

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3707151号
(P3707151)

(45) 発行日 平成17年10月19日(2005.10.19)

(24) 登録日 平成17年8月12日(2005.8.12)

(51) Int.Cl.⁷

F I

D O 6 M 15/55

D O 6 M 15/55

D O 6 M 15/59

D O 6 M 15/59

// D O 6 M 101:40

D O 6 M 101:40

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-247947	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成8年9月19日(1996.9.19)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開平10-60775		東京都港区芝五丁目33番8号
(43) 公開日	平成10年3月3日(1998.3.3)	(74) 代理人	100103997
審査請求日	平成14年3月25日(2002.3.25)		弁理士 長谷川 暁司
(31) 優先権主張番号	特願平8-147033	(72) 発明者	山本 巖
(32) 優先日	平成8年6月10日(1996.6.10)		香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		式会社坂出事業所内
		(72) 発明者	柿倉 栄作
			香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株
			式会社坂出事業所内
		(72) 発明者	木内 正美
			香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株
			式会社坂出事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維及びその製造法並びにそれを用いた繊維強化樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

目付が0.9g/m以上の炭素繊維をサイジング剤によって集束したものを、切断し、更に攪拌したのち生成した毛羽玉を除去してなる炭素繊維であって、下記の測定法による崩れ開始角度、漏斗落下時間がそれぞれ65度以下、20秒以下であることを特徴とする炭素繊維。

(1) 崩れ開始角度

外径255mm、高さ60mmのガラスシャーレ中に炭素繊維を100g入れ、蓋をする。シャーレの外周面を下にして、炭素繊維の上面が水平になるように軽く振とうし、形が整ったらそのままの状態のシャーレを水平な台の上に置く。

次にガラス容器を炭素繊維が崩れ始めるまで回転させる。このとき回転させた角度を測定する。

(2) ロート落下時間

あらかじめ出口をふさいだポリプロピレン製粉末ロート(上径100mm、管径25mm、管長24mm)に炭素繊維を30g入れ、約25g/cm²の荷重を10秒間かけ、抜重したのち出口を開放する。このときロートから炭素繊維が全量落下するまでの時間を測定する。なお30秒以上たっても全量落下しない場合は測定値を30秒とした。

【請求項2】

崩れ開始角度が60度以下5度以上であり、漏斗落下時間が10秒以下0.1秒以上であることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維。

【請求項 3】

長さが 2 mm 以上 20 mm 以下に切断されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の炭素繊維。

【請求項 4】

嵩密度が $450 \sim 650 \text{ g/l}$ であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の炭素繊維。

【請求項 5】

目付けが 0.9 g/m 以上の炭素繊維がサイジング剤によって集束されているものを切断し、得られた切断物を下記の測定法による崩れ開始角度が 65 度以下で、漏斗落下時間が 20 秒以下の炭素繊維が形成されるまで攪拌することを特徴とする炭素繊維の製造方法

10

(1) 崩れ開始角度

外径 25.5 mm、高さ 60 mm のガラスシャーレ中に炭素繊維を 100 g 入れ、蓋をする。シャーレの外周面を下にして、炭素繊維の上面が水平になるように軽く振とうし、形が整ったらそのままの状態ですシャーレを水平な台の上に置く。次にガラス容器を炭素繊維が崩れ始めるまで回転させる。このとき回転させた角度を測定する。

(2) ロート落下時間

あらかじめ出口をふさいだポリプロピレン製粉末ロート(上径 100 mm、管径 25 mm、管長 24 mm)に炭素繊維を 30 g 入れ、約 25 g/cm^2 の荷重を 10 秒間かけ、

20

【請求項 6】

目付けが 0.9 g/m 以上の炭素繊維がサイジング剤によって集束されているものを切断し、得られた切断物を攪拌したのち生成した毛羽玉を除去することを特徴とする、下記の測定法による崩れ開始角度が 65 度以下で、漏斗落下時間が 20 秒以下の炭素繊維の製造方法。

