

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189465 A1

(51) 国際特許分類:

D06M 15/55 (2006.01) *D06M 101/40* (2006.01)
D06M 15/53 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010682

(22) 国際出願日: 2020年3月12日(12.03.2020)

(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 2019-052382 2019年3月20日(20.03.2019) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/
JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島
三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 藤本 泰佑 (FUJIMOTO Taisuke);
〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目
2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 置
開 真之 (CHOKAI Masayuki); 〒5300005 大阪
府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人
株式会社内 Osaka (JP). 鈴木 裕貴 (SUZUKI
Yuki); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島
三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka
(JP). 内藤 猛 (NAITO Takeshi); 〒5300005 大
阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 為山 太郎 (TAMEYAMA Taro);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番
1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CARBON FIBER BUNDLE WITH SIZING AGENT

(54) 発明の名称: サイジング剤付炭素繊維束

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a carbon fiber bundle which has high friction characteristics. A carbon fiber bundle with a sizing agent according to the present invention is obtained by having a sizing agent, which contains at least an epoxy compound, adhere to the surfaces of carbon fibers; and this carbon fiber bundle with a sizing agent is configured such that the epoxy compound contains an aliphatic epoxy compound in an amount of 60% by mass or more relative to the total amount of the epoxy compound, while containing, as the aliphatic epoxy compound, at least an aliphatic epoxy compound having a polyalkylene glycol skeleton that has one or more hydrocarbon groups in a side chain.

(57) 要約: 本発明は、擦過特性の高い炭素繊維束を提供することを目的とする。本発明のサイジング剤付炭素繊維束は、炭素繊維表面に少なくともエポキシ化合物を含むサイジング剤が付着したサイジング剤付炭素繊維束であって、エポキシ化合物は脂肪族エポキシ化合物をエポキシ化合物の総量の60質量%以上含み、かつ、脂肪族エポキシ化合物として、少なくとも、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を含むサイジング剤付炭素繊維束である。



WO 2020/189465 A1

明 細 書

発明の名称：サイジング剤付着炭素繊維束

技術分野

[0001] 本発明は、サイジング剤が付着した炭素繊維束、特に、擦過特性に優れた炭素繊維束に関するものである。

背景技術

[0002] 炭素繊維は、比強度・比弾性率に優れ、軽量であるため、熱硬化性及び熱可塑性樹脂と組み合わせた複合材料として、従来のスポーツ・一般産業用途だけでなく、航空・宇宙用途、自動車用途など、幅広い用途に利用されるようになってきている。炭素繊維を複合材料に加工する際の取扱性や、複合材料のコンポジット物性の向上を目的として、炭素繊維束には各種のサイジング剤が付与されている。

[0003] 従来、炭素繊維束用のサイジング剤として、芳香族エポキシ樹脂が利用されている（例えば、特許文献１）。この芳香族エポキシ樹脂は、複合材料としたときに、炭素繊維とマトリクス樹脂との密着性を向上させるほか、擦過性や取扱性を向上させるが、擦過性や取扱性に関してはまだ満足するものではなかった。

[0004] 一方、複合材料における炭素繊維とマトリクス樹脂との密着性を改善するサイジング剤として、脂肪族エポキシ樹脂が提案されている（特許文献２）。しかしながら、特許文献２の脂肪族エポキシ樹脂を含んだサイジング剤は擦過特性に劣るという課題がある。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記した課題に鑑み、擦過特性の高い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

[0006] 本発明のサイジング剤付着炭素繊維束は、炭素繊維表面に少なくともエポ

キシ化合物を含むサイジング剤が付着したサイジング剤付着炭素繊維束であって、前記エポキシ化合物は脂肪族エポキシ化合物をエポキシ化合物の総量の60質量%以上含み、かつ、脂肪族エポキシ化合物として、少なくとも、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を含むサイジング剤付着炭素繊維束である。

[0007] 本発明において、サイジング剤に用いられる側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物は、その構造中にプロピレンオキサイド骨格を有するものであることが好ましい。

[0008] また、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物としては、水溶率が30質量%以下の脂肪族エポキシ化合物であることが好ましい。

[0009] 前記サイジング剤は、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を、サイジング剤に使用される脂肪族エポキシ化合物の総量に対して30質量%以上含むサイジング剤であることが好ましい。

[0010] 本発明のサイジング剤は、さらに、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物を含むことが好ましい。側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物としては、構造中にエポキシ基を3つ以上有することが好ましく、または、エポキシ当量が側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物のエポキシ当量よりも低い脂肪族エポキシ化合物であることも好ましい。側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物の水溶率は30%以下であることが好ましい。

[0011] また、本発明のサイジング剤は、さらに、乳化剤として、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーを含むサイジング剤であることが好ましく、また、本発明のサイジング剤が乳化剤を含む場合、乳化剤を脂

