



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201434902 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102142846

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*C08L101/00 (2006.01)*

*C08K9/04 (2006.01)*

*C08K7/06 (2006.01)*

*C08K3/04 (2006.01)*

*C08J5/06 (2006.01)*

*D06M15/37 (2006.01)*

*D01G1/00 (2006.01)*

*B29B9/14 (2006.01)*

*B29C70/14 (2006.01)*

*D06M101/40 (2006.01)*

(30)優先權：2012/11/26 日本

2012-257772

(71)申請人：三菱麗陽股份有限公司 (日本) MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大谷忠 OHTANI, TADASHI (JP)；桐山孝之 KIRIYAMA, TAKAYUKI (JP)；西本幸雄 NISHIMOTO, YUKIO (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

短碳纖維束、短碳纖維束的製造方法、碳纖維強化樹脂組成物的製造方法、顆粒的製造方法以及成型品的製造方法

CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CARBON FIBER REINFORCED RESIN COMPOSITION, FABRICATING METHOD OF PELLET AND FABRICATING METHOD OF ARTICLE

(57)摘要

提供一種碳纖維的分散性或成形物的物性並不下降且流動性高的短碳纖維束，及生產性優良的短碳纖維束的製造方法。該短碳纖維束包含總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束、及相對於短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%以上、5 質量%以下的上漿劑，該短碳纖維束中，沿上述碳纖維束的纖維方向的短碳纖維束的長度(L)為 1 mm 以上、50 mm 以下，上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的長徑(Dmax)與短徑(Dmin)之比(Dmax/Dmin)為 6.0 以上、18.0 以下，上述短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201434902 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102142846

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*C08L101/00 (2006.01)*

*C08K9/04 (2006.01)*

*C08K7/06 (2006.01)*

*C08K3/04 (2006.01)*

*C08J5/06 (2006.01)*

*D06M15/37 (2006.01)*

*D01G1/00 (2006.01)*

*B29B9/14 (2006.01)*

*B29C70/14 (2006.01)*

*D06M101/40 (2006.01)*

(30)優先權：2012/11/26 日本

2012-257772

(71)申請人：三菱麗陽股份有限公司 (日本) MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大谷忠 OHTANI, TADASHI (JP)；桐山孝之 KIRIYAMA, TAKAYUKI (JP)；西本幸雄 NISHIMOTO, YUKIO (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

短碳纖維束、短碳纖維束的製造方法、碳纖維強化樹脂組成物的製造方法、顆粒的製造方法以及成型品的製造方法

CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CARBON FIBER REINFORCED RESIN COMPOSITION, FABRICATING METHOD OF PELLET AND FABRICATING METHOD OF ARTICLE

(57)摘要

提供一種碳纖維的分散性或成形物的物性並不下降且流動性高的短碳纖維束，及生產性優良的短碳纖維束的製造方法。該短碳纖維束包含總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束、及相對於短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%以上、5 質量%以下的上漿劑，該短碳纖維束中，沿上述碳纖維束的纖維方向的短碳纖維束的長度(L)為 1 mm 以上、50 mm 以下，上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的長徑(Dmax)與短徑(Dmin)之比(Dmax/Dmin)為 6.0 以上、18.0 以下，上述短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。

## 發明摘要

※ 申請案號：102142846

※ 申請日：102.11.25

※IPC 分類：

C08L101/00(2006.01)  
C08K9/04(2006.01)  
C08K7/06(2006.01)  
C08K3/04(2006.01)  
C08J5/06(2006.01)  
D06M15/37(2006.01)  
D01G1/00(2006.01)  
B29B9/14(2006.01)  
B29C70/14(2006.01)  
D06M101/40(2006.01)

【發明名稱】短碳纖維束及短碳纖維束的製造方法

CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE AND  
FABRICATING METHOD OF CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE

【中文】

提供一種碳纖維的分散性或成形物的物性並不下降且流動性高的短碳纖維束，及生產性優良的短碳纖維束的製造方法。該短碳纖維束包含總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束、及相對於短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%以上、5 質量%以下的上漿劑，該短碳纖維束中，沿上述碳纖維束的纖維方向的短碳纖維束的長度（L）為 1 mm 以上、50 mm 以下，上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的長徑（Dmax）與短徑（Dmin）之比（Dmax/Dmin）為 6.0 以上、18.0 以下，上述短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。

【英文】

A chopped carbon fibrous bundle is provided, in which dispersion property of a carbon fiber and physical property of a formed product do not decrease and flowability is high. A fabricating method of the chopped carbon fibrous bundle excellent in productivity is also provided. The chopped carbon fibrous bundle includes a carbon fibrous bundle having a total titre of 25,000 to 45,000 dtex and

a sizing agent of 1 to 5 mass% relative to the total mass of the chopped carbon fibrous bundle. In the chopped carbon fibrous bundle, a length (L) of the chopped carbon fibrous bundle along a fibrous direction of the carbon fibrous bundle is 1 to 50 mm, a ratio (Dmax/Dmin) of a major axis (Dmax) and a minor axis (Dmin) of a cross section perpendicular to the fibrous direction of the chopped carbon fibrous bundle is 6.0 to 18.0, and an arrangement index of a single fiber on a surface of the chopped carbon fibrous bundle is 4.0 or less.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

a sizing agent of 1 to 5 mass% relative to the total mass of the chopped carbon fibrous bundle. In the chopped carbon fibrous bundle, a length (L) of the chopped carbon fibrous bundle along a fibrous direction of the carbon fibrous bundle is 1 to 50 mm, a ratio (Dmax/Dmin) of a major axis (Dmax) and a minor axis (Dmin) of a cross section perpendicular to the fibrous direction of the chopped carbon fibrous bundle is 6.0 to 18.0, and an arrangement index of a single fiber on a surface of the chopped carbon fibrous bundle is 4.0 or less.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 短碳纖維束及短碳纖維束的製造方法

CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE AND  
FABRICATING METHOD OF CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE

**【技術領域】**

**【0001】** 本發明是關於一種適於製造使熱塑性樹脂形成為基質的碳纖維強化樹脂的短(chopped)碳纖維束及其製造方法。尤其關於一種將長絲數多且總纖度大的碳纖維束(所謂大絲束(large tow))作為原料的短碳纖維束及其製造方法。更詳細而言，是關於一種作為短纖維強化樹脂成形材料的強化材而言，流動性、集束性等操作性優良的短碳纖維束及其製造方法。

本申請案是基於 2012 年 11 月 26 日於日本申請的日本專利特願 2012-257772 號而主張其優先權，且將其內容援用於本文中。

**【先前技術】**

**【0002】** 碳纖維強化樹脂的強度、剛性、尺寸穩定性遠遠優於非強化樹脂，因此，廣泛應用於商用機器或汽車領域等各個領域中。碳纖維的需求逐年增加，其需求自飛行器、體育運動等高端(premium)用途轉向建築、土木、能源相關的一般產業用途，且對碳纖維的要求亦嚴格，不僅性能，價格的降低亦是大課題。因此，近年來，為了降低價格，提供長絲數更多且總纖度更大的碳纖維束。

【0003】 先前，關於使熱塑性樹脂形成為基質樹脂的短碳纖維強化熱塑性樹脂（Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic，以下記作「CFRTP」），能進行射出成形、生產性高，並且，與先前的未強化熱塑性樹脂或短玻璃纖維強化熱塑性樹脂相比，機械特性、滑動特性、電特性、尺寸穩定性等優異，因此作為高性能的工程（engineering）材料而受到關注，其需求急遽增加。

【0004】 通常，為獲得該 CFRTP，採用如下方法：將碳纖維束切斷為 3 mm～10 mm，將利用上漿劑集束後的短碳纖維束、或粉碎至 1 mm 以下的碳纖維磨碎纖維（milled fiber）與熱塑性樹脂的顆粒（pellet）或粉末（powder）一同供給至壓出機，進行熔融混練而成為顆粒之後，利用射出成形機或壓出成形機形成上述 CFRTP。

【0005】 先前，製造短碳纖維時，將長絲數為 1,000 根至 30,000 根左右的碳纖維用作原料。然而，近年來，為了降低短碳纖維的製造成本（cost），當製造短碳纖維時，努力將長絲數較先前更多的碳纖維束用作原料。即，需要使用長絲數多且總纖度大的碳纖維束來製造短碳纖維。

【0006】 當製造長絲數多且總纖度大的碳纖維束時，為了順利地除去鍛燒時的反應熱，一般以扁平的形態進行操作。

【0007】 結果，當將長絲數多且總纖度大的碳纖維束作為原料來製造短碳纖維束時，使此種碳纖維束的扁平度較先前更高，從而上漿劑容易浸透至碳纖維束的內部，因上述等理由，能製造扁平度高的短碳纖維束。

另一方面，會產生如下問題：碳纖維束的形態越扁平，則會成為流動性或集束性越低的短碳纖維束。而且，若剖面形狀接近圓形則碳纖維束的體積密度增高，上漿劑難以浸透至碳纖維束的內部，因此，集束性產生不均。進而，於複合（compound）步驟中受到的剪切力變大故容易解纖，容易形成纖維球（fiber ball），流動性降低，因此，當自複合步驟的料斗（hopper）向壓出機移送時容易引起堵塞等故障（trouble）。

【0008】 先前，作為獲得短碳纖維束的方法，一般為如下方法：首先，將碳纖維束浸漬於上漿劑中，接著，將於乾燥步驟中已集束的碳纖維束連續地或以另外的步驟而由切割器（cutter）切斷。另一方面，關於使玻璃纖維短切化的方法，一般有如下方法：對經熔融紡絲的玻璃纖維賦予上漿劑之後，在潤濕的狀態下予以切斷，接著進行乾燥。根據該玻璃纖維的短切化方法，容易以較少的上漿劑的附著量獲得集束性高的短纖維，作為對於碳纖維採用該方法的示例，有專利文獻 1 及專利文獻 2。然而，上述專利文獻中短切化的碳纖維束的纖維數為 12,000 根左右，不對長絲數多且總纖維度大的碳纖維束進行處理。另外，上述的短玻璃纖維中，賦予上漿劑的步驟中的纖維束的纖維數為 4,000 根左右，亦不對粗的纖維束進行處理。

