(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
2025年2月6日(06.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/028341 A1

(51) 国際特許分類:
D06M 15/55 (2006.01) *D06M 13/11* (2006.01)
B29B 11/16 (2006.01) *D06M 101/40* (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/026274

(22) 国際出願日： 2024年7月23日(23.07.2024)

(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 2023-124043 2023年7月31日(31.07.2023) 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: 松本 政博 (**MATSUMOTO Masahiro**); 〒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). 渡邉 潤 (**WATANABE Jun**); 〒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, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** SIZING AGENT-CONTAINING CARBON FIBER BUNDLE, CARBON FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, AND PRESSURE CONTAINER

(54) 発明の名称： サイジング剤を含有する炭素繊維束、炭素繊維強化複合材料および圧力容器

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a carbon fiber bundle which, when used in a carbon fiber-reinforced composite material, enables carbon fiber tensile strength to be efficiently exhibited. Provided is a sizing agent-containing carbon fiber bundle, wherein: a strand strength (strand strength A') evaluated on the basis of JIS R7608 (2007) is not less than 5.9 GPa; a strand strength (strand strength B') evaluated with the resin in the formula in JIS R7608 (2007) changed to "Araldite (registered trademark)" LY1564 SP CI/ "Baxxodur (registered trademark)" EC331 is not less than 5.7 GPa; the ratio of the strand strength B' to the strand strength A' is not less than 90%; monofilament diameter is not less than 5.1 μm but less than 6.0 μm; and interface shear strength is not more than 16 MPa.

(57) 要約：炭素繊維強化複合材料とした際に、炭素繊維の引張強度を効率的に発現できる炭素繊維束を目的とする。 サイジング剤を含有する炭素繊維束であって、ＪＩＳＲ７６０８（２００７）に基づいて評価したストランド強度（ストランド強度Ａ'）が５．９ＧＰａ以上であり、ＪＩＳＲ７６０８（２００７）における樹脂処方を"Ａｒａｌｄｉｔｅ（登録商標）"ＬＹ１５６４ＳＰＣＩ／"Ｂａｘｘｏｄｕｒ（登録商標）"ＥＣ３３１に変更して評価したストランド強度（ストランド強度Ｂ'）が５．７ＧＰａ以上であり、前記ストランド強度Ａ'に対する前記ストランド強度Ｂ'の割合が９０％以上であり、単繊維直径が５．１以上６．０μｍ未満であり、界面せん断強度が１６ＭＰａ以下のサイジング剤を含有する炭素繊維束である。

WO 2025/028341 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、炭素繊維強化複合材料および圧力容器

技術分野

[0001] 本発明は、航空機部材、自動車部材および船舶部材をはじめとして、ゴルフシャフトや釣竿等のスポーツ用途およびその他一般産業用途に好適に用いられるサイジング剤を含有する炭素繊維束であって、特に炭素繊維強化複合材料とした際の強度発現に優れたサイジング剤を含有する炭素繊維束、炭素繊維強化複合材料および圧力容器に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアクリロニトリル（以下、「ＰＡＮ」と略記することがある）系炭素繊維は、他の繊維に比べて高い比強度および比弾性率を有するため、複合材料用補強繊維として、従来からのスポーツ用途や航空・宇宙用途に加え、自動車や土木・建築、圧力容器および風車ブレードなどの一般産業用途にも幅広く展開されつつあり、更なる高性能化の要請が強い。特に燃料電池用に水素ガスを充填可能な圧縮水素ガス容器においては、従来の圧縮天然ガス容器よりも高圧となることから高強度化に対する要求が高まっている。

[0003] 炭素繊維の力学特性を高めることは圧力容器などの部材軽量化に寄与するため、引張強度、引張弾性率といった力学特性を高めることが重要である。なかでも自動車用の圧力容器では、更なる高強度化が求められている。ＣＦＲＰ製タンクの高強度化には、使用する炭素繊維のストランド引張強度を高くする事に加えて、複合材料用補強繊維とした際に炭素繊維が有する力学特性をどれだけ効率的に発現できるかを改善することが重要である。

[0004] これまでに炭素繊維強化複合材料とした際の強度発現の向上を目的にいくつかの提案がなされている。特許文献１から４では糸割れの防止や炭素繊維強化複合材料を成形する際の炭素繊維束の開繊性や樹脂の含浸性を向上させ

ることで炭素繊維強化複合材料とする際の成形性を改善し、樹脂の未含浸部分や過剰部分をなくすことで強度発現を向上する提案がなされている。特許文献１では炭素繊維束の内層部までサイジング剤を付着させた後に気体を吹き付けて炭素繊維束外層部のサイジング剤を除去することで耐擦過性及び糸切れ性と樹脂含浸性を両立させる技術が提案されている。

[0005] 特許文献２では炭素繊維前駆体繊維束に交絡を加えることで、複合材料とするために開繊を行った際に糸割れを生じにくくすることで複合材料とする際の成形性を向上させる技術が提案されている。特許文献３では炭素繊維束を構成する単繊維１本あたりの繊維径を細くするとともに単繊維の表面に特定の深さの繊維軸方向の溝を形成することで樹脂の含浸性を向上させる技術を提案している。また特許文献４では炭素繊維束の形態を扁平とすることで成形時の開繊性を向上させることで均質な成形体とする技術が提案されている。

[0006] 特許文献５から７では炭素繊維束の力学的性質を改善する提案がなされている。特許文献５では耐炎化・炭化工程の焼成条件から炭素繊維中の結晶構造を好ましい状態にコントロールすることで炭素繊維強化複合材料の０°引張強度を発現しやすくしている。特許文献６、７では乾湿式紡糸により緻密性を高めた前駆体繊維束から得られた炭素繊維束の表層を、硝酸イオンを必須成分として含有する電解質水溶液中で電解酸化する技術が提案されている。

[0007] また、特許文献８では炭素繊維束をプリプレグ形態に加工してから、最終成形品に加工するまでの力学特性の低下を抑制する技術として、サイジング剤を炭素繊維束に付与する前後いずれか、あるいは双方でサイジング剤に含まれる余剰のエポキシ基を加水分解する技術が提案されている。

[0008] 特許文献９ではフィラメント数を増加させて生産効率を向上させつつ、熱処理の均一化と単繊維の破壊靭性の向上、繊維束の交絡の制御により、複合材料成形時の糸形状の安定性に優れ、引張強度が高い炭素繊維強化複合材料を得ることができる炭素繊維束が得られる技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第６５４３３０９号公報

特許文献2：特開２０２０－０５９９３７号公報

特許文献3：特許４５３３５１８号公報

特許文献4：特開２００２－２９４５６８号公報

特許文献5：特許７２３９４０１号公報

特許文献6：特公平５－４４６３号公報

特許文献7：特公平４－９２２７号公報

特許文献8：特許第６０５１９８７号公報

特許文献9：特許第６５７５６９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献１から４までの技術はあくまで炭素繊維束の成形性を向上させる技術であり、良好な成形性が既に確立されている場合には力学特性の向上は見込めない。特許文献１ではサイジング剤を糸束内部まで付着させる技術は提案されて束内外の付着ムラを改善する技術は提案されてはいるものの、いずれの特許文献においても炭素繊維と樹脂との界面の接着性を最適化することについては言及されていない。特許文献４では樹脂を含浸した状態での炭素繊維束を扁平とすることで、樹脂含浸ストランド強度に対するリング引張強度の低下率の抑制効果を示しているものの、均質な成形体を得ることで性能を高めることを目的としているものであり、炭素繊維と樹脂との界面接着性を最適化することについては言及されておらず、発現する強度レベルは十分ではない。

[0011] また特許文献５の技術では炭素繊維束の樹脂含侵ストランド強度に対する炭素繊維強化複合材料の０°引張強度が高いことをうたっているが、強度の絶対値としては十分な強度が得られていない。特許文献６、７の技術では、

硝酸処理前後で２種類の樹脂いずれにおいてもストランド強度の向上がみられるものの、単繊維繊度の細い炭素繊維に対して後処理として硝酸処理、乾燥、窒素雰囲気７００℃で数分の不活性化が必要となることから、毛羽の発生による品位の低下や、後処理を伴うことによる生産性やコスト面でも課題がある。

[0012] 特許文献８の技術はプリプレグ形態に加工してから最終成形品に加工するまでに生じる強度低下を抑制するものであって、強度を向上させるものではない。

[0013] 特許文献９の技術では炭素繊維束の破壊靭性の向上と成形性の向上から炭素繊維強化複合材料の０°引張強度の向上に成功しているものの、炭素繊維と樹脂との界面の接着性に関する言及はなく、炭素繊維だけでなく炭素繊維と樹脂との界面の接着性についても最適化することによってなしえる更なる高強度化については達成できていない。

[0014] また、樹脂含浸ストランド強度の評価方法としてＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）に基づいた樹脂組成・手法による評価方法は試験片の作製が簡便かつ安定した試験結果が得られる点で優れているものの、炭素繊維強化複合材料として用いられる実用的な樹脂と比較して官能基が少なく、炭素繊維束との接着性が低いことが多い。そのためＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）で規定される樹脂含浸ストランド強度と実用的な樹脂を用いた炭素繊維強化複合材料の０°引張強度との間には乖離が生じることがある。

