(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
2010 年 2 月 25 日(25.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/021045 A1

(51) 国際特許分類:
D03D 15/12 (2006.01) *D02J 1/22* (2006.01)
D01F 9/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064929

(22) 国際出願日: 2008 年 8 月 21 日(21.08.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 康(OKADA, Yasushi) [JP/JP]; 〒9748686 福島県いわき市錦町落合１６ 株式会社クレハ いわき事業所内 Fukushima (JP). 有本 嘉裕(ARIMOTO, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 長山 啓二(NAGAYAMA, Keiji) [JP/JP]; 〒9748686 福島県いわき市錦町落合１６ 株式会社クレハ いわき事業所内 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目２番１号 新大手町ビル２０６区 ユアサハラ法律特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

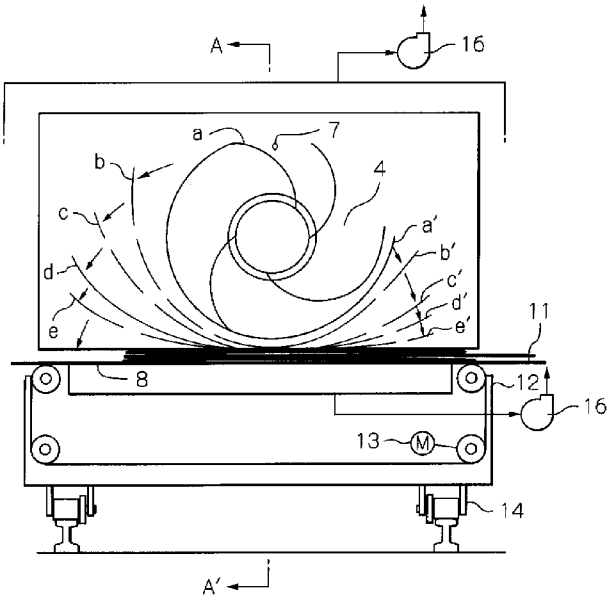
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: WOVEN FABRIC OF ISOTROPIC PITCH CARBON FIBER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 等方性ピッチ系炭素繊維織物及びその製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: A woven fabric of isotropic pitch carbon fiber having a per-area mass of 200 to 700 g/m^2 and a thickness of 0.35 to 3.65 mm is obtained through the steps of producing an isotropic pitch carbon fiber by melt spinning with the use of a horizontal centrifugal spinning machine, drawing the same, depositing it on a belt conveyor and carrying out infusibilization and firing to thereby obtain a mat of isotropic pitch carbon fiber; using a carding machine, performing drawing/carding treatment of the mat of isotropic pitch carbon fiber to thereby obtain a first sliver; drawing the first sliver by means of a first drawing frame to thereby obtain a second sliver and drawing the second sliver by means of a second drawing frame to thereby obtain a third sliver; drawing the finally obtained sliver by means of a fine spinning machine into a spun yarn of 30 to 1500 tex fineness; and weaving the spun yarn.

(57) 要約: 横型遠心紡糸機を用いて、等方性ピッチ系炭素繊維を溶融紡糸し、延伸した後に、ベルトコンベア上に堆積させ、不融化し、焼成して等方性ピッチ系炭素繊維マットを形成する工程と；梳綿機を用いて、当該等方性ピッチ系炭素繊維マットを延伸・梳綿処理して、第１のスライバーを形成する工程と；当該第１のスライバーを第１練条機で延伸して得られた第２のスライバーを第２練条機で延伸して第３のスライバーを形成する工程と；最終的に得られたスライバーを精紡機で延伸して、３０～１５００ｔｅｘの繊度を有する紡績糸を形成する工程と；当該紡績糸を織る工程により、２００ｇ／ｍ^{2}以上７００ｇ／ｍ^{2}以下の単位面積あたりの質量と、０．３５ｍｍ以上３．６５ｍｍ以下の厚みと、を有する、等方性ピッチ系炭素繊維織物を得る。

WO 2010/021045 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

等方性ピッチ系炭素繊維織物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、等方性ピッチ系炭素繊維織物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、炭素繊維としてポリアクリロニトリル(PAN)およびレーヨンを原料とするPAN系およびレーヨン系炭素繊維とピッチ類を原料とするピッチ系炭素繊維が製造されている。等方性ピッチ系炭素繊維は、高い強度や高い弾性率を発現しない。しかし、等方性ピッチ系炭素繊維は、原料が安価であり且つ製造方法が大量生産に有利であることから比較的廉価に製造され、軽量、耐薬品性、耐熱性、摺動性および導電性等の特性を有するため、広く使用されている。

[0003] 炭素繊維は、フィラメント、ヤーン、紡績糸、織物、チョップ、ミルド、マット、プリプレグなど多くの形態で使用され、用途により焼成温度や黒鉛化度も変えられる。中でも炭素繊維織物は、断熱材、摺動材、導電材の構成材料として利用されており、高分子材料などとの親和性が求められ、織物の厚みや空隙の制御が重要である。

[0004] 「スライバー」とは、一般に、それを構成する不連続単繊維同士が必要以上に交絡することなく平行に配列して束状となっている繊維集合体であり、構成繊維長に比べれば無限長といってもよい程度の長さを有するひも状繊維集合体を意味するものとして理解できる。炭素繊維スライバーは、各種炭素繊維製品の半製品であり、これを紡績加工することにより紡績糸が得られ、紡績糸を製織することにより炭素繊維織物(クロス)が得られる。これら炭素繊維製品は、その耐熱性、導電性、強度等を利用した耐熱材、導電材、補強材、断熱材等の用途に幅広く使用されている。

[0005] 本出願人は、炭素繊維スライバー及び紡績糸を製造する方法として、ピッチ系炭素繊維の繊維長延長方向を一方向に優先的に整列させて集合堆積させたピッチ系炭素繊維マットを、その優先延長堆積方向に移送させつつ直接梳綿機にかけて延伸・梳綿処理することを特徴とするピッチ系炭素繊維スライバーの製造方法を提案した(日本特許公開2005－179809号公報)。

[0006] また、本出願人は、50g／m^2以上200g／m^2未満の単位面積当たりの質量及び0．20～0．60mmの厚さを有する、固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体として好適なピッチ系炭素繊維紡績糸織物を提案した（日本特許公開2005－163208号公報）。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、200g／m^2以上700g／m^2以下の単位面積あたりの質量と、0．35mm以上3．65mm以下の厚みと、を有する、等方性ピッチ系炭素繊維織物および等方性ピッチ系炭素繊維から当該炭素繊維織物を製造する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

[0008] 本発明によれば、200g／m^2以上700g／m^2以下の単位面積あたりの質量と、0．35mm以上3．65mm以下の厚みと、を有する、等方性ピッチ系炭素繊維織物が提供される。本発明の等方性ピッチ系炭素繊維織物は、0．35mm以上2．00mm以下の厚みを有することが好ましい。

