出願された日本特許出願2022-137548に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0153] 各実施形態に係る製造方法により得られる炭素繊維束コンジットおよび炭素繊維コンジットシートは、自動車、自動二輪車、自転車、船舶、鉄道車両、有人航空機、無人航空機その他の輸送用機器の他、スポーツ用品、レジャー用品、家電製品、農機具、建材などに用いられる各種のCFRP部品を製造するために好ましく使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 短尺炭素繊維からなる炭素繊維綿と、未硬化の熱硬化性樹脂が配合されたバンドル化液とを混合して、前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を得ることと、前記バンドル化液に硬化剤を含有させて前記バンドル化液を熱硬化可能とすることと、を含む炭素繊維束コンポジットの製造方法。
- [請求項2] 前記未硬化の熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびレゾール型フェノール樹脂からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記炭素繊維綿と混合するときの前記バンドル化液の粘度が10 Pa・s以下、好ましくは5 Pa・s以下、より好ましくは1 Pa・s以下であり、かつ、0.001 Pa・s以上であってもよい、請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記バンドル化液は50℃において、好ましくは40℃において、より好ましくは30℃において、10 Pa・s以下の粘度を有する、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記バンドル化液に反応性希釈剤が配合された、請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂とモノエポキシド化合物とが配合された、請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂と、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびテトラヒドロメチル無水フタル酸の少なくともいずれかと、が配合された、請求項1～4および6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 前記バンドル化液に、未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、分子中に1つまたは2つのエチレン性不飽和基を有し25℃において1 Pa・s以下の粘度を有する化合物と、が配合された、請求項1～4、6および7の

いずれかに記載の製造方法。

- [請求項9] 前記バンドル化液に増粘剤が配合された、請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項10] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂と、ポリイソシアネート、カルボン酸無水物およびアミンからなる群より選ばれる1種以上が配合された、請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項11] 前記バンドル化液に、未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、ポリイソシアネートとが配合された、請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項12] 前記バンドル化液に、未硬化のレゾール型フェノール樹脂と、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、および、ポリイソシアネートから選ばれる1種以上の成分と、が配合された、請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項13] 前記炭素繊維束を得た後、かつ、前記バンドル化液に前記硬化剤を含有させた後に、前記バンドル化液を増粘させることを含む、請求項9～12のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項14] 前記混合に攪拌混合機が用いられ、前記攪拌混合機の攪拌槽内で形成された前記炭素繊維束を、前記攪拌槽内で攪拌しながら前記バンドル化液を増粘させることを含む、請求項9～13のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項15] 前記炭素繊維束をディスクペレタイザー内で転がしながら前記バンドル化液を増粘させることを含む、請求項9～13のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項16] 前記バンドル化液に未硬化のエポキシ樹脂が配合され、前記硬化剤がエポキシ硬化剤を含む、請求項1～15のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項17] 前記エポキシ硬化剤が潜在性硬化剤を含む、請求項16に記載の製造方法。

- [請求項18] 前記バンドル化液に未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかが配合され、前記硬化剤がラジカル重合開始剤を含む、請求項1～17のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項19] 前記バンドル化液に未硬化のレゾール型フェノール樹脂が配合され、前記硬化剤が、有機酸、無機酸、アミン、並びに、1級アミンおよび2級アミンの少なくともいずれかとイソシアネートとの反応生成物からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項1～18のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項20] 前記バンドル化液に難燃剤を含有させることを更に含む、請求項1～19のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項21] 前記炭素繊維綿の少なくとも一部を、チョップド炭素繊維束の解繊によって準備することを含む、請求項1～20のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項22] 前記短尺炭素繊維が熱劣化した炭素繊維を含む、請求項1～20のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項23] 前記炭素繊維綿が炭素繊維以外の繊維が混入しており、前記炭素繊維以外の繊維はガラス繊維であってもよい、請求項1～20および22のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項24] 前記短尺炭素繊維の全てまたは99重量%以上が、60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下の繊維長を有する、請求項1～23のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項25] 前記炭素繊維束が3mm以上、5mm以上または10mm以上のバンドル長を有する、請求項1～24のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項26] 前記炭素繊維束が繊維長3mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項1～24のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項27] 前記炭素繊維束が繊維長5mm未満の炭素繊維を含まないか、含む

としてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項1～24のいずれかに記載の製造方法。

[請求項28] 前記炭素繊維束が繊維長10mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項1～24のいずれかに記載の製造方法。

[請求項29] 前記炭素繊維束の繊維重量含有率が20wt%以上30wt%未満、30wt%以上40wt%未満、40wt%以上50wt%未満、50wt%以上60wt%未満、60wt%以上70wt%未満、または70wt%以上80wt%以下である、請求項1～28のいずれかに記載の製造方法。

[請求項30] バンドル化液によって不連続炭素繊維を凝集させることによって前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を形成することを含み、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂および硬化剤を含有する樹脂組成物である、炭素繊維束コンポジットの製造方法。

[請求項31] 前記未硬化の熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、レゾール型フェノール樹脂、エポキシビニルエステル以外の（メタ）アクリレート、および、ジアリルフタレートからなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項30に記載の製造方法。

[請求項32] 前記バンドル化液が更に反応性希釈剤を含有する、請求項30または31に記載の製造方法。

[請求項33] 前記バンドル化液が更に増粘剤を含有する、請求項30～32のいずれかに記載の製造方法。

[請求項34] 前記炭素繊維束を形成した後に前記バンドル化液を増粘させることを更に含む、請求項33に記載の製造方法。

[請求項35] 前記不連続炭素繊維がリサイクル炭素繊維を含む、請求項30～34のいずれかに記載の製造方法。

[請求項36] 前記リサイクル炭素繊維が熱劣化した炭素繊維を含む、請求項35

に記載の製造方法。

- [請求項37] 前記不連続炭素繊維の全てまたは99重量%以上が、60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下の繊維長を有する、請求項30～36のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項38] 前記炭素繊維束が3mm以上、5mm以上または10mm以上のバンドル長を有する、請求項30～37のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項39] 前記炭素繊維束が繊維長3mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項30～37のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項40] 前記炭素繊維束が繊維長5mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項30～37のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項41] 前記炭素繊維束が繊維長10mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維束中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項30～37のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項42] 前記炭素繊維束の繊維重量含有率が20wt%以上30wt%未満、30wt%以上40wt%未満、40wt%以上50wt%未満、50wt%以上60wt%未満、60wt%以上70wt%未満、または70wt%以上80wt%以下である、請求項30～41のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項43] 前記繊維重量含有率が30wt%以上70wt%未満であり、好ましくは40wt%以上60wt%未満である、請求項42に記載の製造方法。
- [請求項44] 請求項1～43のいずれかに記載の製造方法により製造される炭素繊維束コンポジット。
- [請求項45] 短尺炭素繊維からなる炭素繊維綿と、未硬化の熱硬化性樹脂が配合されたバンドル化液とを混合して、前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を得ることと、前記バンドル化液に硬化剤を含有させて前記バ

ンドル化液を熱硬化可能とすることと、前記バンドル化液に前記硬化剤を含有させた後に複数の前記炭素繊維束を互いに固着させることと、を含む炭素繊維コンポジットシートの製造方法。

[請求項46] 前記未硬化の熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびレゾール型フェノール樹脂からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項45に記載の製造方法。

[請求項47] 前記炭素繊維綿と混合するときの前記バンドル化液の粘度が10 Pa・s以下、好ましくは5 Pa・s以下、より好ましくは1 Pa・s以下であり、かつ、0.001 Pa・s以上であってもよい、請求項45または46に記載の製造方法。

[請求項48] 前記バンドル化液は50℃において、好ましくは40℃において、より好ましくは30℃において、10 Pa・s以下の粘度を有する、請求項45～47のいずれかに記載の製造方法。

[請求項49] 前記バンドル化液に反応性希釈剤が配合された、請求項45～48のいずれかに記載の製造方法。

[請求項50] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂とモノエポキシド化合物とが配合された、請求項45～48のいずれかに記載の製造方法。

[請求項51] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂と、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびテトラヒドロメチル無水フタル酸の少なくともいずれかと、が配合された、請求項45～48および50のいずれかに記載の製造方法。

[請求項52] 前記バンドル化液に、未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、分子中に1つまたは2つのエチレン性不飽和基を有し25℃において1 Pa・s以下の粘度を有する化合物と、が配合された、請求項45～48、50および51のいずれかに記載の製造方法。

