

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5304084号
(P5304084)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.

F I

D 2 1 F 1/02 (2006.01)
B 2 9 B 11/16 (2006.01)D 2 1 F 1/02
B 2 9 B 11/16

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2008-197812 (P2008-197812)
 (22) 出願日 平成20年7月31日(2008.7.31)
 (65) 公開番号 特開2010-31433 (P2010-31433A)
 (43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)
 審査請求日 平成23年7月25日(2011.7.25)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 村井 彰児
 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
 (72) 発明者 本間 雅登
 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
 (72) 発明者 土谷 敦岐
 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

審査官 大熊 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】抄紙基材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分散媒体に強化繊維束を投入する工程(I)、前記強化繊維束を構成する強化繊維が前記分散媒体中に分散したスラリーを調製する工程(II)、前記スラリーを工程(IV)に輸送する工程(III)及び前記スラリーより分散媒体を除去して強化繊維を含む抄紙基材を得る工程(V)を少なくとも有し、前記工程(I)および工程(II)は分散槽で行われ、前記工程(IV)は抄紙槽で行われ、前記工程(III)は前記分散槽と前記抄紙槽とを接続する輸送部で行われ、前記輸送部において前記スラリーが層流状態または層流から乱流への遷移域の状態で行われ、強化繊維を含む抄紙基材の製造方法。

【請求項2】

前記工程(III)において、分散槽を抄紙槽より高い位置に配置して抄紙槽へスラリーを輸送する、または、スラリーの入った分散槽内の内圧を高くして抄紙槽へスラリーを輸送する、請求項1に記載の抄紙基材の製造方法。

【請求項3】

前記輸送部が複数の輸送部からなる、請求項1または2に記載の抄紙基材の製造方法。

【請求項4】

B型粘度計で測定される前記分散媒体の粘度が2～100mPa・sである、請求項1～3のいずれかに記載の抄紙基材の製造方法。

【請求項5】

前記輸送部における前記スラリーの流速が0.01～10m/sである、請求項1～4の

10

20

いずれかに記載の抄紙基材の製造方法。

【請求項 6】

前記輸送部の断面形状が円形または多角形である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の抄紙基材の製造方法。

【請求項 7】

前記スラリー中の強化繊維の質量含有量が 0 . 0 1 ～ 1 質量 % である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の抄紙基材の製造方法。

【請求項 8】

前記強化繊維束の長さが 1 ～ 5 0 m m である、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の抄紙基材の製造方法。

10

【請求項 9】

前記強化繊維が炭素繊維であり、かつ、前記炭素繊維の X 線光電子分光法により測定される表面酸素濃度比 O / C が 0 . 0 5 ～ 0 . 5 0 である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の抄紙基材の製造方法。

【請求項 10】

前記スラリーが水系スラリーである、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の抄紙基材の製造方法。

【請求項 11】

前記抄紙基材の目付が 1 0 ～ 5 0 0 g / m ² である、請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の抄紙基材の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抄紙基材の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭素繊維、ガラス繊維などの強化繊維と熱可塑性樹脂からなる繊維強化成形基材は、比強度、比剛性に優れているため、電気・電子用途、土木・建築用途、自動車用途、航空機用途等に広く用いられている。このような繊維強化成形基材の製造条件については様々な検討がなされてきた。

30

【0003】

特許文献 1 及び特許文献 2 には、繊維強化熱可塑性樹脂シートの湿式製造方法において、分散液の通過するヘッドボックス内の構造や、ヘッドボックスから分散液をメッシュベルト上に供給する際の条件を制御することが記載されている。これにより、局部的な目付けの不均一や補強繊維の異常配向がない（特許文献 1）、或いは、幅方向目付分布のバラツキのない（特許文献 2）繊維強化熱可塑性樹脂シートが得られることが記載されている。

【特許文献 1】特開平 9 - 1 3 6 9 6 9 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 2 3 2 1 8 7 号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献 1 及び特許文献 2 の方法では強化繊維と熱可塑性樹脂とを含むスラリーを抄紙槽に送る時、スラリーを輸送するための動力として送液ポンプを利用する必要があり、送液ポンプ部で発生する乱流により、分散液内で一度分散した強化繊維が再凝集し、抄紙基材での強化繊維の分散状態が悪化する問題があった。

【0005】

また、特許文献 1 及び特許文献 2 の方法では強化繊維と熱可塑性樹脂とを含むスラリーを抄紙槽に送る時、多岐管構造の輸送部を通路としてスラリーを送っているため、多岐管構造の分岐点において乱流が発生し、分散液内で一度分散した強化繊維が再凝集し、抄紙