[0015] 圧力容器の耐圧性に対しては炭素繊維強化複合材料の０°引張強度が支配的であることから、ＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）で規定される樹脂含浸ストランド強度と実用的な樹脂を用いた炭素繊維強化複合材料の０°引張強度との間の乖離は圧力容器を設計するうえで課題となる。

[0016] 一方で、ＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）に規定された樹脂組成を単純に実用的な樹脂に変更したとしても、例えば樹脂のもともとの粘度が高い場合や、樹脂の反応性が高く樹脂の含浸中に増粘しやすい場合などは炭素繊維束への樹脂の含浸が不十分となり評価結果のばらつきが大きくなり適切な評価

が行えないといった課題がある。

[0017] そこで、本発明は、炭素繊維強化複合材料とした際の強度発現を反映する樹脂組成を用いた評価手法を見出し、炭素繊維強化複合材料とした際に引張強度を効率的に発現することができる炭素繊維束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

[0018] 上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成からなる。

（１）サイジング剤が付与された炭素繊維束であって、以下の樹脂処方Ａを用いてＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）に基づいて評価したストランド強度（ストランド強度Ａ’）が５．９ＧＰａ以上であり、以下の樹脂処方Ｂを用いてＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）に基づいて評価したストランド強度（ストランド強度Ｂ’）が５．７ＧＰａ以上であり、前記ストランド強度Ａ’に対する前記ストランド強度Ｂ’の割合が９０％以上であり、単繊維直径が５．１以上、６．０μｍ未満であり、界面せん断強度が１６ＭＰａ以下であ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。

樹脂処方Ａ：“セロキサイド（登録商標）”２０２１Ｐ／３フッ化ホウ素モノエチルアミン／アセトン＝１００／３／４（質量部）を用い、硬化条件として常圧、温度１２５℃、時間３０分を用いる。

樹脂処方Ｂ：“Ａｒａｌｄｉｔｅ”（登録商標）ＬＹ１５６４　ＳＰ　ＣＩ／“Ｂａｘｘｏｄｕｒ”（登録商標）ＥＣ３３１＝１００／３５（質量部）を用い、硬化条件として常圧、温度８０℃、時間１２０分硬化させた後に温度１１０℃、時間２４０分を用いる。

（２）炭素繊維束を構成するフィラメント本数が２，４０００本以上である（１）に記載の炭素繊維束。

（３）前記ストランド強度Ｂ’が６．０ＧＰａ以上である（１）または（２）に記載の炭素繊維束。

（４）前記サイジング剤にエポキシ基を含む成分が少なくとも１種類含まれており、炭素繊維束をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶媒に浸漬し超音波処

理することで溶出したサイジング剤のエポキシ価Ｘｍｅｑ．／ｇ、炭素繊維束に付与されたサイジング剤の付着割合をＹ質量％としたとき、下式１の関係を満たす（１）または（２）に記載の炭素繊維束。

[0019] ０．１ｍｅｑ．／ｇ≦Ｘ×Ｙ≦ ０．６８ｍｅｑ．／ｇ・・・式１

（５）ドレープ値が１８ｃｍ以下である（１）または（２）に記載の炭素繊維束。

（６）ドレープ値が４ｃｍ以上、１０ｃｍ以下である（５）に記載の炭素繊維束。

（７）（１）または（２）に記載の炭素繊維束を用いた炭素繊維強化複合材料。

（８）（１）または（２）に記載の炭素繊維束を用いた圧力容器。

発明の効果

[0020] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束を用いることにより、炭素繊維強化複合材料の引張強度を効率的に向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図１は、ドレープ値測定に使用するサンプルの準備方法を示す図である。

[図2]図２は、ドレープ値の測定方法を示す図である。

[図3]圧力容器の耐圧試験を実施する装置に関する概略図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束はＪＩＳ Ｒ７６０８（２００７）に記載の、樹脂含浸ストランドの引張試験法に従って、ＪＩＳ Ｒ７６０８（２００７）に記載された樹脂の組み合わせである、下記する樹脂処方Ａを用いて評価したストランド強度（以下、この樹脂処方Ａでのストランド強度を「ストランド強度Ａ’」とも呼称することがある）が５．９ＧＰａ以上であり、好ましくは６．３ＧＰａ以上、８．５ＧＰａ以下であることが好ましい。

[0023] 樹脂処方Ａ：“セロキサイド（登録商標）”２０２１Ｐ／３フッ化ホウ素

モノエチルアミン／アセトン＝１００／３／４（質量部）を用い、硬化条件として常圧、温度１２５℃に設定したオーブンで３０分を用いる。

[0024] なお、“セロキサイド（登録商標）”２０２１Ｐは、（３’，４’－エポキシシクロヘキサン）メチル－３，４－エポキシシクロヘキシルカルボキシレートを９７質量％以上含有する、エポキシ当量１３０ｇ／ｅｑ、２５℃粘度が２４０ｍＰａ・ｓのエポキシ樹脂であり、同等品を用いてもよい。

[0025] ストランド強度Ａ’は、炭素繊維に荷重がかかったときの破断しにくさを示す指標であり、サイジング剤を含有する炭素繊維束自体の強度を表す指標である。ストランド強度Ａ’が５．９ＧＰａ以上あれば炭素繊維強化複合材料とした際の強度を高めやすい。ストランド強度Ａ’は高いほど好ましいがストランド強度Ａ’が６．２ＧＰａ以上であれば実用に堪える炭素繊維強化複合材料となりやすく８．５ＧＰａあれば十分である場合が多い。

[0026] ストランド強度Ａ’は、後述する炭素繊維の製造方法に従って製造することにより制御できる。

[0027] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束は、下記する樹脂処方Ｂを用いてＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）に記載の、樹脂含浸ストランドの引張試験に従って評価したストランド強度（以下、樹脂処方Ｂでのストランド強度を「ストランド強度Ｂ’」と呼称することがある）が５．７ＧＰａ以上であり、好ましくは６．０ＧＰａ以上７．８ＧＰａ以下、より好ましくは６．５ＧＰａ以上７．８ＧＰａ以下である。

[0028] 樹脂処方Ｂ：“Ａｒａｌｄｉｔｅ（登録商標）”ＬＹ１５６４　ＳＰ　Ｃｌ／“Ｂａｘｘｏｄｕｒ（登録商標）”ＥＣ３３１＝１００／３５（質量部）を用い、硬化条件として常圧、温度８０℃、時間１２０分、その後、常圧、温度１１０℃、時間２４０分を用いる。

[0029] なお、“Ａｒａｌｄｉｔｅ（登録商標）”ＬＹ１５６４　ＳＰ　Ｃｌに代えて、２，２’－［（１－メチルエチリデン）ビス（４，１－フェニレンオキシメチレン）］ビスオキシランを８０質量％、１，４－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）ブタンを２０質量％含有するエポキシ樹脂を用いてもよ

い。また、“Ｂａｘｘｏｄｕｒ（登録商標）”ＥＣ３３１に代えて、２，２’－ジメチル－４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）を用いてもよい。

[0030] 樹脂処方Ｂはフィラメントワインディング用の実用的な樹脂であり、ＪＩＳ Ｒ７６０８（２００７）に記載の含浸方法でストランド試験片を作製するのに適した粘度を有しており、また樹脂処方ＢはＪＩＳ Ｒ７６０８（２００７）に記載の樹脂組成と比較して官能基が多く、炭素繊維との接着性が高いため、樹脂処方Ｂでのストランド強度Ｂ’は、炭素繊維束を炭素繊維強化複合材料とした際の強度をモデル的に表す指標とできることを見出した。

[0031] ストランド強度Ｂ’が５．７ＧＰａ以上あれば実際に炭素繊維強化複合材料とした際の強度を高めることができる。また、ストランド強度Ｂ’が６．０ＧＰａ以上あれば実用に堪える炭素繊維強化複合材料となりやすく、６．５ＧＰａ以上あれば炭素繊維強化複合材料に使用する炭素繊維の量を効果的に減らすことができ炭素繊維強化複合材料の軽量化が期待できるが、７．８ＧＰａあれば十分である場合が多い。

[0032] ストランド強度Ｂ’は、後述するサイジング剤を含有する炭素繊維束の製造方法に従ってサイジング剤を含有する炭素繊維束を製造することにより制御できる。

[0033] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束は、ストランド強度Ａ’に対する、ストランド強度Ｂ’の割合（以下、「強度利用率」とも呼称する）が９０％以上であり、好ましくは９３％以上、より好ましくは９５％以上９９％以下である。強度利用率は炭素繊維束を炭素繊維強化複合材料とした際の強度発現の指標である。強度利用率が９０％以上あれば実際に炭素繊維強化複合材料とした際の強度を高めやすく、９５％以上あれば炭素繊維が有する力学特性を炭素繊維強化複合材料とした際に効率的に発現できる。強度利用率は１００％に近いほど好ましいが、９９％あれば炭素繊維強化複合材料として十分である場合が多い。