[請求項53] 前記バンドル化液に増粘剤が配合された、請求項45～52のいずれかに記載の製造方法。

- [請求項54] 前記バンドル化液に、未硬化のエポキシ樹脂と、ポリイソシアネート、カルボン酸無水物およびアミンからなる群より選ばれる1種以上と、が配合された、請求項45～52のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項55] 前記バンドル化液に、未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、ポリイソシアネートとが配合された、請求項45～52のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項56] 前記バンドル化液に、未硬化のレゾール型フェノール樹脂と、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、および、ポリイソシアネートからなる群より選ばれる1種以上が配合された、請求項45～52のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項57] 前記バンドル化液に前記硬化剤を含有させた後、前記複数の炭素繊維束を互いに接触させつつ前記バンドル化液を増粘させることを含む、請求項53～56のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項58] 前記バンドル化液に未硬化のエポキシ樹脂が配合され、前記硬化剤がエポキシ硬化剤を含む、請求項45～57のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項59] 前記エポキシ硬化剤が潜在性硬化剤を含む、請求項57に記載の製造方法。
- [請求項60] 前記バンドル化液に未硬化のビニルエステル樹脂および未硬化の不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかが配合され、前記硬化剤がラジカル重合開始剤を含む、請求項45～59のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項61] 前記バンドル化液に未硬化のレゾール型フェノール樹脂が配合され、前記硬化剤が、有機酸、無機酸、アミン、並びに、1級アミンおよび2級アミンの少なくともいずれかとイソシアネートとの反応生成物からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項45～60のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項62] 前記バンドル化液に難燃剤を含有させることを更に含む、請求項4

5～61のいずれかに記載の製造方法。

[請求項63] 前記炭素繊維綿の少なくとも一部を、チョップド炭素繊維束の解繊によって準備することを含む、請求項45～62のいずれかに記載の製造方法。

[請求項64] 前記短尺炭素繊維が熱劣化した炭素繊維を含む、請求項45～62のいずれかに記載の製造方法。

[請求項65] 前記炭素繊維綿に炭素繊維以外の繊維が混入しており、前記炭素繊維以外の繊維はガラス繊維であってもよい、請求項45～62および64のいずれかに記載の製造方法。

[請求項66] 前記短尺炭素繊維の全てまたは99重量%以上が、60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下の繊維長を有する、請求項45～65のいずれかに記載の製造方法。

[請求項67] 前記炭素繊維束が3mm以上、5mm以上または10mm以上のバンドル長を有する、請求項45～66のいずれかに記載の製造方法。

[請求項68] 前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長3mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項45～66のいずれかに記載の製造方法。

[請求項69] 前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長5mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項45～66のいずれかに記載の製造方法。

[請求項70] 前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長10mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項45～66のいずれかに記載の製造方法。

[請求項71] 前記炭素繊維コンポジットシートの繊維重量含有率が20wt%以上30wt%未満、30wt%以上40wt%未満、40wt%以上

50wt%未満、50wt%以上60wt%未満、60wt%以上70wt%未満、または70wt%以上80wt%以下である、請求項45～70のいずれかに記載の製造方法。

[請求項72] バンドル化液によって不連続炭素繊維を凝集させることによって前記バンドル化液を含有する炭素繊維束を形成することと、複数の前記炭素繊維束を互いに固着させることとを含み、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂と硬化剤とを含有する樹脂組成物である、炭素繊維コンポジットシートの製造方法。

[請求項73] 複数の炭素繊維束を互いに接触させつつ前記複数の炭素繊維束にそれぞれ含有されるバンドル化液を増粘させることで前記複数の炭素繊維束を互いに固着させることとを含み、前記複数の炭素繊維束の各々においては不連続炭素繊維が前記バンドル化液によって凝集せしめられており、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂、硬化剤および増粘剤を含有する樹脂組成物である、炭素繊維コンポジットシートの製造方法。

[請求項74] 複数の炭素繊維束を堆積させて炭素繊維束層を形成することと、前記炭素繊維束層を押し潰すことと、その後前記複数の炭素繊維束にそれぞれ含有されるバンドル化液を増粘させることとを含み、前記複数の炭素繊維束の各々においては不連続炭素繊維が前記バンドル化液によって凝集せしめられており、前記バンドル化液は未硬化の熱硬化性樹脂、硬化剤および増粘剤を含有する樹脂組成物である、炭素繊維コンポジットシートの製造方法。