肪族エポキシ化合物と乳化剤の総量に対して1質量%以上50質量%以下で含むサイジング剤であることが好ましい。

[0012] また、本発明のサイジング剤は、さらに熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明のサイジング剤付着炭素繊維束は、擦過特性に優れた炭素繊維束であるため、高次加工性に優れるとともに、マトリクス樹脂との相溶性および接着性に優れ、高性能の複合材料を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のサイジング剤付着炭素繊維束は、炭素繊維表面に少なくともエポキシ化合物を含むサイジング剤が付着したサイジング剤付着炭素繊維束であって、前記エポキシ化合物は脂肪族エポキシ化合物をエポキシ化合物の総量の60質量%以上含み、かつ、脂肪族エポキシ化合物として、少なくとも、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を含むサイジング剤付着炭素繊維束である。

[0015] ここでの脂肪族エポキシ化合物はエポキシ基を有する脂肪族化合物をいう。本発明では、エポキシ化合物の総量に対して、脂肪族エポキシ化合物を60質量%以上含むことを必須要件とする。脂肪族エポキシ化合物を60質量%以上含むことで金属表面に対する擦過耐性を向上させることができる。脂肪族エポキシ化合物の含有量としては好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上である。エポキシ化合物として脂肪族エポキシ化合物を多く含む方が、サイジング剤が付与された炭素繊維束の柔軟性を向上させやすく、また、金属表面に対する擦過耐性を向上させることができる。

[0016] 本発明において脂肪族エポキシ化合物のエポキシ基は、1つの分子構造中に複数個あることが好ましい。エポキシ基の数は2個以上、4個以下であることがより好ましく、エポキシ基の数が2個であることが特に好ましい。エポキシ基は脂肪族化合物の末端に存在することがより好ましく、脂肪族化合

物の両末端に存在することが特に好ましい。サイジング剤が2個以上のエポキシ基を有すると、サイジング剤により炭素繊維とマトリクス樹脂とが接着され、複合材料の機械的特性が向上する傾向にある。エポキシ基の数が少ない場合、繊維とマトリクス樹脂との接着性が不十分となる場合がある。一方、エポキシ基の数が多すぎると、サイジング剤が脆性となり、複合材料の機械的特性が低下しやすい傾向にある。

[0017] 本発明ではさらに、脂肪族エポキシ化合物として、少なくとも、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を含むことを必須とする。脂肪族エポキシ化合物の中でも、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を用いることで、サイジング剤付着炭素繊維束の擦過耐性が著しく向上する。

[0018] 側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0019] これらの側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物の中でも、プロピレンオキサイド骨格を有する脂肪族エポキシ化合物であることが好ましい。プロピレンオキサイド骨格を有する脂肪族エポキシ化合物としては、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0020] また、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物としては、水90質量部に対して脂肪族エポキシ化合物10質量部加えた際の脂肪族エポキシ化合物の水溶率が30質量%以下であることが好ましい。水溶率が30質量%以下の脂肪族エポキシ化合物を用いると、保存期間中のエポキシ基の加水分解が抑制され、長期安定

性に優れたサイジング剤を得ることができる。

[0021] 前記サイジング剤は、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を、サイジング剤に使用される脂肪族エポキシ化合物の総量に対して30質量%以上含むサイジング剤であることが好ましく、50質量%以上含むことがより好ましい。サイジング剤に含まれるエポキシ化合物の総量に対して、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を50質量%以上含むことが特に好ましい。

[0022] 本発明のサイジング剤は、脂肪族エポキシ化合物として、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物を含んでいることも好ましい。本発明のサイジング剤は、脂肪族エポキシ化合物の総量、すなわち側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物の量と、それ以外の脂肪族エポキシ化合物の量を合わせた総量が、サイジング剤に含まれるエポキシ化合物の総量に対して60質量%以上であればよい。

[0023] 本発明のサイジング剤に用いられる、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物としては、その構造中に3つ以上のエポキシ基を有する脂肪族エポキシ化合物であることが好ましい。また、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物のエポキシ当量よりも、エポキシ当量が低い脂肪族エポキシ化合物であることも好ましい。3個以上のエポキシ基を有する、または、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物のエポキシ当量よりもエポキシ当量が低い脂肪族エポキシ化合物を用いることで、サイジング剤中に含まれるエポキシ基数が増加し、サイジング剤により炭素繊維とマトリクス樹脂とが接着され、複合材料の機械的特性が向上する傾向にある。