[0009] また、本発明によれば、梳綿機を用いて、等方性ピッチ系炭素繊維マットを延伸・梳綿処理して第1のスライバーを形成する工程と、当該第1のスライバーを第1練条機で延伸して得られた第2のスライバーを第2練条機で延伸して第3のスライバーを形成する工程と、最終的に得られたスライバーを精紡機で延伸して、30～1500texの繊度を有する紡績糸を形成する工程と、当該紡績糸を織る工程と、を具備する、200g／m^2以上700g／m^2以下の単位面積あたりの質量と、0．35mm以上3．65mm以下の厚みと、を有する、等方性ピッチ系炭素繊維織物の製造方法が提供される。

[0010] 本発明の製造方法において、前記第2練条機で延伸して得られた第3のスライバーを第3練条機で延伸して第4のスライバーを形成する工程をさらに具備することが好ましい。さらに好ましくは、本発明の製造方法は、前記第3練条機で延伸して得られた第4のスライバーを第4練条機で延伸して第5のスライバーを形成する工程をさらに具備する。

[0011] 前記第1練条機での延伸倍率は2．0～10．0倍、前記第2練条機での延伸倍率は

2．0～10．0倍、前記第3練条機での延伸倍率は1．0～7．0倍、前記第4練条機での延伸倍率は1．0～7．0倍で、前記精紡機での延伸倍率は10．0～20．0倍であることが好ましい。

[0012] 前記梳綿機を用いて延伸・梳綿処理する等方性ピッチ系炭素繊維マットは、遠心力によりピッチを噴出させる回転ボールと、当該回転ボールから噴出されたピッチを堆積させるベルトコンベアとを具備し、当該ベルトコンベアは進行方向に移動すると同時に進行方向に直交する方向にトラバース(往復移動)するように構成されている遠心紡糸機を用いて、等方性ピッチ系炭素繊維を溶融紡糸し、延伸した後に、当該ベルトコンベア上に堆積させて等方性ピッチ系炭素繊維マットを形成し、次いで不融化し、焼成して得られるものであることが好ましい。

[0013] 本発明の等方性ピッチ系炭素繊維織物は、耐熱性及び導電性に優れ、良好な機械的強度を有するため、炉内材料、パッキンなどのシール材料、ブレーキパッドなどの摩擦材、シール材及びウエアリングなどのCFRP(炭素繊維補強プラスチック)、C／C複合材、燃料電池、二次電池などの材料として利用することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、等方性ピッチ系炭素繊維マットを形成する工程において用いる遠心紡糸機及びベルトコンベアを回転軸の方向から見た図である。

[図2]図2は、図1のAA'における断面図である。

[図3]図3は、等方性ピッチ系炭素繊維マットからスライバーを形成する工程において用いる梳綿機の進行方向側面図である。

[図4]図4は、スライバーを形成する工程において用いる練条機の概略構成図である。

[図5]図5は、紡績糸を形成する工程において用いる精紡機の概略構成図である。

[図6]図6は、撚糸機の概略構成図である。

符号の説明

[0015] 1:紡糸円筒

2:回転ボール

3:ノズル

4:延伸板

5:延伸風供給パイプ

6:延伸風吹き出し口

7:カッター

8:ピッチ供給ライン

9:ピッチ供給用ギヤーポンプ

10:ボール駆動モータ

11:ベルトコンベア

12:ベルトコンベア駆動ローラ

13:ベルトコンベア駆動モータ

14:トラバーサー

15:トラバーサー駆動モータ

16:排気ファン

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明における等方性ピッチ系炭素繊維マットを形成する工程は、図1及び図2に示す遠心紡糸機を用いて形成することが好ましい。この遠心紡糸機において、紡糸円筒1において加熱溶融された等方性ピッチは、ギヤーポンプ9によって定量され、ピッチ供給ライン8を経て外周部に単列又は複数列に配置された多数のノズル孔3を有する回転ボール2の内部に注がれる。等方性ピッチには回転ボール2の回転によって遠心力が作用し、等方性ピッチはノズル孔3から吹き出されて紡糸される。ノズル周辺には、気体が延伸風供給パイプ5を通って紡糸円筒1を囲む延伸風吹き出し口6から均一に噴出される。この気体は延伸風として作用する。延伸風吹き出し口6からの延伸風と、回転ボール2の回転による遠心力との協働により、紡糸された繊維は、紡糸円筒1を囲む延伸板4の表面に沿って延伸される。ピッチ系繊維は、ボールが1回転する度に、延伸板上の少なくとも1個のカッター7に接触して切断される。こうして、ボールが1回転する度に、自由両端部(free ends)を有するほぼ一定長の繊維がノズル孔の数に応じた数で形成される。裁断されたピッチ系繊維は、延伸風、重力及びベルトコンベア11の堆積面裏側からの任意の吸気により、図1においてa～e及び

a'～e'として示すような軌跡を描いてベルトコンベア11上に緩やかに単糸状に繊維が絡みつつ堆積する。ベルトコンベア11は、ピッチ系繊維堆積面を繊維延伸方向に移動させると同時に繊維延伸方向に直交する方向に、ベルトコンベアの移動速度の少なくとも2倍の速度で反復運動、すなわちトラバースする。その結果、一定幅及び一定厚さを有するピッチ系繊維マットが形成される。次いで、このピッチ系繊維マットは、常法に従って不融化、焼成して炭素繊維化される。不融化は、ピッチ系繊維マットを、例えばNO_2、SO_2、オゾンなどの酸化性ガスを含む空気雰囲気中、100～400℃に加熱することにより行われてもよい。焼成は、不融化されたピッチ系繊維マットを、非酸化雰囲気中、500～2000℃に加熱することにより行われてもよい。

[0017] 本発明における等方性ピッチ系炭素繊維マットからスライバーを形成する工程は、マット状炭素繊維処理用に広幅に改良された梳綿機を用いて行うことが好ましい。図3は、マット状炭素繊維処理用に広幅に改良された梳綿機(広幅ギル)20の進行方向側面である。この梳綿機20の基本構成は、炭素繊維マット進行方向に配置されたバックローラ21とフロントローラ22の間に、オイル噴霧供給装置23と多数の金属植針列の対をマット上下に配したフォーラ24とを配置してなる。図面左方より水平ベルトコンベア(図示せず)により供給された炭素繊維マット25は、バックローラ21からフロントローラ22へと送通される間に梳綿処理を容易にするための油剤が例えば1．8～2．0質量%程度の割合でオイル噴霧供給装置23から噴霧展着され、更にフォーラ24の多数の植針列対の適時のマット25への挿入による梳綿処理(梳り)を受け、繊維方向が引き揃えられる。同時に、バックローラ22より大なる周速で回転されるフロントローラ21とバックローラ22との周速比により炭素繊維は延伸されて、スライバー26を形成する。

[0018] 本発明におけるスライバーを形成する工程は、図4に概略構成の一例を示すような練条機30を用いて行うことが好ましい。この工程において、炭素繊維スライバーは、練条処理(複数のスライバーを合条(ダブリング)しつつ延伸(ドラフティング)して繊維配列性および均質性の一層向上したスライバーを得る処理)に付される。具体的には、図3に示す梳綿機20のコイラ27から粗巻き状態のスライバー26を抜き取り、図4に示す練条機30の第1製品ケース31に収容する。第1製品ケース31から2本のスラ