50

基材での強化繊維の分散状態が悪化する問題があった。

【0006】

本発明は、強化繊維が再凝集せず、分散状態に優れた繊維強化ウェブを得ることのできる、抄紙基材の製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らが検討を重ねた結果、製造工程中の所定の工程における、スラリーの輸送を層流状態または層流から乱流への遷移域の状態で行うことで、上記目的を達成可能であることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、分散媒体に強化繊維束を投入する工程（Ⅰ）、前記強化繊維束を構成する強化繊維が前記分散媒体中に分散したスラリーを調製する工程（Ⅱ）、前記スラリーを工程（Ⅳ）に輸送する工程（Ⅲ）及び前記スラリーより分散媒体を除去して強化繊維を含む抄紙基材を得る工程（Ⅴ）を少なくとも有し、前記工程（Ⅰ）および工程（Ⅱ）は分散槽で行われ、前記工程（Ⅲ）は抄紙槽で行われ、前記工程（Ⅳ）は前記分散槽と前記抄紙槽とを接続する輸送部で行われ、前記輸送部において前記スラリーが層流状態または層流から乱流への遷移域の状態で行われる、強化繊維基材を含む抄紙基材の製造方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明の繊維強化ウェブの製造方法によれば、強化繊維の再凝集が抑制され、分散状態に優れた繊維強化ウェブを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の抄紙基材の製造方法は、分散媒体に強化繊維束を投入する工程（Ⅰ）、前記強化繊維束を構成する強化繊維が前記分散媒体中に分散したスラリーを調製する工程（Ⅱ）、前記スラリーを工程（Ⅳ）に輸送する工程（Ⅲ）及び前記スラリーより分散媒体を除去して強化繊維を含む抄紙基材を得る工程（Ⅴ）を少なくとも有し、前記工程（Ⅰ）および工程（Ⅱ）は分散槽で行い、前記工程（Ⅳ）は抄紙槽で行い、前記工程（Ⅲ）は前記分散槽と前記抄紙槽とを接続する輸送部で行う。

【0010】

工程（Ⅰ）では、分散媒体に強化繊維束を投入する。

【0011】

分散媒体（分散液）とは、強化繊維束を分散させ得る媒体を意味する。分散媒体の例としては水や、アルコールなどの有機溶媒など、いわゆる溶媒が挙げられるが、水が好ましい。水としては、通常の水道水のほか、蒸留水、精製水等の水を使用することができる。水には必要に応じて界面活性剤を混合し得る。界面活性剤は、陽イオン型、陰イオン型、非イオン型、両性の各種に分類されるが、このうち非イオン性界面活性剤が好ましく用いられ、中でもポリオキシエチレンラウリルエーテルがより好ましく用いられる。界面活性剤を水に混合する場合の界面活性剤の濃度は、好ましくは0.01質量%以上1質量%以下、より好ましくは0.05質量%以上0.5質量%以下である。また、分散媒体には必要に応じて高分子化合物を溶解させ、分散媒体の粘度を調整し得る。高分子化合物は、溶媒の種類に応じて水溶性高分子、有機溶性高分子を好ましく用いることができる。分散媒体が水の場合は、デンプン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシドがより好ましく用いられる。高分子化合物を分散媒体に溶解する場合の高分子化合物の濃度は、好ましくは0.01質量%以上5質量%以下、より好ましくは0.05質量%以上1質量%以下である。

【0012】

分散媒体を構成する溶媒、界面活性剤、および高分子化合物は1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

【0013】

分散媒体は、B型粘度計により測定される粘度が、2～100mPa・sであることが

10

20

30

40

50

好ましく、 $2 \sim 80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、 $3 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがさらに好ましい。粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることにより、強化繊維の再凝集を抑制し、分散性に優れた繊維強化ウェブを得ることができる。また、表面酸素濃度比が $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることにより、分散媒体中に含まれる界面活性剤や高分子化合物の強化繊維への付着が少なくなり、熱可塑性樹脂組成物との強固な接着を得ることができる。

【0014】

強化繊維束とは、強化繊維から構成される繊維束を意味する。

【0015】

本発明において用いられる強化繊維としては、炭素繊維、金属繊維、有機繊維、無機繊維が例示される。これらのうち、炭素繊維が好ましい。

10

【0016】

炭素繊維としては、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、気相成長系炭素繊維、これらの黒鉛化繊維などが例示される。PAN系炭素繊維は、ポリアクリロニトリル繊維を原料とする炭素繊維である。ピッチ系炭素繊維は石油タールや石油ピッチを原料とする炭素繊維である。セルロース系炭素繊維はビスコースレーヨンや酢酸セルロースなどを原料とする炭素繊維である。気相成長系炭素繊維は炭化水素などを原料とする炭素繊維である。このうち、強度と弾性率のバランスに優れる点で、PAN系炭素繊維が好ましい。

【0017】

20

金属繊維としては例えば、アルミニウム、黄銅、ステンレスなどの金属からなる繊維が挙げられる。有機繊維としては、アラミド、PBO、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、アクリル、ナイロン、ポリエチレンなどの有機材料からなる繊維が挙げられる。無機繊維としては、ガラス、バサルト、シリコンカーバイド、シリコンナイトライドなどの無機材料からなる繊維が挙げられる。

