

(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
2023年1月26日(26.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/002876 A1

(51) 国際特許分類:
D06M 13/17 (2006.01) *D06M 101/40* (2006.01)
D06M 13/144 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027196

(22) 国際出願日: 2022年7月11日(11.07.2022)

(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 2021-118452 2021年7月19日(19.07.2021) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 四方孝幸 (**YOMO, Takayuki**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 竹中みさと (**TAKENAKA, Misato**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 奥田治己 (**OKUDA, Haruki**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (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, 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, 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, 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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** CARBON FIBER BUNDLE CONTAINING SIZING AGENT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: サイジング剤を含有する炭素繊維束およびその製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a carbon fiber bundle containing a sizing agent, the carbon fiber bundle showing bundling performance appropriate for easy handling as a result of including a sizing agent that tends to thermally decompose at a low temperature under which the surface properties of the carbon fibers can be retained. The carbon fiber bundle thus provided contains a reduced amount of the sizing agent that remains after intermediate substrate processing, where the sizing agent is particularly suitable for combination with a thermoplastic resin, allowing the surface properties of the carbon fibers to be exhibited.

(57) 要約: 取り扱い性に適した集束性を示し、かつ、炭素繊維の表面特性を維持できる低温で熱分解しやすいサイジング剤が付与されていることで、中間基材への加工後に残存するサイジング剤量を低減し、炭素繊維の表面特性を反映できる熱可塑性樹脂との組み合わせに特に好適なサイジング剤を含有する炭素繊維束を提供する。



WO 2023/002876 A1

明 細 書

発明の名称：

サイジング剤を含有する炭素繊維束およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、サイジング剤を含有する炭素繊維束、およびサイジング剤を含有する炭素繊維束の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維は、軽量でありながら、強度および弾性率に優れるため、種々のマトリクス樹脂と組み合わせた複合材料として、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材、船舶部材、土木建築材およびスポーツ用品等の多くの分野に用いられている。炭素繊維を用いた複合材料の代表的な形態として、プリプレグを積層して得られるプリフォームをプレス成形（加圧力の下で脱泡し、賦形する成形方法）した成形品が挙げられる。このプリプレグは、連続した炭素繊維束を一方向に配列させた炭素繊維基材に樹脂を含浸して製造する方法が一般的である。複雑な形状への形状追従性に優れ、短時間成形可能な不連続な炭素繊維（チョップド、ウェブ等）を用いた複合材料も提案されているが、比強度、比剛性などの力学特性や特性の安定性において、構造材としての実用性能はプリプレグが優れている。

[0003] 近年、炭素繊維強化複合材料では、成形性、取り扱い性、得られる成形品の力学特性に優れた成形材料が要求されるようになり、工業的にもより高い経済性、生産性が必要になってきている。その要求に対する答えの一つとして、マトリクス樹脂に熱可塑性樹脂を用いたプリプレグの開発が進められている。製造方法の例として、粉末状の熱可塑性樹脂を界面活性剤で分散させた熱可塑性樹脂スラリーを通過させて粉末状の熱可塑性樹脂を把持した炭素繊維テープを作製し、熱と圧力で熱可塑性樹脂を炭素繊維テープ内部に含浸し製造する方法が挙げられる。

[0004] 炭素繊維の優れた特性をコンポジット加工後に生かすには、炭素繊維加工

時に取り扱い性に優れ、毛羽の巻き付きや巻き付きによる破断を低減することが重要である。サイジング剤を塗布していない炭素繊維束は集束性が無く、毛羽を多量に発生し、プリプレグ製造工程中に毛羽がたまり、プリプレグ品位が悪化することがある。そのため、炭素繊維の取り扱い性を向上させるため、通常、炭素繊維束にサイジング剤を塗布し、炭素繊維表面上に耐擦過性のある塗膜を付与する方法が行われている（特許文献1および2参照）。

[0005] 炭素繊維に塗布されたサイジング剤を熱分解しやすくすれば、スーパーエンジニアリングプラスチックのような成形温度の高いマトリクス樹脂を含浸させたプリプレグを用いて炭素繊維強化複合材料を成形する際に高温に加熱されたサイジング剤が分解または揮発してマトリクス樹脂中の気体の量を低減できるので、成形物の内部のボイドを抑制できる（特許文献3参照）。

[0006] また、マトリクス樹脂を含浸する前には、炭素繊維表面には炭素繊維とマトリクス樹脂との接着性を向上させるために、通常、炭素繊維に気相酸化や液相酸化等の酸化処理を施し、炭素繊維表面にカルボキシル基やアルデヒド基といった酸素含有官能基を導入する方法が行われている（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：米国特許第3, 957, 716号明細書

特許文献2：特開昭57-171767号公報

特許文献3：国際公開第2020/0138139号

特許文献4：特開平04-361619号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 一方で、上記のようにサイジング剤を加熱処理によって炭素繊維表面から取り除く場合、サイジング剤の種類によっては熱分解させるのに高い温度が必要となり、マトリクス樹脂に物性を反映させるのに必要な炭素繊維表面の

酸素含有官能基も分解してしまい、元々の炭素繊維表面と異なってしまう場合があった。

[0009] すなわち、サイジング剤を塗布することにより炭素繊維から毛羽の発生を抑制する検討や熱分解しやすいサイジング剤の検討が行われているが、熱分解しやすいサイジング剤を含有した炭素繊維の加工において、サイジング剤を適用して炭素繊維束の単繊維切れによる毛羽発生抑制と、サイジング剤を含有する前と同じ炭素繊維表面状態に維持できる温度でサイジング剤を分解させて、炭素繊維の表面官能基を多く維持した状態を炭素繊維強化複合材料へ反映させるという発想はなかった。

[0010] 本発明は、上記を鑑みてなされたものであり、サイジング剤を含有する炭素繊維束が取り扱いに優れる場合であっても、炭素繊維束上のサイジング剤が良好な熱分解性を示し、炭素繊維の表面官能基が維持されたままサイジング剤量が低減されることで、高耐熱性熱可塑性樹脂をマトリクス樹脂とする、ボイドの極めて少なく、かつ、炭素繊維の表面特性を反映した炭素繊維強化複合材料を得られるプリプレグの製造に適した、サイジング剤を含有する炭素繊維束およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上述した課題を解決するための本発明は、炭素繊維および下記（i）～（iv）の全てを満たすサイジング剤を含む炭素繊維束である。

（i）下記（a）または（b）のいずれかを満たす。

（a）サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合が60質量%以上

（b）サイジング剤にアセチレン構造を含み、かつ、サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合が20質量%以上

（ii）下記測定条件で求められる熱減量率Aが5.0%以下である。

（iii）下記測定条件で求められる熱減量率Bが11.0%以上である。

（iv）下記測定条件で求められる熱減量率Cが90.0%以上である。

<熱減量率A>

前記サイジング剤を $10 \pm 2 \text{ mg}$ の範囲で秤量しこの秤量した質量を W_{A0} (mg) とする)、熱重量測定装置を用いて、 200 ミリリットル (1 気圧、 25°C における体積) / 分の窒素気流中、 30°C から 10°C / 分の速度で昇温し、 140°C に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定して W_{A1} (mg) とし、下記式 (A) より熱減量率 A を算出する。

$$\text{熱減量率 A (\%)} = \{ (W_{A0} - W_{A1}) / W_{A0} \} \times 100 \cdots (A)$$

<熱減量率 B>

前記サイジング剤を $10 \pm 2 \text{ mg}$ の範囲で秤量し (この秤量した質量を W_{B0} (mg) とする)、熱重量測定装置を用いて、 200 ミリリットル (1 気圧、 25°C における体積) / 分の窒素気流中、 30°C から 10°C / 分の速度で昇温し、 250°C に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定して W_{B1} (mg) とし、下記式 (B) より熱減量率 B を算出する。

$$\text{熱減量率 B (\%)} = \{ (W_{B0} - W_{B1}) / W_{B0} \} \times 100 \cdots (B)$$

<熱減量率 C>

前記サイジング剤を $10 \pm 2 \text{ mg}$ の範囲で秤量し (この秤量した質量を W_{C0} (mg) とする)、熱重量測定装置を用いて、 200 ミリリットル (1 気圧、 25°C における体積) / 分の窒素気流中、 30°C から 10°C / 分の速度で昇温し、 350°C に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定して W_{C1} (mg) とし、下記式 (C) より熱減量率 C を算出する。

$$\text{熱減量率 C (\%)} = \{ (W_{C0} - W_{C1}) / W_{C0} \} \times 100 \cdots (C)。$$

[0012] また、本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束の製造方法は、サイジング剤を炭素繊維に含有させる工程を経た後に、サイジング剤を含有する炭素繊維束を乾燥させる乾燥工程を有することを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、サイジング剤を含有する炭素繊維束が取り扱いに優れる場合であっても、良好な熱分解性により低温で熱分解しやすいサイジング剤が炭素繊維に含有されていることで、ボイドの極めて少なく炭素繊維の表面特性を反映した炭素繊維強化複合材料が得られる、熱可塑性樹脂との組み合