- [0024] また、本発明で用いるサイジング剤は、本発明の効果を妨げない範囲で、芳香族エポキシ化合物を含んでいても良い。芳香族エポキシ化合物を併用することで、炭素繊維とマトリクス樹脂の接着性を向上させることができる。使用する芳香族エポキシ化合物は特に制限されるものではなく、ビスフェノールA型エポキシ化合物やビスフェノールF型エポキシ化合物などのビスフェノール型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物やクレゾールノボラック型エポキシ化合物などのノボラック型エポキシ化合物、トリスフェノールメタン型エポキシ化合物等を使用することができる。このような芳香族エポキシ化合物の中でも、エポキシ当量が1,000以下の芳香族エポキシ化合物が好ましい。エポキシ当量が1,000以下のエポキシ化合物を使用する事で、炭素繊維とマトリクス樹脂の接着性を向上させることができる。
- [0025] 本発明においては、エポキシ化合物を、サイジング剤の総量（溶媒を含まない）に対して、30質量%以上含んでいることが好ましく、40質量%以上含んでいることが好ましい。
- [0026] 本発明のサイジング剤付着炭素繊維は、特に制限されるものではないが、複数のフィラメント（単糸）が集合した繊維束として使用される場合に、特に顕著な効果が得られる。繊維束を構成するフィラメントの構成本数としては、本発明では、10本以上であれば繊維束状態と定義されるが、100本以上であることが好ましく、さらには1,000～100,000本であることが好ましい。サイジング剤付着繊維が炭素繊維である場合には、生産性の観点などから3,000～80,000本であることが好ましく、さらには6,000本～50,000本の範囲であることが好ましい。繊維束を構成するフィラメントの本数が少ない方が、繊維束の柔軟性が増してハンドリング性が向上する傾向がある一方、強化繊維の生産性が低下する傾向にある。一方、本数が多い場合には繊維束の生産が困難になる場合があり、また、サイジング剤などの表面処理剤で十分に処理されにくい傾向になる。
- [0027] 繊維束の全体形状としては扁平繊維束であることが好ましい。繊維束が扁

平繊維束であると、繊維束の内部にまで塗布したサイジング剤、及びその後の複合材料とした時に用いるマトリクス樹脂が、より拡散しやすくなる。

[0028] また、繊維束の中心までサイジング剤や、マトリクス樹脂が浸透するまでにかかる時間は、繊維束の厚みの2乗に比例するため、短時間で含浸を完了させるためには繊維束を拡幅し、繊維束の厚みを薄くすることが好ましい。繊維束の厚みとしては $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、ハンドリング性と成形性の観点からは繊維束の厚みとしては $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。さらには繊維束の厚みとしては $30\sim150\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に $50\sim120\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

[0029] このような繊維束の幅としては 5mm 以上であることが好ましく、 $10\sim100\text{mm}$ の範囲であることが特に好ましい。繊維束の扁平率（繊維束の幅／厚み）としては10倍以上、特に $50\sim400$ 倍の範囲にあることが好ましい。本発明の繊維束を用いて複合材料を成形する場合、その成形方法や複合材料に求められる強度などの特性に応じて、繊維束を連続繊維として用いてもよく、不連続繊維として用いてもよい。不連続繊維として用いる場合、繊維束の長さとしては $1\sim100\text{mm}$ の範囲であることが好ましい。さらには $5\sim50\text{mm}$ の範囲であることが好ましい。

[0030] 本発明で用いる繊維（単糸）の平均直径としては、 $0.001\sim100\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $3\sim20\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。さらに好ましい平均直径の範囲としては $4\sim15\mu\text{m}$ 、特に好ましい範囲は、 $5\sim10\mu\text{m}$ である。繊維径が小さすぎると、繊維成分が嵩高くなり、複合材料として用いる際に繊維の体積分率を高くしにくくなる傾向がある。一方、繊維径が大きすぎると、高い強度を有する繊維を得にくくなる傾向がある。繊維径が上記の範囲であると、機械強度に優れた複合材料を得ることができる。

[0031] サイジング剤を繊維、または繊維束に付着させる方法としては、特に制限はないが、サイジング剤溶液を調整し、サイジング剤溶液を繊維に付着させる方法（サイジング処理）が好ましい。溶媒は、特に制限はないが、水であることが好ましく、乳化剤を用いてサイジング剤を水に分散させたサイジン

グ剤水分散液(水系エマルジョン)を用いることがより好ましい。

[0032] サイジング剤水分散液を調整する場合、乳化剤は、特に制限されるものではなく、アニオン系、カチオン系、ノニオン系界面活性剤等を用いることができる。中でもノニオン系界面活性剤が、乳化性能および分散液の安定性の観点から好ましい。

[0033] ノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型（高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等）、多価アルコール型（グリセリンの脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド等）等の界面活性剤が挙げられる。

[0034] 本発明においては、サイジング剤の乳化剤として、これらの中でも、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーを用いることが好ましい。ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーを乳化剤として用いることで、ポリオキシエチレンユニットの炭化水素基の影響により、繊維表面と金属との摩擦抵抗を低減することができ、結果としてさらに擦過特性に優れる炭素繊維束を得ることができる。

[0035] このような乳化剤の使用量としては、脂肪族エポキシ化合物と乳化剤の総量に対して1質量%以上50質量%以下であることが好ましい。1質量%未満であると、擦過耐性の向上効果が得られにくい傾向がある。一方で50質量%より多く使用するとサイジング剤成分中のエポキシ基の量が少なくなり、炭素繊維とマトリクス樹脂との接着性が低下する場合がある。さらに好ましくは10質量%以上、40質量%以下であり、より好ましくは20質量%以上40質量%以下である。また、サイジング剤の総量（溶媒を含まない）に対して、乳化剤の量が0.5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、10質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。