【0009】 如眾所周知的那樣，CFRTP 的各種特性是與碳纖維束的長度相關。若使用碳纖維束的長度極短的磨碎纖維，則所成形的 CFRTP 中的碳纖維束的長度會變短，因此，其各種特性遜於短碳

纖維束。而且，爲了使 CFRTP 中的碳纖維束保持較長的長度，有時使用具有與切割長度（cut length）相同的長度的長纖維顆粒，但難以控制成型物的纖維配向，不適用於量產且廉價的 CFRTP。因此，一般而言，使用短碳纖維束。

【0010】 另一方面，專利文獻 3 中，作爲提供能實現用於對應大量生產的大型捆包、且能同時滿足自料斗向壓出機的穩定供給性及分散性的短碳纖維束、及其製造方法的技術，提出構成短碳纖維束的碳纖維長絲的根數爲 30,000 根～120,000 根的短碳纖維束，該短碳纖維束的剖面的長徑（ $D_{max}$ ）與短徑（ $D_{min}$ ）之比（ $D_{max}/D_{min}$ ）爲 1.0～1.8，且是利用 1 重量%～10 重量%的上漿劑集束的短碳纖維束，短碳纖維束的長度（ $L$ ）與短碳纖維束的短徑（ $D_{min}$ ）之比（ $L/D_{min}$ ）爲 4 以下。

然而，專利文獻 3 項所述的碳纖維短切股線中，當製造短碳纖維束時呈扁平度較低的碳纖維束形狀，當賦予上漿劑而進行乾燥時會引起乾燥不良，因此存在需要使生產速度下降的問題。

【0011】 而且，專利文獻 4 中提出將長絲數多的低價的碳纖維束作爲原料、且流動性、集束性優良的短碳纖維束。提出一種短碳纖維及其製造方法，其特徵在於：該短碳纖維是已賦予上漿劑的短碳纖維的集合體，該集合體的構成單元即短纖維束片的纖維長度方向的每單位長度的平均重量在 1.7 mg/mm～4 mg/mm 的範圍，且其纖維長度方向的每單位長度的重量的分佈中的變動率爲 30%～60%。

然而，專利文獻 4 中，關於短切形狀，記載為大致矩形，且一邊的長度為 1.5 mm~6 mm。若一邊的長度為短於 3 mm 左右的距離，則即便每單位長度的重量為 1.7 mg，剖面的扁平度亦會變低，製造時仍會引起乾燥不良，從而存在需要使生產速度下降的問題。

【0012】 如以上所述，於短碳纖維束中，難以不使碳纖維的分散性或成形物的物性下降而提高短碳纖維束的流動性、且以良好的生產性製造大量的短碳纖維束。

[先行技術文獻]

【0013】 [專利文獻 1]日本專利特開平 5-261729 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 5-261730 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2011-208285 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開平 11-81146 號公報

### 【發明內容】

【0014】 本發明的目的在於提供一種將長絲數多且總纖度大的碳纖維束作為原料，即便上漿劑的附著量較低，亦能表現出良好的操作性及高生產性的短碳纖維束、及該短碳纖維束的製造方法。

【0015】 本發明的上述目的可由下述的本發明的各態樣達成。

【0016】 (1)一種短碳纖維束，包含總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束、及相對於短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%以上、5 質量%以下的上漿劑，

沿上述碳纖維寬度的纖維方向的短碳纖維束的長度 (L) 為 1

mm 以上、50 mm 以下，

上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的長徑（ $D_{max}$ ）與短徑（ $D_{min}$ ）之比（ $D_{max}/D_{min}$ ）為 6.0 以上、18.0 以下，上述短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。

（2）如（1）項所述的短碳纖維束，其中，短碳纖維束的長度（ $L$ ）、與短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的短徑（ $D_{min}$ ）之比（ $L/D_{min}$ ）為 5 以上、30 以下。

（3）如（1）或（2）項所述的短碳纖維束，其中，體積密度為 200 g/L 以上、650 g/L 以下。

（4）如（1）至（4）中任一項所述的短碳纖維束，其中，上述上漿劑是以自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂為主成分的上漿劑。

（5）一種短碳纖維束的製造方法，使 30°C 下的黏度為 3000 Pa·s 以下的一次上漿劑，以 0.3 重量%以上、1.5 重量%以下的量附著於總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束之後，將每單位重量的碳纖維束的寬度設在 1/440 mm/tex 以上、1/100 mm/tex 以下的範圍，賦予含有二次上漿劑的上漿液，切斷上述上述碳纖維束，接著使上述上漿液乾燥。

【0017】（6）如（5）項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，上述一次上漿劑中含有自環氧系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、聚烯烴系樹脂、聚酯系樹脂及聚乙二醇中任選的 1 種

以上的樹脂。

(7) 如(5)項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，上述二次上漿劑含有自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂。

(8) 如(5)至(7)中任一項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，包含上述一次上漿劑及上述二次上漿劑的上漿劑相對於碳纖維束的附著量為 1 質量%~5 質量%。

(9) 一種碳纖維強化樹脂組成物的製造方法，包括如下步驟：相對於 100 質量份的基質樹脂，以 5 質量份以上、150 質量份以下的碳纖維量，調配(1)至(5)中任一項所述的短碳纖維束，然後，使上述基質樹脂與上述短碳纖維混合。

(10) 如(9)項所述的碳纖維強化樹脂組成物的製造方法，其中，上述基質樹脂包含，自如下述熱塑性樹脂群及其合金系樹脂中任選的 1 種以上的樹脂，

上述熱塑性樹脂群包括，聚碳酸酯樹脂、尼龍樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS) 樹脂、聚甲醛樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醚砜樹脂及聚醚醯亞胺樹脂。

(11) 一種顆粒或成型品的製造方法，使用利用如(9)或(10)所述的製造方法獲得的碳纖維強化樹脂組成物。

**【0018】** 而且，於本發明的根據其他觀點的方面中，具有以下的

態樣。

(12)一種短碳纖維束，總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下，剖面的長徑 (Dmax) 與短徑 (Dmin) 之比 (Dmax/Dmin) 為 6.0 以上、18.0 以下，上漿劑的附著量為 1 質量%以上、5 質量%以下。

(13) 如 (12) 項所述的短碳纖維束，其中，體積密度為 200 g/L 以上、300 g/L 以下。

(14) 一種短碳纖維束的製造方法，對於總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束，在無撚合畫的狀態下賦予上漿液，於上漿劑乾燥之前切斷碳纖維束，且使該碳纖維束乾燥。

[發明的效果]

【0019】 作為本發明的短碳纖維束，於與基質樹脂的複合化步驟中，能發揮優良的加工性及操作性，若使用上述短碳纖維束則能獲得機械特性優良的成形物。而且，本發明的短碳纖維束為扁平形狀，故能大幅提高短碳纖維束製造的生產性。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0020】 本發明的一實施方式中的短碳纖維束是以比較少的上漿劑量而兼具高流動性、即穩定供給性、分散性及高生產性的短碳纖維束。本實施方式中，所謂短碳纖維是指例如藉由切斷碳纖維而使長度處於後述的固定範圍的碳纖維。本實施方式的短碳纖

維束是由以下的方法獲得。

【0021】 本實施方式中使用的碳纖維是長絲狀的聚丙烯腈（PAN）系、嫘縈（rayon）系或瀝青（pitch）系等各碳纖維（包括石墨纖維）、及在該等纖維上具有經金屬塗佈（coating）的金屬被膜的碳纖維等。該等碳纖維可由已知的方法製造，作為碳纖維束的總纖度，適當的是 25,000 dtex～45,000 dtex 的碳纖維束。此處，總纖度表示纖維束中所含的纖維的粗度的總計，根據每單位長度的重量以由 JIS L 0104 定義的 dtex 單位表示。若總纖度為 25,000 dtex 以上則能降低碳纖維的製造成本，適宜作為要求廉價的短碳纖維強化熱塑性樹脂組成材料的強化材，總纖度更佳為 28,000 dtex 以上。而且，若構成根數為 45,000 dtex 以下，則當賦予上漿劑時，上漿劑容易浸透至內部，而且，當剪斷短碳纖維束時，股線不容易斷開，熔融混練時的均勻性不容易下降，因此較佳，且根數更佳為 38,000 dtex 以下，進而更佳為 35,000 dtex 以下。

【0022】 本實施方式中使用的上漿劑是添加（賦予）至纖維，是主要在纖維間使纖維彼此收束而使其物理性質變化的化合物，可列舉例如包含樹脂的上漿劑。上漿劑中使用的上述樹脂可為熱塑性樹脂、熱固性樹脂中的任一種，可使用例如：環氧樹脂、胺基甲酸酯改質環氧樹脂、聚酯樹脂、酚樹脂、聚醯胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚苯乙烯基吡啶樹脂、聚醯亞胺樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、環氧改質胺基甲酸酯樹脂、聚乙烯醇樹

脂、聚乙烯吡咯烷酮樹脂或其等的改質樹脂的單體或混合物等，因柔軟性及高收束性優良，故尤佳為以選自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、改質環氧系樹脂及水溶性尼龍樹脂中的任一種以上的熱塑性樹脂為主成分的上漿劑。

而且，上漿劑可單獨使用該等熱塑性樹脂，或亦可將該等熱塑性樹脂中的多種混合使用，進而，可使用添加有環氧樹脂、丙烯酸酯樹脂、甲基丙烯酸酯樹脂、或矽烷偶合劑等的混合物。矽烷偶合劑中，環氧矽烷系、胺基矽烷系或乙烯基矽烷系等化合物尤其理想，矽烷化合物的環氧基可為縮水甘油基或脂環式環氧基中的任一種。