イバー26A及び26Bが引き出される。引き出された2本のスライバー26A及び26Bは、クリルスタンド32のクリルガイド33、スライバーガイド34に沿って図中左方へ送られながら合条され、バックローラ35、ミドルローラ36、フロントローラ37、ニップローラ38及びトップローラ39間での延伸、フォーラ40による再度の梳りを受けた後、配列性の向上したスライバー41がスライバーガイド42及びコイラ43を介して第2製品ケース44へと送られる。本発明においては、この練条機を2台用いることが最も好ましいが、3台又は4台の練条機を用いてそれぞれ異なる延伸倍率で練条処理を行うこともできる。すなわち、第1練条機での延伸倍率は2．0～10．0倍、第2練条機での延伸倍率は2．0～10．0倍、第3練条機での延伸倍率は1．0～7．0倍、第4練条機での延伸倍率は1．0～7．0倍とする。なお、図4においては、2本のスライバーを練条処理して1本のスライバーとする態様を示したが、練条処理するスライバーの本数はこれに限定されない。

[0019] 本発明における紡績糸を形成する工程は、図5に示す構成の精紡機（リング精紡機）50を用いて行うことが好ましい。図4に示す構成の第4練条機の第2製品ケース44から炭素繊維スライバー45が取り出され、クリルスタンドローラ51、バックローラ52、ミドルローラ53（エプロン53A及びボトム53B）、フロントローラ54の間で延伸され、スネルガイド55、スピンドル56及びリング57を具備する巻取りボビン58での加撚（一次撚り）処理により片撚り糸（単糸）が得られる。巻取りボビン58に巻き取られた片撚り糸（単糸）は、必要に応じて、一例として図6に示すような構成の撚糸機60により、複数本（図では二本）の片撚り糸が合糸され加撚（二次撚り）されて、もろより糸（双糸）が得られる。撚糸機60では、図5に示す精紡機からの片撚り糸を巻き取ったボビン58を2個、クリルスタンド61に取り付け、両方のボビン58から片撚り糸をスライバーガイド62、フロントガイド63、スネルガイド64を介して加撚しながら、スピンドル66及びリング67を具備する巻き取りボビン65に巻き取る。

[0020] こうして得られた紡績糸を平織り、バスケット織り、綾織りなどして本発明の等方性ピッチ系炭素繊維織物が得られる。

[0021] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。しかし、本発明はこれらに限定されない。

[0022] 本明細書中に記載する各種引張強度、紡績糸の繊度、織物の単位面積当たりの質量、引張強力及び厚みは、以下の方法により測定した。

(1)繊維強度:1本ずつ抜き取った炭素繊維を引張試験用固定枠に貼付して試験片とした。この試験片を、炭素繊維の掴み間隔が25mmとなるように固定枠を引張試験機((株)島津製作所、小型卓上試験機EZ Test-5N)に取り付け、固定枠の中央部を切断した状態で、引張強度5mm/minで引っ張った時の破断強さを求めた。12回の測定により得られた平均値と平均繊維直径の値を用いて、次式により単位面積当たりの引張強さを求めた。

[0023] [数1]

$$\text{引張強さ}\ [\mathrm{MPa}] = (\text{破断強さ}\ [\mathrm{g}] \times 9810) / \{(\pi/4) \times (\text{平均繊維直径}\ [\mu\mathrm{m}])^2\}$$

(2)ピッチ系炭素繊維マットの引張強度:引張試験機((株)オリエンテック製、「テンシロン万能試験機1310型」)を用いて、試料の炭素繊維マットから炭素繊維の優先延長堆積方向の試験片(優先延長堆積方向の長さ:200mm、優先延長堆積方向と直交する方向の長さ:50mm)を裁断した。次いで、マット試験片のつかみ間隔を100mmとし、引張速度200mm/minで引っ張ったときの破断強力をそのマット試験片のtex値で割って、マットの引張強度M_{100}(N/tex)とした。更に、試料の炭素繊維マットから炭素繊維の優先延長堆積方向の試験片(優先延長堆積方向の長さ:300mm、優先延長堆積方向と直交する方向の長さ:50mm)を裁断し、次いで、マット試験片のつかみ間隔を200mmとし、引張速度200mm/minで引っ張ったときの破断強力をそのマット試験片のtex値で割って、マットの引張強度M_{200}(N/tex)とした。各々試料5点の平均値を求めた。試験片の厚さは5～30mmの範囲で同じ厚さとした。

(3)紡績糸の繊度:1mに切り出した紡績糸を空質量既知のアルミ箱に巻き取って入れておいた。試料を110℃に調整した恒温乾燥器内で1時間加熱して乾燥させた。続いて、アルミ箱をデシケータに移して1時間冷却した後、精密に秤量し、次式により繊度を求めた(JIS L0105繊維製品の物理試験方法通則)。ただし、炭素繊維の公定水分率は0.0%であるため補正係数を使用しない。

[0024] [数2]

繊度［ｔｅｘ］＝｛(乾燥後の試料質量［ｇ］)／(測定長［ｍ］)｝×１０００

(4)紡績糸の引張強度:引張試験機((株)オリエンテック製、「テンシロン万能試験機1310型」)を用いて、紡績糸のつかみ間隔200mmとし、引張速度200mm／minで引っ張ったときの破断強力をその紡績糸のtex値で割って、紡績糸強度(N／tex)とした。試料5点の平均値を求めた。

(5)織物の単位面積当たりの質量:織物の全質量を織物の紙管への巻き取り時のカウンター長さと織り幅から得られる全平面面積で除した値を織物の単位面積当たりの質量[g／m^2]とした。

(6)織物の引張強さ:織物から、縦糸方向を長辺(長さ400mm)として幅約60mmの試験片を5個切り出し、縦糸方向の試験片とした。織物から、横糸方向を長辺(長さ400mm)として幅約60cmの試験片を5個切り出し、横糸方向の試験片とした。各試験片を掴み間隔150mmに調節した引張試験機((株)オリエンテック、RTC-1310A型)に取り付け、幅方向の両側から糸を除去して幅を50mmに調整した。その後、引張速度200mm／minで引張試験を行い、引張強さ[N／5cm]を測定した。縦糸方向及び横糸方向の測定値各5個の平均値を求めた。

(7)織物の厚み:炭素繊維クロス試験法、JCFS 003－1982の方法1に準拠して測定した。具体的には、100mm×100mmの試験片5個について、直進式ペーパーマイクロメーターPPM－25型((株)ミツトヨ製)を用いて、そのスピンドルを静かに回転させて測定面が試料面に平行に接触し、ラチェットが3回音をたてたときの目盛りを読み取った。測定値の平均値を小数点以下2桁まで求めた。

実施例 1

[0025] A. 等方性ピッチ系炭素繊維マットの作製

石油ナフサを熱分解して、エチレン、プロピレン等のオレフィン類を分取した残りの高沸点留分(いわゆるエチレンボトム油)を380℃で熱処理して320℃、10mmHg(絶対値)で減圧蒸留して、炭素含有率94．5wt%、平均分子量620、軟化点(高架式フローテスター)170℃の等方性ピッチを得た。

[0026] ノズル孔径0．7mm、ノズル孔数420、ボール直径200mmの横型遠心紡糸機2台をベルトコンベアと平行に配列した装置を回転数800rpm、延伸風100m／secで運

