

(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  
2011年7月28日(28.07.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/089929 A1

- (51) 国際特許分類:  
D06M 15/53 (2006.01) D06M 101/40 (2006.01)  
C08G 18/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/050069
- (22) 国際出願日: 2011年1月6日(06.01.2011)
- (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 2010-009757 2010年1月20日(20.01.2010) JP  
特願 2010-009756 2010年1月20日(20.01.2010) JP  
特願 2010-009755 2010年1月20日(20.01.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平野啓之(HIRANO, Noriyuki) [JP/JP]; 〒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). 土谷敦岐

(TSUCHIYA, Atsuki) [JP/JP]; 〒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). 本間雅登(HON-MA, Masato) [JP/JP]; 〒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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(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,

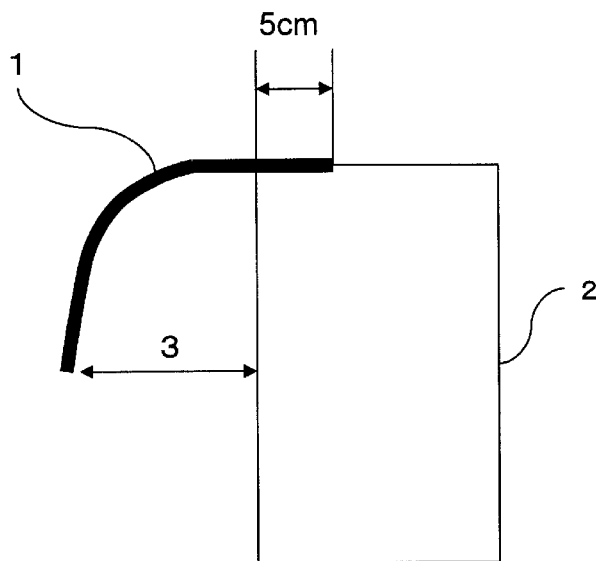
[続葉有]

(54) Title: CARBON FIBER BUNDLES

(54) 発明の名称: 炭素繊維束

[図1]

【図1】



(57) Abstract: A carbon fiber bundle comprising carbon fibers and a sizing agent, wherein said sizing agent comprises a water-soluble polyurethane resin having an SP value of 11.2-13.3 and adheres, at a ratio of 0.5-7 mass %, to said carbon fibers. A carbon fiber bundle comprising carbon fibers and a sizing agent, wherein said sizing agent comprises the following component (A) together with components (B1) or (B2) and adheres, at a ratio of 0.5-7 mass%, to said carbon fibers: (A) 73-98 mass% of a polyoxyalkylene unit; and (B1) 0.5-15 mass% of an aromatic ester unit and 1.5-10 mass% of an aromatic urethane unit; or (B2) 0.5-10 mass% of an aromatic ester unit and 1.5-11 mass% of an aliphatic urethane unit. Thus, carbon fiber bundles, which have good handling properties during the production and processing thereof, show excellent collectability and are highly spreadable in an aqueous dispersion medium even at a high concentration, are provided.

(57) 要約: 炭素繊維とサイジング剤を有してなる炭素繊維束において、前記サイジング剤は、SP値が11.2~13.3の水溶性ポリウレタン樹脂からなり、該サイジング剤が前記炭素繊維に0.5~7質量%の割合で付着している炭素繊維束。炭素繊維とサイジング剤を有してなる炭素繊維束において、前記サイジング剤は、下記(A)に示される成分

と、(B1)または(B2)に示される成分で構成され、該サイジング剤が前記炭素繊維に0.5~7質量%の割合で付着している炭素繊維束。(A)ポリオキシアルキレンユニット73~98質量%(B1)芳香族エステルユニット0.5~15質量%、芳香族ウレタンユニット1.5~10質量%(B2)芳香族エステルユニット0.5~10質量%、脂肪族ウレタンユニット1.5~11質量% 繊維束を製造、加工する際の取り扱い性が良好であり、集束性に優れ、かつ高濃度でも水系分散媒中の開繊性に優れる炭素繊維束を提供する。



WO 2011/089929 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))  
NE, SN, TD, TG).