わせに特に好適なサイジング剤を含有する炭素繊維束を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下において、本発明を実施するための形態について説明する。本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束は、炭素繊維および下記 (i) ~ (iv) の全てを満たすサイジング剤を含む炭素繊維束である。

(i) 下記 (a) または (b) のいずれかを満たす。

(a) サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合が60質量%以上

(b) サイジング剤にアセチレン構造を含み、かつ、サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合が20質量%以上

(ii) 下記測定条件で求められる熱減量率Aが5.0%以下である。

(iii) 下記測定条件で求められる熱減量率Bが11.0%以上である。

(iv) 下記測定条件で求められる熱減量率Cが90.0%以上である。

<熱減量率A>

前記サイジング剤を $10 \pm 2 \text{ mg}$ の範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{A0} (mg) とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）／分の窒素気流中、30℃から10℃／分の速度で昇温し、140℃に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{A1} (mg) とする）、下記式 (A) より熱減量率Aを算出する。

$$\text{熱減量率A (\%)} = \{ (W_{A0} - W_{A1}) / W_{A0} \} \times 100 \cdots (A)$$

<熱減量率B>

前記サイジング剤を $10 \pm 2 \text{ mg}$ の範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{B0} (mg) とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）／分の窒素気流中、30℃から10℃／分の速度で昇温し、250℃に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{B1} (mg) とする）、下記式 (B) より熱減量率Bを算出する。

$$\text{熱減量率 B (\%)} = \{ (W_{B0} - W_{B1}) / W_{B0} \} \times 100 \cdots (B)$$

<熱減量率 C>

前記サイジング剤を $10 \pm 2 \text{ mg}$ の範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{C0} （ mg ）とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）／分の窒素気流中、30℃から10℃／分の速度で昇温し、350℃に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{C1} （ mg ）とする）、下記式（C）より熱減量率Cを算出する。

$$\text{熱減量率 C (\%)} = \{ (W_{C0} - W_{C1}) / W_{C0} \} \times 100 \cdots (C)。$$

[0015] 本発明者らの検討により、炭素繊維に含有後に取り扱い性が良くなるサイジング剤を用いた場合、サイジング剤を含有する炭素繊維束上のサイジング剤の熱分解性が低下してサイジング剤が残存しやすく、プリプレグ作製時にボイドが発生しやすいという課題、また、より熱分解させるために高温で加熱すると元の炭素繊維の表面特性を反映できないという課題があることが分かった。本課題に対して、取り扱い性が高いサイジング剤を用いた場合であっても、全サイジング剤中に含有するアルキレングリコール構造の割合を制御、またはアセチレン構造を含み、かつ、アルキレングリコール構造の割合を制御して熱分解性を制御することで、サイジング剤を含有する炭素繊維束の高い取り扱い性とサイジング剤の良好な低温での熱分解性を両立可能であることを見出した。

[0016] 本発明を構成するサイジング剤は下記（a）または（b）のいずれかを満たす必要がある。

（a）サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合が60質量%以上

（b）サイジング剤にアセチレン構造を含み、かつ、サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合が20質量%以上。

[0017] ポリアルキレングリコール構造とは下記一般式（1）の構造である。

[0018]

[化1]



[0019] 一般式 (1) 中、Rは水素原子またはメチル基である。

nは2から20の整数である。

[0020] ポリアルキレングリコール構造の割合を制御したサイジング剤を含有する炭素繊維束は、熱分解する際に炭素繊維の表面と反応することなく良好に熱分解する。その結果、炭素繊維束に残存するサイジング剤量が低減され、元の炭素繊維表面状態を維持しやすくなる。式 (1) 中、Rは水素原子またはメチル基であり、水溶性の観点で水素原子が好ましい。nは2から20の整数であり、分子量を下げて熱分解性を向上させる観点で小さいほうが好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。nが21以上の整数になると、分子量が大きくなり熱分解性が低下する。

[0021] 一般式 (1) で表される構造を含むサイジング剤としては、例えばポリエチレングリコールやアセチレングリコール、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、プロピレングリコールやポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルが挙げられる。それぞれ1種を単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0022] アセチレン構造とは、炭素－炭素間で三重結合をもつ構造である。アセチレン構造を含むサイジング剤としては、アセチレンアルコール、アセチレングリコールなどが挙げられる。

[0023] なお、上記のサイジング剤は1種であってもよいし、2種以上のサイジング剤の混合物でもよい。

[0024] (a) の要件について、サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリ

コール構造の割合は80質量%以上が好ましく、ポリアルキレングリコール構造の割合は大きいほど好ましく、85質量%であることがさらに好ましい。ポリアルキレングリコール構造の割合がサイジング剤全量中の60質量%を下回ると炭素繊維の表面官能基と反応しにくいサイジング剤の接触確率が小さくなり、耐熱性が増加し熱分解しにくくなる。

[0025] 念のために説明すると、サイジング剤がジエチレングリコール ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$) のみである場合のポリアルキレングリコール構造の割合は、約83質量% ($(106 - 18) / 106 \times 100$ (注: 原子量的小数点以下は省いている)) であり、トリエチレングリコール ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$) のみである場合のポリアルキレングリコール構造の割合は、約88質量% ($(150 - 18) / 150 \times 100$ (注: 原子量的小数点以下は省いている)) である。

[0026] (b) の要件について、サイジング剤にアセチレン構造を含む場合、サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合が20質量%以上である必要がある。アセチレン構造を含む場合、アセチレン構造は構造中に三重結合をもつため、化合物がより直線性をもち、絡み合いによる相互作用が減少する。そのため、ポリアルキレングリコール構造の割合が20質量%以上であると良好な熱分解性を発現する。20質量%を下回るとアセチレン構造の割合が増えることで耐熱性が増加し熱分解しにくくなる。アセチレン構造を含む場合、サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合は50質量%以上がより好ましい。

[0027] 念のために説明すると、サイジング剤がビス(1-ヒドロキシエチル)アセチレン ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CCCH}(\text{OH})\text{CH}_3$) のみである場合のアセチレン構造の割合は、約21質量% ($24 / 114 \times 100$ (注: 原子量的小数点以下は省いている)) である。

[0028] 炭素繊維に含有する全サイジング剤中のポリアルキレングリコール構造の割合とアセチレン構造の割合は、サイジング剤の構造式が分かっている場合、構造式から算出できる。不明である場合はサイジング剤を含有する炭素繊維

維束からサイジング剤を抽出し、プロトンNMR、カーボンNMR、質量分析、TOF-SIMSなどの公知の方法で構造を同定し割合を算出できる。成分が複数ある場合はカラムを用いて分取して評価を行う。以下に抽出条件の一例を示す。

[0029] <抽出条件>

クロロホルムとメタノールを1対1で混合した100mL溶液に秤量した1gのサイジング剤を含有する炭素繊維束を加えた後、超音波照射を30分、一晩静置する。得られた抽出液を回収し、蒸発乾固する。サイジング剤を含有する炭素繊維束に対する抽出物の質量%を算出し、炭素繊維束中のサイジング剤含有量の測定結果と誤差10%の範囲で一致することを確認する。数回繰り返しても一致していないときは、本発明の対象から外れる。

[0030] 炭素繊維束に含まれるサイジング剤中にポリアルキレングリコール構造以外の構造としてエポキシ基、アミノ基やオキサゾリン基が含有されると炭素繊維の表面官能基と反応して耐熱性が向上して熱分解しにくくなる。そのため、エポキシ基、アミノ基やオキサゾリン基を含むサイジング剤はサイジング剤全質量の30質量%以下が好ましく、実質的に含有しないことが好ましい。「実質的に含有しない」とはサイジング剤100質量%中、1質量%未満を意味する。

[0031] 炭素繊維束上のサイジング剤中にエポキシ基、アミノ基やオキサゾリン基を含むサイジング剤を含有しているかは、サイジング剤の構造式が分かっている場合、構造式から算出できる。不明である場合はサイジング剤を含有する炭素繊維束からサイジング剤を抽出し、プロトンNMR、カーボンNMR、質量分析、TOF-SIMSなどの公知の方法で構造を同定し割合を算出できる。成分が複数ある場合はカラムを用いて分取する操作を追加して評価を行うことで構造を同定し割合を算出できる。

[0032] 本発明を構成するサイジング剤は、下記測定条件で求められる熱減量率Aが5.0%以下である必要がある。

[0033] <熱減量率Aの測定条件>

サイジング剤を $10 \pm 2 \text{ mg}$ の範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{A0} （ mg ）とする）、熱重量測定装置を用いて、 200 ミリリットル（ 1 気圧、 25°C における体積）／分の窒素気流中、 30°C から 10°C ／分の速度で昇温し、 140°C に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{A1} （ mg ）とする）、下記式（A）より熱減量率 A を算出する。

$$\text{熱減量率 } A (\%) = \{ (W_{A0} - W_{A1}) / W_{A0} \} \times 100 \cdots (A)。$$