【0018】

強化繊維束を構成する強化繊維は1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

【0019】

炭素繊維は、そのX線光電子分光法により測定される表面酸素濃度比 O/C が $0.05 \sim 0.50$ であるものが好ましく、 $0.06 \sim 0.3$ であるものがより好ましく、 $0.07 \sim 0.2$ であるものがさらに好ましい。表面酸素濃度比が 0.05 以上であることにより、炭素繊維表面の極性官能基量を確保し、熱可塑性樹脂組成物との親和性が高くなるので、より強固な接着を得ることができる。また、表面酸素濃度比が 0.5 以下であることにより、表面酸化による炭素繊維自身の強度の低下を少なくすることができる。

30

【0020】

表面酸素濃度比とは、繊維表面の酸素(O)と炭素(C)の原子数の比を意味する。表面酸素濃度比をX線光電子分光法により求める場合の手順を、以下に一例を挙げて説明する。まず、溶剤で炭素繊維表面に付着しているサイジング剤などを除去した炭素繊維を 20 mm にカットして、銅製の試料支持台に拡げて並べた後、X線源として $Al K\alpha 1, 2$ を用い、試料チャンパー中を $1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ に保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正值として C_{1s} の主ピークの運動エネルギー値($K.E.$)を 1202 eV に合わせる。 C_{1s} ピーク面積を $K.E.$ として $1191 \sim 1205 \text{ eV}$ の範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。 O_{1s} ピーク面積を $K.E.$ として $947 \sim 959 \text{ eV}$ の範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。

40

【0021】

表面酸素濃度は、上記 O_{1s} ピーク面積と C_{1s} ピーク面積の比から装置固有の感度補正值を用いて原子数比として算出したものである。X線光電子分光法装置として、国際電気社製モデルES-200を用い、感度補正值を 1.74 として算出し得る。

【0022】

50

炭素繊維の表面酸素濃度 O/C を $0.05 \sim 0.5$ に制御する手段としては、特に限定されるものではないが、電界酸化処理、薬液酸化処理、気相酸化処理などの手法が例示される。中でも電界酸化処理が取り扱いやすく好ましい。

【0023】

電界酸化処理に用いられる電解液としては、硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化バリウム等の無機水酸化物、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機金属塩類、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム等の有機塩類の水溶液、さらにこれらのカリウム塩、バリウム塩その他の金属塩、アンモニウム塩、又はヒドラジンなどの有機化合物が好ましく挙げられる。これらの中でも電解液としては無機酸が好ましく、硫酸及び硝酸が特に好ましく使用される。電界処理の程度は、電界処理で流れる電気量を設定することにより炭素繊維表面の O/C を制御することができる。

10

【0024】

強化繊維束は、分散媒体中での分散を良好にするために、不連続な強化繊維から構成されるものが好ましく、チョップド繊維が好ましい。

【0025】

強化繊維束は、炭素繊維により構成される繊維束（炭素繊維束）であることが好ましく、チョップド炭素繊維であることがより好ましい。

【0026】

強化繊維束の長さは、 $1 \sim 50 \text{ mm}$ であることがより好ましく、 $3 \sim 30 \text{ mm}$ であることがより好ましい。 1 mm 以上であると強化繊維による補強効果を効率良く発揮することができる。また、 50 mm 以下であると強化繊維の分散を良好に保つことができる。強化繊維束の長さとは、強化繊維束を構成する単繊維の長さをいい、強化繊維束の繊維軸方向の長さをノギスで測定する、あるいは強化繊維束から単繊維を取り出し顕微鏡で観察して測定され得る。

20

【0027】

強化繊維束の投入量は、分散媒体（分散液） 1 l の投入量に対する量として、通常 0.1 g 以上 10 g 以下、好ましくは 0.3 g 以上 5 g 以下の範囲で調整するとよい。前記範囲とすることにより、強化繊維束が分散媒体に効率よく分散することができる。

【0028】

工程（II）では、強化繊維束を構成する強化繊維が分散媒体中に分散したスラリーを調製する。

30

【0029】

スラリーとは分散媒中に強化繊維が分散している懸濁液をいい、本発明においては水系スラリーであることが好ましい。

【0030】

工程（II）で調製されるスラリー中の強化繊維の質量含有量（スラリーにおける固形分濃度）は、 0.01 質量%以上 1 質量%以下であることが好ましく、 0.03 質量%以上 0.5 質量%以下であることがより好ましい。上記範囲であることにより効率よく分散することができる。

40

【0031】

工程（II）で調製されるスラリーのB型粘度計で測定される粘度は、スラリーを工程（IV）に輸送する工程（III）での強化繊維の再凝集防止の観点から、 $2 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが好ましく、 $2 \sim 80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であるとより好ましい。