(1) 崩れ開始角度

外径 25.5 mm、高さ 60 mm のガラスシャーレ中に炭素繊維を 100 g 入れ、蓋をする。シャーレの外周面を下にして、炭素繊維の上面が水平になるように軽く振とうし、形が整ったらそのままの状態ですシャーレを水平な台の上に置く。次にガラス容器を炭素繊維が崩れ始めるまで回転させる。このとき回転させた角度を測定する。

30

(2) ロート落下時間

あらかじめ出口をふさいだポリプロピレン製粉末ロート(上径 100 mm、管径 25 mm、管長 24 mm)に炭素繊維を 30 g 入れ、約 25 g/cm^2 の荷重を 10 秒間かけ、

【請求項 7】

炭素繊維の嵩密度が $450 \sim 650 \text{ g/l}$ であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の炭素繊維の製造方法。

40

【請求項 8】

熱可塑性樹脂に、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の炭素繊維を混合してなることを特徴とする繊維強化樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂と混合して繊維強化熱可塑性樹脂組成物を製造するのに主として用いられる炭素繊維及びその製造法並びにそれを用いた繊維強化樹脂組成物に関する。

【0002】

50

【従来の技術】

近年、炭素繊維を各種のマトリックス樹脂に混合、分散してなる繊維強化樹脂組成物は、高強度、高剛性、低比重、高耐摩耗性などの機械的特性が評価され工業的に重要な材料として注目されている。特に最近小型軽量化が進んでいる電子応用製品の分野において高剛性の繊維強化樹脂組成物の成形部品が金属代替材料として用途展開されてきている。従来このような炭素繊維を各樹脂に混合、分散させて繊維強化樹脂材料を得る場合に、あらかじめ多数本の炭素長繊維をサイジング剤と呼ばれる樹脂によって集束させた後、短く切断してなる炭素繊維を用いてそれをマトリックス樹脂と混合させる方法が通常用いられている。

【0003】

10

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来、このような炭素繊維を樹脂と混合する際に、炭素繊維の供給フィーダー内での炭素繊維の流動性が悪く、そのため炭素繊維を樹脂中に均一に分散させることが難しく効率的でない問題があった。

更に、かかる繊維強化樹脂組成物の性能を向上せしめるには、繊維含有量を増加することが重要であり、そのためには嵩密度の高い炭素繊維を得ることが課題であった。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らはかかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、例えば炭素繊維の攪拌処理により得られた、特定の物性を有する炭素繊維が、高嵩密度となり、かつ、樹脂への混合分散性が良好であることを見出し、本発明に到達したものである。

20

すなわち本発明の要旨は、目付が0.9 g/m以上の炭素繊維をサイジング剤によって集束したものを、切断し、更に攪拌したのち生成した毛羽玉を除去してなる炭素繊維であって、下記の測定法による崩れ開始角度、漏斗落下時間がそれぞれ65度以下、20秒以下であることを特徴とする炭素繊維、それを熱可組成樹脂に混合してなる繊維強化樹脂組成物、又は目付けが0.9 g/m以上の炭素繊維がサイジング剤によって集束されているものを切断し、得られた切断物を下記の測定法による崩れ開始角度が65度以下で、漏斗落下時間が20秒以下の炭素繊維が形成されるまで攪拌することを特徴とする炭素繊維の製造方法に存する。

【0005】

30

(1) 崩れ開始角度

外径255 mm、高さ60 mmのガラスシャーレ中に炭素繊維を100 g入れ、蓋をする。シャーレの外周面を下にして、炭素繊維の上面が水平になるように軽く振とうし、形が整ったらそのままの状態のシャーレを水平な台の上に置く。次にガラス容器を炭素繊維が崩れ始めるまで回転させる。このとき回転させた角度を測定する。

(2) ロート落下時間

あらかじめ出口をふさいだポリプロピレン製粉末ロート(上径100 mm、管径25 mm、管長24 mm)に炭素繊維を30 g入れ、約25 g/cm²の荷重を10秒間かけ、加重したのち出口を開放する。このときロートから炭素繊維が全量落下するまでの時間を測定する。なお30秒以上たっても全量落下しない場合は測定値を30秒とした。