[0034] 熱減量率 A が 5.0% 以下であれば、未処理の炭素繊維にサイジング剤を付着させる際において、サイジング剤が熱分解したり揮発したりすることを抑制できる。よって、開繊などの機械的摩擦による毛羽立ちの少なく、取り扱い性に優れるサイジング剤を含有する炭素繊維束が得られる。

[0035] 熱減量率 A が 5.0% を超えると、熱減量率 A を大きくするような成分がサイジング剤に多く含まれることになる。このような熱減量率 A を大きくする成分は分子量が小さく、炭素繊維に付着する力が減少するため、熱減量率 A が大きいほど炭素繊維に付着できず、取り扱い性に劣るサイジング剤を含む炭素繊維束となる。

[0036] 熱減量率 A は 3.0% 以下であることが好ましく、 1.0% 以下であることがより好ましい。熱減量率 A の値は小さいほど好ましく、 0% であることが特に好ましい。すなわち、熱減量率 A の下限値は 0% が好ましい。

[0037] 本発明を構成するサイジング剤は、下記測定条件で求められる熱減量率 B が 11.0% 以上である必要がある。

[0038] <熱減量率 B >

サイジング剤を $10 \pm 2 \text{ mg}$ の範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{B0} （ mg ）とする）、熱重量測定装置を用いて、 200 ミリリットル（ 1 気圧、 25°C における体積）／分の窒素気流中、 30°C から 10°C ／分の速度で昇温し、 250°C に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{B1} （ mg ）とする）、下記式（B）より熱減量率 B を算出する。

熱減量率B (%) = { (W_{B0} - W_{B1}) / W_{B0} } × 100・・・(B)。

[0039] 熱減量率Bが11.0%以上であれば、サイジング剤を含有する炭素繊維束を低温で加熱する段階において、サイジング剤の熱分解または揮発による気体の発生のおほとんどが完了し炭素繊維強化複合材料から除去される。このためボイドが残留しにくく、元の炭素繊維の表面特性を発現できる品質の良好な成形物（炭素繊維強化複合材料）が得られる。

[0040] 熱減量率Bが11.0%未満であると、熱減量率Bを小さくするような成分がサイジング剤に多く含まれることになる。このような熱減量率Bを小さくする成分は分子量が大きく、炭素繊維表面を被覆しやすいため、熱減量率Bが小さいほど加熱処理後の炭素繊維束表面が、元の炭素繊維が表面と異なりやすいサイジング剤を含有する炭素繊維束となる。

[0041] 熱減量率Bは30.0%以上であることが好ましく、60.0%以上であることがより好ましく、90.0%以上であることがさらに好ましい。熱減量率Bの値は大きいほど好ましく、100.0%であることが特に好ましい。すなわち、熱減量率Bの上限値は100.0%が好ましい。

[0042] 本発明を構成するサイジング剤は、下記測定条件で求められる熱減量率Cが90.0%以上である必要がある。

[0043] <熱減量率C>

前記サイジング剤を10±2mgの範囲で秤量し（この秤量した質量をW_{C0}。(mg)とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）／分の窒素気流中、30℃から10℃／分の速度で昇温し、350℃に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量をW_{C1}（mg）とする）、下記式（C）より熱減量率Cを算出する。

熱減量率C (%) = { (W_{C0} - W_{C1}) / W_{C0} } × 100・・・(C)。

[0044] 熱減量率Cが90.0%以上であれば、サイジング剤が含有する炭素繊維束の加熱が完了する段階において、サイジング剤の分解または揮発による気体の発生のおほとんどが完了し炭素繊維強化複合材料から除去される。このため

ボイドが残留しにくく、品質の良好な炭素繊維強化複合材料が得られる。

[0045] 熱減量率Cが90.0%未満であると、熱減量率Cを小さくするような成分がサイジング剤に多く含まれることになる。このような熱減量率Cを小さくする成分は空気下での耐熱性が高く、炭素繊維表面で残渣となりやすいため、熱減量率Cが小さいほど加熱処理後の炭素繊維束表面が、元の炭素繊維が表面と異なりやすいサイジング剤を含有する炭素繊維束となる。

[0046] 熱減量率Cは90.0%以上であり、95.0%以上であることがより好ましく、99.0%以上であることがさらに好ましい。熱減量率Cの値は大きいほど好ましく、100.0%であることが特に好ましい。すなわち、熱減量率Cの上限値は100.0%が好ましい。

[0047] かかる熱減量率A、熱減量率Bおよび熱減量率Cは、サイジング剤中に含まれる元素、部分構造の種類や、後述する数平均分子量Mnを変更することで制御することができる。

[0048] なお、熱減量率A、熱減量率Bおよび熱減量率Cは、サイジング剤を評価した数値と、サイジング剤を含有する炭素繊維束から以下の抽出条件で抽出したサイジング剤を評価した数値とで各々差異は見られなかった。

[0049] <抽出条件>

クロロホルムとメタノールを1対1で混合した100mL溶液に秤量した1gのサイジング剤を含有する炭素繊維束を加えた後、超音波照射を30分、一晩静置する。得られた抽出液を回収し、蒸発乾固する。サイジング剤を含有する炭素繊維束に対する抽出物の質量%を算出し、炭素繊維束中のサイジング剤含有量の測定結果と誤差10%の範囲で一致することを確認する。

[0050] 本発明を構成するサイジング剤は数平均分子量Mnが120以上、300未満が好ましい。上記の数平均分子量Mnはゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下、GPCと略記）法で測定され、ポリスチレンを標準物質として得られるものである。Mnを300未満とすることで、分子鎖が短くなり熱分解性が向上するため、より低い温度、より短時間で熱分解させることが

可能となる。250以下がより好ましく、200以下がさらに好ましい。一方、付与の点では、120以上とすることで、未処理の炭素繊維に含有させる際、サイジング剤が揮発したり熱分解したりすることを抑制できる。135以上がより好ましい。

[0051] サイジング剤を含有する炭素繊維束上のサイジング剤の数平均分子量 M_n は、サイジング剤を含有する炭素繊維束からサイジング剤を上記抽出法で抽出し、GPC評価することで確認できる。

[0052] <数平均分子量 M_n の測定方法>

サイジング剤の数平均分子量はGPCを用いてポリスチレンを標準物質とした公知

の方法で測定できる。GPCの測定条件として、本発明では、以下の条件を採用するものとする。

測定装置：島津製作所製

使用カラム：TOSOH BIOSCIENCE製 TSK gel HXL-L + TSK gel α -3000

溶離液：ジメチルホルムアミド 0.01mol/L 臭化リチウム溶液

標準物質：ポリスチレン（東ソー社製）

検出器：示唆屈折計（島津製作所製）。

[0053] なお、本発明を構成するサイジング剤の成分が複数である場合、それらの混合物についての測定値を数平均分子量 M_n とする。

[0054] 本発明に用いられるサイジング剤は芳香環を実質的に含有しないことが好ましい。ビスフェノールAやベンゼンなどの芳香環を含む構造は耐熱性が高いため、サイジング剤中に含有すると熱分解性が低下する。「実質的に含有しない」とはサイジング剤100質量%中、1質量%未満を意味する。

[0055] サイジング剤を含有する炭素繊維束上のサイジング剤に芳香環がどの割合で含有しているかは、サイジング剤の構造式が分かっている場合は構造式から確認できる。不明である場合はサイジング剤を含有する炭素繊維束からサイジング剤を抽出し、プロトンNMR、カーボンNMR、質量分析、TOF

ー S I M S などの公知の方法で構造を同定し割合を算出できる。成分が複数ある場合はカラムを用いて分取する操作を追加して評価を行うことで構造を同定し割合を算出できる。

[0056] 本発明を構成するサイジング剤を含有する炭素繊維束のサイジング剤含有量は、サイジング剤を含有する炭素繊維束 100 質量%中、0.3 質量%以上 1.2 質量%以下であることが好ましい。なお、炭素繊維束が複数のサイジング剤を含有する場合は複数のサイジング剤の合計量を炭素繊維束のサイジング剤含有量とする。

[0057] サイジング剤含有量を 0.3 質量%以上とすることで、サイジング剤を含有する炭素繊維束の取り扱い性を向上させ、製造時や加工時の毛羽発生を抑制し、炭素繊維シートの平滑性等の品位を向上させることができる。付着量は 0.4 質量%以上がより好ましく、0.5 質量%以上がさらに好ましい。一方、サイジング剤含有量を 1.2 質量%以下とすることで、低温短時間で残存量を減少させることが可能なため、マトリクス樹脂への影響を低減することが可能である。サイジング剤含有量は 1.0 質量%以下がより好ましく、0.8 質量%以下がさらに好ましい。

[0058] 本発明を構成するサイジング剤含有炭素繊維束は、酸化雰囲気下で 250℃、20 秒加熱した後の炭素繊維束を、X線源として A I K α を用い、X線光電子分光法によって光電子脱出角度 45° で測定した際の繊維表面の C_{1s} 内殻スペクトルのエネルギー 286.1 eV (C-O) において検出される光電子強度 (b) (cps) と、結合エネルギー 284.6 eV (C-C) において検出される光電子強度 (a) (cps) との比率 (光電子強度 (b) / 光電子強度 (a)) が 0.2 以上、0.8 以下であることが好ましい。