【0032】

工程（II）は、通常分散槽で実施される。分散槽はスラリーを収容可能な槽（容器）である。分散槽を用いる場合、工程（I）における分散媒体と強化繊維束とは、直接分散槽に対し行われることが好ましい。もちろん先に分散槽以外の槽に分散媒体と強化繊維束とを投入し、かかる槽の中身を分散槽に移して工程（II）を行ってもよいことは言うま

50

でもない。分散媒体（分散液）に対し強化繊維束を分散させる際には、必要に応じて攪拌を行ってもよい。すなわち分散槽は、必要に応じて攪拌装置を備えるものであってもよい。

【0033】

工程（ⅠⅠⅠ）では、工程（ⅠⅠ）で得られるスラリーを工程（ⅠⅤ）に輸送する。

【0034】

工程（ⅠⅠⅠ）は、工程（ⅠⅠ）が行われる分散槽と工程（ⅠⅤ）が行われる抄紙槽とを接続する輸送部で行う。

【0035】

本発明は輸送部において、スラリーが層流状態または層流から乱流への遷移域の状態
10
輸送される。層流とは、輸送部を流れるスラリーが、輸送部の通路の管軸に平行に流れる状態のことである。乱流とは、輸送部を流れるスラリーが、輸送部で大小さまざまな渦が不規則にできる状態のことである。また、層流から乱流への遷移域とは、輸送部を流れるスラリーが、輸送部で層流状態と乱流状態が入り交じった状態のことである。輸送部において、スラリーを層流状態または層流から乱流への遷移域の状態で輸送すると、分散槽で得られる強化繊維が分散したスラリーを、強化繊維の分散状態を維持し抄紙槽へ輸送することができ、強化繊維の再凝集が抑制され、分散性に優れた繊維強化ウェブを得ることができる。強化繊維の再凝集抑制の観点から、輸送部において、スラリーが層流状態で輸送
20
されることがより好ましい。

【0036】

輸送部におけるスラリーの流速が $0.01 \sim 10 \text{ m/s}$ であるとよい。スラリーの流速がこの範囲内であると輸送部の通路内における流速分布が小さく、分散槽で得られる強化繊維が分散したスラリーを、強化繊維の分散状態を維持し抄紙槽へ輸送することができ
25
とすることでき好ましい。輸送部のスラリー流速は、 0.01 m^3 のスラリーを輸送するのにかかった時間 T （秒）、スラリーの輸送量（ 0.01 m^3 ）、輸送部の断面積 S （ m^2 ）を用い、次の式より求めることができる。

$$(\text{式}) \text{スラリー流速} (\text{m/s}) = 0.01 / (S \times T)$$

輸送部の断面形状は特に限定はないが、スラリーを工程（ⅠⅤ）に輸送する工程（ⅠⅠⅠ）での強化繊維の再凝集防止の観点から、円形、または多角形（ $3 \sim 10$ 角形）である
30
とよく、例えば、図1、図2に示すような断面形状などがある。また、輸送部の断面形状は図3、図4に示すような開放系の通路であってもよい。ここで、図1～図4は輸送部の断面形状を模式的に示す図である。輸送部における異物混入なお観点から、輸送部の断面形状が円形、または多角形であるとさらに好ましい。

【0037】

輸送部の断面形状は、強化繊維の再凝集防止の観点から、輸送部通路で渦が発生しない
35
よう、一定断面であることよい。また強化繊維の再凝集防止の観点から、輸送部の管内で渦が発生しやすい湾曲部、屈曲部などの方向変換点を途中に有しない輸送部であることよい。

【0038】

輸送部における、輸送部の断面形状が図1、図2に示すような円形または多角形の場合
40
は、強化繊維の再凝集防止の観点から、スラリーの流れの状態を表すレイノルズ数が 4000 以下であることが好ましく、 3000 以下であるとより好ましく、 2000 以下であるとさらに好ましい。輸送部における、輸送部の断面形状が図3、図4に示すような開放系の通路である場合は、強化繊維の再凝集防止の観点から、スラリーの流れの状態を表すレイノルズ数が 50000 以下であることが好ましく、 30000 以下であるとより好ましく、 10000 以下であるとさらに好ましい。ここで輸送部におけるレイノルズ数 Re は、分散液比重 ρ （ kg/m^3 ）、輸送部断面の最大長さ L （ m ）、輸送部におけるスラリー流速（ m/s ）、分散媒体の粘度 η （ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）を用いて次の式により求めた
45
。

$$(\text{式}) Re = \rho L U / \eta$$

10

20

30

40

50

輸送部において、スラリーを層流状態または層流から乱流への遷移域の状態で輸送する方法は特に限定されないが、例えば分散槽を抄紙槽より高い位置に配置することで、位置エネルギーを利用して、分散槽から輸送部を介して抄紙槽へスラリーを輸送する方法や、スラリーの入った分散槽内に気体を注入し分散槽内の内圧を高くすることで、分散槽から輸送部を介して抄紙槽へスラリーを輸送する方法などを挙げることができる。このような送液ポンプを使わない輸送方法は、輸送部における乱流発生を少なくでき、強化繊維の再凝集を防ぎ、スラリー中の分散性を保つことができ好ましい。