## 明 細 書

**発明の名称**：炭素繊維束

### 技術分野

[0001] 本発明は、チョップド繊維への加工性、チョップド繊維の取扱い性に適した集束性、および抄紙プロセスに代表される水を媒体とするプロセスに適した開繊性を有する炭素繊維束に関する。

### 背景技術

[0002] 炭素繊維をマトリックス樹脂と複合させた炭素繊維強化複合材料は、軽量性、力学特性、導電性および寸法安定性等に優れることから、自動車、航空機、電気・電子機器、光学機器、スポーツ用品、建築材料などの幅広い分野で活用されている。

[0003] 炭素繊維複合材料には多くの成形方法が知られているが、成形に用いられる基材を得る方法の一つとして、炭素繊維を湿式抄紙プロセスに代表される水系プロセスで加工する方法がある。例えば、チョップド繊維を水系媒体中に分散させて紙や不織布に加工した後、各種樹脂を母材として複合材料基材とするものである。燃料電池の電極基材等が、この抄紙プロセスにより製造される。

[0004] 湿式抄紙プロセスでは、チョップド繊維を水系分散媒に分散させて抄紙する。抄紙品の品質を高めるには、炭素繊維の集束性と水系分散媒中での開繊性が要求される。集束性は、カット時の繊維長の均一化や、チョップド繊維をフィードする際のプロセス性において重要である。開繊性は繊維束が単繊維レベルで分散するための特性であり、抄紙品質に直接的に影響する。炭素繊維束の集束性と開繊性が優れるほど、炭素繊維強化複合材料の力学特性や導電特性が向上する。

[0005] このような背景から、水系プロセスに用いる炭素繊維束では、通常特定の樹脂をサイジング剤として付着させ、集束性および開繊性の改善を図っている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1では、界面活性剤を主成分とするサイジング剤を付着させた水系プロセス用炭素繊維が開示されている。また、特許文献2では、ポリオキシシアルキレンと脂肪族炭化水素からなる親水性化合物をサイジング剤として付着させた抄紙用炭素繊維が開示されている。さらに、特許文献3には、HLB値9～17の界面活性剤およびポリビニルアルコール系水溶性熱可塑樹脂からなるサイジング剤を付着させた炭素繊維が開示されている。
- [0007] ところで、ウレタン樹脂は、弾性、強靱性、接着性等に優れることから、繊維のサイジング剤にしばしば用いられる。例えば、特許文献4には、ポリエーテルポリウレタンあるいはポリエステルポリウレタン樹脂をサイジング剤として使用した炭素繊維束が開示されている。
- [0008] また、特許文献5には、芳香族ポリウレタンと非芳香族ポリウレタンの混合物をサイジング剤として用い、取り扱い性、複合材料の機械特性および導電性に優れる炭素繊維チョップドストランドが開示されている。
- [0009] また、特定の溶解度パラメーター（SP値）を持つサイジング剤を炭素繊維に付着させた炭素繊維束が、特許文献6に開示されている。特定範囲のSP値を有するサイジング剤を用いることで、ゴム含有樹脂との接着性を向上させている。
- [0010] 特許文献1：国際公開第2006/019139号パンフレット  
特許文献2：特開2006-219808号公報  
特許文献3：特開2000-54269号公報  
特許文献4：特開2007-231441号公報  
特許文献5：特開2003-165849号公報  
特許文献6：特開2003-247127号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、特許文献 1～3 の技術では、集束性と開繊性の両立は容易ではなく、特に水系分散媒中の炭素繊維濃度を上げて目付の高い抄紙を得ようとする、繊維の開繊性が不十分であったり、再凝集したりして基材の品位が落ち、成形品の力学特性が十分に発揮できない問題があった。
- [0012] 特許文献 4 の繊維束では、破断伸度が 400% 以下のポリエステル系ポリウレタン樹脂を付着させることで、熱可塑樹脂との接着性向上を図っているものの、水系プロセスで優れた性質を示すことは開示も示唆もされていない。
- [0013] また、特許文献 5 の炭素繊維チョップドストランドが水系プロセスで優れた性質を示す事は、開示も示唆もされていない。
- [0014] また、特許文献 6 のサイジング剤が付与された炭素繊維束が、水系プロセスで優れた性質を示す事は、開示も示唆もされていない。
- [0015] このように、集束性と水系分散媒での開繊性を両立した炭素繊維束が要求されている。炭素繊維強化複合材料の場合、炭素繊維の割合が多いほど力学特性や導電性に優れるため、高い炭素繊維濃度で加工できれば、より優れた基材を得ることができる。また、繊維束を製造、加工する際の取り扱い性も重要であり、ポビンへの巻き取りや加工時のプロセス性は、繊維束に常に要求される特性である。
- [0016] 本発明の目的は、繊維束を製造、加工する際の取り扱い性が良好であり、集束性に優れ、かつ高濃度でも水系分散媒中の開繊性に優れる炭素繊維束を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0017] 本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、上記課題を達成することができる、次の炭素繊維束を見出した。本発明は、以下に示す二つの態様を有する。
- [0018] 第一の態様は、炭素繊維とサイジング剤を有してなる炭素繊維束において、前記サイジング剤は、SP 値が 11.2～13.3 の水溶性ポリウレタン樹脂からなり、該サイジング剤が前記炭素繊維に 0.5～7 質量% の割合で