40

【0006】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる炭素繊維としては従来公知の種々の炭素繊維が使用されるが、具体的にはポリアクリロニトリル系、レーヨン系、ピッチ系、ポリビニルアルコール系等の炭素繊維が挙げられるが、特にメソフェーズピッチから製造されたピッチ系炭素繊維が好ましい。本発明の炭素繊維はこれらの炭素繊維をサイジング剤で集束させたのち公知の切断方法で切断してなる。

尚、炭素繊維としては、その単位長さ当たりの重量である目付が0.9 g/m以上、好ましくは1.0 g/m以上25 g/m以下、さらに好ましくは1.5 g/m以上8.0 g/m

50

m以下であるものを用いることが好ましい。

【0007】

目付が0.9 g/m未満のものも使用可能であるが、製造コストが高価になるため、繊維強化樹脂組成物の炭素繊維としては経済上好ましくない。また、25 g/mより大きいものは、樹脂中に均一分散させることが困難になる恐れがある。

本発明の炭素繊維の製造法としては、まず、サイジング剤で炭素繊維を集束させる。そのサイジング剤としてはこの目的で通常用いられる任意のものが使用でき、その中からモノフィラメントの集束性の良いものを選択するとよい。具体的には、エポキシ化合物、ポリウレタン化合物、飽和又は不飽和ポリエステル、ポリフェニレンサルファイト、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリスチレン、ポリオレフィン、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン酢ビコポリマー、ポリアミド樹脂などのホモポリマー又はコポリマー等が挙げられる。このうち、特にエポキシ化合物または水溶性ポリアミド化合物が好ましい。

10

【0008】

使用するサイジング剤の付着量は、集合体化の効果を過不足なく発揮する量である限り特に限定されず、通常のサイジングの際の付着量と特に変わるところはない。具体的には、炭素繊維全量に対して0.1～10重量%、より好ましくは0.5～7重量%の範囲から選択される。集束剤の付着量が0.1重量%未満では該炭素繊維の集束性が劣り、10重量%を越えると該炭素繊維の集束性が良すぎてかえって樹脂中での分散性が低下し炭素繊維強化熱可塑性樹脂の物性が低下するため好ましくない。

20

【0009】

サイジング剤で炭素繊維を集束させる具体的手段も、公知の方法でよく、例えば、数百～数十万本の炭素長繊維束にサイジング剤を含浸した後乾燥すると良い。その際の含浸方法としては、サイジング剤を溶剤に溶解させて溶液として用いる、溶剤中に分散させてエマルジョンとして用いる、加熱溶解して用いる等の方法が考えられるが、加熱溶解して用いる方法は、樹脂の粘性が高いのでいったん炭素繊維に付着したサイジング剤を除去するのが難しい等の理由で、付着量を調節するのが難しい上、加熱溶解の際、サイジング剤が熱変性して、樹脂組成物全体の耐熱性等の物性に悪影響を与える場合があるので好ましくない。その後、集束した炭素繊維を所定の長さに公知の任意の方法で切断する。

【0010】

サイジング剤を溶解または分散させるのに用いる溶剤としては、2-ブタノン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、クロロホルム、ジクロロメタンアルコール、水等有る。

30

サイジング剤を含む溶液またはエマルジョン中には、必要に応じて界面活性剤、シランカップリング剤、エポキシ硬化剤、触媒、接着剤等を配合しても良い。エマルジョンに用いる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシメチレンのヒマシ油エーテル、ノニルフェニルエーテル、スチレン化フェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル及びポリビニルアルコールなどの中から選ばれた少なくとも1種類の界面活性剤が挙げられる。

【0011】

本発明では、かかる切断した、長さ2 mm以上20 mm以下、好ましくは3 mm以上12 mm以下の炭素繊維を例えば下記の攪拌処理を施すことにより、本発明の特定物性を有する炭素繊維を得る。攪拌処理は任意の攪拌機を用いて行うことができる。例えば円筒型、V型、二重円錐型等の攪拌機が使用できるが好ましくは円筒型が用いられる。また処理方法についてもバッチ処理方式、連続処理方式のいずれの方法でも適用できる。攪拌条件は、攪拌容器機への炭素繊維の装入率が容器全容積の1～90%好ましくは5～50%、回転速度が1～150 rpm好ましくは5～70 rpmである。装入率が大きすぎると炭素繊維の運動が阻害され、また装入率が小さいと容器内壁面を滑りやすくなるため攪拌効率が低下し好ましくない。また回転速度が1 rpmよりも小さいと攪拌の進行に有効な動きが見られず、150 rpmよりも大きいと容器内の炭素繊維層に不動部が生じ攪拌効率が