[0036] 乳化方法としては、攪拌翼を具備したバッチを用いる方法、ボールミルを用いる方法、振とう器を用いる方法、ガウリンホモジナイザ等の高せん断乳

化機を用いる方法等が挙げられる。

[0037] また、本発明のサイジング剤においては、熱可塑性樹脂を含んでいることも好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。熱可塑性樹脂を含む場合、水溶性熱可塑性樹脂がより好ましい。水溶性熱可塑性樹脂を用いることで、炭素繊維同士の過度な接着を防止するとともに、均一な被膜を炭素繊維表面に形成することができ、擦過耐性が向上する。このような水溶性熱可塑性樹脂としてはビニルアルコール系樹脂が特に好ましく挙げられる。ビニルアルコール系樹脂を用いることで、炭素繊維とサイジング剤との間に高い密着性をあたえることができる。これはビニルアルコール単位の側鎖の水酸基が、炭素繊維表面の官能基と水素結合を生成するためであると考えられる。ビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ブテンジオールビニルアルコールコポリマー、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂や、これらの変性樹脂が挙げられる。

[0038] このようなビニルアルコール系樹脂の中でもポリビニルアルコールを特に好ましく用いることができる。熱可塑性樹脂としてポリビニルアルコールを用いる場合、炭素繊維への均一付着の観点から、ポリビニルアルコールの重合度は2000以下が好ましく、100～1000がより好ましい。重合度が2000を超えるとサイジング剤の粘度が上昇しやすくなる傾向があり、炭素繊維への付着が不均一になる場合や、サイジング剤の工程での取り扱い性が低下する場合がある。また、ポリビニルアルコールのケン化度は95mol%以下が好ましい。95mol%以下のポリビニルアルコール系樹脂を使用することで、サイジング剤の安定性を向上させることができる。

[0039] 一方、熱可塑性樹脂として非水溶性の熱可塑性樹脂を使用する場合は、ポリエステルを好ましく用いることができる。ポリエステルを使用することで、摩擦係数を低下させることができる。ポリエステルを用いる場合、ポリエステルポリオールを用いることが好ましく、さらに分子量10,000以下のポリエステルポリオールを用いることが好ましく、分子量が500～50

〇〇のポリエステルポリオールを用いることがより好ましい。このようなポリエステルポリオールを用いることで、サイジング剤を付与した炭素繊維束表面の摩擦係数を低くすることができ、炭素繊維束の擦過耐性を向上させやすくなる。また、サイジング剤が付与された炭素繊維束が開繊しやすくなり、加工性に優れた炭素繊維束とすることができる。

[0040] このような熱可塑性樹脂の含有量としては、サイジング剤成分(溶媒を含まない)のうちの10質量%以上60質量%以下であることが好ましい。熱可塑性樹脂の含有量がこの範囲であると、炭素繊維束の収束性と、樹脂との接着性を両立しやすい。熱可塑性樹脂の含有量が少なすぎる場合、集束効果が低下しやすい傾向がある。また、熱可塑性樹脂の含有量が多すぎる場合、エポキシ化合物の含有量が少なくなるため、樹脂との接着効果が低下する場合がある。熱可塑性樹脂の含有量は、より好ましくは、20質量%以上50質量%以下である。

[0041] サイジング処理する方法の例としては、サイジング剤液に繊維束を接触させる方法が挙げられる。具体的には、サイジング剤液中にロールの一部を浸漬させ表面転写した後、このロールに繊維束を接触させてサイジング剤水溶液を付着させるタッチロール式、繊維束を直接サイジング剤液に浸漬させ、その後必要に応じてニップロールを通過させてサイジング剤液の付着量を制御する浸漬方式等が挙げられる。

[0042] また、繊維束から溶媒を除去する方法に限定はなく、熱処理、風乾、遠心分離等の様々な手段を併用しても良い。コストの観点から熱処理が好ましく、熱処理の加熱手段としては、例えば、熱風、熱板、ローラー、赤外線ヒーター等を使用することができる。

[0043] 本発明に用いる炭素繊維としては特に制限が無く、ピッチ系、レーヨン系、PAN系、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等何れの炭素繊維も使用できるが、操作性、工程通過性、及び機械強度等を鑑みるとアクリロニトリル(PAN)系が好ましい。炭素繊維の織度、強度等の特性も特に制限が無く、公知の何れの炭素繊維も制