[請求項75] 前記未硬化の熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、レゾール型フェノール樹脂、エポキシビニルエステル以外の（メタ）アクリレート、および、ジアリルフタレートからなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項72～74のいずれかに記載の製造方法。

[請求項76] 前記バンドル化液が更に反応性希釈剤を含有する、請求項72～7

5のいずれかに記載の製造方法。

[請求項77] 前記不連続炭素繊維がリサイクル炭素繊維を含む、請求項72～76のいずれかに記載の製造方法。

[請求項78] 前記リサイクル炭素繊維が熱劣化した炭素繊維を含む、請求項77に記載の製造方法。

[請求項79] 前記炭素繊維コンポジットシートが含有する炭素繊維の全てまたは99重量%以上が、60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下の繊維長を有する、請求項72～78のいずれかに記載の製造方法。

[請求項80] 前記複数の炭素繊維束がそれぞれ3mm以上、5mm以上または10mm以上のバンドル長を有する、請求項72～79のいずれかに記載の製造方法。

[請求項81] 前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長3mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項72～80のいずれかに記載の製造方法。

[請求項82] 前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長5mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項72～80のいずれかに記載の製造方法。

[請求項83] 前記炭素繊維コンポジットシートが繊維長10mm未満の炭素繊維を含まないか、含むとしてもその含有量が前記炭素繊維コンポジットシート中の全炭素繊維の5wt%未満である、請求項72～80のいずれかに記載の製造方法。

[請求項84] 前記炭素繊維コンポジットシートの繊維重量含有率が20wt%以上30wt%未満、30wt%以上40wt%未満、40wt%以上50wt%未満、50wt%以上60wt%未満、60wt%以上70wt%未満、または70wt%以上80wt%以下である、請求項

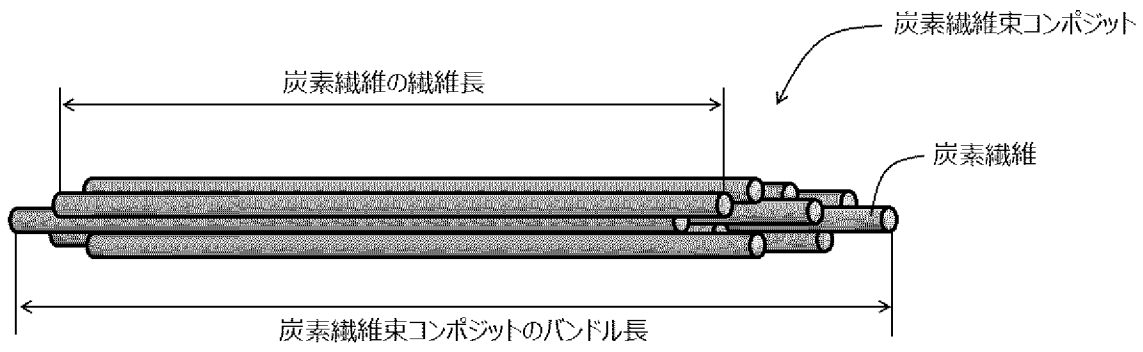
72～83のいずれかに記載の製造方法。

[請求項85] 前記繊維重量含有率が30wt%以上70wt%未満であり、好ましくは40wt%以上60wt%未満である、請求項84に記載の製造方法。

[請求項86] 請求項45～85のいずれかに記載の製造方法により製造される炭素繊維コンポジットシート。

[請求項87] 請求項44に記載の炭素繊維束コンポジットまたは請求項86に記載の炭素繊維コンポジットシートを、成形型内で加熱および加圧して硬化させることを含む、CFRP製品の製造方法。