[0034] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束は界面せん断強度が１６ＭＰ

ａ以下であり、好ましくは１０ＭＰａ以上１６ＭＰａ以下、より好ましくは１２ＭＰａ以上１６ＭＰａ以下である。炭素繊維強化複合材料に引張荷重を負荷する場合、界面に生じるせん断力によって繊維に荷重が伝達されるため、炭素繊維強化複合材料の引張強度を高めるためには界面せん断強度をコントロールすることが重要である。界面せん断強度は炭素繊維強化複合材料とした際の炭素繊維束に含まれる炭素繊維と樹脂との接着性を表す指標である。炭素繊維と樹脂との接着性が低いと炭素繊維と樹脂との界面で剥離が生じて炭素繊維強化複合材料全体の破断に繋がる場合がある。１０ＭＰａ以上であれば炭素繊維強化複合材料とした際に実用上炭素繊維と樹脂との界面での剥離を抑制することが期待できる。炭素繊維と樹脂との接着性が高すぎると炭素繊維強化複合材料とした際に破断起点での応力集中が生じやすく、炭素繊維強化複合材料全体の破断に繋がるため１６ＭＰａ以下とすることが好ましい。

[0035] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束の単繊維直径は５．１μｍ以上、６．０μｍ未満であり、好ましくは５．１μｍ以上、５．８μｍ以下、より好ましくは５．２μｍ以上５．８μｍ以下である。ストランド強度と単繊維断面積から単繊維あたりの破断荷重が決まるため、単繊維直径は単繊維あたりの破断荷重に影響する。また、単繊維直径が大きいほど工程中での擦過による毛羽立ちが少なくなる傾向があるので品位に影響する。単繊維直径が５．２μｍ以上あれば、炭素繊維を生産する際や炭素繊維強化複合材料とする際の品位が良好となりやすい。単繊維直径が大きくなりすぎると焼成工程において、単糸内で反応が不均一となる可能性が生じるため６．０μｍ未満であることが好ましい。

[0036] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束は、樹脂処方Ａでのストランド強度Ａ’、樹脂処方Ｂでのストランド強度Ｂ’、ストランド強度Ａ’に対するストランド強度Ｂ’の割合、単繊維直径、界面せん断強度のすべてが上記範囲を満足することで、炭素繊維強化複合材料とした際の引張強度の向上が期待できる。

[0037] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束にはサイジング剤にエポキシ基を含む成分が少なくとも１種類含まれていることが好ましく、また、サイジング剤を含有する炭素繊維束をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶媒に浸漬し超音波処理することで溶出したサイジング剤のエポキシ価をＸｍｅｑ．／ｇとし、サイジング剤を含有する炭素繊維束が含有するサイジング剤の含有割合をＹ質量％としたとき、ＸとＹとが下式１の関係を満たすことが好ましく、さらには下式２の関係を満たすことがより好ましい。

０．１０ｍｅｑ．／ｇ≦ＸＸＹ≦０．６８ｍｅｑ．／ｇ・・・式１

０．１０ｍｅｑ．／ｇ≦ＸＸＹ≦０．４０ｍｅｑ．／ｇ・・・式２。

[0038] エポキシ価とはサイジング剤１ｇあたりに含まれるエポキシ基の多寡を表す指標であり、エポキシ価が大きいほどサイジング剤１ｇあたりのエポキシ基が多く含まれる。また、サイジング剤の含有割合は、サイジング剤を含有する炭素繊維束をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドに浸漬し超音波処理することにより溶出されるサイジング剤の総質量を、サイジング剤を含有する炭素繊維束の質量を１００質量％として百分率（質量％）で表したものである。

[0039] 従って式１および式２におけるＸＸＹとはサイジング剤を含有する炭素繊維束に含まれるエポキシ基の多寡を表す指標であり、ＸＸＹが大きいとサイジング剤を含有する炭素繊維束に含まれる炭素繊維と炭素繊維強化複合材料を構成する樹脂との界面の接着性を高めやすい。炭素繊維と樹脂との接着性が低いと炭素繊維と樹脂との界面で剥離が生じて炭素繊維強化複合材料全体の破断に繋がるため好ましくなく、一方で炭素繊維と樹脂との接着性が高すぎると炭素繊維強化複合材料とした際に破断起点での応力集中が生じやすく、炭素繊維強化複合材料全体の破断に繋がるため好ましくない。

[0040] ＸＸＹを式１の範囲に制御することで実際に炭素繊維強化複合材料とした際の強度を高めやすい。また、ＸＸＹを式２の範囲に制御することで実用に堪える炭素繊維強化複合材料となりやすい。

[0041] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束はドレープ値が１８ｃｍ以下であることが好ましく、４ｃｍ以上、１６ｃｍ以下であることがより好まし

く、４ｃｍ以上、１０ｃｍ以下であることが更に好ましい。ドレープ値とは炭素繊維束の硬さを表す指標であり、ドレープ値が大きいほど炭素繊維束が硬い特性を示す。

[0042] ドレープ値が４ｃｍ未満の場合、繊維束が柔らかいため、複合材料の製造時にボビンから引き出した糸条を引き揃えることを目的としたコーム等のガイドで折れ曲がりや撚りが発生しやすくなる。折れ曲がりや撚りが発生すると、その部分は開繊され難くなり、開繊ムラが生じるため好ましくない。また、ドレープ値が１８ｃｍより大きい場合、繊維束が硬いためコーム等のガイドと接触して変形する際に毛羽が生じやすくなる場合がある。ドレープ値が４ｃｍ以上、１０ｃｍ以下であればガイドと接触した際の開繊ムラと毛羽の発生をいずれも抑制することができるため好ましい。

[0043] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束はフィラメント本数が２４，０００本以上であることが好ましく、３６，０００本以上であることがより好ましい。フィラメントワインディングで複合材料を製造するときに、生産性は糸速とフィラメント数に依存するため、フィラメント数が多いことで複合材料を効率良く製造することができる。フィラメント数が２４，０００本以上であれば生産性の観点で満足できる。フィラメント数の上限は特に限定されないが、フィラメント数が多いほど延伸工程中での糸束内外の延伸ムラによる目付バラつきが生じやすくなる。そのため、フィラメント数は４８，０００本以下が好ましい。

[0044] 次に本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束を得るのに好適な炭素繊維前駆体繊維束の製造方法について述べる。

[0045] 炭素繊維前駆体繊維束は、ポリアクリロニトリル共重合体の紡糸溶液を紡糸して得ることができる。ポリアクリロニトリル共重合体としては、アクリロニトリルのみから得られる単独重合体だけではなく、主成分であるアクリロニトリルに加えて他の単量体を用いてもよい。具体的に、ポリアクリロニトリル共重合体は、アクリロニトリルを９０～１００質量％、共重合可能な単量体を１０質量％未満、含有することが好ましい。

[0046] アクリロニトリルと共重合可能な単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびそれらアルカリ金属塩、アンモニウム塩および低級アルキルエステル類、アクリルアミドおよびその誘導体、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸およびそれらの塩類またはアルキルエステル類などを用いることができる。

[0047] 前記したポリアクリロニトリル共重合体を、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、硝酸、塩化亜鉛水溶液、ロダンソーダ水溶液などポリアクリロニトリル共重合体が可溶な溶媒に溶解し、紡糸溶液とする。ポリアクリロニトリル共重合体の製造に溶液重合を用いる場合、重合に用いられる溶媒と紡糸溶媒を同じものにしておくと、得られたポリアクリロニトリル共重合体を分離し、紡糸溶媒に再溶解する工程が不要となり好ましい。

[0048] 炭素繊維前駆体繊維束を製造するにあたり、製糸方法は乾湿式紡糸法および湿式紡糸法のいずれを用いてもよい。製糸工程は紡糸口金から凝固浴に紡糸原液を吐出させ紡糸する凝固工程と、凝固工程で得られた凝固糸を水浴中で洗浄する水洗工程と、該水洗工程で得られた繊維を水浴中で延伸する水浴延伸工程と、該水浴延伸工程で得られた繊維を乾燥熱処理する乾燥熱処理工程からなり、必要に応じて、該乾燥熱処理工程で得られた繊維をスチーム延伸するスチーム延伸工程を含んでもよい。また、必要に応じて、炭素繊維束のフィラメント数に一致するように合糸工程を含むことが好ましい。なお、各工程の順序を適宜入れ替えることも可能である。

[0049] 紡糸原液は、前記したポリアクリロニトリル系重合体を、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどのポリアクリロニトリルが可溶な溶媒に溶解したものである。

[0050] 凝固浴には、紡糸原液の溶媒として用いたジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどの溶媒と、凝固促進成分を含ませることが好ましい。凝固促進成分としては、前記ポリアクリロニトリル系重合体を溶解せず、かつ紡糸溶液に用いる溶媒と相溶性があるものを使

用することができる。具体的には、凝固促進成分として水を使用することが好ましい。

[0051] 水洗工程は、紡糸工程で得られた繊維を水洗浴に導入し、凝固繊維束から有機溶剤をさらに除去する目的で導入される。水洗工程での繊維の走行通過性を向上させるために、水洗工程内で延伸を実施してもよい。

[0052] 水浴延伸工程は、通常、３０～９８℃の温度に温調された単一または複数の水浴中で行うことができる。水浴延伸工程における延伸倍率は好ましくは２～６倍になるように設定することが好ましい。

[0053] 油剤付与工程は、浴中延伸工程の後、繊維同士の接着を防止する目的から、油剤を付与する工程である。本工程において用いられる油剤としては、シリコーンを主成分とする油剤を用いることが好ましい。油剤にシリコーンが含まれていないと、耐炎化工程での繊維間接着を抑制することができず、ストランド強度が低下する。また、シリコーン油剤は、耐熱性の高いアミノ変性シリコーン等の変性されたシリコーンを含有するものを用いることが好ましい。その他のシリコーン油剤としては、エポキシ変性、アルキレンオキサイド変性で変性されたシリコーンなどが挙げられる。