**【0023】** 本實施方式中，上漿劑對於短碳纖維束的附著量必須相對於短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%~5 質量%。

若上漿劑的附著量為 1 質量%以上，則短碳纖維束的集束性良好，對於壓出機等的供給性容易穩定。若為 5 重量%以下，則分散性良好，機械特性不容易下降，而且，亦容易抑制因熱分解產生的分解氣體的量，當在製造短碳纖維束的情況下進行剪斷時容易剪斷，因此較佳。自該等觀點出發，上漿劑的總附著量更佳為 2 質量%以上，進而更佳為 4 質量%以下。

**【0024】** 本實施方式的短碳纖維束中，對該短碳纖維束垂直於纖維方向進行切斷時的剖面的長徑（ $D_{max}$ ）與短徑（ $D_{min}$ ）之比（ $D_{max}/D_{min}$ ）須為 6.0~18.0。若為 6.0 以上，則上漿劑容易均勻地附著，製造複合物時的短碳纖維束的供給性變得穩定。而且，

若  $D_{max}/D_{min}$  為 18.0 以下，則短碳纖維束在纖維方向上難斷開，供給性變得容易穩定。自該等觀點出發， $D_{max}/D_{min}$  更佳為 8.0 以上、15.0 以下，進而更佳為 9.0 以上、12.0 以下。

【0025】 本實施方式的短碳纖維束的特徵進而在於：短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。上述配向參數是例如後述的式所定義的值，值越小則表示上述單纖維的配向越整齊。藉由設成上述的剖面形狀，而且將配向參數設為 4.0 以下，即便上漿劑的附著量少，短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的集束性亦會變得良好。進而，因各個短碳纖維束間的相互作用變小，使得當將短碳纖維束與基質樹脂混合而製造複合物時的短碳纖維束的供給性變得穩定。配向參數更理想的是 3.0 以下。

另外，本實施方式中的配向參數是將構成碳纖維束的單纖維的各個角度（單位為度）以長度進行加權後所得的度數分佈，擬合（fitting）於以下的洛倫茲（Lorentz）函數，將所得的半值寬度定義為配向參數。

$$f(x) = h / (1 + [(x-u)]^2/w^2) + b$$

（ $x$ ：變數， $h$ ：峰值的高度， $u$ ：峰值的位置， $w$ ：峰值的半值寬度， $b$ ：基線（base line）的高度）

【0026】 而且，本實施方式的短碳纖維束的長度（ $L$ ）與短碳纖維束的短徑（ $D_{min}$ ）之比（ $L/D_{min}$ ）較佳為 5 以上、30 以下。若

該比為 5 以上，則容易抑制成型物的物性下降。若為 30 以下，則股線彼此的接點少，流動性不會下降，因此較佳。自該等觀點出發， $L/D_{min}$  更佳為 8 以上、20 以下，進而更佳為 10 以上、15 以下。

**【0027】** 短碳纖維束的體積密度表示每單位固定體積（1 L）的碳纖維的重量，上述體積密度理想的是 200 g/L 以上、650 g/L 以下。一般而言，若小於 200 g/L，則 1 粒短纖維束因其重力而與在短纖維束表面接觸的另外的短纖維束的摩擦阻抗變大，從而自料斗起產生無法活動的部分。而且，一般而言，難以製造具有 650 g/L 以上的體積密度的短碳纖維束。進而，上述體積密度亦可為 200 g/L 以上、300 g/L 以下。

**【0028】** 本實施方式的短碳纖維束的長度（L）亦會根據作為對象的成形方法而有所不同，但理想的是 1 mm 以上、50 mm 以下的範圍，較佳為 3 mm 以上、40 mm 以下的範圍，更佳為 5 mm 以上、30 mm 以下的範圍。若上述長度為 1 mm 以上，則短碳纖維束的操作性優良，因此，當由短碳纖維束與基質樹脂製造複合物時的生產性不會下降，故而較佳。而且，若上述長度為 50 mm 以下，則使用由短碳纖維束及基質樹脂所得的複合物而成形時的加工性不會下降，因此較佳。另外，此處，所謂將短碳纖維束的長度設在上述範圍是指，短碳纖維束實質上為上述範圍內的長度，更具體而言是例如短碳纖維束的總量中的 95.0% 以上為上述範圍內。

**【0029】** 作為本實施方式的短碳纖維束的製造方法，並無特別限

定，但自加工性方面考慮，較佳為如下方法：使含有上漿劑的上漿液附著於上述碳纖維束之後，繼續將上漿液處於濕潤狀態的碳纖維束切斷成規定長度，進行乾燥而製造。關於獲得短碳纖維束時的上漿劑的附著方法，並無特別限定，可採用如下等方式：將上漿液塗佈於一部分浸漬於上漿液中的輥（roll）的表面之後，使絲束接觸且附著於上述輥的接觸輥（touch roll）方式；或將絲束浸漬且賦予於上漿液中，根據情況使用軋輥（nip roller）以其擠壓量控制上漿液的附著量的浸漬方式。其中，在附著量及絲束寬度的控制方面，最佳的是使絲束在多個接觸輥上移行。

【0030】 上述上漿液中的上漿劑的濃度較佳為 0.5 質量%~30 質量%。上漿液的溶劑可根據上漿劑的類型而自水，乙醇或甲醇等醇類，丙酮或甲基乙基酮等酮類等，或二甲苯、二氯甲烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、四氫呋喃或甲苯等，或其等的混合系中適當地選擇而使用。

【0031】 而且，上述製造方法中，理想的是，對附著有上述上漿液之前的碳纖維束，附著 30℃ 下的黏度為 3000 Pa·s 以下、更理想的是 2500 Pa·s 以下的 0.3 重量%以上、1.5 重量%以下的一次上漿劑之後，附著上述上漿液（包含二次上漿液的上漿液，以下適當地簡稱為「二次上漿液」）。只要上述一次上漿劑的黏度與附著量在該範圍內，則能抑制附著上述二次上漿液的步驟的起毛，同時控制後述的碳纖維束的寬度。

作為一次上漿劑的成分，並無特別限定，可使用環氧系樹脂、

聚胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、聚烯烴系樹脂、聚酯系樹脂或聚乙二醇等。其等亦可使用 1 種或併用 2 種以上。根據情況，可含有乳化劑或界面活性劑等。

【0032】 進而，上述製造方法中，較佳為，於附著上述二次上漿液之前，將每單位重量的碳纖維束的寬度設在  $1/450$  mm/tex 以上、 $1/100$  mm/tex 以下的範圍，賦予二次上漿液。若碳纖維束的寬度為  $1/450$  mm/tex 以上，則容易控制含液量而提高集束性。而且，若碳纖維束的寬度為  $1/100$  mm/tex 以下，則可縮短二次上漿液充分浸透至纖維束內部所需的時間，故而，連續的工序(process)中不容易產生含浸不均，集束性提高。碳纖維束的寬度的更理想的範圍是  $1/370$  mm/tex 以上、 $1/150$  mm/tex 以下。碳纖維束的寬度若為  $1/370$  mm/tex 以上、 $1/150$  mm/tex 以下，則能促進二次上漿液的浸透，同時防止調整碳纖維束時起毛，從而能以良好的生產性製造具有適宜的短纖維的配向的短碳纖維束。

【0033】 附著二次上漿液之前的碳纖維束亦可為將自多個封裝(package)取出的纖維束連接而成的纖維束。將某一碳纖維封裝內的纖維束的端部、與其它封裝的纖維束的端部連接時的方法並無特別限定，理想的是藉由空氣(air)絡合而連接。其原因在於，當在使絲藉由直接結合等而連接的情況下製造短碳纖維束時，加工性明顯劣化。利用空氣絡合而形成的 2 根以上的纖維束彼此的連接部具有良好的加工性，且該連接部對產品品質的影響少，故而較佳。

【0034】 而且，作為切斷碳纖維束而形成短碳纖維束時的切斷方式，並無特別限制，但較佳為利用旋切機（rotary cutter）方式進行切斷而形成短碳纖維束。當利用旋切機進行切斷時，若碳纖維束的厚度變得過厚則會產生切割損傷，或使絲束捲繞於轉子（rotor）而導致無法操作，或於短切形態中產生不良狀況，因此，較佳為絲束厚度薄。

【0035】 關於切斷後的短碳纖維束的乾燥，並無特別限制，可利用普通的熱風乾燥法進行。此時，為了提高水分的蒸發效率、且為了防止短碳纖維束彼此的黏著，適宜採用一面振動一面移送的方式。此時，為了提高乾燥效率，亦可併用紅外線放射等輔助手段。若乾燥時的振動條件過強，則所得的短碳纖維束容易產生斷束，束寬/厚度小於 2 的短碳纖維束增多。而且，若振動條件過弱，則會使短碳纖維束彼此產生偽黏著（pseudo-adhesion）。

【0036】 本實施方式的碳纖維強化樹脂組成物的製造方法是關於一種包括如下處理的碳纖維強化樹脂組成物的製造方法：相對於 100 質量份的基質樹脂，以 5 質量份以上、150 質量份以下，較佳為 15 質量份以上、40 質量份以下的碳纖維量調配上述短碳纖維束，然後，使上述基質樹脂與上述短碳纖維混合。若在此種短碳纖維束的狀態下的碳纖維的含量範圍內，則因添加碳纖維而使導電性、機械物性明顯提高。或者，以碳纖維量計，相對於基質樹脂的總體質量而言，混合 5 質量%~60 質量%的短碳纖維束，較佳為混合 10 質量%~30 質量%的短碳纖維束。

【0037】 作為本實施方式的碳纖維強化樹脂組成物的製造方法中的基質樹脂，可使用公知的熱塑性樹脂或熱固性樹脂等。例如，作為熱塑性樹脂，可列舉聚碳酸酯樹脂、尼龍樹脂、聚酯樹脂、ABS 樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚苯醚系樹脂、聚氧乙烯樹脂、聚烯烴樹脂、聚醚醯亞胺樹脂或其他的工業上有用的工程樹脂及其等的高分子合金樹脂等；作為熱固性樹脂，可列舉不飽和聚酯樹脂、乙烯基酯樹脂或酚樹脂等。