転し、1台あたり10．8kg／hの処理量で、等方性ピッチを溶融紡糸した。溶融紡糸した等方性ピッチ系繊維をカッターにより順次カッティングして、ベルトコンベア上に堆積させた。ベルトコンベアは、進行速度1．51m／minで進行方向に移動すると共に毎分5回の割合で進行方向と直交する方向に往復移動する金網ベルト(40mesh)である。このような動きをするベルトコンベアに、溶融したピッチを遠心力によって噴出させることによって、等方性ピッチ系繊維の繊維長の延長方向をベルトコンベアの進行方向に優先的に整列させることができる。こうして、ベルトコンベア上に、マット有効幅700mm、目付0．32kg／m^2、マット厚20mm、見掛け密度16kg／m^3の短繊維(繊維長は主として100～1500mm)の集合体としての等方性ピッチ系炭素繊維マットを堆積させた。このマットは、等方性ピッチ系繊維の繊維長の延長方向が一方向に整列しているので、連続糸として取り扱うことができる。

[0027] 次いで、等方性ピッチ系炭素繊維マットを不融化させた。不融化は、トレイを用いずに、2m幅のバーを0．044m／minで等速循環させている全長10mの不融化炉を用いて行った。不融化炉内をNO_2を2%含む空気雰囲気とした。300mm間隔のバーに、等方性ピッチ系炭素繊維マットを1．5mの長さにわたって懸架し、等方性ピッチ系炭素繊維マットの配向方向と直交する方向から炉内循環ガスを0．5m／sec(空塔速度)を流し、反応熱を除去しながら、100～250℃まで3時間かけて昇温して不融化させた。

[0028] 次いで、等方性ピッチ系炭素繊維マットを焼成した。焼成は、全長14．8m(冷却部を含む)、幅2mの竪型熱処理炉を用いて行った。炉内に、等方性ピッチ系炭素繊維マットを自重懸垂させ、1000℃まで15分間かけて昇温して熱処理した後、200℃まで冷却させ、炉外に送り出した。

[0029] このようにして得た等方性ピッチ系炭素繊維は、繊維間の融着がなく、繊維径14．5μm、引張強度800MPa、伸度2．3%の良好な単繊維物性を有していた。

B．梳綿、練条、紡績

幅700mm、厚さ20mm、220g／mの等方性ピッチ系炭素繊維マットを梳綿機において梳綿処理した。梳綿機において、フロントローラとバックローラとの間で、炭素繊維紡績用油剤(竹本油脂(株)製「メリノールC－75」)を等方性ピッチ系炭素繊維マ

ットに噴霧し、2wt％展着させた。等方性ピッチ系炭素繊維マットを10．0倍に延伸させながら、繊維を引き揃え、22g／mの第1のスライバーを形成した。

[0030] 次に、得られた第1のスライバーを第1練条機に通して、7．2倍に延伸した。次いで、こうして得た第2のスライバーを第2練条機に通して、7．2倍に延伸した。

[0031] 次に、最終的に得られたスライバーを精紡機に通して、20．0倍に延伸し、Z(左)撚り数220回／mで紡糸して67texの紡績糸を得た。次いで、この紡績糸2本を撚糸機を用いて合わせて、S(右)撚り数135回／mで合糸し、135texの紡績糸を得た。

[0032] この紡績糸を平織りして、単位面積当たりの質量210g／m^2、厚み0．33mmの織物が得られた。

実施例 2

[0033] 精紡機の延伸倍率を13．5倍に変えた以外は実施例1と同様に行い、200texの紡績糸を得た。

[0034] この紡績糸を平織りして、単位面積当たりの質量210g／m^2、厚み0．49mmの織物が得られた。

実施例 3

[0035] 第1練条機の延伸倍率を5．2倍、第2練条機の延伸倍率を5．3倍、精紡機の延伸倍率を10．0倍に変えた以外は実施例1と同様に行い、500texの紡績糸を得た。

[0036] この紡績糸を平織りして、単位面積当たりの質量210g／m^2、厚み1．21mmの織物が得られた。

実施例 4

[0037] 第1練条機の延伸倍率を3．7倍、第2練条機の延伸倍率を3．7倍、精紡機の延伸倍率を10．0倍に変えた以外は実施例1と同様に行い、1000texの紡績糸を得た。

[0038] この紡績糸を平織りして、単位面積当たりの質量210g／m^2、厚み2．43mmの織物が得られた。

実施例 5

[0039] 焼成温度を2000℃に変えて形成した等方性ピッチ系炭素繊維を用いて、精紡機の延伸倍率を13．5倍に変えた以外は実施例1と同様に行い、200texの紡績糸を

得た。

[0040] この紡績糸を平織りして、単位面積当たりの質量210g／m^2、厚み0．49mmの織物が得られた。

実施例 6

[0041] 糸径を12．5μmの等方性ピッチ系炭素繊維を用いて、精紡機の延伸倍率を13．5倍に変えた以外は実施例1と同様に行い、200texの紡績糸を得た。

[0042] この紡績糸を平織りして、単位面積当たりの質量210g／m^2、厚み0．49mmの織物が得られた。

実施例 7

[0043] 糸径を18．0μmの等方性ピッチ系炭素繊維を用いて、精紡機の延伸倍率を13．5倍に変えた以外は実施例1と同様に行い、200texの紡績糸を得た。

[0044] この紡績糸を平織りして、単位面積当たりの質量210g／m^2、厚み0．49mmの織物が得られた。

実施例 8

[0045] 繊維径14．5μmの等方性ピッチ系炭素繊維を用いて、第1練条機の延伸倍率を4．0倍、第2練条機の延伸倍率を10．0倍として延伸してスライバーを得た後、さらに、得られたスライバーを第3練条機に通して、4．0倍に延伸した。またさらに、こうして得たスライバーを第4練条機に通して、4．0倍に延伸した。次いで、精紡機の延伸倍率を17．0倍に変えた以外は実施例1と同様に行い、135texの紡績糸を得た。

[0046] この紡績糸をバスケット織りして、単位面積当たりの質量295g／m^2、厚み0．48mmの織物が得られた。

実施例 9

[0047] 第4練条機での延伸倍率を3．9倍、精紡機での延伸倍率を11．8倍に変えた以外は実施例8と同様に行い、200texの紡績糸を得た。

[0048] この紡績糸をバスケット織りして、単位面積当たりの質量295g／m^2、厚み0．63mmの織物が得られた。

実施例 10

[0049] 実施例9で得た200texの紡績糸を綾織りして、単位面積当たりの質量210g／m^2、厚み0．35mmの織物が得られた。

実施例 11

[0050] 第2練条機での延伸倍率を5．1倍、精紡機での延伸倍率を10．0倍に変えた以外は実施例8と同様に行い、450texの紡績糸を得た。

[0051] この紡績糸を綾織りして、単位面積当たりの質量670g／m^2、厚み1．06mmの織物が得られた。

[0052] 実施例1～11の条件及び結果を表1にまとめて示す。

[0053] [表1]