【0039】

輸送部を複数配置することで、スラリーが層流状態または層流から乱流への遷移域の状態で、大量のスラリーを分散槽から抄紙槽へ輸送する必要があるときは、輸送部を複数配置し、分散槽から抄紙槽へのスラリー輸送量を増やしてもよい。

10

【0040】

工程(IV)では、前記スラリーより分散媒体を除去して強化繊維を含む抄紙基材を得る。

【0041】

工程(IV)は、通常抄紙槽で実施される。抄紙槽はスラリーを収容可能であり、水分吸引可能な抄紙面を有する槽(容器)である。抄紙面は一般に底面付近に設けられ、その材料としてはメッシュシートなどが例示される。

【0042】

本発明においては、工程(IV)において得られる抄紙基材を引き取ることができる。抄紙基材の引き取りは、ロールに巻き取って行うことができる。引取速度は10m/分以上であることが好ましい。引取速度の上限は通常は、100m/分以下である。

20

【0043】

抄紙基材の目付は、 $10 \sim 500 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $50 \sim 300 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。 10 g/m^2 未満であると抄紙基材の破れなどの取り扱い性に不具合を生じるおそれがあり、 500 g/m^2 を超えると抄紙基材の乾燥に長時間かかるなど、その後のプロセスに不具合を生じるおそれがある。

【0044】

本発明において得られる抄紙基材は、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を含む繊維強化成形基材として用いることができる。繊維強化成形基材は、電気・電子機器部品、土木・建築用部品、自動車・二輪車用部品、航空機用部品等の各種用途に用いることができる。

30

【実施例】

【0045】

製造例1(A1:PAN系炭素繊維)

アクリロニトリル(AN)99.4モル%とメタクリル酸0.6モル%からなる共重合体を用いて、乾湿式紡糸方法により単繊維デニール1d、フィラメント数12,000のアクリル系繊維束を得た。得られたアクリル系繊維束を240~280の温度の空气中で、延伸比1.05で加熱し、耐炎化繊維に転換し、次いで窒素雰囲気中300~900の温度領域での昇温速度を200/分とし10%の延伸を行った後、1,300の温度まで昇温し焼成した。この炭素繊維束に硫酸を電解質とした水溶液で、炭素繊維1gあたり3クーロンの電解表面処理を行い、さらに浸漬法によりサイジング剤を付与し、120の温度の加熱空气中で乾燥しPAN系炭素繊維A1を得た。

40

【0046】

総フィラメント数:12,000本

単繊維直径:7 μm

単位長さ当たりの質量:0.8g/m

比重:1.8g/cm³

引張強度(注1):4.2GPa

引張弾性率(注2):230GPa

O/C(注3):0.10

50

サイジング種類：ポリオキシエチレンオレイルエーテル

サイジング付着量（注4）：1.5質量%。

【0047】

製造例2（A2：PAN系炭素繊維）

アクリロニトリル（AN）99.4モル%とメタクリル酸0.6モル%からなる共重合体を用いて、乾湿式紡糸方法により単繊維デニール1d、フィラメント数12,000のアクリル系繊維束を得た。得られたアクリル系繊維束を240～280の温度の空气中で、延伸比1.05で加熱し、耐炎化繊維に転換し、次いで窒素雰囲気中300～900の温度領域での昇温速度を200/分とし10%の延伸を行った後、1,300の温度まで昇温し焼成した。さらに浸漬法によりサイジング剤を付与し、120の温度の加熱空气中で乾燥しPAN系炭素繊維A2を得た。

10

【0048】

総フィラメント数：12,000本

単繊維直径：7μm

単位長さ当たりの質量：0.8g/m

比重：1.8g/cm³

引張強度（注1）：4.2GPa

引張弾性率（注2）：230GPa

O/C（注3）：0.05

サイジング種類：ポリオキシエチレンオレイルエーテル

サイジング付着量（注4）：1.5質量%。

20

【0049】

製造例3（F：酸変性ポリプロピレン樹脂フィルム）

三井化学（株）製の酸変性ポリプロピレン樹脂“アドマー”（登録商標）QE510を温度200、圧力20MPaで1分間プレス成形し、厚み50μmの酸変性ポリプロピレン樹脂フィルムFを作製した。