[0054] 乾燥工程は、公知の方法を利用することができる。また、生産性の向上や結晶配向度の向上の観点から、乾燥工程後に加熱熱媒中で延伸することが好ましい。加熱熱媒としては、例えば、加圧水蒸気あるいは過熱水蒸気が操業安定性やコストの面で好適に用いられる。

[0055] なお、乾燥工程の後に、さらに乾熱延伸工程や蒸気延伸工程を加えてもよい。

[0056] 次に、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の製造方法では、例えば前記した方法により製造された炭素繊維前駆体繊維束を、２００～３００℃の温度の酸化性雰囲気中において耐炎化処理する耐炎化工程、５００～１，２００℃の最高温度の不活性雰囲気中において予備炭化処理する予備炭化工程、次いで１，２００～２，０００℃の最高温度の不活性雰囲気中におい

て炭化処理する炭化工程を行うことで炭素繊維束を製造する。

[0057] 炭素繊維の強度を高めるためには、耐炎化工程において、得られた耐炎化繊維が、赤外スペクトルにおける１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１，４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．６０～０．７５の範囲、かつ、赤外スペクトルの１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１，２５４ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．５０～０．６５の範囲になるように制御するのが好ましい。赤外スペクトルにおける１，４５３ｃｍ$^{-1}$のピークはアルケン由来であり、耐炎化の進行とともに減少していく。１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピークと１，２５４ｃｍ$^{-1}$のピークは耐炎化構造に由来するピークであり、耐炎化の進行とともに増加していく。１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１，２５４ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比は耐炎化の進行とともに減少していき、特に初期の減少が大きいが、耐炎化条件次第では、時間を増やしてもかかるピーク強度比が０．６５以下とならないこともある。

[0058] この２つのピーク強度の比を目的の範囲内で両立させるためには、基本的には、前駆体繊維を構成するポリアクリロニトリル系重合体に含まれる共重合成分の量が少ないこと、前駆体繊維の結晶配向度が高いこと、前駆体繊維の単繊維繊度を小さくすること、および耐炎化温度を後半に高くすることに主に注目して条件設定すればよい。具体的には、耐炎化工程を、赤外スペクトルにおける１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１，４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．８０～１．０５の範囲となるまで８～４０分耐炎化する第１耐炎化工程と、該第１耐炎化工程により得られた繊維を、赤外スペクトルにおける１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１，４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比を０．６０～０．７５の範囲、かつ、赤外スペクトルにおける１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１，２５４ｃｍ$^{-1}$ピーク強度の比が０．５０～０．６５の範囲となるまで５～４０分、好ましくは５～３０分耐炎化する第２耐炎化工程の２段で行うことが好ましい。

[0059] 第１耐炎化工程における耐炎化温度は、好ましくは２００～２５０℃、より好ましくは２３０～２５０℃になるようにすることが、上述の赤外スペク

トルの範囲に制御するために好ましい。

[0060] 第２耐炎化工程における耐炎化温度は、第１耐炎化工程よりも高い温度で行うのが好ましい。第２耐炎化工程の耐炎化時間を短くするためには耐炎化温度を高く調整すればよいが、適切な耐炎化温度は前駆体繊維の特性に依存する。耐炎化温度が好ましくは２５０～３００℃、より好ましくは２６０～２９０℃になるようにすることが、上述の赤外スペクトルの範囲に制御するために好ましい。耐炎化温度は一定である必要はなく、多段階の温度設定でも構わない。得られる炭素繊維のストランド強度を高めるためには、耐炎化温度は高く、耐炎化時間を短くすることが好ましい。

[0061] なお、本発明において、耐炎化とは、前駆体繊維を酸素含有雰囲気で２００～３１０℃で熱処理することを言う。

[0062] ここで述べる耐炎化時間とは耐炎化炉内に繊維が滞留している時間を意味する。耐炎化繊維とは、耐炎化工程後、予備炭素化工程前の繊維を意味する。また、ここで述べるピーク強度とは、耐炎化繊維を少量サンプリングして赤外スペクトルを測定して得られたスペクトルをベースライン補正した後の各波長における吸光度のことであり、特にピーク分割などは行わない。また、赤外スペクトルを測定する際の試料の濃度は０．６７質量％となるようにＫＢｒで希釈して測定する。このように、耐炎化条件設定を変更するたびに赤外スペクトルを測定して、後述の好ましい製造方法にしたがって条件検討すればよい。耐炎化繊維の赤外スペクトルピーク強度比を適切に制御することで、得られる炭素繊維のストランド強度を制御することができる。

[0063] 耐炎化処理における酸化性雰囲気としては、空気が好ましく採用される。本発明において、予備炭化処理や炭化処理は不活性雰囲気中で行われる。不活性雰囲気に用いられるガスとしては、窒素、アルゴンおよびキセノンなどを例示することができ、経済的な観点からは窒素が好ましく用いられる。

[0064] 得られた炭素繊維束はその表面改質のため、電解処理をすることができる。電解処理により、得られる繊維強化複合材料において炭素繊維マトリックスとの接着性を適正化することができるためである。

[0065] 電解処理の後、炭素繊維束に集束性を付与するため、サイジング処理を施す。サイジング剤には、使用する樹脂の種類に応じて、マトリックス樹脂と相溶性の良いサイジング剤を適宜選択することができるが、炭素繊維強化複合材料とした際の炭素繊維と樹脂との間の界面剥離の抑制と応力集中の緩和を両立し、良好な力学特性を発現するために接着性を制御することが重要である。

[0066] そのためには例えば電解液の種類や濃度といった電解処理条件やサイジング剤の付着割合の最適化を行ったり、サイジング剤に含まれる官能基量を制御したりすることが好ましい。サイジング剤にエポキシ基が含まれる場合には、サイジング剤を付与する前にエポキシ基を事前に加水分解するほか、サイジング剤を付与した後の炭素繊維束を恒温恒湿下でエージング処理を行うことでエポキシ基を加水分解することでエポキシ基の量を調整しておくことが好ましい。

[0067] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束は、炭素繊維強化複合材料の強化繊維として好ましく用いられる。かかる炭素繊維強化複合材料を用いた部材は、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数多くの分野において使用することができる。特に、圧力容器などの中空の容器や、円筒部材として好適に使用することができる。

[0068] 本発明のサイジング剤を含有する炭素繊維束を用いた炭素繊維強化複合材料の製造方法は、公知の方法を利用することができるが、特に、圧力容器などの中空の容器や、円筒の製造においては、フィラメントワインディングや、樹脂をあらかじめ繊維に含浸させたトウプレグを用いた成形方法を適用することが好ましい。

実施例

[0069] 本発明の実施例において用いられる各種物性値の測定方法は、次の通りである。なお、測定方法の項目中、及び、結果の表中では比較例のうちサイジング剤を含有しない炭素繊維束については、「サイジング剤を含有する炭素繊維束」を「炭素繊維束」と読み替えるものとする。

[0070] ＜赤外スペクトルの強度比＞

測定に供する耐炎化繊維を、凍結粉砕後に２ｍｇを精秤して採取し、それをＫＢｒ３００ｍｇと良く混合して、成形用治具に入れ、プレス機を用いて４０ＭＰａで２分間加圧することで測定用錠剤を作製した。この錠剤をフーリエ変換赤外分光光度計にセットし、１，０００～２，０００ｃｍ$^{-1}$の範囲でスペクトルを測定する。なお、バックグラウンド補正は、１，７００～２，０００ｃｍ$^{-1}$の範囲における最小値が０になるようにその最小値を各強度から差し引くことで行った。なお、上記フーリエ変換赤外分光光度計として、パーキンエルマー製Ｐａｒａｇｏｎ１０００を用いた。このようにして得られた各波数におけるピーク強度を用いて、ピーク強度比を求めた。

[0071] ＜総繊度＞

測定するサイジング剤を含有する炭素繊維束について、長さ１０ｍ分をサンプリングし、１２０℃で２時間絶乾させた後に測定した質量（単位はグラム）を１０で除することにより、１ｍあたりの質量である総繊度（単位はｇ／ｍ）を求めた。

[0072] ＜炭素繊維単繊維の比重評価＞

測定するサイジング剤を含有する炭素繊維束について、１ｍサンプリングし、比重液をｏ－ジクロロエチレンとしてアルキメデス法で測定する。試料数は３で測定を行う。その平均値を測定値として用いた。

[0073] ＜単繊維直径＞

上記方法で求めた総繊度（ｇ／ｍ）と比重および測定に用いた炭素繊維束のフィラメント数から算出した。なお、単繊維直径の単位は、μｍとして求めた。

[0074] ＜サイジング剤を含有する炭素繊維束のストランド強度、及び、強度利用率＞

・ストランド強度

サイジング剤を含有する炭素繊維束のストランド強度は、ＪＩＳ－Ｒ－７６０８（２００７）の樹脂含侵ストランド強度試験法に準拠して、それぞれ

の樹脂処方（樹脂処方Ａ、樹脂処方Ｂ）を用いて求めた。なお、硬化条件は各樹脂処方に示した通りである。サイジング剤を含有する炭素繊維束のストランド１０本を測定し、その平均値（ＧＰａ表記における小数点第２位を四捨五入）をそれぞれストランド強度Ａ’、Ｂ’とした。