表１　実施例１～１１の条件及び結果

実施例	繊維			紡績糸				紡績糸織物				
	熱処理温度 (℃)	糸径 (μm)	引張強さ (MPa)	繊度 (tex)	一次撚数 (回/m)	二次撚数 (回/m)	引張強度 (N/tex)	質量 (g/m2)	引張強力 縦糸 (kN/5cm)	引張強力 横糸 (kN/5cm)	織り方	厚み (mm)
1	1000	14.5	800	135	220	135	0.19	210	0.49	0.39	平織	0.33
2	1000	14.5	800	200	220	135	0.19	210	0.73	0.58	平織	0.49
3	1000	14.5	800	500	220	135	0.19	210	1.81	1.44	平織	1.21
4	1000	14.5	800	1000	220	135	0.19	210	3.63	2.89	平織	2.43
5	2000	14.5	800	200	220	135	0.16	210	0.55	0.44	平織	0.49
6	1000	12.5	850	200	220	135	0.20	210	0.78	0.62	平織	0.49
7	1000	18.0	670	200	220	135	0.16	210	0.63	0.50	平織	0.49
8	1000	14.5	800	135	220	135	0.19	295	0.59	0.49	バスケット織	0.48
9	1000	14.5	800	200	220	135	0.19	295	0.85	0.68	バスケット織	0.63
10	1000	14.5	800	200	220	135	0.19	210	0.61	0.48	綾織	0.35
11	1000	14.5	800	450	295	180	0.19	670	2.23	1.85	綾織	1.06

請求の範囲

[1] 200g／m^2以上700g／m^2以下の単位面積あたりの質量と、0．35mm以上3．65mm以下の厚みと、を有する、等方性ピッチ系炭素繊維織物。

[2] 0．35mm以上2．00mm以下の厚みを有する、請求項1に記載の等方性ピッチ系炭素繊維織物。

[3] 梳綿機を用いて、等方性ピッチ系炭素繊維マットを延伸・梳綿処理して、第1のスライバーを形成する工程と、

当該第1のスライバーを第1練条機で延伸して第2のスライバーを形成し、次いで当該第2のスライバーを第2練条機で延伸して第3のスライバーを形成する工程と、

最終的に得られたスライバーを精紡機で延伸して、30～1500texの繊度を有する紡績糸を形成する工程と、

当該紡績糸を織る工程と、

を具備する、200g／m^2以上700g／m^2以下の単位面積あたりの質量と、0．35mm以上3．65mm以下の厚みと、を有する、等方性ピッチ系炭素繊維織物の製造方法。

[4] 前記第2練条機で延伸して得られた第3のスライバーを第3練条機で延伸して第4のスライバーを形成する工程をさらに具備する、請求項3に記載の製造方法。

[5] 前記第3練条機で延伸して得られた第4のスライバーを第4練条機で延伸して第5のスライバーを形成する工程をさらに具備する、請求項4に記載の製造方法。

[6] 前記第1練条機での延伸倍率は2．0～10．0倍、前記第2練条機での延伸倍率は2．0～10．0倍、前記精紡機での延伸倍率は10．0～20．0倍である、請求項3に記載の製造方法。

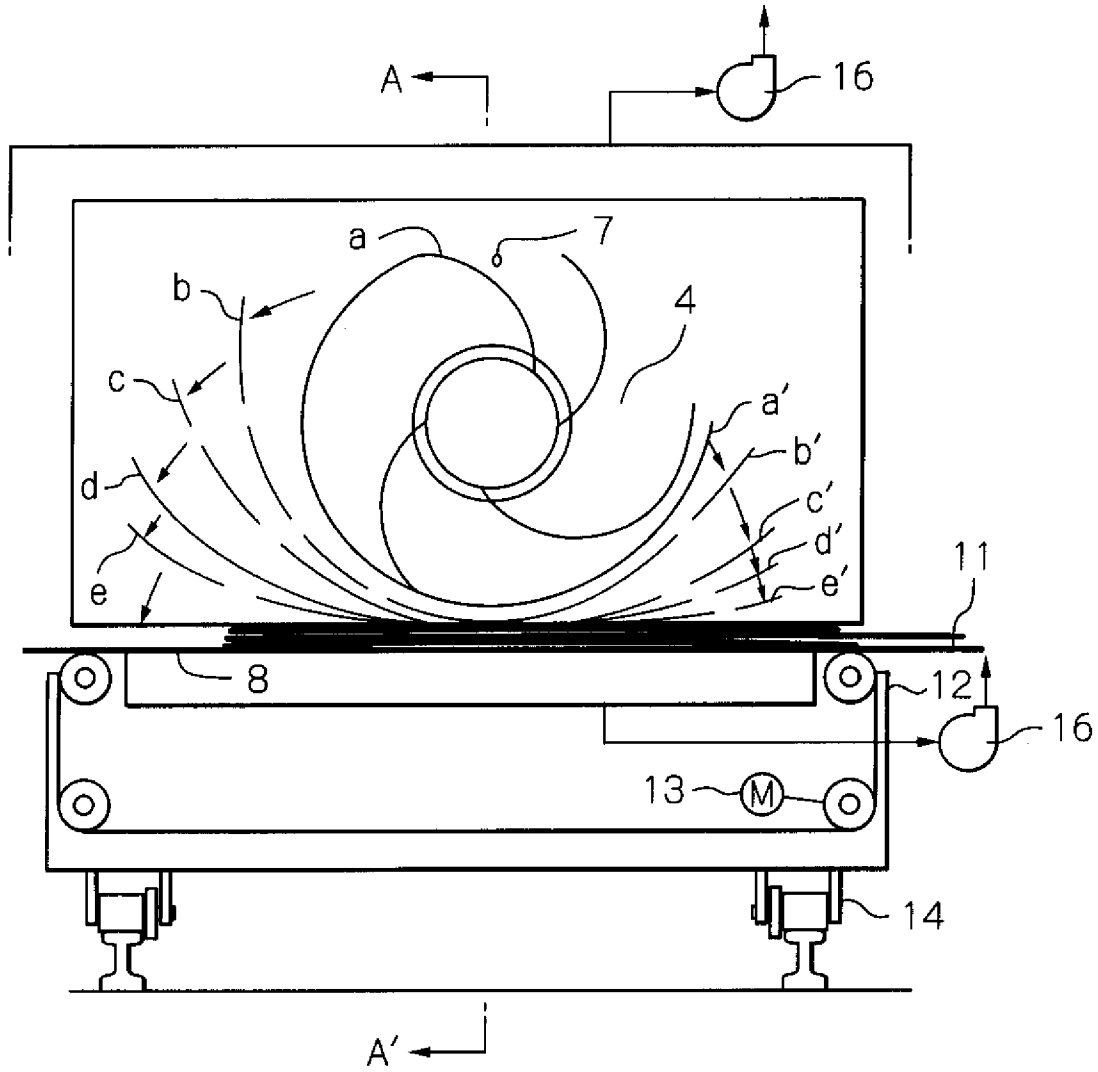
[7] 前記第3練条機での延伸倍率は1．0～7．0倍である、請求項4に記載の製造方法。