【0050】

（注1）引張強度、（注2）引張弾性率の測定条件：

日本工業規格（JIS）-R-7601「樹脂含浸ストランド試験法」に記載された手法により、求められる。ただし、測定する炭素繊維の樹脂含浸ストランドは、“BAKE LITE”（登録商標）ERL4221（100重量部）/3フッ化ホウ素モノエチルアミン（3重量部）/アセトン（4重量部）を、炭素繊維に含浸させ、130、30分で硬化させて形成する。また、ストランドの測定本数は、6本とし、各測定結果の平均値を、その炭素繊維の引張強度、引張弾性率とする。

30

【0051】

（注3）O/Cの測定の測定条件：

X線光電子分光法により次の手順に従って求めた。まず、溶剤で炭素繊維表面に付着物などを除去した炭素繊維を20mmにカットして、銅製の試料支持台に拡げて並べた。X線源としてAlKα1、2を用い、試料チャンバー中を1×10⁻⁸Torrに保った。測定時の帯電に伴うピークの補正值としてC_{1s}の主ピークの運動エネルギー値（K.E.）を1202eVに合わせた。C_{1s}ピーク面積を、K.E.として1191～1205eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。O_{1s}ピーク面積を、K.E.として947～959eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。

40

【0052】

表面酸素濃度を、上記O_{1s}ピーク面積とC_{1s}ピーク面積の比から装置固有の感度補正值を用いて原子数比として算出した。X線光電子分光法装置として、国際電気社製モデルES-200を用い、感度補正值を1.74とした。

【0053】

（注4）サイジング剤の付着量の測定条件：

試料として、サイジング剤が付着している炭素繊維約5gを採取し、耐熱性の容器に投

50

入した。次のこのよう器を 120 で 3 時間乾燥した。吸湿しないようにデシケーター中で注意しながら室温まで冷却後、秤量した重量を W_1 (g) とした。続いて、容器ごと、窒素雰囲気中で、450 で 15 分間加熱後、同様にデシケーター中で吸湿しないように注意しながら室温まで冷却後、秤量した重量を W_2 (g) とした。以上の処理を経て、炭素繊維へのサイジング剤の付着量を次の式により求めた。

(式) 付着量 (質量%) = $100 \times \{ (W_1 - W_2) / W_2 \}$

なお、測定は 3 回行い、その平均値を付着量として採用した。

【0054】

各実施例で得られる炭素繊維ウェブの評価基準は次の通りである。

【0055】

[分散媒体の粘度評価]

ビーカーを分散媒体で満たし、密閉し、恒温槽内で 25 に調整した。合わせ NO. 1 ローターを恒温槽内で予め 25 に調整した。続いて B 型粘度計 (型式: B8L、東京計器製) を用い、JIS K7117-1 (1999) の付属書 1 に記載の方法に従い、ローター回転数 60 rpm で、分散媒体の粘度を測定した。

【0056】

なお、測定は 5 回行い、その平均値を粘度として採用した。

【0057】

[輸送部のスラリー流速評価]

分散槽から輸送部を介して抄紙槽にスラリーを輸送するときに、 0.01 m^3 のスラリーを輸送するのにかかった時間 T (秒) を測定した。スラリーの輸送量 (0.01 m^3) と、輸送するのにかかった時間 T および、輸送部内径の断面積 S (m^2) を用い、次の式から輸送部のスラリー流速を求めた。

(式) スラリー流速 (m/s) = $0.01 / (S \times T)$

なお、測定は 5 回行い、その平均値をスラリー流速として採用した。

【0058】

[強化繊維分散状態の評価]

抄紙により得られた炭素繊維ウェブの任意の部位より、 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の正形状にウェブを切り出して顕微鏡にて観察した。10 本以上の炭素繊維の単繊維が束状になった状態、すなわち分散が不十分な炭素繊維の束の個数を測定した。この手順で 20 回の測定をおこない、その平均値をもって、分散が不十分な炭素繊維の束が 1 個未満を、分散が不十分な炭素繊維の束が 1 個以上 5 個未満を○、分散が不十分な炭素繊維の束が 5 個以上 10 個未満を、分散が不十分な炭素繊維の束が 10 個以上を×で評価した。

【0059】

[成形品力学特性の評価]

抄紙により得られた炭素繊維ウェブを $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ に切り出して、120 で 1 時間乾燥させた。乾燥後の炭素繊維ウェブと、酸変性ポリプロピレン樹脂フィルム F を、樹脂フィルム F / 炭素繊維ウェブ / 樹脂フィルム F となるように 3 層積層した。この積層物を温度 200、圧力 30 MPa で 5 分間プレス成形し、圧力を保持したまま 50

まで冷却して厚み 0.12 mm の炭素繊維強化樹脂シートを作製した。この樹脂シートを 8 枚積層し、温度 200、圧力 30 MPa で 5 分間プレス成形し、圧力を保持したまま 50 まで冷却して厚み 1.0 mm の炭素繊維強化樹脂成形品を得た。得られた成形品を用いて、ISO 178 法 (1993) に従い、曲げ強度を $n = 10$ で評価した。なお、曲げ強度の評価結果は実施例 1 を 100 として相対値で記載した。また、評価結果のばらつきを変動係数 (CV 値) で記載した。