限無く使用できる。PAN系の炭素繊維は、例えば、以下の方法により製造することができる。

[0044] <前駆体繊維>

炭素繊維の前駆体繊維としては、アクリロニトリルを好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上含有し、その他の単量体を10質量%以下含有する単量体を単独重合又は共重合して得られて重合体と溶剤からなる紡糸溶液を紡糸して製造するアクリル系前駆体繊維が好ましい。その他の単量体としてはイタコン酸、(メタ)アクリル酸エステル等が例示される。紡糸後の原料繊維を、水洗、乾燥、延伸、オイリング処理することにより、前駆体繊維が得られる。前駆体繊維のフィラメント数は、製造効率の面では1000本以上が好ましく、12000本以上がより好ましく、24000本以上がさらに好ましい。

[0045] <耐炎化処理>

得られた前駆体繊維を、加熱空气中200～300℃で10～100分間加熱し耐炎化処理する。耐炎化処理では、前駆体繊維を延伸倍率0.90～1.20の範囲で繊維を延伸処理することが好ましい。

[0046] <炭素化処理>

耐炎化処理した前駆体繊維を、300～2000℃で炭素化することで炭素繊維が得られる。より引張強度の高い緻密な内部構造をもつ炭素繊維束を得るためには、300℃～1000℃で低温炭素化した後、1000～2000℃で高温炭素化する二段階の炭素化工程を経て、炭素化処理を行うことが好ましい。より高い弾性率が求められる場合は、さらに2000～3000℃の高温で黒鉛化処理を行ってもよい。

[0047] <表面酸化処理>

上記で得られた炭素繊維は、サイジング剤及びマトリクスとなる樹脂との濡れ性を改善するために、表面処理を行うことが好ましい。表面処理は、従来公知のいずれの方法でも行うことができるが、装置が簡便であり、工程での管理が容易であることから、工業的には電解酸化を用いることが一般的で

ある。

[0048] 表面処理の電気量は、炭素繊維 1 g に対して 10～150 クーロンになる範囲とすることが好ましい。電気量をこの範囲で調節すると、繊維としての力学的特性に優れ、かつ、樹脂との接着性の向上した炭素繊維を得ることができる。

[0049] 電解液としては、例えば、硝酸、硫酸、硫酸アンモニウムや炭酸水素ナトリウムなどを電解質として含む溶液が挙げられる。電解液の電解質濃度は 0.1 規定以上が好ましく、0.1～1 規定がより好ましい。

[0050] <サイジング処理>

このようにして得られた炭素繊維に、上記のサイジング剤をサイジング処理する。サイジング液におけるサイジング剤の濃度は、0.1～25 質量%が好ましい。炭素繊維へのサイジング剤溶液の付与方法は、特に限定されないが、ローラーサイジング法、ローラー浸漬法、スプレー法およびその他公知の方法を用いることができる。中でも、一束あたりの単繊維数が多い炭素繊維束に対しても、サイジング剤溶液を均一に付与しやすい、ローラー浸漬法が好ましく用いられる。サイジング剤溶液の液温は、溶媒蒸発によるサイジング剤濃度変動を抑えるため 10～50℃の範囲が好ましい。また、サイジング剤溶液を付与した後に、余剰のサイジング剤を絞り取る絞り量の調整することでも、サイジング剤の付着量を調整できる。サイジング剤の付着量（乾燥後重量）は、炭素繊維束の総重量に対して 0.1～10 質量%であることが好ましく、0.2～5 質量%であることがより好ましい。

[0051] <乾燥処理>

サイジング処理後の炭素繊維は、サイジング処理時の分散媒であった水等を蒸散させるため乾燥処理が施され、サイジング剤付着炭素繊維が得られる。乾燥にはエアドライヤーを用いることが好ましい。乾燥温度は特に限定されるものではないが、汎用的な水系エマルジョンの場合は通常 100～180℃に設定される。また、乾燥工程の後、200℃以上の熱処理工程を経てもよい。

[0052] 上記のような本発明のサイジング剤付着炭素繊維束は、擦過特性に優れた炭素繊維束であるため、高次加工性に優れるとともに、マトリクス樹脂との相溶性および接着性に優れ、高性能の複合材料を得ることができる。

実施例

[0053] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、下記実施例は本発明を制限するものではない。なお、本発明の実施例は、下記に示す方法で評価した。

(1) 水溶率

23℃の水90gにサンプル(エポキシ化合物)10gを加え30分攪拌したのちに、分液し、分液により得られたエポキシ化合物の質量(水に溶けなかったエポキシ化合物の質量)から以下の式で計算をした。なお、攪拌後、白濁し分液困難なものは不溶とした(W_2 は W_1 と等しいとみなした)。

$$\text{水溶率 (\%)} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

W_1 : 仕込みエポキシ化合物の質量 (g)

W_2 : 分液後のエポキシ化合物の質量 (g)

[0054] (2) MPF の評価

サイジング剤付着炭素繊維束を、1.96N(200gf)の張力をかけながら、5本のピンガイドの間を15m/分(50フィート/分)の速度で2分間走行させた後、125gの重りを乗せたウレタンシートの間を通し、ウレタンフォームに溜まった炭素繊維量を測定し、次式にて算出した。

$$\text{MPF 値 } (\mu\text{g/m}) = \text{補足毛羽量 } (\mu\text{g}) / \text{評価繊維束長 (m)}$$