[8] 前記第4練条機での延伸倍率は1．0～7．0倍である、請求項5に記載の製造方法。

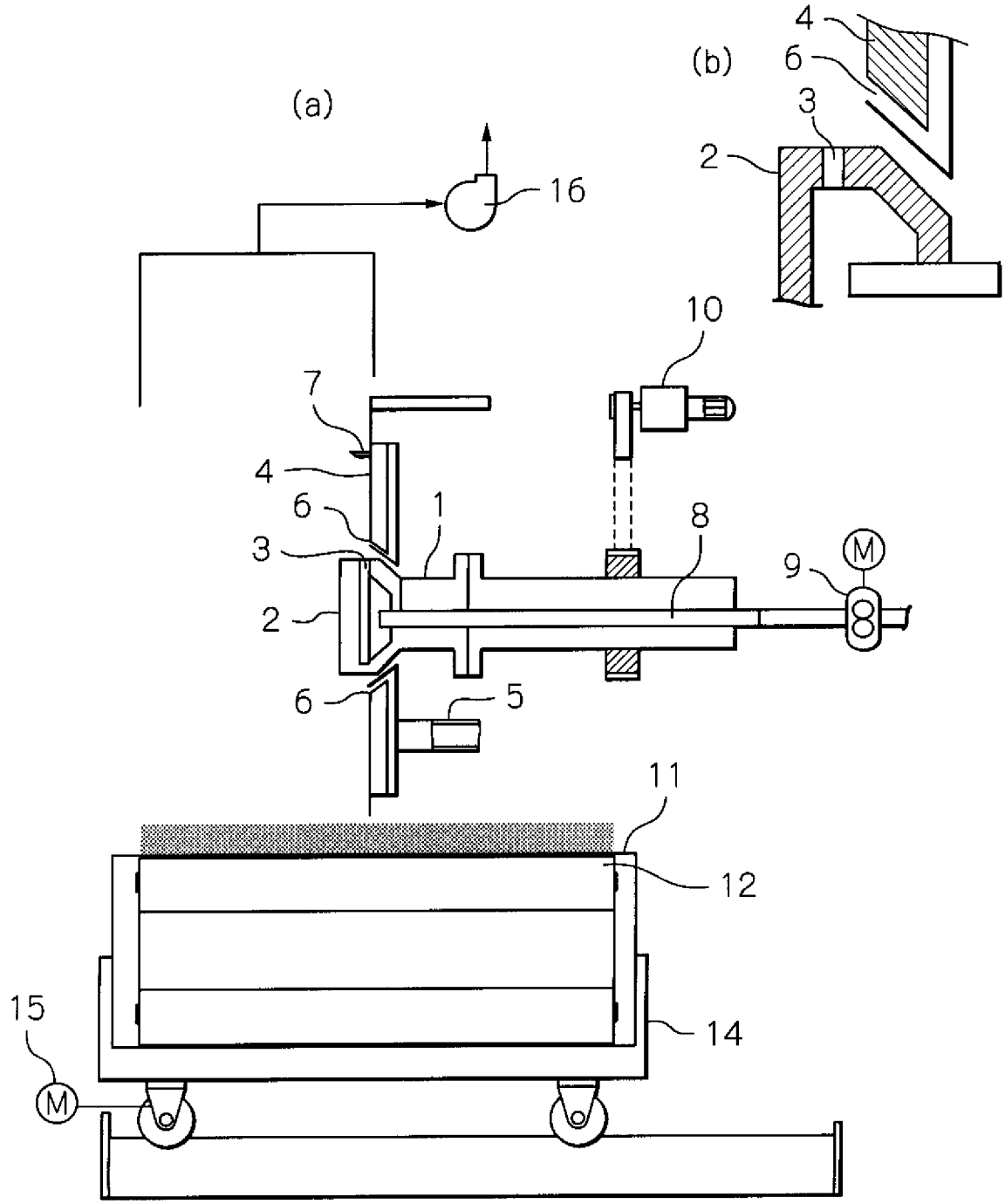
[9] 前記梳綿機を用いて延伸・梳綿処理する等方性ピッチ系炭素繊維マットは、遠心力によりピッチを噴出させる回転ボールと、当該回転ボールから噴出されたピッチを

堆積させるベルトコンベアとを具備し、当該ベルトコンベアは進行方向に移動すると同時に進行方向に直交する方向にトラバース(往復移動)するように構成されている遠心紡糸機を用いて、等方性ピッチ系炭素繊維を溶融紡糸し、延伸した後に、当該ベルトコンベア上に堆積させて等方性ピッチ系炭素繊維マットを形成し、次いで不融化し、焼成して得られるものである、請求項3に記載の製造方法。

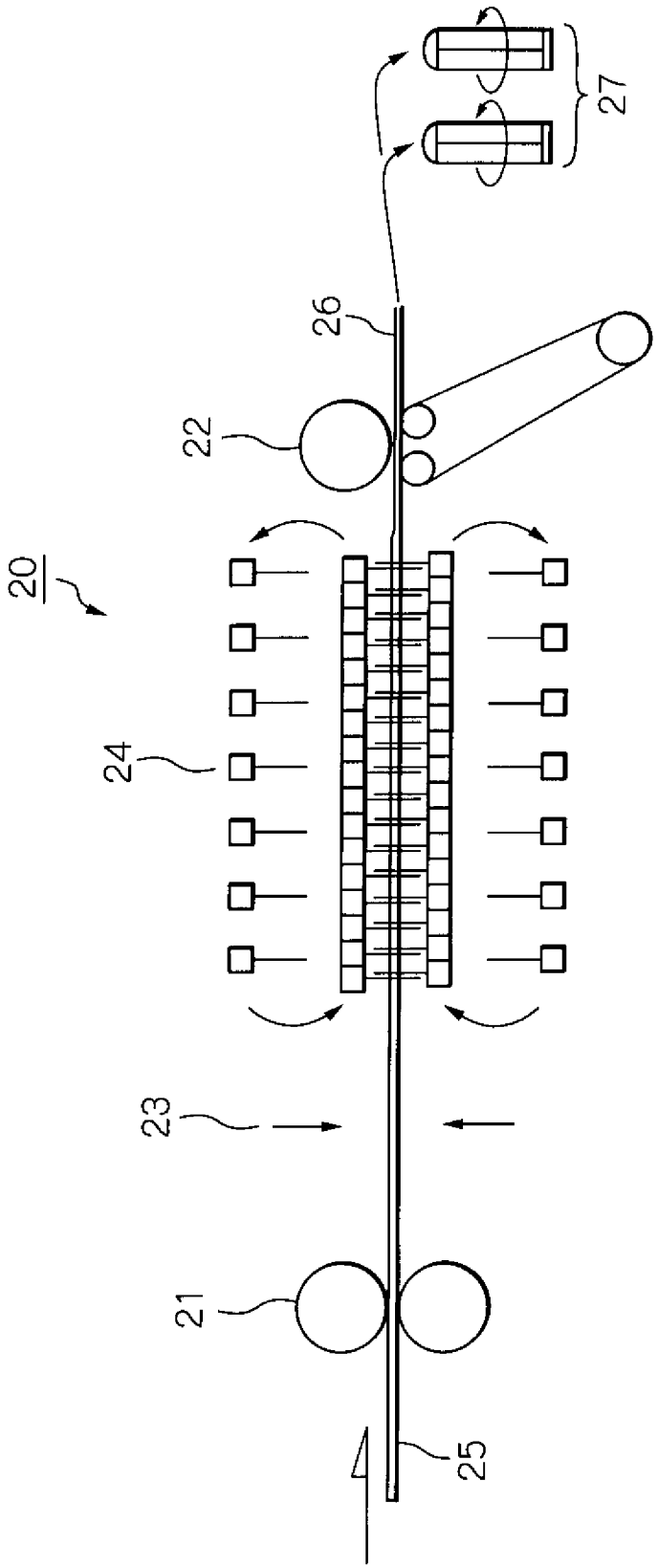
[図1]