【0060】

(実施例 1)

図 5 の抄紙基材の製造装置 01 を用いて、抄紙基材を製造した。製造装置 01 は、分散槽 11 としての容器下部に開口コック 15 を有する直径 300 mm の円筒形状の容器、抄紙槽 12 としての大型角型シートマシン (熊谷理機工業株式会社製、No. 2553-I

10

20

30

40

50

(商品名))、分散槽 11 と抄紙槽 12 とを接続する直線状の輸送部 13 (傾斜角 r : 88°) を備えている。輸送部 13 の断面形状は直径 0.01 m の円形である。分散 11 の上面の開口部には攪拌機 16 が付属し、開口部から炭素繊維束 17 および分散液 (分散媒体) 18 を投入可能である。抄紙槽 12 の底部は長さ 400 mm × 幅 400 mm の抄紙面 (メッシュシート製) 19 を有し、抄紙面 19 上に炭素繊維ウェブ 20 が得られる。

【0061】

A1 (炭素繊維) をカートリッジカッターで 6.4 mm にカットし、チョップド炭素繊維 (A1-1) を得た。

【0062】

水と水溶性高分子 (住友精化 (株) 製、PEO-8Z (商品名)) からなる濃度 0.25 質量% の分散液を 20 リットル作成し、分散槽に移した。分散液の粘度は $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。この分散液に、A1-1 (チョップド炭素繊維) 9.6 g を投入した (工程 (I))。 10 分間攪拌してスラリーを調製した (工程 (II))。その後、容器下部の開口コックを開放し、輸送部を介して、抄紙槽に流し込みを開始した (工程 (III))。次いで抄紙槽の抄紙面から水を吸引して、長さ 400 mm 、幅 400 mm の炭素繊維ウェブを得た (工程 (IV))。炭素繊維ウェブの目付は 60 g/m^2 であった。各工程における実施条件および得られた炭素繊維ウェブの評価結果を、表 1 に示した。

【0063】

(実施例 2)

実施例 1 において、図 5 の製造装置 01 において傾斜角 r が 65° であるほかは同様の製造装置 (図示せず) を用いた点のほかは、実施例 1 と同様に行った。得られた炭素繊維ウェブの目付は 60 g/m^2 であった。各工程における実施条件および得られた炭素繊維ウェブの評価結果を、表 1 に示した。

【0064】

(実施例 3)

実施例 1 において、水と水溶性高分子 (住友精化 (株) 製、PEO-8Z (商品名)) からなる濃度 0.1 質量% の分散液を 20 リットル作成し、分散槽に移したほかは、実施例 1 と同様に行った。得られた炭素繊維ウェブの目付は 60 g/m^2 であった。各工程における実施条件および得られた炭素繊維ウェブの評価結果を、表 1 に示した。

【0065】

(実施例 4)

実施例 1 において、水と水溶性高分子 (住友精化 (株) 製、PEO-8Z (商品名)) からなる濃度 1 質量% の分散液を 20 リットル作成し、分散槽に移したほかは、実施例 1 と同様に行った。得られた炭素繊維ウェブの目付は 60 g/m^2 であった。各工程における実施条件および得られた炭素繊維ウェブの評価結果を、表 1 に示した。

【0066】

(実施例 5)

実施例 1 において、輸送部 13 の断面形状は一辺 0.01 m の正方形であるほかは、実施例 1 と同様に行った。得られた炭素繊維ウェブの目付は 60 g/m^2 であった。各工程における実施条件および得られた炭素繊維ウェブの評価結果を、表 1 に示した。

【0067】

(実施例 6)

実施例 1 において、A2 (炭素繊維) をカートリッジカッターで 6.4 mm にカットし、チョップド炭素繊維 (A2-1) を得て、工程 (I) で、分散液に A2-1 (チョップド炭素繊維) 9.6 g を投入したほかは、実施例 1 と同様に行った。得られた炭素繊維ウェブの目付は 60 g/m^2 であった。各工程における実施条件および得られた炭素繊維ウェブの評価結果を、表 1 に示した。

【0068】

(比較例 1)

実施例 1 において、図 5 の製造装置 01 において傾斜角 r が 0° であるほかは同様の製

10

20

30

40

50

造装置（図示せず）を用いた点のほかは、実施例 1 と同様に行った。得られた炭素繊維ウェブの目付は 60 g / m^2 であった。各工程における実施条件および得られた炭素繊維ウェブの評価結果を、表 1 に示した。