付着している炭素繊維束である。

[0019] 第二の態様は、炭素繊維とサイジング剤を有してなる炭素繊維束において、前記サイジング剤は、下記（A）に示される成分と、（B1）または（B2）に示される成分で構成されるポリウレタン樹脂からなり、該サイジング剤が前記炭素繊維に0.5～7質量%の割合で付着している炭素繊維束である。

（A）ポリオキシアルキレンユニット73～98質量%、

（B1）芳香族エステルユニット0.5～15質量%、芳香族ウレタンユニット1.5～10質量%

（B2）芳香族エステルユニット0.5～10質量%、脂肪族ウレタンユニット1.5～11質量%

本発明の炭素繊維束は、前記ポリウレタン樹脂が、ポリオキシアルキレンユニット85～97質量%、芳香族エステルユニット0.8～9質量%、芳香族ウレタンユニット2.3～6.5質量%で構成されることが好ましい。

[0020] 本発明の炭素繊維束に用いるポリウレタン樹脂からなるサイジング剤は、前記ポリウレタン樹脂が、ポリオキシアルキレンユニット89～94質量%、芳香族エステルユニット3～6質量%、芳香族ウレタンユニット3～5質量%で構成されることが好ましい。

[0021] 本発明の炭素繊維束に用いるポリウレタン樹脂からなるサイジング剤は、前記芳香族ウレタンユニットがトリレンジイソシアネートからなることが好ましい。

[0022] 本発明の炭素繊維束に用いるポリウレタン樹脂からなるサイジング剤は、230℃、15分における熱重量減少が30%以下であることが好ましい。

[0023] 本発明の炭素繊維束に用いるポリウレタン樹脂からなるサイジング剤は、前記ポリウレタン樹脂が、ポリオキシアルキレンユニット78～98質量%、芳香族エステルユニット2.5～9質量%、脂肪族ウレタンユニット4.5～8.5質量%で構成されることが好ましい。

[0024] 本発明の炭素繊維束に用いるポリウレタン樹脂からなるサイジング剤は、

前記ポリウレタン樹脂が、ポリオキシアルキレンユニット83～97質量%、芳香族エステルユニット3～6質量%、脂肪族ウレタンユニット4.5～6.5質量%で構成されることが好ましい。

[0025] 本発明の炭素繊維束に用いるポリウレタン樹脂からなるサイジング剤は、前記脂肪族ウレタンユニットがイソホロンジイソシアネートからなることが好ましい。

[0026] 本発明の炭素繊維束は、前記ポリオキシアルキレンユニットが、重量平均分子量が4,000以上21,000以下のポリアルキレングリコールからなることが好ましい。

[0027] 本発明の炭素繊維束に用いるポリウレタン樹脂からなるサイジング剤は、前記ポリオキシアルキレンユニットがポリエチレングリコールからなることが好ましい。

[0028] 本発明の炭素繊維束に用いるポリウレタン樹脂からなるサイジング剤は、前記芳香族エステルユニットがテレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)またはイソフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)からなることが好ましい。