[0055] (3) マイクロドロプレット

実施例および比較例で得られた繊維束より単糸を取り出し、試料ホルダーにセッティングする。マトリクス樹脂として、エポキシ樹脂(三菱ケミカル株式会社製JER828(製品名)) 100質量部と、硬化剤(ハンツマン社製アミン系硬化剤 ジェファーミンT-403(製品名)) 45質量部とを混合し、炭素繊維単糸上に塗布しドロップを形成させ、80℃90分硬化し、測定用の試料を得た。測定は東栄産業株式会社製複合材料界面特性評価装置

MODEL HM410を使用し、0.12mm/分の速度で走行させ単糸からドロップを引き抜く際の最大引抜き荷重Fを測定した。

[0056] 次式により界面せん断強度 τ を算出し、単糸とマトリクス樹脂との接着性を評価した。

界面せん断強度 τ (単位: MPa) = $F / \pi d l$

(F: 最大引抜き荷重 d: 単糸直径 l: ドロップの引き抜き方向の粒子径)

[0057] (4) F/M摩擦係数

9.8N (1kgf) の張力をかけた繊維を直径60mmの擦過体に対して、抱き角度180°で接触させ、10cm/分で走行させた際の擦過体前後の張力から以下の式にて算出した。

摩擦係数 = $1 / 3.14 \times L n (T_1 / T_2)$

T_1 : 被擦過体通過前の張力 (N)

T_2 : 被擦過体通過後の張力 (N)

[0058] 各実施例、および各比較例でサイジング剤成分として用いた材料と成分は以下の通りである。

<エポキシ化合物>

[脂肪族エポキシ化合物]

(側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物)

・EX-931: デナコール EX-931 (製品名) (ナガセケムテックス(株)製: ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、炭化水素基メチル基、エポキシ基数 2、エポキシ当量471、水溶率 不溶)

(側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物)

・EX-321: デナコール EX-321 (製品名) (ナガセケムテックス(株)製: トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、エポキシ基数 3、エポキシ当量140、水溶率 27質量%)

・ EX-622 : デナコール EX-622 (製品名) (ナガセケムテックス (株) 製 : ソルビトールポリグリシジルエーテル、エポキシ基数 4、水溶率 不溶)

・ EX-821 : デナコール EX-821 (製品名) (ナガセケムテックス (株) 製 : ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エポキシ基数 2、水溶率 100質量%)

[芳香族エポキシ化合物]

・ RE-6217 : ユカレジン RE-6217 (製品名) (吉村油化学 (株) 製 : #828#1001タイプ混合エポキシ樹脂、エポキシ当量600~660)

・ EM-160 : デナコール EM-160 (製品名) (ナガセケムテックス (株) 製 : クレゾールノボラック型エポキシエマルジョン、エポキシ当量450)

[0059] <乳化剤>

・ U-103 : エパン U-103 (製品名) (第一工業製薬 (株) 製 : ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー)

・ EA-167 : ノイゲン EA-167 (製品名) (第一工業製薬 (株) 製 : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル)

<熱可塑性樹脂>

・ PVA : ポリビニルアルコール (富士フイルム和光純薬株式会社製、重合度約500)

・ P-2030 : クラレポリオール P-2030 (製品名) (クラレ製 : イソフタル酸型ポリエステルポリオール、分子量2000)

[0060] [実施例1]

<サイジング剤水溶液の作製>

EX-931を45質量部、EX-321を35質量部、乳化剤としてU-103を25質量部からなる水分散エマルジョンを調整しサイジング液とした。

〈サイジング剤付着炭素繊維束の製造〉

ポリアクリロニトリル繊維を、空气中 250℃で耐炎化処理を行った後、窒素ガス雰囲気下、最高温度 650℃で低温炭素化させた。その後、窒素雰囲気下 1300℃で高温炭素化させて製造した炭素繊維を、10質量%の硫酸アンモニウム水溶液を用い電解酸化により表面処理を行い、未サイジング処理炭素繊維束（引張強度：5100MPa、引張弾性率：245GPa、単繊維径：7.0μm、フィラメント数：24000本）を得た。

[0061] 次に、サイジング剤水溶液の浴に、得られた未サイジング処理炭素繊維束を連続的に浸漬させ、繊維束中のフィラメント間にサイジング剤水溶液を浸透させた。これを垂直流方式の熱風乾燥機を用い、サイジング剤付着炭素繊維束を室温から100℃まで4.38℃/secの速度で昇温し、さらに100℃以上で72sec保持することで乾燥させ、サイジング剤付着繊維(サイジング剤付着量0.8質量%)を得た。MPFの測定結果を表1に示す。

[0062] [実施例2]