【0038】 作為本實施方式中尤其適於使用的基質樹脂，是選自下述熱塑性樹脂群及其合金系樹脂中的 1 種以上的樹脂，上述熱塑性樹脂群包括聚碳酸酯樹脂、尼龍樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、ABS 樹脂、聚甲醛樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醚砜樹脂及聚醚醯亞胺樹脂。

【0039】 本實施方式的碳纖維強化樹脂組成物中亦可含有填充料 (filler)、彈性體 (elastomer) (橡膠)、碳黑 (carbon black)、金屬氧化物或陶瓷 (ceramics) 等的粒狀物、或者是阻燃劑等添加劑。當含有添加劑時，較佳為，相對於 100 質量份的本實施方式的碳纖維強化樹脂組成物而含有 43 質量%以下的添加劑，較佳為含有 17 質量%以下的添加劑。

上述碳纖維強化樹脂組成物是藉由利用公知的方法將上述短碳纖維束、基質樹脂、及視情況而加入的添加劑進行混合而製備。

【0040】 本實施方式是關於如下方法：使用由上述製造方法而獲得的碳纖維強化樹脂組成物，製造顆粒或成型品。關於上述顆粒

或成型品的製造方法，並無特別限制，可使用公知的方法。一般而言，當基質樹脂為熱塑性樹脂時，採用射出成形法；當基質樹脂為熱固性樹脂時，採用壓製（press）成形法、利用片狀模塑料（sheet molding compound）或塊狀模塑料（bulk-molding compound）的高壓壓製成形法。

【0041】 在使纖維束含浸上漿液後至進行切割（cut）之前，纖維束的張力及形狀、尤其是纖維束的寬度的控制會影響短碳纖維的流動性或集束性，因此較為重要。因此，可配置各種導件（guide）、帶槽輥等，在 5,000 dtex/mm～20,000 dtex/mm 的範圍內調整為目標的填充密度之後進行切割。此處，填充密度是纖維束的總纖度（dtex）除以纖維束寬（與纖維軸垂直的方向上的長度（mm））所得的值。

【0042】 本實施方式中，可將碳纖維束的碳纖維的填充密度設在 1,000 dtex/mm～4,000 dtex/mm 的範圍內而賦予上漿劑。若碳纖維的填充密度為 1,000 dtex/mm 以上，則容易控制含液量而提高集束性。而且，若碳纖維的填充密度為 4,000 dtex/mm 以下，則能縮短上漿液充分浸透至纖維束內部所需的時間，因此，連續的工序中不容易產生含浸不均，集束性增高。

【0043】 本實施方式中，當將碳纖維封裝內的纖維束的端部與其它的纖維束的端部連接時，只要為流體則無特別限定，但理想的是利用空氣絡合而進行連接。其原因在於，當在使絲藉由直接結合等而連接的情況下製造短碳纖維束時，加工性明顯劣化。因碳

纖維封裝內的纖維束的一部分具有利用空氣絡合而形成的 2 根以上的纖維束彼此的連接部，故加工性良好，且該連接部對產品品質的影響降低，故而較佳。

[實施例]

【0044】 以下，利用實施例對本發明的實施方式更詳細地說明，但本發明並不限於該等實施例。

【0045】 （上漿劑的附著量測定）

取約 2 g 的短碳纖維束，測定重量（W1）。然後，使碳纖維束靜置於設定為 50 升/分鐘的氮氣流中、溫度為 450℃ 的馬弗（muffle）爐（大和科學股份有限公司製，產品名：FP410）內 15 分鐘，使上漿劑完全熱分解。然後，轉移至 20 升/分鐘的乾燥氮氣流中的容器內，秤量（W2）已冷卻 15 分鐘後的碳纖維束，利用下式求出上漿劑的附著量。

$$\text{上漿劑附著量（重量\%）} = (W1 - W2) / W1 \times 100 \quad (i)$$

【0046】 （短碳纖維束的剖面形狀的測定）

任意地抽出 50 個所得的短碳纖維束，利用游標卡尺（vernier caliper）測定短碳纖維束的長度、及剖面的長徑，且利用平坦點（flat point）的測微計（micrometer）測定剖面的短徑。算出 50 個測定值的數量平均值，將短碳纖維束的長度記作 L，將剖面的長徑記作 Dmax，將剖面的短徑記作 Dmin。

**【0047】**（體積密度的測定）

將 300 g 的短碳纖維束填充於 2 L 的量筒（measuring cylinder），給予輕微的撞擊，求出當短碳纖維束的體積無變化時的體積，使用該體積與短碳纖維束的重量算出體積密度。

**【0048】**（配向參數的測定）

利用以下的方法測定短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數（配向度）。

使用光學顯微鏡（基恩士（keyence）製，DIGITAL MICROSCOPE VHX-500F），以反射光、200 倍的倍率對所得的短碳纖維束進行觀察。觀察時，使用高畫質深度合成功能，拍攝畫面內的所有的焦點對準碳纖維長絲的圖像（1600×1200 像素（pixel））。另外，當以反射光觀察時，與無長絲的部分相比，碳纖維長絲拍得較白。使用圖像解析軟體（三谷商事股份有限公司製的二維圖像解析軟體（software）、WinROOF）對所拍攝的圖像按以下順序進行解析。

將灰度（gray scale）轉換後的亮度值比臨限值 B 亮的像素設為白，將該亮度值比 B 暗的像素設為黑，使圖像二值化。亮度值的臨限值 B 是定義為如下值：將圖像內所含的所有的像素的亮度值作成直方圖（histogram，度數分佈）之後，亮度值 B 以下的度數的合計與亮度值 B 以上的度數的合計為相同的值。

進而，對於經二值化的圖像中的白線（表示碳纖維長絲），利用圖像解析軟體的針狀分離功能，將白線規定為直線，定義畫面

內的所有的白線的起點及終點的座標  $(X_s, Y_s)$ 、 $(X_e, Y_e)$ 。

根據利用圖像解析所得的白線的起點及終點的座標  $(X_s, Y_s)$ 、 $(X_e, Y_e)$ ，使用以下的數式，算出各線段的角度  $\theta$  度及長度  $L$ 。

$$\theta = \text{ArcTan} ((Y_s - Y_e) / (X_s - X_e)) + 90$$

$$L = \sqrt{[(X_s - X_e)]^2 + [(Y_s - Y_e)]^2}$$

針對圖像內的所有的白線，算出線段的角度  $\theta$  及長度  $L$ ，作成與角度  $\theta$  自 0 度至 180 度的每 1 度的度數所含的線段的長度對應的度數分佈。

**【0049】** 接著，於所得的度數分佈中，將度數最多的角度設為  $\theta_{\max}$ ，對於度數分佈中原來的度數的軸的值  $\theta$ ，以如下方式重新定義  $\theta_{\text{new}}$ 。

$$\theta_{\text{new}} = \theta + (90 - \theta_{\max}) \quad \text{其中爲 } 0 \leq \theta + (90 - \theta_{\max}) \leq 180 \text{ 時}$$

$$\theta_{\text{new}} = \theta + (90 - \theta_{\max}) - 180 \quad \text{其中爲 } \theta + (90 - \theta_{\max}) > 180 \text{ 時}$$

$$\theta_{\text{new}} = \theta + (90 - \theta_{\max}) + 180 \quad \text{其中爲 } \theta + (90 - \theta_{\max}) < 180 \text{ 時}$$

在將  $\theta_{\text{new}}$  設於橫軸的度數分佈中，度數最多的角度成爲 90 度。

**【0050】** 接著，利用最小平方法，使將  $\theta_{\text{new}}$  設於橫軸的度數分佈擬合於以下的洛倫茲函數

$$f(x) = h / (1 + [(x-u)]^2/w^2) + b$$

( $x$ ：變數， $h$ ：峰值的高度， $u$ ：峰值的位置， $w$ ：峰值的半值寬度， $b$ ：基線的高度)

，將所得的半值寬度的參數定義為配向度。

針對一個短碳纖維束，取 3 件樣品，對各樣品的 3 個部位拍攝顯微鏡相片，將該等值的平均值作為短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數（配向度）。

#### 【0051】（進料（feed）性的評價）

將 1 kg 的所得的短碳纖維束，投入至螺旋（screw）部的直徑為 30 mm 的重量式螺旋進料機（screw feeder），以每小時 15 kg 的速度進行搬送。當將 1 kg 全部搬送完時判斷為進料性良好，當搬送過程中短碳纖維束對於螺旋部產生架橋（bridging）導致搬送不良時，判斷為無法進料。

#### 【0052】<實施例 1>

使用附著有 1.2 質量%的作為一次上漿劑的低黏度環氧化物 A 的碳纖維束 TRH50 60M(商品名，三菱麗陽製，總纖度 33,000 dtex)。

使上述碳纖維束交替地摩擦多個開纖桿及通過絲束寬度限制桿，而使每單位重量的碳纖維的寬度成為 1/440 mm/tex。然後，利用以水性胺基甲酸酯樹脂 E 的固體成分濃度為 6.0 重量%的方式所製備的水溶液（二次上漿液），使作為二次上漿劑的水性胺基甲

酸酯樹脂 E 附著於碳纖維束。

使接觸輥的一部分浸漬於二次上漿液槽，且使接觸輥旋轉，藉此將二次上漿液塗佈於輥表面。接著，藉由使碳纖維束連續地接觸上述輥表面，而使二次上漿液附著於碳纖維束（接觸輥方式）。此時，使用 2 個接觸輥，將二次上漿液塗佈於碳纖維束的表面及背面。

接著，在塗佈於碳纖維束的二次上漿液乾燥之前、即碳纖維束處於濕潤狀態的狀態下，使用切斷刃的間隔為 6 mm 的旋切機切斷碳纖維束。然後，將已切斷的碳纖維束連續地投入床振動式熱風乾燥爐（乾燥溫度 200℃）中進行乾燥，獲得短碳纖維束。

使用所得的短碳纖維束，測定短碳纖維束的上漿劑的附著量、短碳纖維束的形狀、體積密度、配向參數。而且，評價該短碳纖維束的進料性。其結果示於表 1 及表 2。另外，將上漿劑中使用的各樹脂的組成的詳細情況示於表 3 及表 4。以下的實施例 2 以後亦同樣。