[0029] 本発明の炭素繊維束は、ドレープ値が2～20cmであることが好ましい。

[0030] 本発明の炭素繊維束は、前記炭素繊維束が1,000～60,000本の単繊維からなることが好ましい。

[0031] 本発明の炭素繊維束は、前記炭素繊維束が繊維長1～20mmのチョップド繊維であることが好ましい。

### 発明の効果

[0032] 本発明の炭素繊維束は、繊維束を製造、加工する際の取り扱い性に優れ、さらに繊維の集束性と水系分散媒中の開繊性を両立したものであり、炭素繊維濃度を上げた場合でも単繊維レベルの均一分散が可能であり、力学特性および導電性に優れた抄紙基材を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0033] [図1] 図1は、炭素繊維束のドレープ値の測定法を説明する概略図である。

## 発明を実施するための形態

[0034] まず、本発明の炭素繊維束の構成要素について説明する。

### [炭素繊維]

炭素繊維は、PAN系、ピッチ系、レーヨン系などが使用できるが、得られる成形品の強度と弾性率とのバランスの観点から、PAN系炭素繊維が好ましい。これらは、市販品として入手可能である。また、サイジング剤への付着性を高め均一な皮膜を形成させるために、炭素繊維には表面処理が施されていても良い。表面処理としては、液相中での薬液酸化や電解酸化、あるいは気相酸化が挙げられるが、電解質水溶液中で炭素繊維を陽極として酸化処理する電解酸化が、簡便かつ強度低下が抑えられるために好ましい。電解処理液は特に限定されないが、硫酸、硝酸等の無機酸や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基、あるいは硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム等の無機塩が挙げられる。

[0035] 炭素繊維束とは、炭素繊維の単繊維（フィラメント）が集束された形態であり、通常フィラメント数は1,000～60,000本程度である。炭素繊維の取り扱い性および開繊性の観点から、3,000～40,000本が好ましい。より好ましくは6,000～24,000本である。

[0036] 炭素繊維束を構成する炭素繊維（フィラメント）の直径は、3～15  $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは5～10  $\mu\text{m}$ である。

[0037] また、本発明の炭素繊維束には、発明の目的を損なわない範囲で少量の他の繊維種が含まれていても良い。他の繊維種としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、ボロン繊維、金属繊維などの高強度高弾性率繊維が挙げられ、これらを1種以上含有してもよい。

### [サイジング剤]

本発明の第一の態様において、サイジング剤は水溶性ポリウレタン樹脂からなり、該水溶性ポリウレタン樹脂はポリオールユニットとウレタンユニットから構成される。この水溶性ポリウレタン樹脂は、ジイソシアネートにポ



リオールを縮合して得ることができ、ポリオールはポリオールユニットを、ジイソシアネートはウレタンユニットを構成する。水溶性とする観点から、ポリオールとしては、ポリアルキレングリコールが含まれる必要がある。また、ポリオールは、ポリアルキレングリコールに加え、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールから選ばれる1種または複数種を併用することができる。ジイソシアネートとポリオールの縮合は重付加（付加重合）反応であり、低分子の生成・分離を伴わないため、本発明のサイジング剤を構成するポリオールユニットおよびウレタンユニットの質量比には、それぞれのユニットを構成する原料の質量比が反映される。すなわち、本発明における各ユニットの質量%は、原料であるポリオールとジイソシアネートの合計質量に対する、各原料の質量%である。ポリオールの質量%としては、94～99.2質量%が好ましい。

[0038] 本発明の第一の態様で使用できるポリアルキレングリコールは、水系分散媒中で炭素繊維束が高い開繊性を示すために、親水性である必要があり、例えば、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、PEG/PPGブロック重合体、PEG/PPGランダム重合体等が挙げられる。なかでも、ポリエチレングリコールが好ましい。特に、炭素繊維束の取り扱い性、集束性および水系分散媒での開繊性のバランスの観点から、このポリアルキレングリコールの重量平均分子量を4,000以上21,000以下とすることが好ましい。ポリアルキレングリコール成分は分子量により親水性や皮膜の柔軟性が変化する。分子量が適切な範囲にあることで、高い開繊性を示しつつ、より集束性や取り扱い性に優れたサイジング剤を得ることができる。