40

50

低下するため好ましくない。攪拌時間あるいは容器内滞留時間については10分～30分が好ましいが、毛羽の集合状態が良好で、得られる炭素繊維の流動性が良ければ10分以下の攪拌時間でもよく、逆に30分以上攪拌しても、集合体の集束性は低下することなく、さらに流動性が良好な炭素繊維と毛玉の混合物が得られる。次に篩で毛玉を分離し、流動性の良好な炭素繊維を得る。上記攪拌処理は得られる炭素繊維が目的とする本願の特定物性を有するようにその装入率、周速度、攪拌時間あるいは滞留時間等を調整して行われる。

【0012】

上記攪拌処理を施すことにより、特定の物性、即ち(1)特定の崩れ開始角度と(2)特定のロート落下時間を有する炭素繊維を製造することができる。

10

その崩れ開始角度とは65度以下、好ましくは60度以下5度以上であって、ロート落下時間とは20秒以下、好ましくは10秒以下0.1秒以上である。崩れ開始角度、ロート落下時間が前記範囲を逸脱すると繊維強化樹脂材料製造時の混合・分散工程での取扱性が低下する。更にかかる本発明の炭素繊維は、嵩密度が350g/l以上800g/l以下、好ましくは400g/l以上700g/l以下、さらに好ましくは450g/l以上650g/lである。

【0013】

次に評価方法について説明する。

(1) 崩れ開始角度

外径255mm、高さ60mmのガラスシャーレ中に炭素繊維を100g入れ、蓋をする。シャーレの外周面を下にして、炭素繊維の上面が水平になるように軽く振とうし、形が整ったらそのままの状態のシャーレを水平な台の上に置く。次にガラス容器を炭素繊維が崩れ始めるまで回転させる。このとき回転させた角度を測定する。

20

【0014】

(2) ロート落下時間

あらかじめ出口をふさいだポリプロピレン製粉末ロート(上径100mm、管径25mm、管長24mm)に炭素繊維を30g入れ、約25g/cm²の荷重を10秒間かけ、抜重したのち出口を開放する。このときロートから炭素繊維が全量落下するまでの時間を測定する。なお30秒以上たっても全量落下しない場合は測定値を30秒とした。

【0015】

(3) 嵩密度

炭素繊維約30gを秤量後その約1/3ずつを順次200mlのメスシリンダー中に入れ、炭素繊維をメスシリンダーに入れる都度5cmの高さからメスシリンダーを10回落下させ、全量充填し終わったらその体積を読みとる。炭素繊維の重量(w)と充填後の体積(v)から嵩密度(d)を次式で計算する。

30

【0016】

【数1】

$$d = w / v$$

【0017】

炭素繊維に毛羽あるいは毛玉が含まれると集合体どうしがブリッジングをおこして、崩れ開始角度測定時に崩れ難かったり、またロートから滑り落ちなかったりするため、崩れ開始角度、ロート落下時間は大きくなる。

40

【0018】

【実施例】

(実施例1)

▲1▼炭素繊維の製造

ピッチ系炭素繊維であって引張強度240kg/mm²、引張弾性率22ton/mm²、繊維直径10μm、密度2.01g/cm³、目付が1.7g/mのものをエポキシ化合物“エピコート834”(シェル化学社製)60重量部と“エピコート1004”(シェル化学社製)40重量部をエマルジョン濃度が3重量%になるように調製した水エマル

50

ジョン溶液に含浸させた後約 120 で 20 分加熱乾燥しさらに切断機で 6 mm 長さの炭素繊維（エポキシ化合物付着量は 3.1 重量％）を製造した。その後内径 400 mm の円筒型攪拌容器中に炭素繊維を容器全容積の 10％投入し、回転速度 30 rpm で 10 分間攪拌、篩いによって毛羽玉を分離し炭素繊維を得た。得られた炭素繊維は嵩密度が 530 g/l、崩れ開始角度 55 度、ロート落下時間 1 秒であった。