・強度利用率

上記で得たストランド強度Ａ’及びＢ’より、下式を用いて強度利用率を求めた。

強度利用率（％）＝（ストランド強度Ｂ’／ストランド強度Ａ’）×１００

なお、強度利用率は、有効数字2桁で求めた。

[0075] ＜サイジング剤を含有する炭素繊維束中のサイジング剤の含有割合Ｙ（Ｓｚ含有割合）の測定＞

２．０±０．５ｇのサイジング剤を含有する炭素繊維束を秤量（W_1）（少数第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℃の温度に設定した電気炉（容量１２０ｃｍ^3）に１５分間放置し、サイジング剤を完全に熱分解させる。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）（少数第４位まで読み取り）して、W_1-W_2によりサイジング剤を含有する炭素繊維束中のサイジング剤の含有量を求める。このサイジング剤の含有量をW_1で除することでサイジング剤含有炭素繊維束全体を１００質量％とした際の質量％に換算した値（小数点第３位を四捨五入）を、サイジング剤の含有割合Ｙ（質量％）を求めた。測定は２回行い、その平均値をサイジング剤の含有割合Ｙ（質量％）とした。

[0076] ＜エポキシ価Xの測定＞

サイジング剤を含有する炭素繊維束３０ｇを温度２５℃のＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶媒１５０ｍｌ中に浸漬し、周波数４０ｋＨｚで各３０分間の超音波処理を３回行うことで繊維から溶出させたサイジング剤を含む溶液を分析することによって求めた。なお、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溶出させた際に、炭素繊維に残存するサイジング剤は０

．２０質量％以下とした。溶出したサイジング剤溶液を用いて、塩酸でエポキシ基を開環させ、酸塩基滴定でエポキシ価Ｘ（ｍｅｑ．／ｇ）を求めた。

[0077] ＜ドレープ値の測定＞

図１に示すように、５０ｃｍにカットされたサイジング剤を含有する炭素繊維束２に、温度２５℃の雰囲気下で重り３を０．０３７５［ｇ／ｔｅｘ］の荷重でぶら下げ、３０分以上放置して撚り癖をといた。その中央部から３０ｃｍの長さの部分をサンプリングし、図２に示すように、角が９０°の長方形の水平台４からサイジング剤を含有する炭素繊維束が２５ｃｍはみ出るように、炭素繊維束２が折れないように支えながら置き、水平台４上のサイジング剤を含有する炭素繊維束２をテープで固定した。その後、水平台４からはみ出たサイジング剤を含有する炭素繊維束２の支えを取り除いて垂れ下がらせ、１秒後に支点からの水平距離Ｌの長さを測定した。測定は５回行い、その算術平均値をドレープ値とする。

[0078] ＜界面せん断強度（ＩＦＳＳ）の測定＞

界面せん断強度の測定は、次の（１）～（４）の手順で行う。

[0079] （１）樹脂の調製

ビスフェノールＡ型エポキシ化合物“ｊＥＲ（登録商標）”８２８（三菱ケミカル（株）製）１００質量部とメタフェニレンジアミン（シグマアルドリッチジャパン（株）製）１４．５質量部を、それぞれ容器に入れた。その後、上記のｊＥＲ８２８の粘度低下とメタフェニレンジアミンの溶解のため、７５℃の温度で１５分間加熱した。その後、両者をよく混合し、８０℃の温度で約１５分間真空脱泡を行った。

[0080] （２）炭素繊維単糸を専用モールドに固定

サイジング剤を含有する炭素繊維束から単繊維１本を抜き取り、ダンベル型モールドの長手方向に単繊維に４．０±２．０ｇの一定張力を与えた状態で両端を接着剤で固定する。その後、炭素繊維の単繊維およびモールドに付着した水分を除去するため、８０℃の温度で３０分間以上真空乾燥を行う。ダンベル型モールドはシリコーンゴム製で、注型部分の形状は、中央部分巾

５ｍｍ、長さ２５ｍｍ、両端部分巾１０ｍｍ、全体長さ１５０ｍｍのものを用いた。

[0081] （３）樹脂注型から硬化まで

上記（２）の手順の真空乾燥後のモールド内に、上記（１）の手順で調整した樹脂を流し込み、オーブンを用いて、昇温速度１．５℃／分で７５℃の温度まで上昇し２時間保持後、昇温速度１．５℃／分で１２５℃の温度まで上昇し２時間保持後、降温速度２．５℃／分で３０℃の温度まで降温する。その後、脱型して試験片を得た。

[0082] （４）界面せん断強度の測定

上記（３）の手順で得られた試験片に炭素繊維の単繊維の繊維軸方向（長手方向）に引張力を与え、歪みを１２％生じさせた後、偏光顕微鏡により試験片中心部２２ｍｍの範囲における単繊維の破断箇所の数Ｎ（個）を測定する。次に、平均破断繊維長ｌａを、ｌａ（μｍ）＝２２×１，０００（μｍ）／Ｎ（個）の式により計算する。次に、平均破断繊維長ｌａから臨界繊維長ｌｃを、ｌｃ（μｍ）＝（４／３）×ｌａ（μｍ）の式により計算した。上記方法で求めたストランド強度Ａ’と炭素繊維の単繊維直径ｄを用いて、炭素繊維と樹脂界面の接着強度の指標である界面せん断強度を、次式で算出した。測定は５回行い、算術平均を試験結果とした。

界面せん断強度（ＭＰａ）＝ストランド強度Ａ’（ＭＰａ）×ｄ（μｍ）／（２×ｌｃ）（μｍ）。

[0083] ＜サイジング剤を含有する炭素繊維束の工程通過性＞

フィラメント数２４，０００本の場合を例に示す。それ以外のフィラメント数の場合の対応は、フィラメント数をＮ本として後に示す。

直径が５０ｍｍ、表面粗さＲｍａｘが０．３μｍである金属バー（ステンレス製）２本を、１５０ｍｍ間隔、かつ、炭素繊維束が各金属バーに０．３９２５π（ｒａｄ）±０．０４π（ｒａｄ）、合計で０．７８５π（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する。そして、金属バーにフィラメント数２４，０００本のサイジング剤を含有する炭素繊維束を

掛け渡し、パッケージからの解舒張力を１６００ｇに設定し、駆動ロールで４ｍ／分牽引して金属バーを通過させ、２本目の金属バーを通過後の１分間の毛羽数をカウントして工程通過性とした。

[0084] 炭素繊維束の工程毛羽数（個／ｍ）＝毛羽のカウント数（個）／４（ｍ）

Ａ：工程毛羽数が４．９個／ｍ以下

Ｂ：工程毛羽数が４．９個／ｍを超え、かつ、７．０個／ｍ以下

Ｃ：工程毛羽数が７．０個／ｍを超える

測定する炭素繊維束のフィラメント数がＮ本（Ｎは自然数）の場合には、前記解除張力を１，６００×Ｎ／２４，０００ｇに設定し、かつカウントした工程毛羽数を√（Ｎ／２４，０００）で割ることで評価基準を揃えたうえで工程通過性を求めた。例えば、測定する炭素繊維束のフィラメント数が３６，０００本の場合には前記解除張力を２，４００ｇに設定し、かつカウントした工程毛羽数を√１．５で割ったうえで工程通過性を求めた。なお、解舒張力以外の測定にかかる条件はフィラメント数２４，０００本の場合と共通である。ＡおよびＢが本発明において好ましい結果であり、Ａがより好ましい結果である。

[0085] ＜圧力容器の耐圧性＞

図３に示す圧力容器水圧破裂試験装置に、試料である圧力容器を設置して、水圧ポンプにより送水・加圧して、容器が破裂した時の破裂圧力を測定した。測定は３回行い、その算術平均値について、下記の判定基準によって耐圧性能を評価した。Ｓ、Ａ、ＢまたはＣが本発明において好ましい範囲であり、Ｓ、ＡまたはＢがより好ましい範囲である。なお、「－」は欠測であることを示す。

Ｓ：破裂圧力１０７ＭＰａ以上

Ａ：破裂圧力９９ＭＰａ以上、１０７ＭＰａ未満

Ｂ：破裂圧力９１ＭＰａ以上、９９ＭＰａ未満

Ｃ：破裂圧力８６ＭＰａ以上、９１ＭＰａ未満

Ｄ：破裂圧力８６ＭＰａ未満。

[0086] ［参考例１－１］炭素繊維束の製造方法Ｉ

アクリロニトリルとイタコン酸からなる共重合体を、ジメチルスルホキシドに溶解させ、紡糸溶液とした。得られた紡糸溶液を孔数６，０００個の紡糸口金から一旦、空気中に押し出し、ジメチルスルホキシドの水溶液からなる凝固浴に導入する乾湿式紡糸法により凝固した繊維束とした。この繊維束を、常法により３０～９８℃で水洗、延伸を行った。続いて、この水浴延伸後の繊維束に対して、アミノ変性シリコーン系シリコーン油剤を付与し、１６０℃の加熱ローラーを用いて、乾燥緻密化処理を行い、フィラメント数１２，０００本としてから、加圧スチーム中で３．７倍延伸することにより、製糸全延伸倍率を１３倍として単繊維繊度０．７ｄｔｅｘのポリアクリロニトリル系前駆体繊維束を得た。