[0039] なお、ポリアルキレングリコール成分は、異なる重量平均分子量を持つ複数種を混ぜ合わせて使用することもできる。その場合のポリアルキレングリコールの重量平均分子量は、次の計算式で求めることができる。

[0040]

[数1]

$$M_w = \frac{W_1}{\sum W_n} M_{w_1} + \frac{W_2}{\sum W_n} M_{w_2} + \dots + \frac{W_n}{\sum W_n} M_{w_n}$$

[0041] ここで、 $M_w$ は重量平均分子量を表し、 $W$ はポリアルキレングリコール成分の質量%を表す。

[0042] また、ポリオール成分として、ポリアルキレングリコールに加え、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールから選ばれる1種または複数種を併用することができる。

[0043] ポリエステルポリオールは、グリコールとカルボン酸の脱水縮合により得ることができる。脱水縮合に使用できるグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール等が挙げられる。また、ジカルボン酸成分としては、アジピン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバチン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェン酸、ウビド酸、2-メチルテレフタル酸、4-メチルフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

[0044] ポリカプロラクトンポリオールは、 $\epsilon$ -カプロラクトンと各種アルコールを原料とするポリオールである。例えばDIC(株)製ポリライトOD-X-2155, OD-X-640, OD-X-2586、ダイセル化学(株)製プラクセル205, 210, 220, 303, 305等が市販品として入手可能である。

[0045] ポリカーボネートポリオールは、分子鎖中にカーボネート構造を有するポリオールである。例えばダイセル化学(株)製プラクセルGD205, GD210, GD220等が、市販品として入手可能である。

[0046] また、サイジング剤の取り扱い性、集束性および開繊性を損なわない範囲で、水を除く他のヒドロキシル基を有する化合物を含有することができる。このような化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメ

チロールプロパン、ソルビトール、カテコール、ビスフェノールA等が挙げられる。

[0047] 本発明の第一の態様で使用できるジイソシアネートとしては、フェニルジイソシアネート、メチレンジフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。皮膜の柔軟性と強靱性の観点から、トリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートが好ましい。

[0048] このように、本発明において、サイジング剤に用いるポリウレタン樹脂を構成するウレタンユニットは、トリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートから構成されることが好ましいが、ここで説明される「トリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートからなる」とは、当該ジイソシアネート成分が全ジイソシアネート成分の90質量%以上であることを意味する。

[0049] 本発明の第二の態様で用いるサイジング剤は、ジイソシアネートに、ポリアルキレングリコールおよび芳香族エステルを含有するポリオールを縮合して得ることができる。ここで、芳香族エステルを含有するポリオールとは、グリコール成分と芳香族ジカルボン酸成分を脱水縮合して得られるものである。ジイソシアネートと、ポリアルキレングリコールおよび芳香族エステルを含有するポリオールが縮合することで、ジイソシアネートはウレタンユニットを、ポリアルキレングリコールはポリオキシアルキレンユニットを、芳香族エステルを有するポリオールは芳香族エステルユニットを構成する。

[0050] イソシアネートとアルコールの縮合は重付加（付加重合）反応であり、低分子の生成・分離を伴わないため、本発明のサイジング剤を構成するポリオキシアルキレンユニット、芳香族エステルユニットおよびウレタンユニットの質量比には、それぞれのユニットを構成する原料の質量比が反映される。すなわち、本発明における各ユニットの質量%は、上記3種の原料の合計質