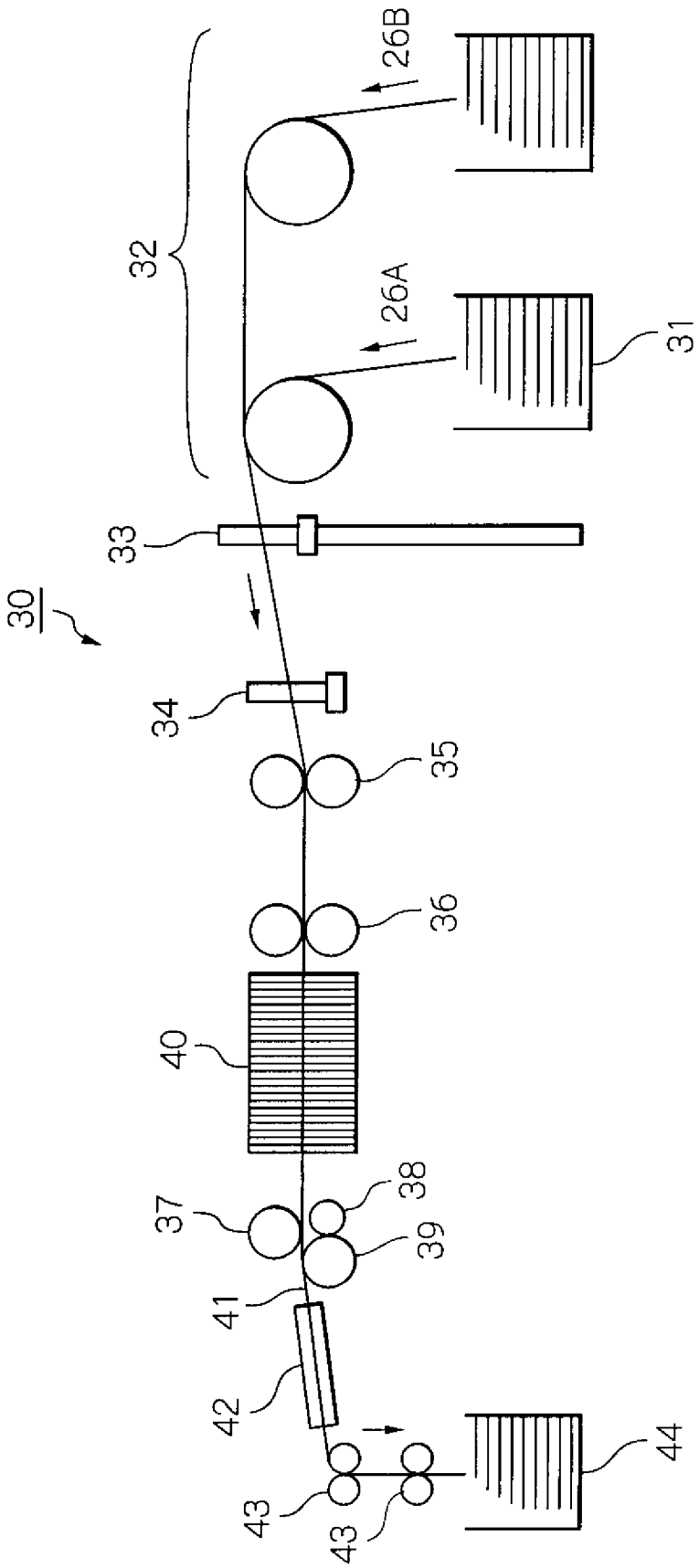
[図2]



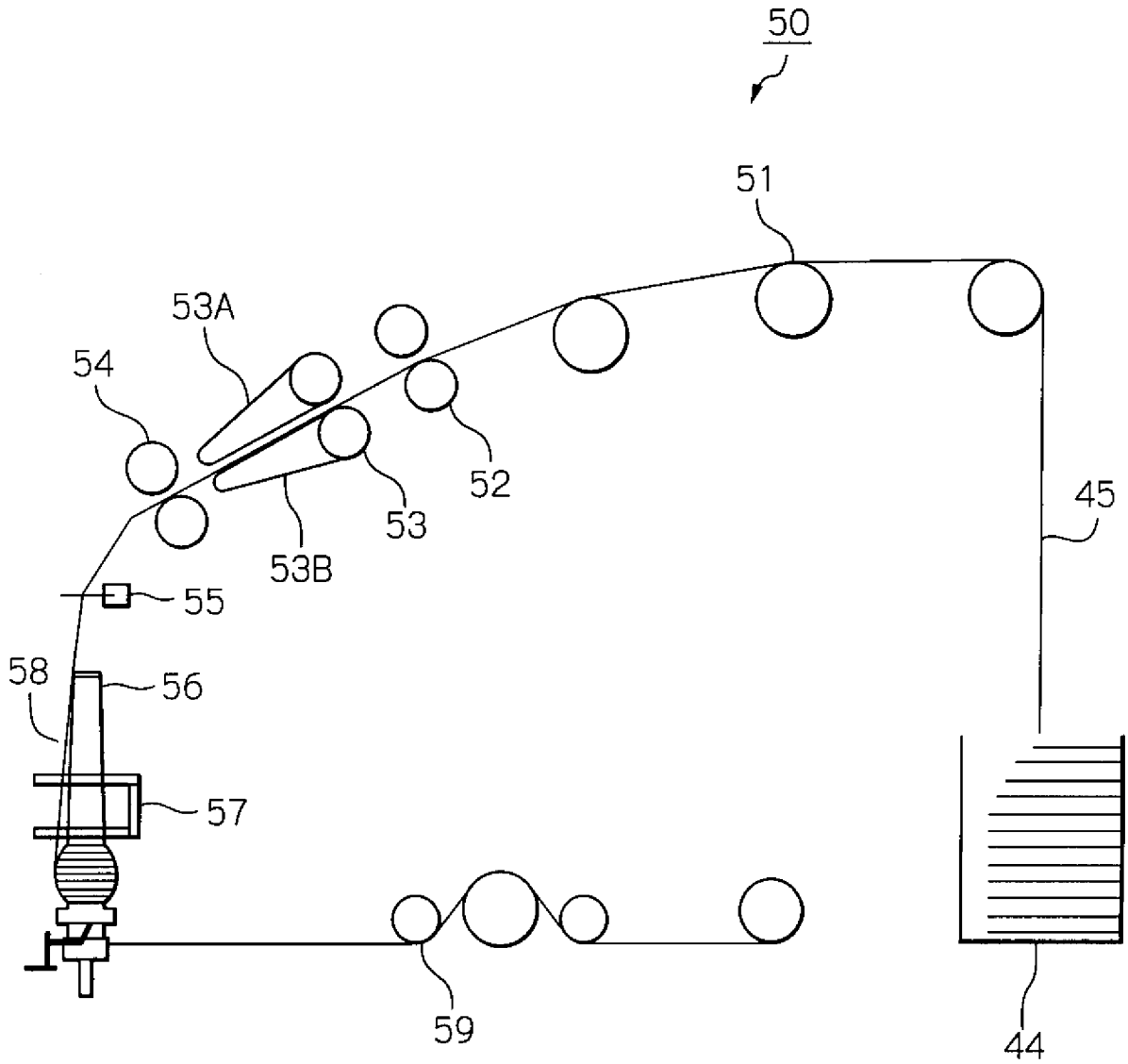
[図3]