#### 【0053】 < 實施例 2 >

作為二次上漿劑，使用水溶性尼龍樹脂 F 代替水性胺基甲酸酯樹脂 E，除此以外，與實施例 1 同樣地獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束進行與實施例 1 同樣的測定。與實施例 1 同樣地測定短碳纖維束的上漿劑的附著量、剖面形狀、體積密度、配向參數。而且，評價該短碳纖維束的進料性。結果示於表 1 及表 2。

#### 【0054】 < 比較例 1 >

對於實施例 1 中使用的碳纖維束 (TRH50 60M, 附著 1.2 質量%的低黏度環氧物 A), 以每 1 m 旋轉 10 次的方式實施加撚。接著, 將上述碳纖維束浸漬於以 6.0 重量%的固體成分濃度製備有水性胺基甲酸酯樹脂 E 所得的水溶液 (二次上漿液) 中, 且使其通過軋 (nip roller) 之後, 藉由接觸於加熱軋 (表面溫度 140°C) 10 秒而進行乾燥, 從而獲得碳纖維束。對於所得的碳纖維束, 使用切斷刃的間隔為 6 mm 的旋切機進行切斷, 從而獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束, 進行與實施例 1 同樣的測定。

**【0055】 <實施例 3>**

將使二次上漿液塗佈於碳纖維束之前的、每單位重量的碳纖維的寬度設為 1/230 mm/tex, 除此以外, 使用與實施例 2 同樣的方法獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束, 進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0056】 <實施例 4>**

使用附著有 1.2 質量%的作為一次上漿劑的低黏度環氧物 A 的碳纖維束 TRW50 50L (商品名, 三菱麗陽製, 總纖度 37,000 dtex), 使用水性胺基甲酸酯樹脂 E 作為二次上漿劑, 除此以外, 與實施例 3 同樣地獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束, 進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0057】 <比較例 2>**

將使二次上漿液塗佈於碳纖維束之前的、每單位重量的碳纖維的寬度設為 1/50 mm/tex, 除此以外, 利用與實施例 1 同樣的方

法，獲得被切斷的碳纖維束。接著，將被切斷的碳纖維束連續地投入至床振動式熱風乾燥爐（乾燥溫度 200℃）而進行乾燥，結果被切斷的碳纖維束會產生縱向斷裂及起毛。無法獲得目的短碳纖維束。

**【0058】** <實施例 5～實施例 8、比較例 3>

使將二次上漿液塗佈於碳纖維束之前的、每單位重量的碳纖維的寬度如表 1 的記載所述，除此以外，利用與實施例 1 同樣的方法獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束，進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0059】** <比較例 4>

使用實施例 1 中所使用的碳纖維束（TRH50 60M，附著有 1.2 質量%的低黏度環氧物 A）。將使二次上漿液塗佈於碳纖維束之前的、每單位重量的碳纖維的寬度設為 1/130 mm/tex 之後，使用以水性胺基甲酸酯樹脂 E 的固體成分濃度為 6.0 重量%的方式製備的水溶液（二次上漿液），利用與實施例 1 同樣的方法，將作為二次上漿劑的水性胺基甲酸酯樹脂 E 附著於碳纖維束。接著，使處於濕潤狀態的碳纖維束在熱風乾燥爐中於 200℃ 下乾燥 2 分鐘，然後，利用切斷刃的間隔為 6 mm 的旋切機進行切斷，獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束，進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0060】** <比較例 5>

將使二次上漿液塗佈於碳纖維束之前的、每單位重量的碳纖維

維的寬度設為 1/410 mm/tex，除此以外，與比較例 4 同樣地獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束，進行與實施例 1 同樣的測定。

**【0061】** <比較例 6～比較例 7>

使將二次上漿液塗佈於碳纖維束之前的、每單位重量的碳纖維的寬度如表 1 的記載所述，除此以外，與比較例 1 同樣地獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束，進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0062】** <比較例 8>

對於附著有 1.2 質量%的作為一次上漿劑的中黏度胺基甲酸酯 B 的碳纖維束 TRH50 60M (商品名，三菱麗陽製，總纖度 33,000 dtex)，利用切斷刃的間隔為 6 mm 的旋切機進行切斷，結果在切斷時會大量地起毛，從而無法製造短碳纖維束。

**【0063】** <實施例 9>

使用比較例 8 中所使用的碳纖維束 (TRH50 60M，附著有 1.2 質量%的中黏度胺基甲酸酯 B)，將使二次上漿液塗佈於碳纖維束之前的、每單位重量的碳纖維的寬度設為 1/100 mm/tex，除此以外，利用與實施例 1 同樣的方法獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束，進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0064】** <實施例 10～實施例 11>

使將二次上漿液塗佈於碳纖維束之前的、每單位重量的碳纖維的寬度及二次上漿劑的附著量如表 1 的記載所述，除此以外，

利用與實施例 9 同樣的方法獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束，進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0065】** <比較例 9>

使附著有 1.2 質量%的作為一次上漿劑的高黏度胺基甲酸酯 C 的碳纖維束 TRH50 60M (商品名, 三菱麗陽製, 總纖度 33,000 dtex), 交替地摩擦多個開纖桿及通過絲束寬度限制桿, 而欲將每單位重量的碳纖維的寬度設為 1/440 mm/tex, 但於開纖桿及絲束寬度限制桿上起毛, 無法製造短碳纖維束。

**【0066】** <比較例 10>

使附著有 1.2 質量%的作為一次上漿劑的高黏度環氧物 D 的碳纖維束 TRH50 60M (商品名, 三菱麗陽製, 總纖度 33,000 dtex), 交替地摩擦多個開纖桿及通過絲束寬度限制桿, 而欲將每單位重量的碳纖維的寬度設為 1/440 mm/tex, 但於開纖桿及絲束寬度限制桿上起毛, 無法製造短碳纖維束。

**【0067】** <比較例 11>

使用比較例 10 中所用的碳纖維束 (TRH50 60M, 附著有 1.2 質量%的高黏度環氧物 D), 將使二次上漿液塗佈於碳纖維束之前的、每單位重量的碳纖維的寬度設為 1/600 mm/tex, 除此以外, 利用與實施例 1 同樣的方法獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束, 進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0068】** <實施例 12>

使用水性聚烯烴樹脂 G 作為二次上漿液, 除此以外, 與實施

例 7 同樣地獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束，進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0069】** < 實施例 13 >

使用水性環氧樹脂 H 作為二次上漿液，除此以外，與實施例 7 同樣地獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束，進行與實施例 1 同樣的測定。結果示於表 1 及表 2。

**【0070】** 實施例的短碳纖維束的剖面呈適度的扁平形狀，且構成短碳纖維束的單纖維高度地配向，藉此，即便上漿劑附著量比較低，亦可均勻地賦予上漿劑，從而能以良好的生產性獲得品質良好的短碳纖維束。

相對於此，比較例 1、比較例 5、比較例 11 的短碳纖維束的剖面的扁平度低，而且單纖維未配向，因此製造複合物時的操作性差。

比較例 3、比較例 7 的短碳纖維束的剖面是適度的扁平形狀，但構成短碳纖維束的單纖維未配向，因此，當短碳纖維束彼此摩擦時容易起毛，操作性差。

就比較例 4、比較例 6 的短碳纖維束而言，構成碳纖維束的單纖維已配向，但剖面的扁平度低，或扁平度過度，因此，碳纖維束容易零散，操作性差。

比較例 8 的短碳纖維束的剖面為適度的扁平形狀，且構成短碳纖維束的單纖維亦已配向，但上漿劑的附著量過少，因此，碳纖維束容易零散，操作性差。

而且，比較例 2、比較例 9、比較例 10 中表現出，若一次上漿劑的黏度或賦予上漿液時的碳纖維束的寬度不恰當，則無法穩定地生產短碳纖維束。

由以上結果可知，根據本發明，即便上漿劑附著量比較低，亦可均勻地賦予上漿劑，可獲得表現出良好的操作性及高生產性的短碳纖維束。

【0071】 [表 1]

	原料碳纖維	一次上漿劑			二次上漿劑			乾燥、切斷條件
		類型	黏度 (30°C, Pas)	附著量 (質量 )	賦予二次上漿劑之前的 每單位重量的碳纖維束 寬度 (mm/tex)	二次上漿劑	一次、二次上 漿劑的附著量 (質量%)	
實施例 1	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/440	水性胺基甲酸酯樹脂 E	3.2	切斷→熱風乾燥
實施例 2	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/440	水溶性尼龍樹脂 F	3.6	切斷→熱風乾燥
比較例 1	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/440	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.6	輥乾燥→切斷
實施例 3	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/230	水溶性尼龍樹脂 F	2.5	切斷→熱風乾燥
實施例 4	TRW50 50L	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/230	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	切斷→熱風乾燥
比較例 2	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/50	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	切斷→熱風乾燥
實施例 5	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/100	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	切斷→熱風乾燥
實施例 6	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/130	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	切斷→熱風乾燥
實施例 7	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/230	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	切斷→熱風乾燥
實施例 8	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/400	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	切斷→熱風乾燥
比較例 3	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/600	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	切斷→熱風乾燥
比較例 4	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/130	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	熱風乾燥→切斷
比較例 5	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/400	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	熱風乾燥→切斷
比較例 6	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/130	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	輥乾燥→切斷
比較例 7	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/400	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	輥乾燥→切斷
比較例 8	TRH50 60M	中黏度胺基甲酸酯 B	2400	0.4	未賦予 2 次上漿劑 (1/400 mm/tex)		(0.4)	切斷→熱風乾燥
實施例 9	TRH50 60M	中黏度胺基甲酸酯 B	2400	0.4	1/100	水性胺基甲酸酯樹脂 E	1.2	切斷→熱風乾燥