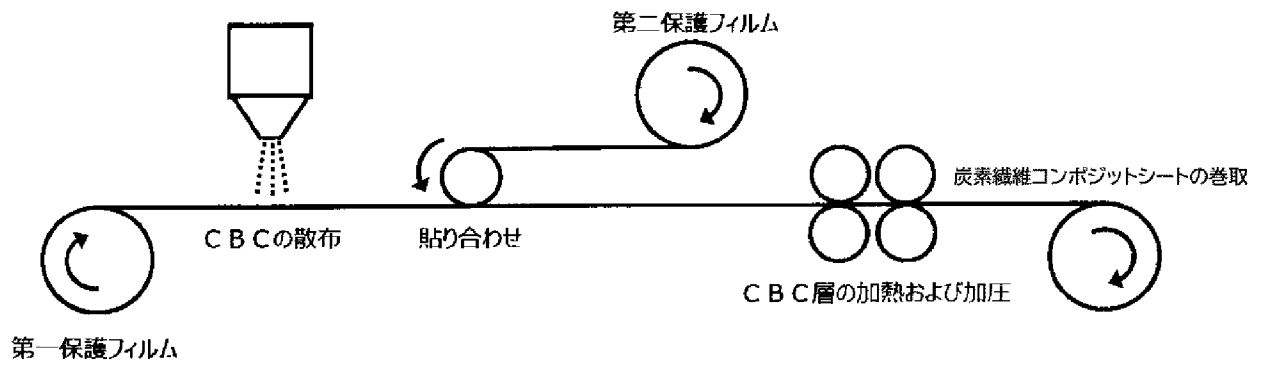
[図1]



[図2]



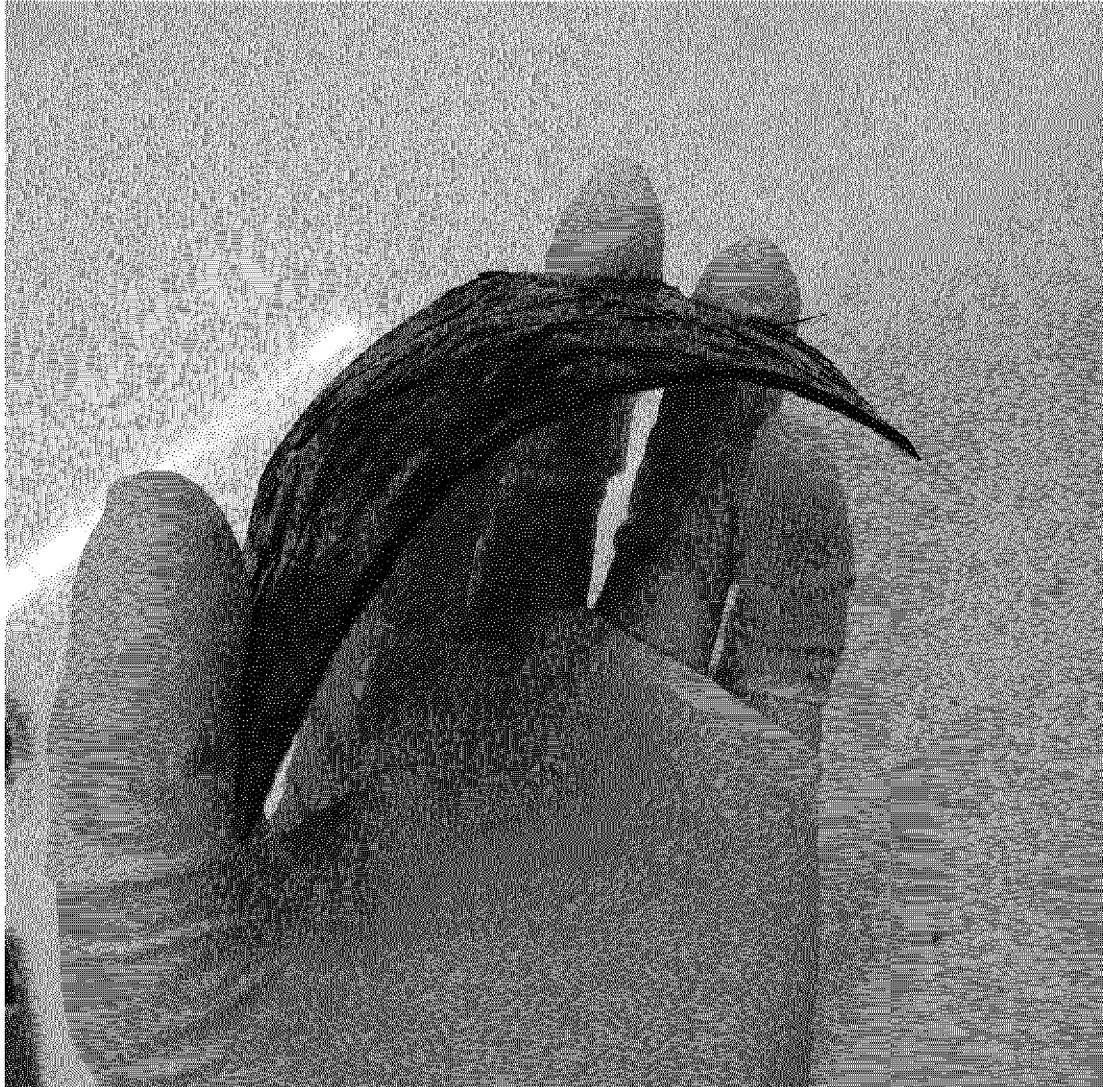
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/030542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B29B 15/08</i> (2006.01)i; <i>C08J 3/205</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i; <i>B29K 101/10</i> (2006.01)n; <i>B29K 105/12</i> (2006.01)n FI: B29B15/08; C08J3/205; C08J5/24 CEZ; B29K101:10; B29K105:12		
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) B29B11/16;15/08-15/14; C08J5/04-5/10;5/24; C08J3/205; B29B7/08; B29K101/10; B29K105/12		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
A	JP 61-066615 A (ASAHI CHEMICAL IND) 05 April 1986 (1986-04-05) entire text	1-87
A	JP 3-275139 A (KAWASAKI STEEL CORP) 05 December 1991 (1991-12-05) entire text	1-87
A	JP 3-137263 A (NITTO BOSEKI CO LTD) 11 June 1991 (1991-06-11) entire text	1-87
A	BAXTER, J. R. et al. Waste to high performance materials: Self-assembly of short carbon fiber polymer composites. Applied Materials Today. 2020 entire text	1-87
P, A	WO 2022/265100 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP) 22 December 2022 (2022-12-22) entire text	1-87
P, A	WO 2022/265099 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP) 22 December 2022 (2022-12-22) entire text	1-87
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 November 2023		Date of mailing of the international search report 14 November 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/030542