[0059] なお、以下では、X線源として A I K α を用い、X線光電子分光法によって光電子脱出角度 45° で測定した際の繊維表面の C_{1s} 内殻スペクトルのエネルギー 286.1 eV (C-O) において検出される光電子強度 (b) (cps) と、結合エネルギー 284.6 eV (C-C) において検出される光電子強度 (a) (cps) との比率を「光電子強度比率 (b) / (a)」

あるいは単に「光電子強度比率」と記載することがある。

[0060] 炭素繊維表面には、近接原子の種類や結合状態の異なる複数の炭素原子が存在するため、X線光電子分光法によって測定される炭素繊維表面の C_{1s} 内殻スペクトルは、結合エネルギーの異なる複数のサブピークの複合ピークとして得られる。 C_{1s} 内殻スペクトルの結合エネルギー 284.6 eV は、結合状態が $C-H$ 、 $C-C$ 、 $C=C$ に帰属されるサブピークの中心位置となる結合エネルギーである。一方、 C_{1s} 内殻スペクトルの結合エネルギー 286.1 eV は、結合状態が $C-O$ に帰属されるサブピークの中心位置となる結合エネルギーである。したがって、結合エネルギー 284.6 eV において検出される光電子強度 (a) (cps)と、結合エネルギー 286.1 eV において検出される光電子強度 (b) (cps)との光電子強度比率 $(b)/(a)$ は、炭素繊維表面の $C-O$ 結合を有する炭素原子の割合を表し、光電子強度比率 $(b)/(a)$ が小さいほど $C-O$ 結合を有する炭素原子が少ない。

[0061] 本発明において、炭素繊維表面の光電子強度比率 $(b)/(a)$ が 0.8 以下では、炭素繊維表面に残存する $C-O$ 結合を有するサイジング剤が極めて微量となり好ましい範囲である。小さいほど加熱処理した後の炭素繊維表面がサイジング剤を含有する前の炭素繊維の表面に近くなる。そのため、元の炭素繊維の表面特性をマトリクス樹脂に反映させることができる。特に、 0.5 以下がさらに好ましい範囲である。 0.2 以上では元の炭素繊維の表面官能基が残存しており、マトリクス樹脂に表面物性を反映できる。特に 0.3 以上がより好ましい範囲である。

[0062] 加熱において、酸化性雰囲気とは酸化性の気体（酸素、オゾンなど）が多く含む雰囲気であり、取り扱い性の観点から空気が望ましい。

[0063] サイジング剤を含有する炭素繊維束の 250°C 20秒加熱は下記の手順で行うことができる。サイジング剤を含有する炭素繊維束を、ローラーを介して加熱空気雰囲気に導入し、サイジング剤を熱分解させる。巻出工程に設置したサイジング剤を含有する炭素繊維束を加熱炉前フリーローラーと加熱炉

後フリーローラーを介して加熱炉に通過させて巻取工程で巻き取る。クリールからの解舒張力は800gとし、工程速度は6m/min、加熱炉中で250℃となる区間は2mに調整して加熱時間が20秒になるようにした。この加熱処理後のサイジング剤を含有する炭素繊維束のXPS測定を行うことで、炭素繊維表面の光電子強度比率(b)/(a)、炭素繊維束中のサイジング剤含有量の測定をすることで加熱処理した後の含有量を得る。

[0064] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束は、酸化性雰囲気下で250℃20秒間加熱処理した後のサイジング剤含有量が0.02質量%以上、0.1質量%以下とできる。なお、炭素繊維束が複数のサイジング剤を含有する場合は複数のサイジング剤の合計量を炭素繊維束のサイジング剤含有量とする。

[0065] 酸化性雰囲気下で250℃20秒間加熱処理した後のサイジング剤含有量が0.1質量%以下であれば、サイジング剤の熱分解または揮発による気体の発生がほとんどが完了し炭素繊維強化複合材料から除去される。このためボイドが残留しにくく、元の炭素繊維の表面特性を反映した品質の良好な成形物（炭素繊維強化複合材料）が得られる。特に、サイジング剤含有量は0.08質量%未満がより好ましく、0.06質量%未満がさらに好ましく、0.04質量%以下が特に好ましい範囲である。

[0066] 酸化性雰囲気下で250℃20秒間加熱処理した後のサイジング剤含有量が0.02質量%以上では元の炭素繊維の表面官能基が維持されるため好ましい範囲である。

[0067] 本発明において、サイジング剤付与前の炭素繊維表面に存在する酸素原子の量は特に制限されないが、得られる炭素繊維強化複合材料の機械物性の観点から、炭素繊維のX線電子分光法で測定される炭素繊維の表面酸素濃度（官能基量、O/C）が0.11以上、0.25以下であることが好ましく、0.15以上、0.20以下であることがより好ましい。炭素繊維の表面官能基量が少なすぎると、炭素繊維とマトリクス樹脂の接着性が低くなりやすい傾向があり、一方、官能基量が多すぎると、加熱を伴う炭素繊維強化複合

材料の加工時に官能基が分解しやすいため加工前後での官能基量の差が大きく元の炭素繊維の特性を反映させづらい傾向がある。

[0068] 本発明に用いるサイジング剤付与前の炭素繊維は、繊維－繊維間摩擦係数が0.25以上、0.43以下であることが好ましい。0.25以上では単繊維間に力がかかりやすく集束性が向上しやすい。0.28以上がより好ましく、0.30以上がさらに好ましい。0.43以下では炭素繊維束内の単糸間の摩擦力が低減するため、炭素繊維束をボビンからの引き出した際に摩擦により生じる毛羽が減少する。0.39以下がより好ましく、0.35以下がさらに好ましい。繊維－繊維間摩擦係数は、炭素繊維表面のラフネス、表面処理の種類、量等により制御できる。

[0069] 次に、本発明で用いるサイジング剤を含有する炭素繊維束を構成する成分について説明する。

[0070] 本発明で用いられる炭素繊維としては特に制限は無いが、力学特性の観点からは、ポリアクリロニトリル系炭素繊維が好ましく用いられる。本発明に用いられるポリアクリロニトリル系炭素繊維束は、ポリアクリロニトリル系重合体からなる炭素繊維前駆体繊維を酸化性雰囲気中で最高温度200～300℃で耐炭化処理した後、不活性下雰囲気下中、最高温度500～1200℃で予備炭化処理を行い、次いで不活性雰囲気中、最高温度1200～2000℃で炭化処理することで得られる。

[0071] 本発明において、炭素繊維束とマトリクス樹脂との接着性を向上させるため、炭素繊維束に酸化処理を施すことで酸素含有官能基を表面に導入することが好ましい。酸化処理方法としては、気相酸化、液相酸化および液相電解酸化が用いられるが、生産性が高く、均一処理ができるという観点から、液相電解酸化が好ましく用いられる。

[0072] 本発明において、液相電解酸化で用いられる電解液としては、酸性電解液およびアルカリ性電解液が挙げられる。酸性電解液としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、および炭酸等の無機酸、酢酸、酪酸、シュウ酸、アクリル酸、およびマレイン酸等の有機酸、または硫酸アンモニウムや

硫酸水素アンモニウム等の塩が挙げられる。なかでも、強酸性を示す硫酸と硝酸が好ましく用いられる。アルカリ性電解液としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび水酸化バリウム等の水酸化物の水溶液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムおよび炭酸アンモニウム等の炭酸塩の水溶液、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウムおよび炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩の水溶液、アンモニア、水酸化テトラアルキルアンモニウムおよびヒドラジンの水溶液等が挙げられる。

[0073] 次に、本発明にかかるサイジング剤を含有する炭素繊維束の製造方法について述べる。

[0074] まず、本発明を構成するサイジング剤の炭素繊維への含有（付与）手段について述べる。

[0075] 本発明において、サイジング剤は溶媒で希釈し、均一な溶液として用いることが好ましい。このような溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、およびジメチルアセトアミド等が挙げられるが、なかでも、取り扱いが容易であり、安全性の観点から有利であることから、水が好ましく用いられる。

[0076] サイジング剤を付与する手段としては、例えば、ローラーを介してサイジング剤の溶液に炭素繊維束を浸漬する方法、サイジング剤の溶液の付着したローラーに炭素繊維束を接する方法、サイジング剤の溶液を霧状にして炭素繊維束に吹き付ける方法等があるが、本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束を製造する上では、ローラーを介してサイジング剤の溶液に炭素繊維を浸漬する方法が好ましく用いられる。また、サイジング剤の付与手段は、バッチ式と連続式いずれでもよいが、生産性がよくバラツキが小さくできる連続式が好ましく用いられる。また、サイジング剤の付与時に、炭素繊維を超音波で加振させることも好ましい態様である。