實施例 10	TRH50 60M	中黏度胺基甲酸酯 B	2400	1.2	1/230	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	切斷→熱風乾燥
實施例 11	TRH50 60M	中黏度胺基甲酸酯 B	2400	1.2	1/230	水性胺基甲酸酯樹脂 E	5.0	切斷→熱風乾燥
比較例 9	TRH50 60M	高黏度胺基甲酸酯 C	4000	1.2	雖欲開織為 1/440 mm/tex 但難以開織			-
比較例 10	TRH50 60M	高黏度環氧化物 D	4000	1.2	雖欲開織為 1/440 mm/tex 但難以開織			-
比較例 11	TRH50 60M	高黏度環氧化物 D	4000	1.2	1/600	水性胺基甲酸酯樹脂 E	2.5	切斷→熱風乾燥
實施例 12	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/230	水性聚烯烴樹脂 G	2.5	切斷→熱風乾燥
實施例 13	TRH50 60M	低黏度環氧化物 A	50	1.2	1/230	水性環氧化物樹脂 H	2.5	切斷→熱風乾燥

【0072】 [表 2]

	短碳纖維的形狀					評價結果		
	纖維長 L (mm)	剖面的長徑 Dmax (mm)	剖面的短徑 Dmin (mm)	剖面的扁平率 (Dmax/Dmin)	L/Dmin	體積密 度 (g/L)	配向參 數	進料評 價
實施例 1	6.5	5.0	0.49	10.3	13.0	250	3.8	○
實施例 2	6.5	5.1	0.54	9.4	10.8	250	3.9	○
比較例 1	6.6	3.2	1.4	2.3	4.6	180	4.7	×
實施例 3	6.5	3.51	0.37	9.4	17.6	500	2.2	○
實施例 4	6.2	3.70	0.39	9.6	15.9	450	2.4	○
比較例 2	碳纖維束產生縱向斷裂							
實施例 5	6.4	3.69	0.32	11.4	20.0	550	2.2	○
實施例 6	6.4	3.82	0.34	10.8	18.8	500	2.2	○
實施例 7	6.4	4.01	0.36	10.3	17.8	450	2.3	○
實施例 8	6.4	3.61	0.45	8.2	14.2	400	3.8	○
比較例 3	6.4	2.95	0.55	6.5	11.6	400	5.3	×
比較例 4	6.5	3.77	0.69	5.2	9.4	250	3.8	×
比較例 5	6.5	2.60	1.00	2.5	6.5	250	4.3	×
比較例 6	6.6	7.03	0.37	24.0	17.8	250	3.2	×
比較例 7	6.5	6.19	0.42	15.0	15.5	250	5.0	×
比較例 8	切斷時起毛，無法製造							
實施例 9	6.4	5.31	0.35	15.0	18.3	350	3.0	○
實施例 10	6.5	3.61	0.36	10.0	18.1	500	2.4	○
實施例 11	6.3	3.47	0.36	9.4	17.5	520	2.2	○
比較例 9	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 10	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 11	6.6	2.00	0.93	2.1	7.1	350	7.0	×
實施例 12	6.5	3.51	0.37	9.5	17.6	500	2.5	○
實施例 13	6.4	3.70	0.39	9.5	16.4	450	2.7	○

【0073】 [表 3]

簡稱	產品一覽
低黏度環氧化物 A	雙酚 A 環氧乙烷 60 莫耳加成物 (松本油脂製藥股份有限公司製) 50 質量份、與 雙酚 A 環氧乙烷 30 莫耳加成物 (松本油脂製藥股份有限公司製) 50 質量份的混合 物 (30°C 下的黏度為 50Pa·s)
中黏度胺基甲酸 酯 B	N320 (DIC 股份有限公司製, 環氧尿烷乳液) (30°C 下的黏度為 2400Pa·s)
高黏度胺基甲酸 酯 C	UWS-135 (三洋化成股份有限公司製, 水性胺基甲酸酯乳液) (30°C 下的黏度為 4000Pa·s)
高黏度環氧化物 D	jER 157S70 (三菱化學股份有限公司製, 環氧樹脂) 80 質量份與 NC-723-SF (日本乳化劑工業製, 界面活性劑) 20 質量份的混合物 (30°C 下的黏度為 4000Pa·s)

【0074】 [表 4]

簡稱	產品一覽
水性胺基甲酸酯樹脂 E	HYDRAN HW-930 (DIC 股份有限公司製, 水性胺基甲酸酯樹脂)
水溶性尼龍樹脂 F	SEPOLSION PA150 (住友精化股份有限公司製, 尼龍乳液)
水性聚烯烴樹脂 G	APTOLOK BW-5550 (三菱化學股份有限公司製, 水性聚烯烴樹脂乳液)
水性環氧化物樹脂 H	jER W1155R55 (三菱化學股份有限公司製, 水性環氧樹脂乳液)

【0075】 (實施例 14)

使用總纖度為 32,000 dtex 的三菱麗陽製碳纖維束 TRH50 60M, 交替地摩擦多個開纖桿及通過絲束寬度限制桿, 對於設為規定的絲束寬度的碳纖維束, 使用以 6.0 重量%的固體成分濃度製備

有 HYDRAN HW-930 (DIC 股份有限公司製水性胺基甲酸酯樹脂) 的水溶液 (上漿液), 實施附著處理。附著處理是以如下接觸輥方式進行: 將輥的一部分浸漬於上漿液槽中, 將上漿液塗佈於輥表面, 使該輥表面接觸於碳纖維束, 藉此使上漿液附著於碳纖維束。而且, 附著處理是以 4,400 dtex/mm 進行處理。使用 2 個接觸輥, 對碳纖維束的表背 2 面實施塗佈。處於濕潤狀態的碳纖維束的切斷是利用切斷刃的間隔為 6 mm 的旋切機進行, 將被切斷的碳纖維束連續地投入床振動式熱風乾燥爐內並在 200°C 下進行乾燥, 從而獲得短碳纖維束。

**【0076】 (實施例 15)**

作為上漿劑, 使用 SEPOLSION PA150 (住友精化股份有限公司製尼龍乳液 (emulsion)) 來代替 HYDRAN HW-930, 除此以外, 與實施例 14 同樣地獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束, 進行與實施例 14 同樣的測定。

**【0077】 (比較例 12)**

將對三菱麗陽製碳纖維束 TRH50 60M 以每 1 m 旋轉 10 次的方式實施加撚後所得的碳纖維束, 浸漬於以 6.0 重量%的固體成分濃度製備有 HYDRANHW-930 的水溶液 (上漿液) 中, 使輥通過之後, 藉由接觸於表面溫度設為 140°C 的加熱輥 10 秒而進行乾燥, 從而獲得碳纖維束。對於所得的碳纖維束, 利用切斷刃的間隔為 6 mm 的旋切機進行切斷, 獲得短碳纖維束。針對所得的短碳纖維束, 進行與實施例 14 同樣的測定。

【0078】 以上的結果示於表 5。實施例 14 及 15 的碳纖維束的剖面設為扁平形狀，藉此，即便上漿劑附著量比較低，亦能均勻地賦予上漿劑，從而能以良好的生產性製造品質良好的短碳纖維束。

另一方面，經撚合的比較例 12 的短碳纖維束的扁平度減小，體積密度變低。

【0079】 [表 5]

	原料碳纖維	上漿劑		短切形狀					體積密度 (g/L)
	品種	類型	附著量 (重量 %)	纖維長 L (mm)	剖面的長徑 Dmax (mm)	剖面的短徑 Dmin (mm)	Dmax/Dmin	L/Dmin	
實施例 14	TRH50 60M	胺基甲 酸酯	3.2	6.5	5.0	0.5	10.3	13.0	250
實施例 15	TRH50 60M	尼龍	3.6	6.5	5.1	0.6	9.4	10.8	250
比較例 12	TRH50 60M	胺基甲 酸酯	2.6	6.6	3.2	1.4	2.3	4.6	180

[產業上之可利用性]

【0080】 作為本發明的短碳纖維束，於與基質樹脂的複合化步驟中，能發揮優良的加工性及操作性，若使用上述短碳纖維束，則能獲得機械特性優良的成形物。而且，本發明的短碳纖維束為扁平形狀，故能大幅提高短碳纖維束製造的生產性。

【符號說明】

【0081】

無

## 申請專利範圍

1. 一種短碳纖維束，包含總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束、及相對於上述短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%以上、5 質量%以下的上漿劑；該短碳纖維束中，

沿上述碳纖維束的纖維方向的上述短碳纖維束的長度 (L) 為 1 mm 以上、50 mm 以下，

上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的長徑 (Dmax) 與短徑 (Dmin) 之比 (Dmax/Dmin) 為 6.0 以上、18.0 以下，

上述短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的短碳纖維束，其中，上述短碳纖維束的沿纖維方向的長度 (L)、與上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的上述短徑 (Dmin) 之比 (L/Dmin) 為 5 以上、30 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的短碳纖維束，其中，上述短碳纖維束的體積密度為 200 g/L 以上、650 g/L 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的短碳纖維束，其中，上述上漿劑是含有自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂的上漿劑。

5. 如申請專利範圍第 3 項所述的短碳纖維束，其中，上述上漿劑是含有自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、

改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂的上漿劑。

6. 一種短碳纖維束的製造方法，使 30°C 下的黏度為 3000 Pa·s 以下的一次上漿劑，以 0.3 重量%以上、1.5 重量%以下的量附著於總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束之後，

將每單位重量的上述碳纖維束的寬度設在 1/440 mm/tex 以上、1/100 mm/tex 以下的範圍，賦予含有二次上漿劑的上漿液，

切斷上述碳纖維束，接著使上述上漿液乾燥。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，上述一次上漿劑中含有自環氧系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、聚烯烴系樹脂、聚酯系樹脂及聚乙二醇中任選的 1 種以上的樹脂。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，上述二次上漿劑包含自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂。

9. 如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中任一項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，包含上述一次上漿劑及上述二次上漿劑的上漿劑相對於上述碳纖維束的附著量為 1 質量%~5 質量%。

10. 一種碳纖維強化樹脂組成物的製造方法，包括如下步驟：相對於 100 質量份的基質樹脂，以 5 質量份以上、150 質量份以下的碳纖維量，調配申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的