[0087] 次に、表１に示すフィラメント数となるように必要に応じて得られたポリアクリロニトリル系前駆体繊維束を合糸したうえで、以下の焼成工程において処理し、炭素繊維束とした。

[0088] 第１耐炎化工程を耐炎化温度２４０℃、耐炎化時間３６分の条件を用いて、第２耐炎化工程を耐炎化温度２５０℃、耐炎化時間３７分の条件を用いて、空気雰囲気のオーブン中で炭素繊維前駆体繊維束を延伸比１で延伸しながら耐炎化処理し、耐炎化繊維を得た。

[0089] 第１耐炎化工程後の繊維の赤外スペクトルにおける１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１，４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比は、０．８７であった。第２耐炎化工程後の繊維の赤外スペクトルにおける１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１，４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比は０．６３、１，３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１，２５４ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比は０．６０であった。

[0090] 得られた耐炎化繊維を、最高温度９００℃の窒素雰囲気中において、延伸比０．９６で予備炭素化処理を行い、予備炭素化繊維を得た。得られた予備炭素化繊維を、窒素雰囲気中において、最高温度１，５００℃、延伸比０．９５０で炭素化処理を行った。

[0091] 引き続いて硫酸水溶液を電解液として電解表面処理し、水洗、乾燥することでサイジング剤を含有しない炭素繊維束を得た。炭素繊維束の製造方法Ｉで得た炭素繊維束を、表中では便宜的に炭素繊維Iと記す。

[0092] ［参考例１－２］炭素繊維束の製造方法ＩＩ～ＩＶ

炭素繊維束の製造方法Ｉをベースとして、表１に示す耐炎化、予備炭素化、炭素化条件に変更してサイジング剤を含有しない炭素繊維束を得た。各炭素繊維の製造方法を、製造方法ＩＩ～ＩＶとし、製造方法Ｉと同様、得た炭素繊維束を、表中では便宜的に炭素繊維ＩＩ～ＩＶと記す。

[0093]

[表1]

[表１]

	炭素繊維前駆体繊維束	耐炎化								予備炭素化		炭素化		炭素繊維束
	単繊維繊度 (dtex)	第1耐炎化		第2耐炎化		第1耐炎化後	第2耐炎化後		延伸比 (－)	最高温度 (℃)	延伸比 (－)	最高温度 (℃)	延伸比 (－)	フィラメント数 (本)
		温度 (℃)	時間 (分)	温度 (℃)	時間 (分)	1,453cm^{-1}/1,370cm^{-1}	1,453cm^{-1}/1,370cm^{-1}	1,254cm^{-1}/1,370cm^{-1}						
炭素繊維束 I	0.7	240	36	250	37	0.87	0.63	0.60	1.00	900	0.96	1500	0.95	36000
炭素繊維束 II	0.7	240	17	269	28	1.01	0.64	0.59	1.00	900	1.03	1500	0.95	36000
炭素繊維束 III	0.7	250	17	267	20	0.92	0.68	0.60	1.00	900	1.10	1400	0.96	24000
炭素繊維束 IV	0.7	250	11	280	6	1.04	0.70	0.61	1.00	900	1.20	1400	0.95	24000

[0094] ［参考例２－１］サイジング剤ｉ～ｉｉｉの製造

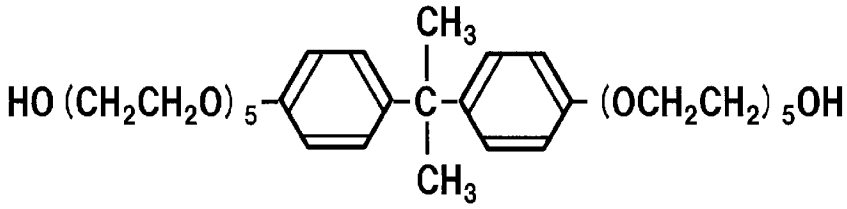
ビスフェノールＡに水酸化カリウム触媒存在下でエチレンオキシドを付加

させた後、触媒を除去処理してビスフェノールＡのエチレンオキシド（２モル）付加物を得た。攪拌機、攪拌翼、窒素シール、精留塔のついた１Ｌフラスコ中に、上記のビスフェノールＡのエチレンオキシド付加物２モルとマレイン酸１．５モル、セバチン酸０．５モルを仕込み、液中に窒素を吹き込みながら、１６０℃で４時間加熱攪拌を行い、生成する水を留去することで得られた不飽和二塩基酸とビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物との縮合物２質量部と、“ｊＥＲ（登録商標）”８２８（三菱化学（株）製）２質量部、ポリオキシエチレン（７０モル）スチレン化（５モル）クミルフェノール１質量部と蒸留水９５質量部からなる水分散エマルジョンを調整することでサイジング剤ｉを得た。サイジング剤ｉを表２の条件で加熱処理してサイジング剤ｉｉ、ｉｉｉを得た。

[0095] ［参考例２－２］サイジング剤ｉｖ

次式で示すビスフェノールＡエチレンオキシド１０モル付加物をサイジング剤ｉｖとして用いた。

[0096] [化1]



[0097] [表2]

【表２】

	温度（℃）	時間（時間）
サイジング剤 i	-	-
サイジング剤 ii	55	140
サイジング剤 iii	55	445

[0098] ［実施例１～１４、比較例１～７］

参考例１で得られたサイジング剤を含有しない炭素繊維束Ｉ～ＩＶに、参

考例２で得られたサイジング剤ｉ～ｉｖを、表３に示す、組み合わせ、サイジング剤の含有割合となるように、サイジング剤水溶液の濃度を調整したうえで含浸した。その後、温度２１０℃で７５秒間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。

[0099] 得られた炭素繊維束の物性を表３にまとめる。サイジング剤を付与していない比較例１については、ストランド強度を測定する際の毛羽立ちやアライメント乱れによりストランド強度Ａ’が５．７ＧＰａと炭素繊維束Ｉにサイジング剤を付与した水準と比較して低強度となった。またサイジング剤を付与していない比較例１、エポキシ基を含まないサイジング剤ｉｖを用いた実施例５、８、１１、１４についてはエポキシ価の測定は行っていない。

[0100] 次に、“Ａｒａｌｄｉｔｅ（登録商標）”ＬＹ１５６４　ＳＰ　Ｃｌと“Ｂａｘｘｏｄｕｒ（登録商標）”ＥＣ３３１とを１００：３５（質量部）の比率で混合し、樹脂処方Ｂに対応する樹脂組成物Ｂを準備した。

[0101] フィラメントワインディング成形装置に、７．５Ｌのポリエチレン製ライナーを設置し、２５℃で事前に均一に混合した樹脂組成物Ｂを前記サイジングが付与された炭素繊維束の糸束に、炭素繊維束と樹脂組成物Ｂの総質量に対する付与量が２２～２８質量％となるように含浸させながら給糸した。

[0102] まず、ライナーの軸方向に対して＋８９°の角度をなすフープ層およびライナーの軸方向に対して－８９°の角度をなすフープ層を交互に形成し、その厚みが１．４ｍｍとなるように巻き付け第１層とした。

[0103] 次にライナーの軸方向に対して±２０°の角度をなすヘリカル層を、その厚みが２．２ｍｍとなるように巻き付け、第２層とした。

[0104] さらに、ライナーの軸方向に対して＋８９°の角度をなすフープ層およびライナーの軸方向に対して－８９°の角度をなすフープ層を交互に形成し、その厚みが０．６ｍｍとなるように巻き付け、第３層とし、第１層から第３層からなる中間体を得た。

[0105] 上記のようにして、樹脂組成物Ｂを含浸したサイジング剤を含有する炭素繊維束を７．５Ｌのポリエチレン製ライナー上に巻き付けた前記中間体を速

度７ｒｐｍで回転させつつ２０℃環境下で１５分間保持した。前記の中間体を８０℃の温度で１２０分、続いて、１１０℃の温度で２４０分加熱し、混合物Ｂを硬化させ、耐圧試験用圧力容器を得た。

[0106] 比較例２、３に対して実施例４、５では、同じ炭素繊維束の製造方法Iを用いた炭素繊維束を用いストランド強度Ａ’が同等にもかかわらず、ストランド強度Ｂ’および圧力容器の耐圧性が向上しており、炭素繊維と樹脂との界面の接着性をサイジング剤によって最適化することで、炭素繊維の引張強度を効率的に発現でき、圧力容器の耐圧性を高いレベルにすることができることを示している。

[0107] 比較例５に対して実施例８では、同じ炭素繊維束の製造方法IIを用いた炭素繊維束を用いストランド強度Ａ’が同等にもかかわらず、ストランド強度Ｂ’および圧力容器の耐圧性が向上しており、炭素繊維と樹脂との界面の接着性をサイジング剤によって最適化することで、炭素繊維の引張強度を効率的に発現でき、圧力容器の耐圧性を高いレベルにすることができることを示している。

[0108] 比較例６に対して実施例１１では、同じ炭素繊維束の製造方法IIIを用いた炭素繊維束を用いストランド強度Ａ’が同等にもかかわらず、ストランド強度Ｂ’および圧力容器の耐圧性が向上しており、炭素繊維と樹脂との界面の接着性をサイジング剤によって最適化することで、炭素繊維の引張強度を効率的に発現でき、圧力容器の耐圧性を高いレベルにすることができることを示している。