【 0 0 6 9 】

（比較例 2）

実施例 1 において、図 5 の製造装置 0 1 において輸送部に送液ポンプを備えるほかは同様の製造装置（図示せず）を用いた点のほかは、実施例 1 と同様に行った。得られた炭素繊維ウェブの目付は 60 g / m^2 であった。各工程における実施条件および得られた炭素繊維ウェブの評価結果を、表 1 に示した。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

【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	比較例1	比較例2
原料	強化繊維	A1 (O/C=0.10)	A1 (O/C=0.10)	A1 (O/C=0.10)	A1 (O/C=0.10)	A1 (O/C=0.10)	A2 (O/C=0.05)	A1 (O/C=0.10)	A1 (O/C=0.10)
	種類	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
工程条件	カット長[mm]								
	スラリーの固形分濃度[重量%]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	強化繊維ウェブ目付[g/m ²]	60	60	60	60	60	60	20	60
	分散媒体の粘度[mPa・s]	10	10	5	120	10	10	10	10
	送液ポンプ使用	無	無	無	無	無	無	無	有
	輸送部の形状	円形	円形	円形	円形	四角形	円形	円形	円形
	輸送部の代表長さ[m]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
評価	流れの状態	層流	層流から乱流 の遷移域	層流から乱流 の遷移域	層流	層流	層流	乱流	乱流
	流速[m/s]	1	4	2	0.5	2	1	12	4
	レイノルズ数	1000	4000	4000	40	2000	1000	12000	200000
	◎○△×	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	×
	相対値	100	100	100	85	100	80	95	90
	変動係数	3	5	3	3	3	3	10	15

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 6 ではいずれも強化繊維の再凝集がなく、分散状態の優れた炭素繊維ウェブを得ることができた。輸送部において、スラリーを層流状態または層流から乱流への遷移域の状態で輸送することにより、輸送時における強化繊維の再凝集を防ぐことができることが明らかとなった（実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 2 参照）。

【 0 0 7 2 】

輸送部において、スラリーを層流状態または層流から乱流への遷移域の状態で輸送することにより、輸送部の断面形状が円形、四角形（多角形）のどちらであっても、輸送時における強化繊維の再凝集を防ぐことができることが明らかとなった（実施例 1、5 参照）。

【 0 0 7 3 】

10

分散媒体の粘度が $1 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とすることにより、炭素繊維ウェブや成形品の力学特性をより高めることができることが期待される。（実施例 2、3、4 参照）。

【 0 0 7 4 】

O/C が高い繊維を用いることにより、炭素繊維ウェブやその成形品の力学特性をより高めることができることが期待される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 5 】

【図 1】輸送部の断面形状の一例を模式的に示す図である。

【図 2】輸送部の断面形状の一例を模式的に示す図である。

【図 3】輸送部の断面形状の一例を模式的に示す図である。

20

【図 4】輸送部の断面形状の一例を模式的に示す図である。

【図 5】抄紙基材の製造装置の一例を示す水平断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 7 6 】

0 1 抄紙基材の製造装置

1 1 分散槽

1 2 抄紙槽

1 3 輸送部

1 4 輸送部と分散槽との接続部

1 5 開口コック

30

1 6 攪拌機

1 7 チョップド炭素繊維（炭素繊維束）

1 8 分散液（分散媒体）

1 9 抄紙面

2 0 炭素繊維ウェブ（抄紙基材）

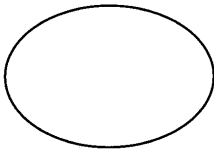
p 重力方向と平行な線

q 輸送部の中心線（管軸）

r p と q とが鉛直下方側に形成する角度

【図 1】

図1



【図 2】

図2



【図 3】

図3



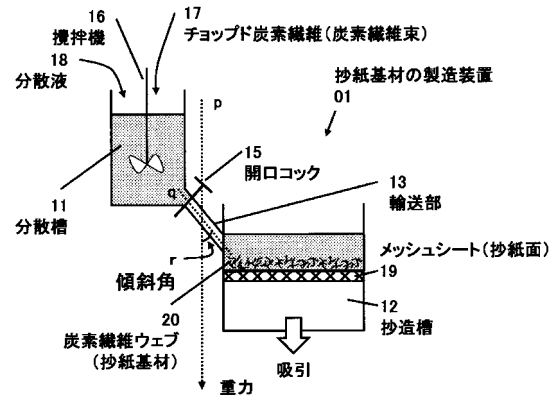
【図 4】

図4



【図 5】

図5



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 7 7 3 4 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 1 7 3 9 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 9 4 6 9 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 5 9 0 9 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D 2 1 F	1 / 0 0 -	1 3 / 1 2
B 2 9 B	1 1 / 1 6	
B 2 9 B	1 5 / 0 8 -	1 5 / 1 4
C 0 8 J	5 / 0 0 -	5 / 2 4
D 2 1 H	1 1 / 0 0 -	2 7 / 4 2
D 0 4 H	1 / 0 0 -	1 8 / 0 4