- [0077] 本発明において、サイジング剤の溶液を付与した後、乾燥工程として接触式乾燥手段によって、例えば、加熱したローラーに炭素繊維束を接触させることにより乾燥させてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得ることが好ましい。加熱したローラーに導入された炭素繊維束は、張力によって加熱したローラーに押し付けられ、急速に乾燥されるため加熱したローラーで拡張された炭素繊維束の扁平な形態がサイジング剤によって固定されやすい。扁平な形態となった炭素繊維束は、単繊維間の接触面積が小さくなるため、サイジング剤を加熱分解する際に気体との接触面積が増え分解効率が高くなりやすい。また、本発明において、予備乾燥工程として加熱したローラーを通過させた後、第2乾燥工程としてさらに熱処理を加えてもよい。該第2乾燥工程としての熱処理には、高温での熱処理を実施し易い非接触方式の加熱方式が好ましい。該熱処理を行うことでサイジング剤に残存している希釈溶媒を更に除去し、サイジング剤の粘度を安定化することができるため、安定して溶出性を高めることができる。乾燥温度としては、 $110\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が好ましい。 110°C 以上の場合、サイジング剤の水分率を減少できるため熱分解性を高めやすい。 120°C 以上がより好ましい。一方、乾燥温度の上限を 140°C 以下とすることで、サイジング剤の部分的揮発を抑制することができ取り扱い性を維持させやすい。 135°C 以下がより好ましい。
- [0078] また、前記熱処理は、マイクロ波照射および／または赤外線照射で行うことも可能である。

実施例

- [0079] 次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例の記載により制限されるものでも、限定して解釈されるものでもない。
- [0080] <炭素繊維束中のサイジング剤含有量および炭素繊維の熱分解量の測定方法>

2. 0 ± 0.5 gのサイジング剤を含有する炭素繊維束を秤量 (W_1 (g)) (小数第4位まで読み取り) した後、50ミリリットル／分の窒素気流中、 450°C の温度に設定した電気炉 (容量 120 cm^3) に15分間放置し、

サイジング剤を完全に熱分解させた。そして、20リットル／分の乾燥窒素気流中の容器に移し、15分間冷却した後の炭素繊維束を秤量 (W_2 (g)) (小数第4位まで読み取り) して、 $W_1 - W_2$ によりサイジング剤の質量を求めた。このサイジング剤の質量を、サイジング剤を含有する炭素繊維束100質量%に対する質量%に換算した値 (小数第3位を四捨五入) を、サイジング剤含有量 (質量%) とした。測定は2回おこない、その平均値をサイジング剤含有量とした。炭素繊維にサイジング剤を含有させていない場合、本測定で得られる値は炭素繊維の熱分解量とする。

[0081] 本発明において、以下の基準で酸化雰囲気下250℃20秒加熱処理後の炭素繊維束中のサイジング剤含有量の好ましい範囲を4段階で評価した。

A: サイジング剤含有量が0.02質量%以上0.06質量%未満

B: サイジング剤含有量が0.06質量%以上0.08質量%未満

C: サイジング剤含有量が0.08質量%以上0.10質量%以下

D: サイジング剤含有量が0.02質量%未満、または0.10質量%を超える。

[0082] <炭素繊維の表面酸素濃度 (O/C)>

炭素繊維の表面酸素濃度 (O/C) は次の手順に従って、X線光電子分光法によって測定した。まず、炭素繊維を20mmにカットして、銅製の試料支持台に拵けて並べた後、X線源としてAl K $\alpha_{1,2}$ を用い、試料チャンバー内を 1×10^{-8} Torrに保ち、光電子脱出角度を45°としてX線光電子分光測定を行った。なお、測定時の帯電に伴うピークの補正值として、C_{1s}の主ピークの結合エネルギー値を、285 eVに合わせた。C_{1s}ピーク面積を、結合エネルギー値として275から290 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。O_{1s}ピーク面積を、結合エネルギーとして525から540 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。X線光電子分光法装置として、アルバック・ファイ (株) 製ESCA-1600を用いた。

[0083] <炭素繊維表面の光電子強度比率 (b) / (a)>

炭素繊維表面の光電子強度比率 $(b) / (a)$ は上記の手順に従い求めた C_{1s} 内殻スペクトルから次の手順に従って求めた。 C_{1s} ピーク面積を求めた $282 \sim 292 \text{ eV}$ の直線ベースラインを光電子強度の原点と定義して、結合エネルギー 284.6 eV で検出される光電子強度 (a) (cps : 単位時間当たりの光電子強度) と、結合エネルギー 286.1 eV において検出される光電子強度 (b) (cps) を求め、 $(b) / (a)$ を算出した。

[0084] 本発明において、以下の基準で元の炭素繊維表面状態との同等性の好ましい範囲を4段階で評価した。

A : 光電子強度比率 $(b) / (a)$ が 0.3 以上 0.5 以下

B : 光電子強度比率 $(b) / (a)$ が 0.5 を超え 0.6 以下

C : 光電子強度比率 $(b) / (a)$ が 0.2 以上 0.3 未満、または 0.6 を超え 0.8 以下

D : 光電子強度比率 $(b) / (a)$ が 0.2 未満、または 0.8 を超える。

[0085] <繊維－繊維間摩擦係数の測定方法>

繊維－繊維間摩擦係数は以下の手順で求めた。回転しないように固定されたボビン上に厚みが均一となるよう $5 \sim 10 \text{ mm}$ 厚、巻密度 $0.9 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ の範囲で巻き付けたサイジング剤を含有する炭素繊維束の表面に、巻状物と同じ炭素繊維束を接触角 $3\pi \text{ (rad)}$ になるよう円周上に重ならないよう巻き付けた。巻き付けた炭素繊維束の一方の端部に錘 ($T1 = 0.25 \text{ g/tex}$) をつけて、反対端をばねばかりで 1 m/min の速度で引っ張り、巻き付けた炭素繊維束が動き出す際の張力を $T2 \text{ (g/tex)}$ として、下記式から繊維－繊維間摩擦係数を算出した。測定は2回おこない、その平均値を繊維－繊維間摩擦係数とした。なお、測定ボビンは測定2時間以上前に測定雰囲気温湿度条件 (測定条件 : $23 \pm 3^\circ\text{C} / 60 \pm 5\%$) に置いたものを使用した。

[0086] 繊維－繊維間摩擦係数 $= \ln(T2 / T1) / \theta$

$T2$: 炭素繊維束が動き出す際の張力

$T1$: 錘質量 ($= 0.25 \text{ g} / \text{tex}$)

θ : 巻状物と巻きつけた糸との合計接触角 ($= 3\pi \text{ rad}$)。

[0087] <CF擦過毛羽の測定方法>

直径が20mm、表面粗さ R_{max} (JIS B 0601 (1982)) が $0.3 \mu\text{m}$ である金属バー (材質: ステンレスSUS304製) 4本を、150mm間隔、かつ、炭素繊維束が金属バーに合計で $1.57\pi \text{ (rad)}$ の角度で接触しながら通過するように上下方向に配置した。そして、金属バーに炭素繊維束を掛け渡し、パッケージからの解舒張力を500gに設定し、駆動ロールで毎分6mの速さで炭素繊維束を牽引して金属バーを通過させ、4本目の金属バーを通過後の繊維糸条に対して側面から直角にレーザー光線を照射し、毛羽検出装置で毛羽数を1分間検出カウントし、個数を記録した。本発明において、下記の基準で取扱性の好ましい範囲を3段階で評価し、AとBを合格とし、Cを不合格とした。

A : 毛羽 4個/m未満

B : 毛羽 4個/m以上、8個/m未満

C : 毛羽 8個/m以上

各実施例および各比較例で用いた材料と成分は下記の通りである。

[0088] (A) 成分:

A-1 : トリエチレングリコール

(分子量: 150、富士フィルム和光純薬株式会社製)

A-2 : ポリエチレングリコール

(分子量: 200、三洋化成工業株式会社製PEG200)

A-3 : アセチレングリコール系界面活性剤

(分子量: 290、日信化学工業株式会社製 “サーフィノール (登録商標)” 440)

A-4 : ポリエチレングリコール

(分子量: 300、三洋化成工業株式会社製 PEG300)

A-5 : ポリプロピレングリコール

(分子量：400、三洋化成工業株式会社製 ニューポールGP400)

A-6：ジエチレングリコール

(分子量：106、富士フイルム和光純薬株式会社製)

A-7：ポリエチレングリコール

(分子量：600、三洋化成工業株式会社製 PEG600)

A-8：ポリプロピレングリコール

(分子量：600、三洋化成工業株式会社製 PPG600)

A-9：アセチレングリコール系界面活性剤

(分子量：466、日信化学工業株式会社製、“サーフィノール（登録商標）”465)

A-10：ビスフェノールAエチレンオキシド付加物

(分子量：490、三洋化成工業株式会社製 ニューポール BPE60)

。

A-11：グリセロールポリグリシジルエーテル

(分子量：400、ナガセケムテックス株式会社製 “デナコール（登録商標）” Ex-313)