[0109] 比較例７に対して実施例１４では、同じ炭素繊維束の製造方法IVを用いた炭素繊維束を用いストランド強度Ａ’が同等にもかかわらず、ストランド強度Ｂ’および圧力容器の耐圧性が向上しており、炭素繊維と樹脂との界面の接着性をサイジング剤によって最適化することで、炭素繊維の引張強度を効率的に発現でき、圧力容器の耐圧性を高いレベルにすることができることを示している。

[0110] ［実施例１５～１８］

比較例３、５、６、７の炭素繊維束を６０℃、相対湿度９０％の恒温恒湿環境で２００時間静置することでエージング処理を行い実施例１５～１８の炭素繊維束を得た。その後、比較例３、５、６、７と同様の方法で耐圧試験用圧力容器を得た。得られた炭素繊維束の物性を表４にまとめる。エージング処理前と比較してストランド強度Ｂ’が向上し、圧力容器の耐圧性にも向上がみられた。すなわち、炭素繊維と樹脂との界面の接着性を最適化することで、炭素繊維の引張強度を効率的に発現でき、圧力容器の耐圧性を高いレベルにすることができることを示している。

[0111]

[表3]

[表３]

	炭素繊維束	サイジング剤	サイジング剤を含有する炭素繊維束										圧力容器
			直径（μm）	エポキシ価X（meq./g）	Sz含有割合Y（質量%）	式1（X×Y）	IFSS（MPa）	ストランド強度A′（GPa）	ストランド強度B′（GPa）	強度利用率（%）ストランド強度B′／ストランド強度A′×100	工程通過性	ドレープ値（cm）	耐圧性
比較例1	I	—	5.7	—	—	—	8	5.7	—	—	C	—	—
実施例1		i	5.7	0.7	0.11	0.08	10	6.0	5.8	97	C	13	—
実施例2		i	5.8	0.7	0.28	0.20	13	5.9	5.7	97	B	15	—
比較例2		i	5.7	0.7	0.51	0.36	15	6.0	5.5	92	A	16	D
比較例3		i	5.7	0.7	1.00	0.70	17	5.9	5.2	88	B	20	D
実施例3		ii	5.7	0.6	0.99	0.59	16	5.9	5.7	97	A	18	—
実施例4		iii	5.6	0.4	1.04	0.42	15	5.9	5.8	98	A	16	C
比較例4		i	5.6	0.7	1.68	1.18	19	6.0	5.0	83	C	21	—
実施例5		iv	5.7	—	0.18	—	14	6.0	5.8	97	A	9	C
比較例5	II	i	5.5	0.7	1.02	0.71	17	6.3	5.5	87	B	20	D
実施例6		ii	5.6	0.6	1.01	0.61	16	6.3	5.9	94	A	17	—
実施例7		iii	5.6	0.4	0.98	0.39	14	6.4	6.2	97	A	16	
実施例8		iv	5.7	—	0.22	—	15	6.2	6.1	98	A	9	B
比較例6	III	i	5.6	0.7	1.03	0.72	17	7.0	6.2	89	B	19	B
実施例9		ii	5.5	0.6	1.03	0.62	16	6.9	6.6	96	A	16	—
実施例10		iii	5.4	0.4	1.02	0.41	15	7.0	6.8	97	A	16	—
実施例11		iv	5.5	—	0.18	—	14	7.0	6.9	99	A	8	A
比較例7	IV	i	5.4	0.7	1.05	0.74	17	7.8	6.8	87	B	19	A
実施例12		ii	5.3	0.6	1.02	0.61	16	7.8	7.5	96	A	17	—
実施例13		iii	5.3	0.4	0.95	0.38	15	7.7	7.6	99	A	15	—
実施例14		iv	5.2	—	0.23	—	15	8.0	7.8	98	A	7	S

[0112]

[表4]

[表4]

	サイジング剤を含有する炭素繊維束										圧力容器	
	炭素繊維束	サイジング剤	直径（μm）	エポキシ価X（meq./g）	Si含有割合Y（質量%）	式1（X×Y）	IFSS（MPa）	ストランド強度A'（GPa）	ストランド強度B'（GPa）	強度利用率（%）ストランド強度B'／ストランド強度A'×100	工程通過性	ドレープ値（cm）	耐圧性
実施例15	比較例3	i	5.7	0.4	1	0.4	13	5.9	5.7	0.97	B	16	C
実施例16	比較例5	i	5.5	0.4	1.02	0.4	14	6.3	6.1	0.97	B	16	B
実施例17	比較例6	i	5.6	0.4	1.03	0.4	13	7.0	6.9	0.99	B	15	A
実施例18	比較例7	i	5.4	0.4	1.05	0.4	15	7.8	7.5	0.96	B	15	S

符号の説明

[0113] １：固定バー
２：炭素繊維束
３：重り
４：水平台
５：圧縮空気ライン
６：増圧機
７：水圧ポンプ
８：送液ホース
９：固定機構
１０：圧力容器
１１：安全カバー
１２：データロガー

請求の範囲

[請求項1] サイジング剤を含有する炭素繊維束であって、以下の樹脂処方Ａを用いてＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）に基づいて評価したストランド強度（ストランド強度Ａ’）が５．９ＧＰａ以上であり、以下の樹脂処方Ｂを用いてＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）に基づいて評価したストランド強度（ストランド強度Ｂ’）が５．７ＧＰａ以上であり、前記ストランド強度Ａ’に対する前記ストランド強度Ｂ’の割合が９０％以上であり、単繊維直径が５．１以上、６．０μｍ未満であり、界面せん断強度が１６ＭＰａ以下であるサイジング剤を含有する炭素繊維束。

樹脂処方Ａ：“セロキサイド（登録商標）”２０２１Ｐ／３フッ化ホウ素モノエチルアミン／アセトン＝１００／３／４（質量部）を用い、硬化条件として常圧、温度１２５℃、時間３０分を用いる。

樹脂処方Ｂ：“Ａｒａｌｄｉｔｅ”（登録商標）ＬＹ１５６４　ＳＰＣｌ／“Ｂａｘｘｏｄｕｒ”（登録商標）ＥＣ３３１＝１００／３５（質量部）を用い、硬化条件として常圧、温度８０℃、時間１２０分硬化させた後に温度１１０℃、時間２４０分を用いる。

[請求項2] サイジング剤を含有する炭素繊維束を構成するフィラメント本数が２４，０００本以上である請求項１に記載のサイジング剤を含有する炭素繊維束。

[請求項3] 前記ストランド強度Ｂ’が６．０ＧＰａ以上である請求項１または請求項２に記載のサイジング剤を含有する炭素繊維束。

[請求項4] 前記サイジング剤にエポキシ基を含む成分が少なくとも１種類含まれており、サイジング剤を含有する炭素繊維束をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶媒に浸漬し超音波処理することで溶出したサイジング剤のエポキシ価をＸｍｅｑ．／ｇとし、サイジング剤を含有する炭素繊維束が含有するサイジング剤の含有割合をＹ質量％としたとき、ＸとＹとが下式１の関係を満たす請求項１または請求項２に記載のサイジン

グ剤を含有する炭素繊維束。

０．１ｍｅｑ．／ｇ≦Ｘ×Ｙ≦　０．６８ｍｅｑ．／ｇ・・・式１

[請求項5] ドレープ値が１８ｃｍ以下である請求項１または請求項２に記載のサイジング剤を含有する炭素繊維束。

[請求項6] ドレープ値が４ｃｍ以上、１０ｃｍ以下である請求項５に記載のサイジング剤を含有する炭素繊維束。

[請求項7] 請求項１または請求項２に記載のサイジング剤を含有する炭素繊維束を用いた炭素繊維強化複合材料。

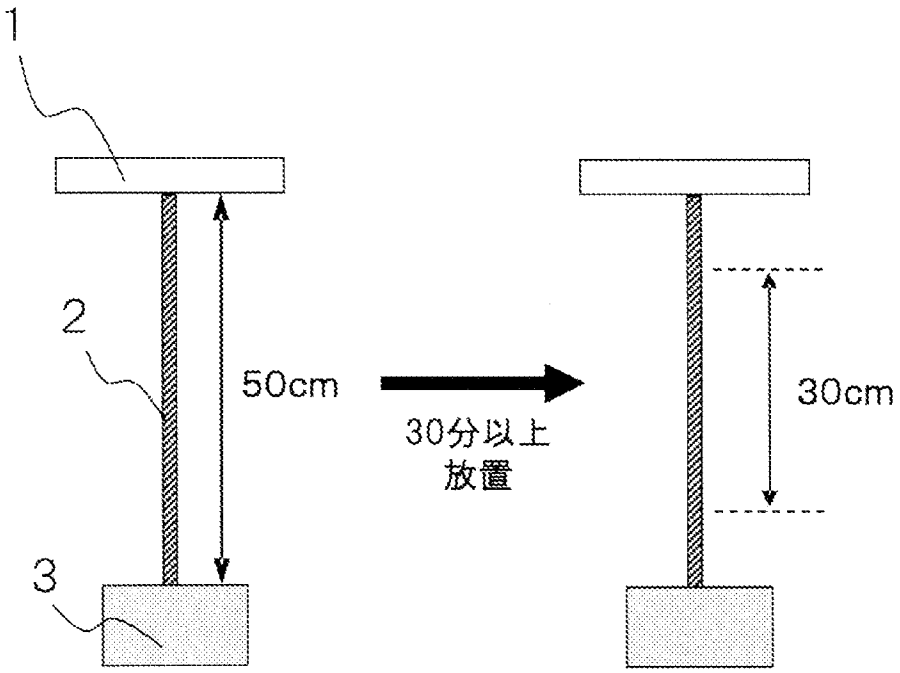
[請求項8] 請求項１または請求項２に記載のサイジング剤を含有する炭素繊維束を用いた圧力容器。