〈サイジング剤水溶液の作製〉

EX-931を34質量部、EX-321を23質量部、乳化剤としてU-103を18質量部、熱可塑性樹脂としてPVAを25質量部からなる水分散エマルジョンを調整しサイジング液とした。

[0063] サイジング液を変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤付着繊維を得た。MPFの測定結果を表1に示す。

[0064] [実施例3]

〈サイジング剤水溶液の作製〉

EX-931を27質量部、EX-321を18質量部、乳化剤としてU-103を15質量部、熱可塑性樹脂としてPVAを40質量部からなる水分散エマルジョンを調整しサイジング液とした。

[0065] サイジング液を変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤付着繊維を得た。MPFの測定結果を表1に示す。

[0066] [実施例4]

〈サイジング剤水溶液の作製〉

EX-931を42質量部、EX-321を28質量部、乳化剤としてU-103を15質量部、熱可塑性樹脂としてPVAを15質量部からなる水分散エマルジョンを調整しサイジング液とした。

[0067] サイジング液を変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤付着繊維を得た。MPFの測定結果を表1に示す。

[0068] [実施例5]

〈サイジング剤水溶液の作製〉

EX-931を42質量部、RE-6217を28質量部、乳化剤としてU-103を15質量部、熱可塑性樹脂としてPVAを15質量部からなる水分散エマルジョンを調整しサイジング液とした。

[0069] サイジング液を変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤付着繊維を得た。MPFの測定結果を表1に示す。

[0070] [実施例6]

〈サイジング剤水溶液の作製〉

EX-931を42質量部、EM-160を28質量部、乳化剤としてU-103を15質量部、熱可塑性樹脂としてPVAを15質量部からなる水分散エマルジョンを調整しサイジング液とした。

[0071] サイジング液を変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤付着繊維を得た。MPFの測定結果を表1に示す。

[0072] [実施例7]

〈サイジング剤水溶液の作製〉

EX-931を34質量部、EX-321を23質量部、乳化剤としてU-103を18質量部、熱可塑性樹脂としてP-2030を25質量部からなる水分散エマルジョンを調整しサイジング液とした。

[0073] サイジング液を変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤付着繊維を得た。MPFの測定結果を表1に示す。

[0074] [比較例1]

〈サイジング剤水溶液の作製〉

EX-622を75質量部、乳化剤としてEA-167を25質量部からなる水分散エマルジョンを調整しサイジング液とした。

[0075] サイジング液を変更した以外は、実施例1と同様にしてサイジング剤付着繊維を得た。MPFの測定結果を表1に示す。

[0076] [比較例2]

〈サイジング剤水溶液の作製〉

乳化剤を用いず、EX-821 100質量部を水に溶解させサイジング液とした。サイジング液を変更した以外は、比較例1と同様にしてサイジング剤付着繊維を得た。MPFの測定結果を表1に示す。

[0077]

[表1]

		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	比較例1	比較例2
エポキシ化合物	脂肪族 エポキシ化合物	EX-931	wt %	45	34	27	42	42	34	
		EX-321	wt %	35	23	18	28			
		EX-622	wt %					23	75	
		EX-821	wt %							100
	芳香族 エポキシ化合物	RE-6217	wt %			28				
乳化剤		EM-160	wt %				28			
	U-103	wt %	25	18	15	15	15	18		
	EA-167	wt %							25	
熱可塑性樹脂	PVA	wt %		25		40	15	15		
	P-2030	wt %						25		
	MPF	μg/m	13	52	36	52	62	59	276	161
評価		μg/ft	4	16	11	16	19	18	84	49
	マイクロドット	MPa	69.1	64.9	67.2	64.0	70.2	71.8	73.0	63.1
	F/M摩擦係数		0.225	0.203	0.187	0.212	0.231	0.229	0.223	0.233

[0078] 実施例 1 ～ 7 で得られたサイジング剤付着炭素繊維束は、いずれも品質が良く、また、優れた擦過特性を示した。

先行技術文献

特許文献

[0079] 特許文献1：特開 2 0 1 2 － 2 1 4 9 2 5 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 5 － 1 7 9 8 2 6 号公報

請求の範囲

- [請求項1] 炭素繊維表面に少なくともエポキシ化合物を含むサイジング剤が付着したサイジング剤付着炭素繊維束であって、
前記エポキシ化合物は脂肪族エポキシ化合物をエポキシ化合物の総量の60質量%以上含み、かつ、
脂肪族エポキシ化合物として、少なくとも、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を含むことを特徴とするサイジング剤付着炭素繊維束。
- [請求項2] 前記側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物が、構造中にプロピレンオキサイド骨格を有するエポキシ化合物である請求項1に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。
- [請求項3] 前記側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物が、水溶率が30質量%以下の脂肪族エポキシ化合物である請求項1または2に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。
- [請求項4] 前記サイジング剤が、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物を、サイジング剤に用いられる脂肪族エポキシ化合物の総量に対して30質量%以上含むサイジング剤である請求項1～3のいずれか1項に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。
- [請求項5] 前記サイジング剤が、さらに、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物を含み、かつ、
側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物が、構造中にエポキシ基を3つ以上有する脂肪族エポキシ化合物である請求項1～4のいずれか1項に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。