A-12：4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル

(分子量：206、東京化成工業株式会社製)

A-13：ポリエチレンイミン

(分子量：800、BASFジャパン（株）製 “Lupasol（登録商標）” FG）。

[0089] まず、参考例を説明する。参考例は次の2つの工程からなる。

[0090] （参考例1）

・原料となる炭素繊維を製造する工程

アクリロニトリル共重合体を紡糸し、焼成し、総フィラメント数12,000本、総繊維度800テックス、ストランド引張強度5.1GPa、ストランド引張弾性率240GPaの炭素繊維を得た。次いで、その炭素繊維束を、炭酸水素アンモニウム水溶液を電解液として、電気量を炭素繊維1g当た

り 80 クーロンで電解表面処理した。この電解表面処理を施された炭素繊維を続いて水洗し、150℃の加熱空气中で水の除去を目的とした乾燥し、原料となる炭素繊維を得た。この第1工程で得られた炭素繊維の熱分解量、表面酸素濃度と炭素繊維束表面の光電子強度比率、繊維－繊維間摩擦係数測定を行った。その結果、炭素繊維束の熱分解量は0.05質量%、炭素繊維の表面酸素濃度は0.18、炭素繊維束表面の光電子強度比率は0.4、繊維－繊維間摩擦係数は0.42となった。

[0091] ・加熱処理後の炭素繊維束中のサイジング剤含有量および炭素繊維表面状態の評価

前工程で得られた炭素繊維を記載の方法で250℃20秒加熱処理後、続いて、熱分解量測定と炭素繊維束表面の光電子強度比率測定を行った。

[0092] その結果、炭素繊維の熱分解量は0.04質量%、光電子強度比率は0.4となり、加熱処理後も処理前と非常に近い値を示すことが分かった。以上の結果を表1にまとめた。

[0093]

[表1]

表 1

	単位	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
炭素繊維の表面酸素濃度	—	0.18	0.18	0.05	0.05
炭素繊維の繊維-繊維間摩擦係数	—	0.42	0.42	0.23	0.23
第1の(A)成分	—	—	—	—	—
第2の(A)成分	—	—	—	—	—
ポリアルキレングリコール構造の割合	質量%	—	—	—	—
アセチレン構造の割合	質量%	—	—	—	—
熱減量率A	%	—	—	—	—
熱減量率B	%	—	—	—	—
熱減量率C	%	—	—	—	—
サイジング剤の数平均分子量M _n	—	—	—	—	—
サイジング剤中の芳香環の割合	質量%	—	—	—	—
炭素繊維の乾燥温度	°C	—	—	—	—
加熱処理前の炭素繊維の熱分解量	質量%	0.05	0.05	0.02	0.02
加熱処理前の炭素繊維表面の 光電子強度比率 (b) / (a)	—	0.4	0.4	0.2	0.2
加熱処理の温度	°C	250	400	250	400
加熱処理の時間	秒	20	20	20	20
加熱処理後の炭素繊維の熱分解量	質量%	0.04	0.01	0.01	0.01
加熱処理後の炭素繊維表面の 光電子強度比率 (b) / (a)	—	A(0.4)	D(0.1)	C(0.2)	D(0)
CF擦過毛羽	個/m	—	—	—	—

[0094] (参考例2)

上記加熱処理後の炭素繊維束中のサイジング剤含有量および炭素繊維表面状態の評価において熱処理温度を400°Cに変更した以外は参考例1と同様にして加熱処理後の炭素繊維を得て、各種評価を行った。結果は表1に示す通りであり、炭素繊維束表面の光電子強度比率が低下した。

[0095] (参考例3)

上記原料となる炭素繊維を製造する工程において、電気量を炭素繊維1g

当たり 10 クーロンで電解表面処理に変更した以外は参考例 1 と同様にして炭素繊維を得て、各種評価を行った。結果は表 1 に示す通りであり、加熱処理後も処理前と非常に近い値を示すことが分かったが、元の炭素繊維の官能基量が少なかった。

[0096] (参考例 4)

上記原料となる炭素繊維を製造する工程において、電気量を炭素繊維 1 g 当たり 10 クーロンで電解表面処理に変更し、加熱処理後の炭素繊維束中のサイジング剤含有量および炭素繊維表面状態の評価において熱処理温度を 400℃に変更した以外は参考例 1 と同様にして炭素繊維を得て、各種評価を行った。結果は表 1 に示す通りであり、加熱処理後も処理前と非常に近い値を示すことが分かったが、元の炭素繊維の官能基量が少なかった。

[0097] 次に、本実施例 1 の説明を行う。本実施例 1 は、次の第 1～4 の工程からなる。

[0098] (実施例 1)

・第 1 の工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

アクリロニトリル共重合体を紡糸し、焼成し、総フィラメント数 12,000 本、総繊度 800 テックス、ストランド引張強度 5.1 GPa、ストランド引張弾性率 240 GPa の炭素繊維を得た。次いで、その炭素繊維束を、炭酸水素アンモニウム水溶液を電解液として、電気量を炭素繊維 1 g 当たり 80 クーロンで電解表面処理した。この電解表面処理を施された炭素繊維を続いて水洗し、150℃の加熱空気中で水の除去を目的とした乾燥し、原料となる炭素繊維を得た。この第 1 工程で得られた炭素繊維の表面酸素濃度と炭素繊維束表面の光電子強度比率、繊維－繊維間摩擦係数測定を行った。

[0099] ・第 2 の工程：サイジング剤を炭素繊維に含有させる工程

サイジング剤として (A-1) を表 2 の組成とし、水を加えて溶解して約 1.5 質量%の水溶液を得た。この水溶液をサイジング剤の溶液として用い、浸漬法によりサイジング剤を表面処理された炭素繊維束に含有した後、乾燥工程としてホットローラーで 120℃の温度で 5 秒熱処理をして、サイジ

ング剤を含有する炭素繊維束を得た。サイジング剤含有量は、表面処理されたサイジング剤を含有する炭素繊維束全量100質量%中、0.7質量%となるように調整した。また、以下の方法でサイジング剤の熱減量率評価を行ったところ、熱減量率Aは4.8%、熱減量率Bは99.5%、熱減量率Cは99.8%であった。

[0100] <熱減量率A>

前記サイジング剤を 10 ± 2 mgの範囲で秤量し（この測定された質量を W_{A1} (mg)とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）/分の窒素気流中、30℃から10℃/分の速度で昇温し、140℃に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{A1} (mg)とする）、下記式（A）より熱減量率Aを算出する。

$$\text{熱減量率A (\%)} = \{ (W_{A0} - W_{A1}) / W_{A0} \} \times 100 \cdots (A)$$

<熱減量率B>

前記サイジング剤を 10 ± 2 mgの範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{B0} (mg)とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）/分の窒素気流中、30℃から10℃/分の速度で昇温し、250℃に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{B1} (mg)とする）、下記式（B）より熱減量率Bを算出する。

$$\text{熱減量率B (\%)} = \{ (W_{B0} - W_{B1}) / W_{B0} \} \times 100 \cdots (B)$$

<熱減量率C>

前記サイジング剤を 10 ± 2 mgの範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{C0} (mg)とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）/分の窒素気流中、30℃から10℃/分の速度で昇温し、350℃に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{C1} (mg)とする）、下記式（C）より熱減量率Cを算出する。

熱減量率C (%) = { (W_{C0} - W_{C1}) / W_{C0} } × 100 . . . (C)。

[0101] ・第3の工程：サイジング剤を含有する炭素繊維束の取り扱い性評価

前記第2工程で得られた炭素繊維束を用いて、CF擦過毛羽の測定方法に基づいて取り扱い性を評価した。その結果、加工工程での毛羽が生じにくく取り扱い性が非常に良好であることが分かった。

[0102] ・第4の工程：加熱処理後のサイジング剤含有量および炭素繊維表面状態の評価

前工程で得られたサイジング剤を含有する炭素繊維束を記載の焼き飛ばし法で熱分解し、250℃で20秒焼き飛ばし後のサイジング剤を含有する炭素繊維束を得た。

[0103] 続いて、サイジング剤含有量の測定と炭素繊維束表面の炭素繊維束表面の光電子強度比率測定を行った。その結果、加熱処理後のサイジング剤含有量が0.04質量%で残存量が少なく、光電子強度比率は0.4となり、サイジング剤の熱分解性が非常に高く、炭素繊維表面が参考例1に示す元の値に非常に近いことがわかった。

[0104] 以上の結果を表2にまとめた。

[0105]

[表2]