[請求項9] サイジング剤を含有する炭素繊維束を構成するフィラメント本数が３６，０００本以上である請求項１または請求項２に記載のサイジング剤を含有する炭素繊維束。

[請求項10] サイジング剤を含有する炭素繊維束を構成する単繊維の直径が５．８μｍ以下である請求項１または請求項２に記載のサイジング剤を含有する炭素繊維束。

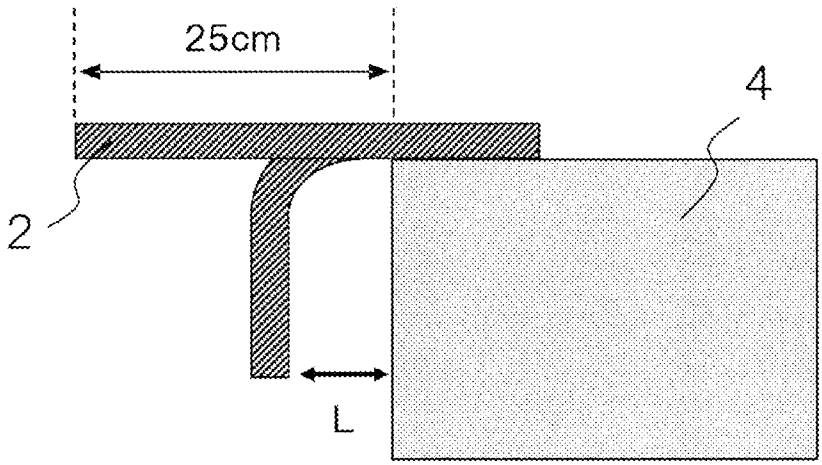
[図1]

【図1】

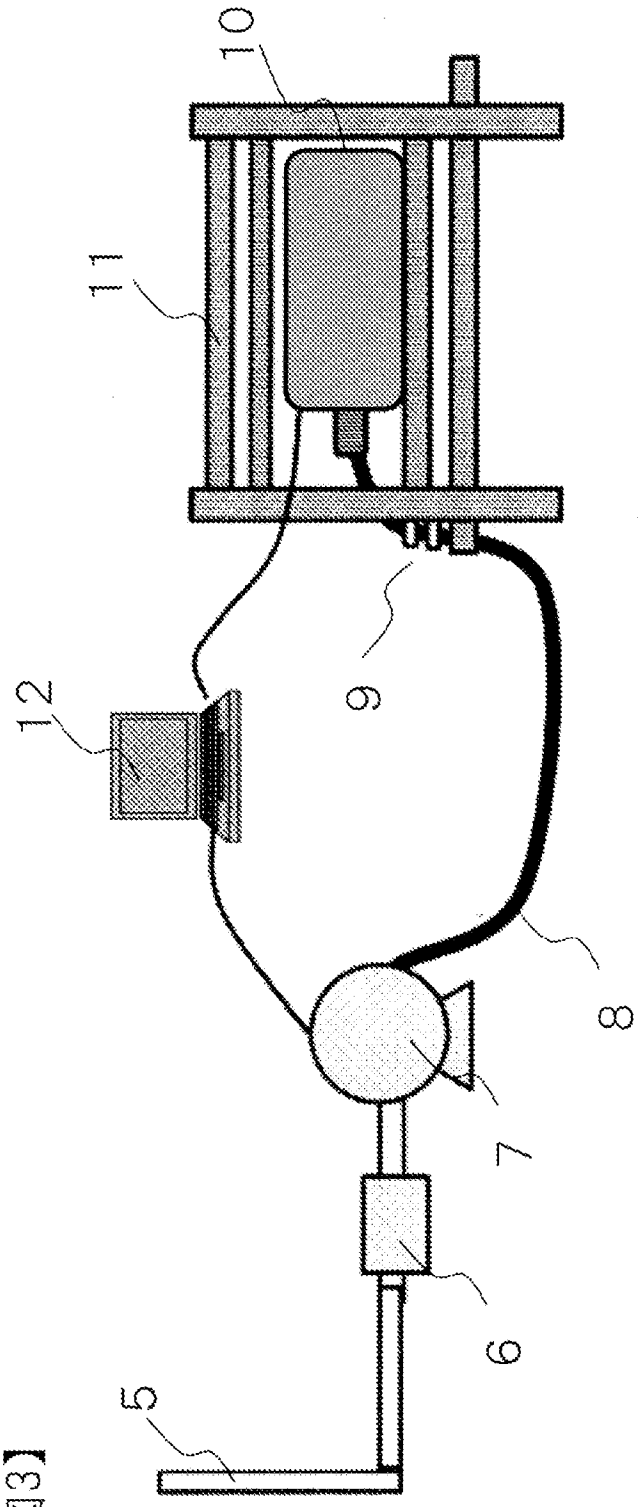


[図2]

【図2】



[図3]



【図3】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/026274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M 15/55(2006.01)i; ***B29B 11/16***(2006.01)i; ***D01F 9/22***(2006.01)i; ***D06M 13/11***(2006.01)i; *D06M 101/40*(2006.01)n
FI: D06M15/55; D01F9/22; D06M13/11; B29B11/16; 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)

D06M15/55; B29B11/16; D01F9/22; D06M13/11; 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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2003-002989 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 08 January 2003 (2003-01-08) claims, examples, paragraph [0019]	1-10
Y	JP 2017-155372 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 September 2017 (2017-09-07) paragraph [0072]	1-10
Y	JP 2005-280124 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 October 2005 (2005-10-13) paragraph [0035]	1-10
Y	JP 2017-119861 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 July 2017 (2017-07-06) claims, examples, paragraph [0080]	1-10
Y	WO 2018/096905 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 31 May 2018 (2018-05-31) examples	1-10
Y	JP 2015-7300 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 15 January 2015 (2015-01-15) claims, paragraph [0096]	5-6

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
15 October 2024	**29 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/026274

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2024/090196 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 May 2024 (2024-05-02) claims, examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/026274

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003-002989 A	08 January 2003	(Family: none)	
JP 2017-155372 A	07 September 2017	(Family: none)	
JP 2005-280124 A	13 October 2005	(Family: none)	
JP 2017-119861 A	06 July 2017	US 2021/0198417 A1 claims, examples WO 2017/110919 A1 EP 3395851 A1 CN 108431073 A KR 10-2018-0097592 A	
WO 2018/096905 A1	31 May 2018	(Family: none)	
JP 2015-7300 A	15 January 2015	(Family: none)	
WO 2024/090196 A1	02 May 2024	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/026274

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

D06M 15/55(2006.01)i; B29B 11/16(2006.01)i; D01F 9/22(2006.01)i; D06M 13/11(2006.01)i; D06M 101/40(2006.01)n
FI: D06M15/55; D01F9/22; D06M13/11; B29B11/16; 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））

D06M15/55; B29B11/16; D01F9/22; D06M13/11; 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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
Y	JP 2003-002989 A (東レ株式会社) 08.01.2003 (2003-01-08) 特許請求の範囲、実施例、[0019]	1-10
Y	JP 2017-155372 A (東レ株式会社) 07.09.2017 (2017-09-07) [0072]	1-10
Y	JP 2005-280124 A (東レ株式会社) 13.10.2005 (2005-10-13) [0035]	1-10
Y	JP 2017-119861 A (東レ株式会社) 06.07.2017 (2017-07-06) 特許請求の範囲、実施例、[0080]	1-10
Y	WO 2018/096905 A1 (東レ株式会社) 31.05.2018 (2018-05-31) examples	1-10
Y	JP 2015-7300 A (東レ株式会社) 15.01.2015 (2015-01-15) 特許請求の範囲、[0096]	5-6

☑ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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
15.10.2024	29.10.2024

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）
緒形　友美 4S 5280

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際出願番号
PCT/JP2024/026274

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
P, A	WO 2024/090196 A1 (東レ株式会社) 02.05.2024 (2024-05-02) 請求の範囲、実施例	1-10

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/JP2024/026274

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-002989 A	08.01.2003	（ファミリーなし）	
JP 2017-155372 A	07.09.2017	（ファミリーなし）	
JP 2005-280124 A	13.10.2005	（ファミリーなし）	
JP 2017-119861 A	06.07.2017	US 2021/0198417 A1 Claims, examples WO 2017/110919 A1 EP 3395851 A1 CN 108431073 A KR 10-2018-0097592 A	
WO 2018/096905 A1	31.05.2018	（ファミリーなし）	
JP 2015-7300 A	15.01.2015	（ファミリーなし）	
WO 2024/090196 A1	02.05.2024	（ファミリーなし）	