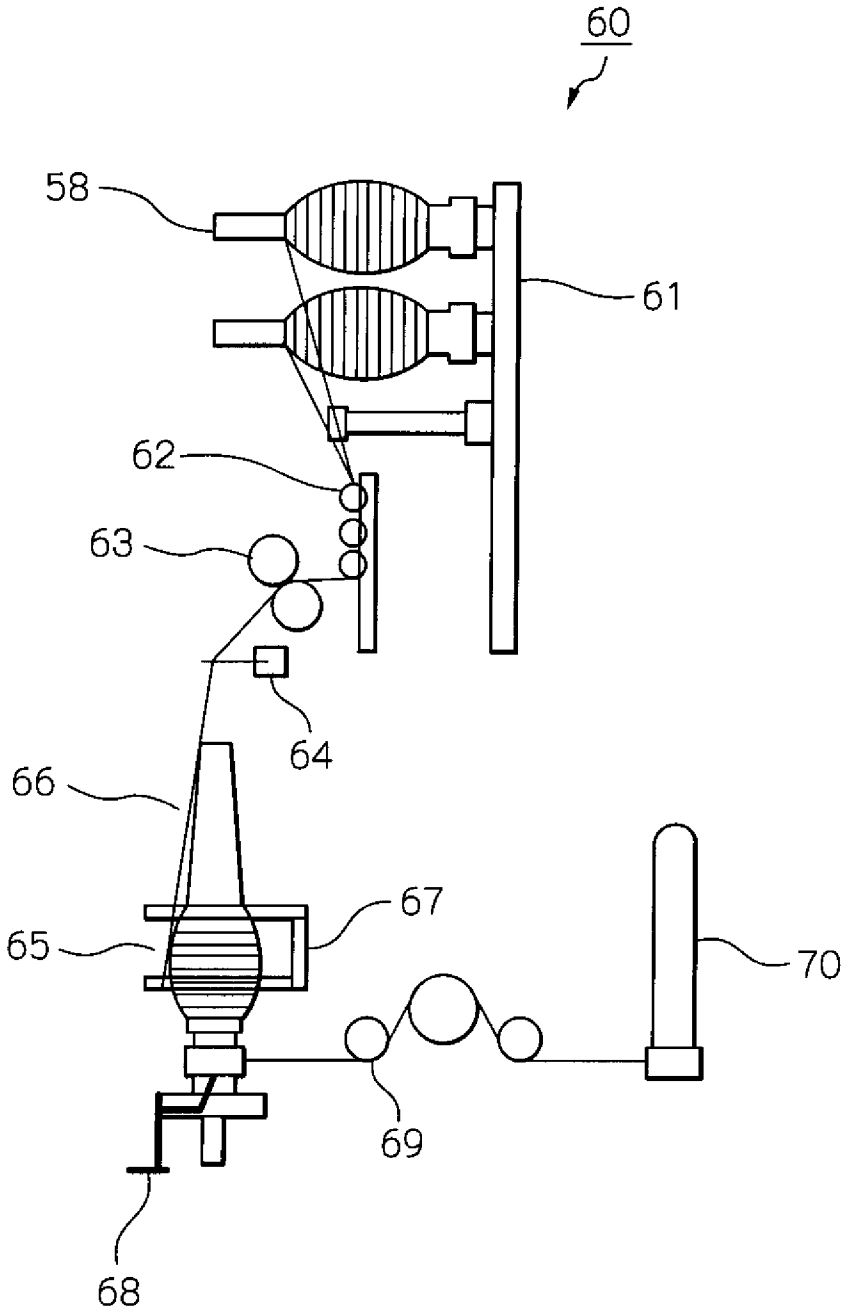
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/064929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D03D15/12(2006.01)i, *D01F9/14*(2006.01)i, *D02J1/22*(2006.01)i

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)
D03D1/00-27/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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.
Y	JP 2005-179809 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 07 July, 2005 (07.07.05), Claims 1, 4, 5, 6, 8, 9; Par. Nos. [0002], [0030], [0035] & EP 1696057 A1 Par. Nos. [0002], [0028], [0033]; Claims 1, 4 to 6, 8, 9 & US 2007/0145620 A1 & WO 2005/059213 A1 & KR 10-2006-0124651 A & CN 1898422 A	1-9
Y	WO 2006/090643 A1 (Kureha Corp.), 31 August, 2006 (31.08.06), Par. Nos. [0065], [0066] & EP 1854911 A1 Par. Nos. [0065], [0066] & KR 10-2007-0116012 A & CN 101124355 A	1-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
05 November, 2008 (05.11.08)	18 November, 2008 (18.11.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/064929

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-33823 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 13 February, 1987 (13.02.87), Page 3, lower left column, line 2 to lower right column, line 12; Figs. 1, 2 & US 4762652 A Figs. 1, 2(a), 2(b); column 3, line 48 to column 4, line 25 & GB 2177733 A & DE 3622092 A & FR 2584105 A & CA 1315052 A	9
A	JP 2005-163208 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claims & EP 1700938 A1 Claims & WO 2005/054554 A1 & CN 1890416 A	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６４９２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D03D15/12(2006.01)i, D01F9/14(2006.01)i, D02J1/22(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D03D 1/00 - 27/18

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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2005-179809 A（呉羽化学工業株式会社）2005.07.07, 【請求項１】,【請求項４】,【請求項５】,【請求項６】,【請求項８】, 【請求項９】,【０００２】,【００３０】,【００３５】 & EP 1696057 A1, ［０００２］,［００２８］,［００３３］, Claims 1, 4-6, 8, 9 & US 2007/0145620 A1 & WO 2005/059213 A1 & KR 10-2006-0124651 A & CN 1898422 A	１－９

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．１１．２００８	１８．１１．２００８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　９３４４
斎藤　克也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	WO 2006/090643 A1（株式会社クレハ）2006.08.31, ［００６５］,［００６６］ & EP 1854911 A1,　［００６５］,［００６６］ & KR 10-2007-0116012 A & CN 101124355 A	１－９
Ｙ	JP 62-33823 A（呉羽化学工業株式会社）1987.02.13, 第３頁左下欄第２行－右下欄第１２行，第１，２図 & US 4762652 A，Ｆｉｇ．１，２（ａ），２（ｂ）， 第３欄第４８行－第４欄第２５行 & GB 2177733 A & DE 3622092 A & FR 2584105 A & CA 1315052 A	９
Ａ	JP 2005-163208 A（呉羽化学工業株式会社）2005.06.23, 特許請求の範囲 & EP 1700938 A1, Claims & WO 2005/054554 A1 & CN 1890416 A	１－９