【0019】

▲2▼繊維強化樹脂材料の製造

前記炭素繊維 25 重量部と乾燥したポリオキシメチレン樹脂ペレット（ポリプラスチック社製「ジュラコン M90-02」）100 重量部とをドライブレンドした後、スクリー押出機にしこみ、熔融混合してストランド状に押し出し、水冷後ペレット状に切断した。本発明の炭素繊維は取扱性に優れているためポリオキシメチレン樹脂に容易に混合することができた。

10

【0020】

（比較例 1）

円筒容器中で攪拌処理を行わなかった以外は実施例 1 と同様にして炭素繊維及び繊維樹脂強化材料を製造した。得られた炭素繊維は嵩密度が 430 g/l、崩れ開始角度 72 度、ロート落下時間 30 秒であった。またポリオキシメチレン樹脂との混合時に、フィーダー内で炭素繊維の流動性が悪く、供給が不安定であった。

【0021】

（実施例 2）

20

▲1▼炭素繊維の製造

ピッチ系炭素繊維であって引張強度 240 kg/mm²、引張弾性率 22 ton/mm²、繊維直径 10 μm、密度 2.01 g/cm³、目付が 3.8 g/m のものを水溶性ポリアミド化合物のエマルジョン濃度が 3 重量％になるように調製した水エマルジョン溶液に含浸させた後約 120 で 20 分加熱乾燥しさらに切断機で 6 mm 長さの炭素繊維（ポリアミド化合物付着量は 3.8％）を製造した。その後内径 400 mm の円筒型攪拌容器中に炭素繊維を容器全容積の 10％投入し、回転速度 30 rpm で 10 分間攪拌、篩いによって毛羽玉を分離し炭素繊維を得た。得られた炭素繊維は嵩密度が 510 g/l、崩れ開始角度 57 度、ロート落下時間 1 秒であった。

【0022】

30

▲2▼繊維強化樹脂材料の製造

前記炭素繊維 25 重量部と乾燥したポリオキシメチレン樹脂ペレット（ポリプラスチック社製「ジュラコン M90-02」）100 重量部とをドライブレンドした後、スクリー押出機にしこみ、熔融混合してストランド状に押し出し、水冷後ペレット状に切断した。本発明の炭素繊維は取扱性に優れているためポリオキシメチレン樹脂に容易に混合することができた。

（比較例 2）

円筒容器中で攪拌処理を行わなかった以外は実施例 2 と同様にして炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維は嵩密度が 440 g/l、崩れ開始角度 64 度、ロート落下時間 30 秒であった。またポリオキシメチレン樹脂との混合時に、フィーダー内で炭素繊維の流動性が悪く、供給が不安定であった。

40

【0023】

【表 1】

表 1

	目付 g/m	嵩密度 g/l	崩れ開始角度 度	ロート落下時間 秒
実施例 1	1.7	530	55	1
実施例 2	3.8	510	57	3
比較例 1	1.7	430	72	30
比較例 2	3.8	440	64	30

10

【 0 0 2 4 】

20

【 発明の 効果 】

本発明は、繊維強化樹脂材料を製造する際に生じる欠点を改良し、取扱性が良好、つまり混合、分散の工程における操作性に優れた炭素繊維を与える。

更に本発明の炭素繊維は、高嵩密度であるため、容易に高繊維含有率の繊維強化樹脂組成物を得ることができ、好ましい。

フロントページの続き

- (72)発明者 井上 吉明
香川県坂出市番の州町 1 番地 三菱化学株式会社坂出事業所内
- (72)発明者 塩津 保
香川県坂出市番の州町 1 番地 三菱化学株式会社坂出事業所内

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開昭 6 3 - 0 6 7 1 1 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 6 1 7 3 0 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 5 3 0 0 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

D06M13/00-13/535

15/00-15/715

D06H 7/00- 7/24

B29B11/16

15/08-15/14

WPI/L(QUESTEL)

EUROPAT(QUESTEL)