[請求項6] 前記サイジング剤が、さらに、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物を含み、かつ、

側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物のエポキシ当量が、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物のエポキシ当量よりも低い脂肪族エポキシ化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。

[請求項7] 前記サイジング剤が、側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物を含み、かつ、

側鎖に炭化水素基を1つ以上有するポリアルキレングリコール骨格を有する脂肪族エポキシ化合物以外の脂肪族エポキシ化合物が、水溶率が30質量%以下のエポキシ化合物である請求項1～6のいずれか1項に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。

[請求項8] 前記サイジング剤が、さらに、乳化剤として、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーを含むサイジング剤である請求項1～7のいずれか1項に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。

[請求項9] 前記サイジング剤が、乳化剤を、脂肪族エポキシ化合物と乳化剤の総量に対して1質量%以上50質量%以下で含むサイジング剤である請求項1～8のいずれか1項に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。

[請求項10] 前記サイジング剤が、さらに、熱可塑性樹脂を含むサイジング剤である請求項1～9のいずれか1項に記載のサイジング剤付着炭素繊維束。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M 15/55(2006.01)i; D06M 15/53(2006.01)i; D06M 101/40(2006.01)n

FI: D06M15/55; D06M15/53; 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; D06M15/53; 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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-121013 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)	1-4, 9, 10
A	04.06.2009 (2009-06-04) examples	5-8
A	JP 2018-172820 A (TEIJIN LTD.) 08.11.2018 (2018-11-08) claims, paragraphs [0006], [0009]	1-10
A	JP 2-307979 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 21.12.1990 (1990-12-21) claims	1-10
E, X	JP 2020-70517 A (TEIJIN LTD.) 07.05.2020 (2020-05-07) examples 4, 5	1-4, 8-10



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

19 May 2020 (19.05.2020)

Date of mailing of the international search report

09 June 2020 (09.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

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/JP2020/010682

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-121013 A	04 Jun. 2009	(Family: none)	
JP 2018-172820 A	08 Nov. 2018	(Family: none)	
JP 2-307979 A	21 Dec. 1990	(Family: none)	
JP 2020-70517 A	07 May 2020	(Family: none)	

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; D06M 15/53(2006.01)i; D06M 101/40(2006.01)n FI: D06M15/55; D06M15/53; 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; D06M15/53; 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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-121013 A（三洋化成工業株式会社）04.06.2009（2009 - 06 - 04） 実施例</td> <td>1-4, 9, 10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>実施例</td> <td>5-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-172820 A（帝人株式会社）08.11.2018（2018 - 11 - 08） 特許請求の範囲, [0006], [0009]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2-307979 A（三菱レイヨン株式会社）21.12.1990（1990 - 12 - 21） 特許請求の範囲</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>E, X</td> <td>JP 2020-70517 A（帝人株式会社）07.05.2020（2020 - 05 - 07） 実施例4, 5</td> <td>1-4, 8-10</td> </tr> </tbody> </table>			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 2009-121013 A（三洋化成工業株式会社）04.06.2009（2009 - 06 - 04） 実施例	1-4, 9, 10	A	実施例	5-8	A	JP 2018-172820 A（帝人株式会社）08.11.2018（2018 - 11 - 08） 特許請求の範囲, [0006], [0009]	1-10	A	JP 2-307979 A（三菱レイヨン株式会社）21.12.1990（1990 - 12 - 21） 特許請求の範囲	1-10	E, X	JP 2020-70517 A（帝人株式会社）07.05.2020（2020 - 05 - 07） 実施例4, 5	1-4, 8-10
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 2009-121013 A（三洋化成工業株式会社）04.06.2009（2009 - 06 - 04） 実施例	1-4, 9, 10																		
A	実施例	5-8																		
A	JP 2018-172820 A（帝人株式会社）08.11.2018（2018 - 11 - 08） 特許請求の範囲, [0006], [0009]	1-10																		
A	JP 2-307979 A（三菱レイヨン株式会社）21.12.1990（1990 - 12 - 21） 特許請求の範囲	1-10																		
E, X	JP 2020-70517 A（帝人株式会社）07.05.2020（2020 - 05 - 07） 実施例4, 5	1-4, 8-10																		
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの</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、一般的な技術水準を示すもの	“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、一般的な技術水準を示すもの	“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 19.05.2020	国際調査報告の発送日 09.06.2020																			
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） 川口 裕美子 4S 9829 電話番号 03-3581-1101 内線 3430																			

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/010682

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-121013	A	04.06.2009	(ファミリーなし)	
JP	2018-172820	A	08.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2-307979	A	21.12.1990	(ファミリーなし)	
JP	2020-70517	A	07.05.2020	(ファミリーなし)	