表 2

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
炭素繊維の表面酸素濃度	—	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
炭素繊維の繊維-繊維間摩擦係数	—	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
第 1 の (A) 成分	—	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
第 2 の (A) 成分	—	—	A-1 1	A-1 2	—	—	—	—
ポリアルキレングリコール構造の割合	質量%	88	79	70	91	30	94	90
アセチレン構造の割合	質量%	0	0	0	0	8	0	0
熱減量率 A	%	4.8	4.8	4.8	3.0	2.2	1.9	1.5
熱減量率 B	%	99.5	90.9	99.5	55.0	39.5	19.5	13.0
熱減量率 C	%	99.8	93.2	99.5	99.6	99.1	99.5	99.6
サイジング剤の数平均分子量 M_n	—	150	175	160	200	290	300	400
サイジング剤中の芳香環の割合	質量%	0	0	0	0	0	0	0
乾燥工程の乾燥温度	°C	120	120	120	120	120	120	120
加熱処理前のサイジング剤含有量	質量%	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
加熱処理の温度	°C	250	250	250	250	250	250	250
加熱処理の時間	秒	20	20	20	20	20	20	20
加熱処理後のサイジング剤含有量	質量%	A(0.04)	A(0.05)	A(0.04)	A(0.05)	A(0.05)	B(0.07)	B(0.07)
加熱処理後の炭素繊維表面の 光電子強度比率 (b) / (a)	—	A(0.4)	C(0.8)	C(0.7)	B(0.6)	B(0.6)	C(0.8)	C(0.8)
C F 擦過毛羽	個/m	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)

[0106] (実施例 2)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-1) を 90 質量%、(A-1 1) を 10 質量%の比率で混合して含有させた以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 2 に示す通りであり、取り扱い性が非常に良好であり、サイジング剤の熱分解性が非常に高く、炭素繊維表面が参考例 1 に示す元の値に十分に近いことがわかった。

[0107] (実施例 3)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-1) を 80 質量%、(A-1 2) を 20 質量%の比率で混合して含有させた以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 2

に示す通りであり、取り扱い性が非常に良好であり、サイジング剤の熱分解性が非常に高く、炭素繊維表面が参考例 1 に示す元の値に十分に近いことがわかった。

[0108] (実施例 4)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-2) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 2 に示す通りであり、取り扱い性が非常に良好であり、サイジング剤の熱分解性が非常に高く、炭素繊維表面が参考例 1 に示す元の値に非常に近いことがわかった。

[0109] (実施例 5)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-3) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 2 に示す通りであり、取り扱い性が非常に良好であり、サイジング剤の熱分解性が非常に高く、炭素繊維表面が参考例 1 に示す元の値に非常に近いことがわかった。

[0110] (実施例 6)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-4) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 2 に示す通りであり、取り扱い性が非常に良好であり、サイジング剤の熱分解性が十分に高く、炭素繊維表面が参考例 1 に示す元の値に十分に近いことがわかった。

[0111] (実施例 7)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-5) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 2 に示す通りであり、取り扱い性が非常に良好であり、サイジング剤の熱分解性が十分に高く、炭素繊維表面が参考例 1 に示す元の値に十分に近いことがわかった。

[0112] (実施例 8)

第2の工程においてサイジング剤含有量を0.4質量%に変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表3に示す通りであり、取り扱い性が非常に良好であり、サイジング剤の熱分解性が非常に高く、炭素繊維表面が参考例1に示す元の値に非常に近いことがわかった。

[0113] [表3]

表3

	単位	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
炭素繊維の表面酸素濃度	—	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.05	0.18
炭素繊維の繊維-繊維間摩擦係数	—	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.23	0.42
第1の(A)成分	—	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-1
第2の(A)成分	—	—	—	—	—	—	—	—	A-10
ポリアルキレングリコール構造の割合	質量%	88	88	91	30	94	90	88	87
アセチレン構造の割合	質量%	0	0	0	8	0	0	0	0
熱減量率A	%	4.8	4.8	3.0	2.2	1.9	1.5	4.8	4.7
熱減量率B	%	99.5	99.5	55.0	39.5	19.5	13.0	99.5	94.6
熱減量率C	%	99.8	99.8	99.6	99.1	99.5	99.6	99.8	95.3
サイジング剤の数平均分子量Mn	—	150	150	200	290	300	400	150	185
サイジング剤中の芳香環の割合	質量%	0	0	0	0	0	0	0	3
乾燥工程の乾燥温度	℃	120	120	120	120	120	120	120	120
加熱処理前のサイジング剤含有量	質量%	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.7	0.7
加熱処理の温度	℃	250	250	250	250	250	250	250	250
加熱処理の時間	秒	20	20	20	20	20	20	20	20
加熱処理後のサイジング剤含有量	質量%	A(0.04)	A(0.04)	A(0.04)	A(0.05)	B(0.06)	B(0.06)	A(0.02)	B(0.07)
加熱処理後の炭素繊維表面の光電子強度比率(b)/(a)	—	A(0.4)	A(0.4)	A(0.5)	A(0.5)	C(0.7)	C(0.7)	C(0.2)	C(0.8)
CF擦過毛羽	個/m	A(2)	B(4)	B(4)	B(4)	B(4)	B(4)	A(2)	A(2)

[0114] (実施例9～11)

第2の工程においてサイジング剤と加熱処理前のサイジング剤含有量を表2に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表3に示す通りであり、取り扱い性が十分に良好であり、サイジング剤の熱分解性が非常に高く、炭素繊維表面が参考例1に示す元の値に非常に近いことがわかった。

[0115] (実施例12、13)

第2の工程においてサイジング剤と加熱処理前のサイジング剤含有量を表2に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表3に示す通りであり、取り扱い性が十分に良好であり、サイジング剤の熱分解性が十分に高く、炭素繊維表面が参考例1に示す元の値に十分に近いことがわかった。

[0116] (実施例14)

第1の工程において、電気量を炭素繊維1g当たり10クーロンで電解表面処理に変更した以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得て、各種評価を行った。結果は表3に示す通りであり、取り扱い性が十分に良好であり、サイジング剤の熱分解性が非常に高く、加熱処理後の炭素繊維表面の光電子強度比率(b)/(a)が低かったが、炭素繊維表面が参考例3に示す元の値に非常に近いことがわかった。

[0117] (実施例15)

第2の工程においてサイジング剤を第1成分として(A-1)を90質量%、第2成分として(A-10)を10質量%の比率で混合した含有させた以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表3に示す通りであり、取り扱い性が非常に良好であり、サイジング剤の熱分解性が十分に高く、炭素繊維表面が参考例1に示す元の値に十分に近いことがわかった。

[0118] (比較例1)

第2の工程においてサイジング剤を(A-6)に変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表4に示す通りであり、熱減量率Aが大きく揮発してしまい、炭素繊維にこのサイジング剤を付着させることができず、取り扱い性が悪かった。

[0119]

[表4]

表 4

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
炭素繊維の表面酸素濃度	—	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
炭素繊維の繊維-繊維間摩擦係数	—	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
第 1 の (A) 成分	—	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-13	A-7	A-1	A-1
第 2 の (A) 成分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A-11	A-12
ポリアルキレングリコール構造の割合	質量%	71	97	97	57	78	0	0	97	26	26
アセチレン構造の割合	質量%	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
熱減量率 A	%	10.0	3.9	0.6	0.4	0.5	2.0	4.9	3.9	4.9	4.8
熱減量率 B	%	99.5	5.0	5.5	3.4	0.8	30.0	13.5	5.0	39.3	98.0
熱減量率 C	%	99.8	23.0	97.1	88.0	10.0	79.0	34.0	23.0	53.7	99.0
サイジング剤の数平均分子量 M_n	—	106	600	600	466	490	400	700	600	350	195
サイジング剤中の芳香環の割合	質量%	0	0	0	0	15	0	0	0	0	0
乾燥工程の乾燥温度	℃	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
加熱処理前のサイジング剤含有量	質量%	0.05	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
加熱処理の温度	℃	—	250	250	250	250	250	250	400	250	250
加熱処理の時間	秒	—	20	20	20	20	20	20	20	20	20
加熱処理後のサイジング剤含有量	質量%	—	D(0.6)	C(0.09)	D(0.5)	D(0.5)	D(0.5)	D(0.5)	A(0.02)	D(0.5)	B(0.07)
加熱処理後の炭素繊維表面の光電子強度比率 (b)/(a)	—	—	D(3.5)	D(1.4)	—	—	—	—	D(0.1)	D(2.1)	D(0.9)
CF 擦過毛羽	個/m	C(10)	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)	A(2)

[0120] (比較例 2)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-7) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 4 に示す通りであり、取り扱い性は非常に良好であったが、熱減量率 B が小さくサイジング剤の熱分解性が悪く、加熱処理後もサイジング剤が炭素繊維表面に非常に多く残存し、炭素繊維表面分析は出来なかった。

[0121] (比較例 3)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-8) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 4 に示す通りであり、取り扱い性は非常に良好であったが、熱減量率 B が小さくサイジング剤の熱分解性が悪く、加熱処理後もサイジング

剤が炭素繊維表面に残存した。

[0122] (比較例 4)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-9) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 4 に示す通りであり、取り扱い性は非常に良好であったが、熱減量率 B および C が小さくサイジング剤の熱分解性が悪く、加熱処理後もサイジング剤が炭素繊維表面に非常に多く残存し、炭素繊維表面分析は出来なかった。