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 61-066615 A	05 April 1986	(Family: none)	
JP 3-275139 A	05 December 1991	EP 400526 A1 entire text CA 2017439 A KR 10-1990-0017656 A CA 2017439 A1	
JP 3-137263 A	11 June 1991	(Family: none)	
WO 2022/265100 A1	22 December 2022	JP 2023-40051 A entire text JP 2023-55701 A WO 2022/265099 A1	
WO 2022/265099 A1	22 December 2022	JP 2023-40051 A entire text JP 2023-55701 A WO 2022/265100 A1	
WO 2023/167102 A1	07 September 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B29B 15/08(2006.01)i; C08J 3/205(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; B29K 101/10(2006.01)n; B29K 105/12(2006.01)n FI: B29B15/08; C08J3/205; C08J5/24 CEZ; B29K101:10; B29K105:12		
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）） B29B11/16;15/08-15/14; C08J5/04-5/10;5/24; C08J3/205; B29B7/08; B29K101/10; B29K105/12 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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
A	JP 61-066615 A (旭化成株式会社) 05.04.1986 (1986-04-05) 文献全体	1-87
A	JP 3-275139 A (川崎製鉄株式会社) 05.12.1991 (1991-12-05) 文献全体	1-87
A	JP 3-137263 A (日東紡績株式会社) 11.06.1991 (1991-06-11) 文献全体	1-87
A	BAXTER, J. R. et al., Waste to high performance materials: Self-assembly of short carbon fiber polymer composites, Applied Materials Today, 2020 文献全体	1-87
P, A	WO 2022/265100 A1 (三菱ケミカル株式会社) 22.12.2022 (2022-12-22) 文献全体	1-87
P, A	WO 2022/265099 A1 (三菱ケミカル株式会社) 22.12.2022 (2022-12-22) 文献全体	1-87
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
02.11.2023	14.11.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大村 博一 4F 3973 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/030542

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 61-066615 A	05.04.1986	(ファミリーなし)	
JP 3-275139 A	05.12.1991	EP 400526 A1 文献全体 CA 2017439 A KR 10-1990-0017656 A CA 2017439 A1	
JP 3-137263 A	11.06.1991	(ファミリーなし)	
WO 2022/265100 A1	22.12.2022	JP 2023-40051 A 文献全体 JP 2023-55701 A WO 2022/265099 A1	
WO 2022/265099 A1	22.12.2022	JP 2023-40051 A 文献全体 JP 2023-55701 A WO 2022/265100 A1	
WO 2023/167102 A1	07.09.2023	(ファミリーなし)	