短碳纖維束，然後，使上述基質樹脂與上述短碳纖維混合。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述的碳纖維強化樹脂組成物的製造方法，其中，上述基質樹脂包含，自如下述熱塑性樹脂群及其合金系樹脂中任選的 1 種以上的樹脂，

上述熱塑性樹脂群包括，聚碳酸酯樹脂、尼龍樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯樹脂、聚甲醛樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醚砜樹脂及聚醚醯亞胺樹脂。

12. 一種顆粒或成型品的製造方法，使用利用如申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述的製造方法獲得的碳纖維強化樹脂組成物。

## 發明摘要

※ 申請案號：102142846

※ 申請日：

※IPC 分類：

C08L101/00(2006.01)  
 C08K9/04(2006.01)  
 C08K7/06(2006.01)  
 C08K3/04(2006.01)  
 C08J5/06(2006.01)  
 D06M15/37(2006.01)  
 D01G1/00(2006.01)  
 B29B9/14(2006.01)  
 B29C70/14(2006.01)  
 D06M101/40(2006.01)

【發明名稱】短碳纖維束、短碳纖維束的製造方法、碳纖維強化樹脂組成物的製造方法、顆粒的製造方法以及成型品的製造方法

CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CARBON FIBER REINFORCED RESIN COMPOSITION, FABRICATING METHOD OF PELLET AND FABRICATING METHOD OF ARTICLE

## 【中文】

提供一種碳纖維的分散性或成形物的物性並不下降且流動性高的短碳纖維束，及生產性優良的短碳纖維束的製造方法。該短碳纖維束包含總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束、及相對於短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%以上、5 質量%以下的上漿劑，該短碳纖維束中，沿上述碳纖維束的纖維方向的短碳纖維束的長度（L）為 1 mm 以上、50 mm 以下，上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的長徑（Dmax）與短徑（Dmin）之比（Dmax/Dmin）為 6.0 以上、18.0 以下，上述短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。

## 【英文】

A chopped carbon fibrous bundle is provided, in which dispersion property

## 發明摘要

※ 申請案號：102142846

※ 申請日：

※IPC 分類：

C08L101/00(2006.01)  
 C08K9/04(2006.01)  
 C08K7/06(2006.01)  
 C08K3/04(2006.01)  
 C08J5/06(2006.01)  
 D06M15/37(2006.01)  
 D01G1/00(2006.01)  
 B29B9/14(2006.01)  
 B29C70/14(2006.01)  
 D06M101/40(2006.01)

【發明名稱】短碳纖維束、短碳纖維束的製造方法、碳纖維強化樹脂組成物的製造方法、顆粒的製造方法以及成型品的製造方法

CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CARBON FIBER REINFORCED RESIN COMPOSITION, FABRICATING METHOD OF PELLET AND FABRICATING METHOD OF ARTICLE

## 【中文】

提供一種碳纖維的分散性或成形物的物性並不下降且流動性高的短碳纖維束，及生產性優良的短碳纖維束的製造方法。該短碳纖維束包含總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束、及相對於短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%以上、5 質量%以下的上漿劑，該短碳纖維束中，沿上述碳纖維束的纖維方向的短碳纖維束的長度（L）為 1 mm 以上、50 mm 以下，上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的長徑（Dmax）與短徑（Dmin）之比（Dmax/Dmin）為 6.0 以上、18.0 以下，上述短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。

## 【英文】

A chopped carbon fibrous bundle is provided, in which dispersion property

of a carbon fiber and physical property of a formed product do not decrease and flowability is high. A fabricating method of the chopped carbon fibrous bundle excellent in productivity is also provided. The chopped carbon fibrous bundle includes a carbon fibrous bundle having a total titre of 25,000 to 45,000 dtex and a sizing agent of 1 to 5 mass% relative to the total mass of the chopped carbon fibrous bundle. In the chopped carbon fibrous bundle, a length (L) of the chopped carbon fibrous bundle along a fibrous direction of the carbon fibrous bundle is 1 to 50 mm, a ratio (Dmax/Dmin) of a major axis (Dmax) and a minor axis (Dmin) of a cross section perpendicular to the fibrous direction of the chopped carbon fibrous bundle is 6.0 to 18.0, and an arrangement index of a single fiber on a surface of the chopped carbon fibrous bundle is 4.0 or less.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

of a carbon fiber and physical property of a formed product do not decrease and flowability is high. A fabricating method of the chopped carbon fibrous bundle excellent in productivity is also provided. The chopped carbon fibrous bundle includes a carbon fibrous bundle having a total titre of 25,000 to 45,000 dtex and a sizing agent of 1 to 5 mass% relative to the total mass of the chopped carbon fibrous bundle. In the chopped carbon fibrous bundle, a length (L) of the chopped carbon fibrous bundle along a fibrous direction of the carbon fibrous bundle is 1 to 50 mm, a ratio (Dmax/Dmin) of a major axis (Dmax) and a minor axis (Dmin) of a cross section perpendicular to the fibrous direction of the chopped carbon fibrous bundle is 6.0 to 18.0, and an arrangement index of a single fiber on a surface of the chopped carbon fibrous bundle is 4.0 or less.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】**短碳纖維束、短碳纖維束的製造方法、碳纖維強化樹脂組成物的製造方法、顆粒的製造方法以及成型品的製造方法

CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CHOPPED CARBON FIBROUS BUNDLE, FABRICATING METHOD OF CARBON FIBER REINFORCED RESIN COMPOSITION, FABRICATING METHOD OF PELLET AND FABRICATING METHOD OF ARTICLE

## **【技術領域】**

**【0001】** 本發明是關於一種適於製造使熱塑性樹脂形成為基質的碳纖維強化樹脂的短(chopped)碳纖維束及其製造方法。尤其關於一種將長絲數多且總纖度大的碳纖維束(所謂大絲束(large tow))作為原料的短碳纖維束及其製造方法。更詳細而言，是關於一種作為短纖維強化樹脂成形材料的強化材而言，流動性、集束性等操作性優良的短碳纖維束及其製造方法。

本申請案是基於 2012 年 11 月 26 日於日本申請的日本專利特願 2012-257772 號而主張其優先權，且將其內容援用於本文中。

## **【先前技術】**

**【0002】** 碳纖維強化樹脂的強度、剛性、尺寸穩定性遠遠優於非強化樹脂，因此，廣泛應用於商用機器或汽車領域等各個領域中。碳纖維的需求逐年增加，其需求自飛行器、體育運動等高端(premium)用途轉向建築、土木、能源相關的一般產業用途，且對碳纖維的要求亦嚴格，不僅性能，價格的降低亦是大課題。因此，近年來，為了降低價格，提供長絲數更多且總纖度更大的碳纖維束。

【0003】 先前，關於使熱塑性樹脂形成為基質樹脂的短碳纖維強化熱塑性樹脂（Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic，以下記作「CFRTP」），能進行射出成形、生產性高，並且，與先前的未強化熱塑性樹脂或短玻璃纖維強化熱塑性樹脂相比，機械特性、滑動特性、電特性、尺寸穩定性等優異，因此作為高性能的工程（engineering）材料而受到關注，其需求急遽增加。

【0004】 通常，為獲得該 CFRTP，採用如下方法：將碳纖維束切斷為 3 mm~10 mm，將利用上漿劑集束後的短碳纖維束、或粉碎至 1 mm 以下的碳纖維磨碎纖維（milled fiber）與熱塑性樹脂的顆粒（pellet）或粉末（powder）一同供給至壓出機，進行熔融混練而成為顆粒之後，利用射出成形機或壓出成形機形成上述 CFRTP。

【0005】 先前，製造短碳纖維時，將長絲數為 1,000 根至 30,000 根左右的碳纖維用作原料。然而，近年來，為了降低短碳纖維的製造成本（cost），當製造短碳纖維時，努力將長絲數較先前更多的碳纖維束用作原料。即，需要使用長絲數多且總纖度大的碳纖維束來製造短碳纖維。

【0006】 當製造長絲數多且總纖度大的碳纖維束時，為了順利地除去鍛燒時的反應熱，一般以扁平的形態進行操作。

結果，當將長絲數多且總纖度大的碳纖維束作為原料來製造短碳纖維束時，使此種碳纖維束的扁平度較先前更高，從而上漿劑容易浸透至碳纖維束的內部，因上述等理由，能製造扁平度高的短碳纖維束。

然而，專利文獻 4 中，關於短切形狀，記載為大致矩形，且一邊的長度為 1.5 mm~6 mm。若一邊的長度為短於 3 mm 左右的距離，則即便每單位長度的重量為 1.7 mg，剖面的扁平度亦會變低，製造時仍會引起乾燥不良，從而存在需要使生產速度下降的問題。

【0012】 如以上所述，於短碳纖維束中，難以不使碳纖維的分散性或成形物的物性下降而提高短碳纖維束的流動性、且以良好的生產性製造大量的短碳纖維束。

[先行技術文獻]

【0013】 [專利文獻 1]日本專利特開平 5-261729 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 5-261730 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2011-208285 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開平 11-81146 號公報

### 【發明內容】

【0014】 本發明的目的在於提供一種將長絲數多且總纖度大的碳纖維束作為原料，即便上漿劑的附著量較低，亦能表現出良好的操作性及高生產性的短碳纖維束、及該短碳纖維束的製造方法。

【0015】 本發明的上述目的可由下述的本發明的各態樣達成。

【0016】 (1)一種短碳纖維束，包含總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束、及相對於短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%以上、5 質量%以下的上漿劑，

沿上述碳纖維束的纖維方向的短碳纖維束的長度 (L) 為 1

mm 以上、50 mm 以下，

上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的長徑（ $D_{max}$ ）與短徑（ $D_{min}$ ）之比（ $D_{max}/D_{min}$ ）為 6.0 以上、18.0 以下，上述短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。

（2）如（1）項所述的短碳纖維束，其中，短碳纖維束的長度（ $L$ ）、與短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的短徑（ $D_{min}$ ）之比（ $L/D_{min}$ ）為 5 以上、30 以下。