量に対する、各原料の質量%である。

- [0051] 本発明の第二の態様で使用できるポリアルキレングリコールは、上記した本発明の第一の態様で使用できるポリアルキレングリコールと同様、水系分散媒中で炭素繊維束が高い開繊性を示すために、親水性である必要があり、例えば、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、PEG/PPGブロック重合体、PEG/PPGランダム重合体等が挙げられる。なかでも、ポリエチレングリコールが好ましい。
- [0052] また、サイジング剤の取り扱い性、集束性および開繊性を損なわない範囲で、水を除く他のヒドロキシル基を有する化合物を含有することができる。このような化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、カテコール、ビスフェノールA等が挙げられる。
- [0053] なお、上述のとおり、本発明において、サイジング剤に用いるポリウレタン樹脂を構成するポリオキシアルキレンユニットは、ポリエチレングリコールから構成されることが好ましいが、ここで説明される「ポリエチレングリコールからなる」とは、ポリエチレングリコールが全アルキレングリコール成分の90質量%以上であることを意味する。
- [0054] 炭素繊維束の取り扱い性、集束性および水系分散媒での開繊性のバランスの観点から、ポリアルキレングリコールの重量平均分子量は、4,000以上21,000以下が好ましい。ポリアルキレングリコール成分は分子量により親水性や皮膜の柔軟性が変化する。分子量が適切な範囲にあることで、高い開繊性を示しつつ、より集束性や取り扱い性に優れたサイジング剤を得る事ができる。
- [0055] なお、ポリアルキレングリコール成分は、異なる重量平均分子量を持つ複数種を混ぜ合わせて使用することもできる。その場合のポリアルキレングリコールの重量平均分子量は、前述の計算式で求めることができる。
- [0056] 芳香族エステルを含有するポリオールは、グリコールと芳香族カルボン酸

の脱水縮合により得ることができる。脱水縮合に使用できるグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール等が挙げられる。また、芳香族ジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェン酸、ウビド酸、2-メチルテレフタル酸、4-メチルフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。集束性と開繊性のバランスに優れたサイジング剤を得られることから、グリコール成分としてはエチレングリコールが好ましく、芳香族ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸あるいはイソフタル酸が好ましい。従って、芳香族エステルを含有するポリオールとしては、これらの縮合体であるテレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)あるいはイソフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)が好ましい。

[0057] また、サイジング剤の取り扱い性、集束性および開繊性を損なわない範囲で、他のグリコール、芳香族カルボン酸およびその脱水縮合体を含有することができる。このような化合物としては、たとえば芳香族エステルを含有するポリオールを得るために使用できる上記グリコールおよび芳香族カルボン酸成分が挙げられる。

[0058] なお、上述のとおり、本発明を構成する芳香族エステルユニットは、テレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)あるいはイソフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)から構成されることが好ましいが、ここで説明される「テレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)あるいはイソフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)からなる」とは、当該芳香族エステル成分が全芳香族エステル成分の90質量%以上であることを意味する。

[0059] 本発明の第二の態様で使用できるジイソシアネートには、芳香族ジイソシアネート、および脂肪族ジイソシアネートが含まれる。芳香族ジイソシアネートは、構造中に芳香環を含むジイソシアネートを意味し、縮合により芳香族ウレタンユニットを構成する。芳香族ジイソシアネートとしては、フェニルジイソシアネート、メチレンジフェニレンジイソシアネート、トリレンジ

イソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。より柔軟性と強靭性に優れた皮膜が得られることから、トリレンジイソシアネートが好ましい。

[0060] このように、本発明において、サイジング剤に用いるポリウレタン樹脂を構成する芳香族ウレタンユニットは、トリレンジイソシアネートから構成されることが好ましいが、ここで説明される「トリレンジイソシアネートからなる」とは、トリレンジイソシアネートが全芳香族ジイソシアネート成分の90質量%以上であることを意味する。

[0061] 本発明において、サイジング剤に用いるポリウレタン樹脂を構成する脂肪族ジイソシアネートは、直鎖または分岐アルキル、またはシクロアルキルを主骨格とするジイソシアネートを意味する。脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。皮膜の柔軟性と強靭性の観点から、イソホロンジイソシアネートが好ましい。

[0062] このように、本発明において、サイジング剤に用いるポリウレタン樹脂を構成する脂肪族ウレタンユニットは、イソホロンジイソシアネートから構成されることが好ましいが、ここで説明される「イソホロンジイソシアネートからなる」とは、イソホロンジイソシアネートが全芳香族ジイソシアネート成分の90質量%以上であることを意味する。