[0123] (比較例 5)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-10) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 4 に示す通りであり、取り扱い性は非常に良好であったが、熱減量率 B および C が小さくサイジング剤の熱分解性が悪く、加熱処理後もサイジング剤が炭素繊維表面に非常に多く残存し、炭素繊維表面分析は出来なかった。

[0124] (比較例 6)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-11) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 4 に示す通りであり、取り扱い性は非常に良好であったが、式 (1) を満たす成分の割合が 50 質量%を下回り、熱減量率 C が小さいためサイジング剤の熱分解性が悪く、加熱処理後もサイジング剤が炭素繊維表面に残存した。

[0125] (比較例 7)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-13) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 4 に示す通りであり、取り扱い性は非常に良好であったが、式 (1) を満たす成分の割合が 50 質量%を下回り、熱減量率 C が小さいためサイジング剤の熱分解性が悪く、加熱処理後もサイジング剤が炭素繊維表

面に残存した。

[0126] (比較例 8)

第 2 の工程においてサイジング剤を (A-7) に変更し、第 4 の工程において加熱温度を 400℃に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 4 に示す通りであり、取り扱い性は非常に良好であり、残存するサイジング剤もなかったが、加熱後の炭素繊維表面の光電子強度比率 (b) / (a) が低く、元の炭素繊維の表面まで分解させてしまった。

[0127] (比較例 9)

第 2 の工程において (A-1) を 30 質量%、(A-11) を 70 質量%の比率で混合して含有させた以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 4 に示す通りであり、取り扱い性は非常に良好であったが、熱減量率 C が小さいためサイジング剤の熱分解性が悪く、加熱処理後もサイジング剤が炭素繊維表面に残存した。

[0128] (比較例 10)

第 2 の工程において (A-1) を 30 質量%、(A-12) を 70 質量%の比率で混合して含有させた以外は、実施例 1 と同様にしてサイジング剤を含有する炭素繊維束を得て、各種評価を行った。結果は表 4 に示す通りであり、取り扱い性は非常に良好であったが、残存するサイジング剤もなかったが、式 (1) を満たす成分の割合が 50 質量%を下回ったため、加熱後の炭素繊維表面の光電子強度比率 (b) / (a) が高く、加熱処理後もサイジング剤が炭素繊維表面に残存した。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明によれば、サイジング剤を含有する炭素繊維束が良好な取り扱い性を示しながら、炭素繊維束上のサイジング剤が炭素繊維表面の酸素含有官能基の熱分解を抑えられる低温で熱分解性を示すことで炭素繊維強化複合材料中のボイドを減少でき、元の炭素繊維の表面特性をマトリクス樹脂へ反映で

きるサイジング剤を含有する炭素繊維束を提供することができる。本発明を使用した熱可塑樹脂複合体は、軽量でありながら強度に優れることから、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材、船舶部材、土木建築材およびスポーツ用品等の多くの分野に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 炭素繊維および下記 (i) ~ (iv) の全てを満たすサイジング剤を含む炭素繊維束。

(i) 下記 (a) または (b) のいずれかを満たす。

(a) サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合が60質量%以上

(b) サイジング剤にアセチレン構造を含み、かつ、サイジング剤全質量に占めるポリアルキレングリコール構造の割合が20質量%以上

(ii) 下記測定条件で求められる熱減量率Aが5.0%以下である。

(iii) 下記測定条件で求められる熱減量率Bが11.0%以上である。

(iv) 下記測定条件で求められる熱減量率Cが90.0%以上である。

<熱減量率A>

前記サイジング剤を 10 ± 2 mg の範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{A0} (mg) とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）／分の窒素気流中、30℃から10℃／分の速度で昇温し、140℃に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{A1} (mg) とする）、下記式 (A) より熱減量率Aを算出する。

$$\text{熱減量率A (\%)} = \{ (W_{A0} - W_{A1}) / W_{A0} \} \times 100 \cdots (A)$$

<熱減量率B>

前記サイジング剤を 10 ± 2 mg の範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{B0} (mg) とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）／分の窒素気流中、30℃から10℃／分の速度で昇温し、250℃に到達した際の前記サイジン

グ剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{B1} （mg）とする）、下記式（B）より熱減量率Bを算出する。

$$\text{熱減量率B (\%)} = \{ (W_{B0} - W_{B1}) / W_{B0} \} \times 100 \cdots (B)$$

<熱減量率C>

前記サイジング剤を 10 ± 2 mgの範囲で秤量し（この秤量した質量を W_{C0} （mg）とする）、熱重量測定装置を用いて、200ミリリットル（1気圧、25℃における体積）／分の窒素気流中、30℃から10℃／分の速度で昇温し、350℃に到達した際の前記サイジング剤の質量を測定し（この測定された質量を W_{C1} （mg）とする）、下記式（C）より熱減量率Cを算出する。

$$\text{熱減量率C (\%)} = \{ (W_{C0} - W_{C1}) / W_{C0} \} \times 100 \cdots (C)$$

- [請求項2] 前記サイジング剤の数平均分子量が120以上、300未満である請求項1に記載の炭素繊維束。
- [請求項3] 前記サイジング剤が芳香環を実質的に含有しない請求項1または2に記載の炭素繊維束。
- [請求項4] 前記サイジング剤含有量が0.3質量%以上、1.2質量%以下である請求項1から3のいずれかに記載の炭素繊維束。
- [請求項5] 前記サイジング剤付与前の炭素繊維の繊維－繊維間摩擦係数が0.25以上、0.43以下である請求項1から4のいずれかに記載の炭素繊維束。
- [請求項6] 前記サイジング剤付与前の炭素繊維のX線電子分光法で測定される炭素繊維の表面酸素濃度が0.11以上、0.25以下である請求項1から5のいずれかに記載の炭素繊維束。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれかに記載の炭素繊維束を製造する製造方法であって、前記サイジング剤を前記炭素繊維に付与する工程と、該付与工程の後に前記サイジング剤が付与された炭素繊維束を乾燥させる乾

燥工程とを有する炭素繊維束の製造方法。

[請求項8] 前記乾燥工程が、炭素繊維束を 110～140℃で乾燥させる乾燥工程である請求項7に記載の炭素繊維束の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*D06M 13/17*(2006.01)i; *D06M 13/144*(2006.01)i; *D06M 101/40*(2006.01)n

FI: D06M13/17; D06M13/144; D06M101:40

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)

D06M13/17; D06M13/144; D06M101/40

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	JP 11-116295 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27 April 1999 (1999-04-27) paragraphs [0025], [0042], example 2	1-4, 7-8
A	WO 2011/089929 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28 July 2011 (2011-07-28)	1-8
A	WO 2015/133569 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 11 September 2015 (2015-09-11)	1-8
A	WO 2020/138139 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 02 July 2020 (2020-07-02)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

29 September 2022

Date of mailing of the international search report

11 October 2022

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/JP2022/027196

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	11-116295	A	27 April 1999	(Family: none)	
WO	2011/089929	A1	28 July 2011	US 2012/0276383	A1
				EP 2530199	A1
				CN 102713051	A
				KR 10-2012-0118464	A
				TW 201134995	A
WO	2015/133569	A1	11 September 2015	US 2016/0369071	A1
				EP 3115503	A1
				CN 106029975	A
				KR 10-2016-0113297	A
				TW 201542642	A
WO	2020/138139	A1	02 July 2020	US 2021/0309820	A1
				EP 3904590	A1
				CN 113227488	A
				KR 10-2021-0092298	A
				TW 202030396	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D06M 13/17(2006.01)i; D06M 13/144(2006.01)i; D06M 101/40(2006.01)n FI: D06M13/17; D06M13/144; D06M101:40														
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）） D06M13/17; D06M13/144; D06M101/40														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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	JP 11-116295 A（東レ株式会社）27.04.1999（1999 - 04 - 27） 段落0025, 0042, 実施例2	1-4, 7-8												
A	WO 2011/089929 A1（東レ株式会社）28.07.2011（2011 - 07 - 28）	1-8												
A	WO 2015/133569 A1（三菱レイヨン株式会社）11.09.2015（2015 - 09 - 11）	1-8												
A	WO 2020/138139 A1（三菱ケミカル株式会社）02.07.2020（2020 - 07 - 02）	1-8												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 29.09.2022	国際調査報告の発送日 11.10.2022													
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） 藤原 敬士 4S 5079 電話番号 03-3581-1101 内線 3474													

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/JP2022/027196

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	11-116295	A	27.04.1999	(ファミリーなし)			
WO	2011/089929	A1	28.07.2011	US	2012/0276383	A1	
				EP	2530199	A1	
				CN	102713051	A	
				KR	10-2012-0118464	A	
				TW	201134995	A	
WO	2015/133569	A1	11.09.2015	US	2016/0369071	A1	
				EP	3115503	A1	
				CN	106029975	A	
				KR	10-2016-0113297	A	
				TW	201542642	A	
WO	2020/138139	A1	02.07.2020	US	2021/0309820	A1	
				EP	3904590	A1	
				CN	113227488	A	
				KR	10-2021-0092298	A	
				TW	202030396	A	