（3）如（1）或（2）項所述的短碳纖維束，其中，體積密度為 200 g/L 以上、650 g/L 以下。

（4）如（1）至（4）中任一項所述的短碳纖維束，其中，上述上漿劑是以自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂為主成分的上漿劑。

（5）一種短碳纖維束的製造方法，使 30°C 下的黏度為 3000 Pa·s 以下的一次上漿劑，以 0.3 重量%以上、1.5 重量%以下的量附著於總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束之後，將每單位重量的碳纖維束的寬度設在 1/440 mm/tex 以上、1/100 mm/tex 以下的範圍，賦予含有二次上漿劑的上漿液，切斷上述碳纖維束，接著使上述上漿液乾燥。

**【0017】**（6）如（5）項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，上述一次上漿劑中含有自環氧系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、聚烯烴系樹脂、聚酯系樹脂及聚乙二醇中任選的 1 種

以上的樹脂。

(7) 如(5)項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，上述二次上漿劑含有自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂。

(8) 如(5)至(7)中任一項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，包含上述一次上漿劑及上述二次上漿劑的上漿劑相對於碳纖維束的附著量為 1 質量%~5 質量%。

(9) 一種碳纖維強化樹脂組成物的製造方法，包括如下步驟：相對於 100 質量份的基質樹脂，以 5 質量份以上、150 質量份以下的碳纖維量，調配(1)至(5)中任一項所述的短碳纖維束，然後，使上述基質樹脂與上述短碳纖維混合。

(10) 如(9)項所述的碳纖維強化樹脂組成物的製造方法，其中，上述基質樹脂包含，自如下述熱塑性樹脂群及其合金系樹脂中任選的 1 種以上的樹脂，

上述熱塑性樹脂群包括，聚碳酸酯樹脂、尼龍樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS) 樹脂、聚甲醛樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醚砜樹脂及聚醚醯亞胺樹脂。

(11) 一種顆粒或成型品的製造方法，使用利用如(9)或(10)所述的製造方法獲得的碳纖維強化樹脂組成物。

**【0018】** 而且，於本發明的根據其他觀點的方面中，具有以下的

態樣。

(12) 一種短碳纖維束，總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下，剖面的長徑 (Dmax) 與短徑 (Dmin) 之比 (Dmax/Dmin) 為 6.0 以上、18.0 以下，上漿劑的附著量為 1 質量%以上、5 質量%以下。

(13) 如 (12) 項所述的短碳纖維束，其中，體積密度為 200 g/L 以上、300 g/L 以下。

(14) 一種短碳纖維束的製造方法，對於總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束，在無撚合的狀態下賦予上漿液，於上漿劑乾燥之前切斷碳纖維束，且使該碳纖維束乾燥。

#### [發明的效果]

【0019】 作為本發明的短碳纖維束，於與基質樹脂的複合化步驟中，能發揮優良的加工性及操作性，若使用上述短碳纖維束則能獲得機械特性優良的成形物。而且，本發明的短碳纖維束為扁平形狀，故能大幅提高短碳纖維束製造的生產性。

#### 【圖式簡單說明】

無

#### 【實施方式】

【0020】 本發明的一實施方式中的短碳纖維束是以比較少的上漿劑量而兼具高流動性、即穩定供給性、分散性及高生產性的短碳纖維束。本實施方式中，所謂短碳纖維是指例如藉由切斷碳纖維而使長度處於後述的固定範圍的碳纖維。本實施方式的短碳纖

定，但自加工性方面考慮，較佳為如下方法：使含有上漿劑的上漿液附著於上述碳纖維束之後，繼續將上漿液處於濕潤狀態的碳纖維束切斷成規定長度，進行乾燥而製造。關於獲得短碳纖維束時的上漿劑的附著方法，並無特別限定，可採用如下等方式：將上漿液塗佈於一部分浸漬於上漿液中的輥（roll）的表面之後，使絲束接觸且附著於上述輥的接觸輥（touch roll）方式；或將絲束浸漬且賦予於上漿液中，根據情況使用軋輥（nip roller）以其擠壓量控制上漿液的附著量的浸漬方式。其中，在附著量及絲束寬度的控制方面，最佳的是使絲束在多個接觸輥上移行。

【0030】 上述上漿液中的上漿劑的濃度較佳為 0.5 質量%~30 質量%。上漿液的溶劑可根據上漿劑的類型而自水，乙醇或甲醇等醇類，丙酮或甲基乙基酮等酮類等，或二甲苯、二氯甲烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、四氫呋喃或甲苯等，或其等的混合系中適當地選擇而使用。

【0031】 而且，上述製造方法中，理想的是，對附著有上述上漿液之前的碳纖維束，附著 30℃ 下的黏度為 3000 Pa·s 以下、更理想的是 2500 Pa·s 以下的 0.3 重量%以上、1.5 重量%以下的一次上漿劑之後，附著上述上漿液（包含二次上漿液的上漿液，以下適當地簡稱為「二次上漿液」）。只要上述一次上漿劑的黏度與附著量在該範圍內，則能抑制附著上述二次上漿液的步驟的起毛，同時控制後述的碳纖維束的寬度。

作為一次上漿劑的成分，並無特別限定，可使用環氧系樹脂、

聚胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、聚烯烴系樹脂、聚酯系樹脂或聚乙二醇等。其等亦可使用 1 種或併用 2 種以上。根據情況，可含有乳化劑或界面活性劑等。

【0032】 進而，上述製造方法中，較佳為，於附著上述二次上漿液之前，將每單位重量的碳纖維束的寬度設在  $1/450 \text{ mm/tex}$  以上、 $1/100 \text{ mm/tex}$  以下的範圍，賦予二次上漿液。若碳纖維束的寬度為  $1/450 \text{ mm/tex}$  以上，則容易控制含液量而提高集束性。而且，若碳纖維束的寬度為  $1/100 \text{ mm/tex}$  以下，則可縮短二次上漿液充分浸透至纖維束內部所需的時間，故而，連續的工序 (process) 中不容易產生含浸不均，集束性提高。碳纖維束的寬度的更理想的範圍是  $1/370 \text{ mm/tex}$  以上、 $1/150 \text{ mm/tex}$  以下。碳纖維束的寬度若為  $1/370 \text{ mm/tex}$  以上、 $1/150 \text{ mm/tex}$  以下，則能促進二次上漿液的浸透，同時防止製備碳纖維束時起毛，從而能以良好的生產性製造具有適宜的短纖維的配向的短碳纖維束。

【0033】 附著二次上漿液之前的碳纖維束亦可為將自多個封裝 (package) 取出的纖維束連接而成的纖維束。將某一碳纖維封裝內的纖維束的端部、與其它封裝的纖維束的端部連接時的方法並無特別限定，理想的是藉由空氣 (air) 絡合而連接。其原因在於，當在使絲藉由直接結合等而連接的情況下製造短碳纖維束時，加工性明顯劣化。利用空氣絡合而形成的 2 根以上的纖維束彼此的連接部具有良好的加工性，且該連接部對產品品質的影響少，故而較佳。

## 申請專利範圍

1. 一種短碳纖維束，包含總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束、及相對於上述短碳纖維束的總體質量而言為 1 質量%以上、5 質量%以下的上漿劑；該短碳纖維束中，

沿上述碳纖維束的纖維方向的上述短碳纖維束的長度（L）為 1 mm 以上、50 mm 以下，

上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的長徑（Dmax）與短徑（Dmin）之比（Dmax/Dmin）為 6.0 以上、18.0 以下，

上述短碳纖維束的表面上所存在的單纖維的配向參數為 4.0 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的短碳纖維束，其中，上述短碳纖維束的沿纖維方向的長度（L）、與上述短碳纖維束的與纖維方向垂直的剖面的上述短徑（Dmin）之比（L/Dmin）為 5 以上、30 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的短碳纖維束，其中，上述短碳纖維束的體積密度為 200 g/L 以上、650 g/L 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的短碳纖維束，其中，上述上漿劑是含有自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂的上漿劑。

5. 如申請專利範圍第 3 項所述的短碳纖維束，其中，上述上漿劑是含有自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、

改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂的上漿劑。

6. 一種短碳纖維束的製造方法，使 30°C 下的黏度為 3000 Pa·s 以下的一次上漿劑，以 0.3 重量%以上、1.5 重量%以下的量附著於總纖度為 25,000 dtex 以上、45,000 dtex 以下的碳纖維束之後，將每單位重量的上述碳纖維束的寬度設在 1/440 mm/tex 以上、1/100 mm/tex 以下的範圍，賦予含有二次上漿劑的上漿液，切斷上述碳纖維束，接著使上述上漿液乾燥。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，上述一次上漿劑中含有自環氧系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、聚烯烴系樹脂、聚酯系樹脂及聚乙二醇中任選的 1 種以上的樹脂。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，上述二次上漿劑包含自胺基甲酸酯系樹脂、尼龍系樹脂、改質烯烴系樹脂、改質環氧系樹脂及水溶性尼龍系樹脂中任選的 1 種以上的熱塑性樹脂。

9. 如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中任一項所述的短碳纖維束的製造方法，其中，包含上述一次上漿劑及上述二次上漿劑的上漿劑相對於上述碳纖維束的附著量為 1 質量%~5 質量%。

10. 一種碳纖維強化樹脂組成物的製造方法，包括如下步驟：相對於 100 質量份的基質樹脂，以 5 質量份以上、150 質量份以下的碳纖維量，調配申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的

短碳纖維束，然後，使上述基質樹脂與上述短碳纖維混合。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述的碳纖維強化樹脂組成物的製造方法，其中，上述基質樹脂包含，自如下述熱塑性樹脂群及其合金系樹脂中任選的 1 種以上的樹脂，

上述熱塑性樹脂群包括，聚碳酸酯樹脂、尼龍樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、丙烯酸丁二烯苯乙烯樹脂、聚甲醛樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醚砜樹脂及聚醚醯亞胺樹脂。

12. 一種顆粒的製造方法，使用利用如申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述的製造方法獲得的碳纖維強化樹脂組成物。

13. 一種成型品的製造方法，使用利用如申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述的製造方法獲得的碳纖維強化樹脂組成物。