#### [サイジング剤付着炭素繊維束]

本発明の第一の態様において、水系分散媒中で、炭素繊維束が高濃度であっても高い開繊性を示すためには、サイジング剤が水溶性であり、かつSP値が11.2～13.4の範囲にあることが重要である。ここで、水溶性とは、水に分子レベルで「溶解」、すなわち、均一な液相となることを表す。ポリウレタン系のサイジング剤では、例えば特許文献4に記載されているように、ポリウレタン樹脂を水に分散させたものが汎用される。具体的には、

ポリウレタン樹脂を自己乳化、あるいは界面活性剤により乳化させる。ここで、乳化とは、互いに溶解しない二液体の一方が微粒子となって他方の液体中に分散し、エマルションを生成する現象（日本規格協会 J I S 工業用語大辞典 第3版, p-1352）である。すなわち、ポリウレタン樹脂が水に「乳化」している状態と「溶解」している状態は、大きく異なる。

[0063] 水に乳化させたポリウレタン系サイジング剤では、ポリウレタン自身は水との親和性が低いため、炭素繊維束表面に皮膜を形成した後に水系分散媒中で処理しても、ほとんど開繊性を示さない。良好な開繊性を示すためには、サイジング剤と水が相溶性を示すことが重要であり、水溶性のポリウレタン系サイジング剤を用いる必要がある。

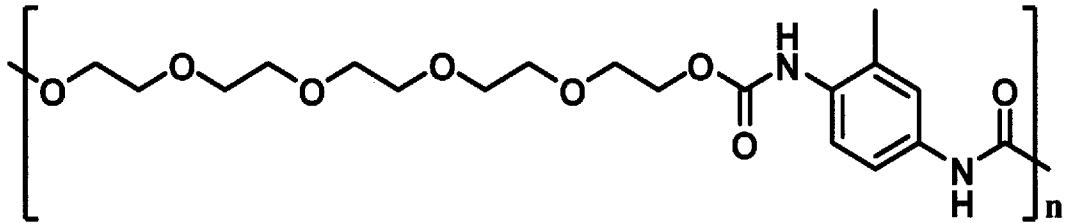
[0064] 一方で、例えば界面活性剤等、高い水溶性を有するサイジング剤を炭素繊維に付着させた場合、サイジング剤の水への溶解が早すぎて開繊性が不足したり、炭素繊維表面からサイジング剤が速やかに失われて再凝集したりして、特に高い目付けの抄紙を行った場合、品位が低下する。すなわち抄紙の高目付け化には、サイジング剤の水溶性が適切に制御されていることが重要である。

[0065] S P 値（溶解度パラメーター）は体積あたりの蒸発熱の平方根で定義されるが、2成分の溶解度の目安として使用される数値である。両者のS P 値の差が小さいほど溶解度は大きくなる。本発明の炭素繊維束において、水溶性ポリウレタン樹脂のS P 値が11.2～13.4の範囲にあると、水溶性が適切に制御され、高い開繊性を示す。好ましくは12.3～13.3である。この範囲外の場合、水溶性が不足するか、高すぎるかして開繊性が低下する。

[0066] 本発明において、S P 値はFedorsの方法（Polymer Engineering and Science, vol. 14, No. 2, p-147(1974)）により計算する。例えば、次の化学式で示されるポリウレタン樹脂のS P 値は、以下のようにして計算する。

[0067]

[化1]



[0068] 上記化学式で示されるポリウレタン樹脂には、繰返し単位中に、メチル基（ $-\text{CH}_3$ ）が1個、メチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）が10個、エーテル（ $-\text{O}-$ ）が6個、アミド（ $-\text{CONH}-$ ）が2個、フェニレンが1個含まれている。それぞれのユニットのモル蒸発熱 $\Delta e_i$ およびモル体積 $\Delta v_i$ は、上記文献によれば、それぞれ表1のとおり記載されている。

[0069] [表1]

【表1】

ユニット	モル蒸発熱 $\Delta e_i$ (cal/mol)	モル体積 $\Delta v_i$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	繰返し単位あたりの ユニット数	$\Sigma \Delta e_i$ (cal/mol)	$\Sigma \Delta v_i$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
$\text{CH}_3$	1125	33.5	1	1125	33.5
$\text{CH}_2$	1180	16.1	10	11800	161
O	800	3.8	6	4800	22.8
CONH	8000	9.5	2	16000	19
phenylene	7630	52.4	1	7630	52.4
合計				41355	288.7

[0070] ここで、SP値は、以下の式で表される。

[0071] [数2]

$$\delta \text{ (SP値)} = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}}$$

[0072]  $\Sigma \Delta e_i$ および $\Sigma \Delta v_i$ の値は表1のとおりであるから、SP値はそれぞれの値を上式にあてはめて、11.969と求められる。

本発明の第二の態様において、炭素繊維束の集束性と開繊性の両立には、



ポリウレタン樹脂を構成する成分であるポリオキシアルキレンユニット、芳香族エステルユニットおよびウレタンユニットの構成比が重要である。ポリオキシアルキレンユニットは、サイジング剤に親水性を付与し、炭素繊維束の水系分散媒への開繊性を向上させる。開繊性の向上に必要なポリオキシアルキレンユニットの含有量は、ウレタンユニットの構造によらず、各ユニットの合計質量に対し、73～98質量%である。

[0073] この下限値未満の場合、サイジング剤の親水性が不足するため、サイジング剤の分散液自体が製造できなかつたり、水系分散媒中で十分な開繊性を示さなかつたりする。また、この上限値を越える場合は、取り扱い性や集束性が不足する。

[0074] なお、開繊性の向上に好ましいポリオキシアルキレンユニットの含有量は、ウレタンユニットの構造により異なる。ウレタンユニットが芳香族ウレタンで構成される場合、好ましくは85～97質量%であり、より好ましくは89～94質量%である。

[0075] ウレタンユニットが脂肪族ウレタンで構成される場合、開繊性の向上に好ましいポリオキシアルキレンユニットの含有量は、各ユニットの合計質量に対し、好ましくは78～98質量%、より好ましくは83～97%であり、さらに好ましくは88～92%である。

[0076] 芳香族エステルユニットは、炭素繊維束の耐熱性および集束性を向上させる。開繊性の向上に必要な芳香族エステルユニットの含有量は、ウレタンユニットの構造により異なる。

[0077] ウレタンユニットが芳香族ウレタンで構成される場合、芳香族エステルユニットは、各ユニットの合計質量に対し、0.5～15質量%含む必要がある。この下限値未満であると、炭素繊維束の耐熱性が低下して工程通過性に影響を生じたり、集束性が低下したりする。また、この上限値を超えるとサイジング剤の親水性が不足するために、十分な開繊性を示さない。好ましくは0.8～9質量%であり、より好ましくは3～6質量%である。

[0078] ウレタンユニットが脂肪族ウレタンで構成される場合、芳香族エステルユ

ニットの含有量は、各ユニットの合計質量に対し、0.5～10質量%含まれる必要がある。好ましくは2.5～9質量%であり、より好ましくは3～6質量%である。

[0079] ウレタンユニットは、炭素繊維表面に形成される皮膜を柔軟・強靱なものとし、取り扱い性および集束性を向上させる。

[0080] ウレタンユニットが芳香族ウレタンで構成される場合、当該芳香族ウレタンユニットの含有量は、各ユニットの合計質量に対し、1.5～10質量%含む必要がある。この下限値未満であると、サイジング剤の柔軟性および強靱性が失われて皮膜が脆くなり、取り扱い性および集束性が低下する。この上限値を超えると、サイジング剤の親水性が不足するために、十分な開繊性を示さない。好ましくは2.3～6.5質量%であり、より好ましくは3～5質量%である。

[0081] ウレタンユニットが脂肪族ウレタンで構成される場合、当該脂肪族ウレタンユニットの含有量は、各ユニットの合計質量に対し、1.5～11質量%含む必要がある。この下限値未満であると、サイジング剤の柔軟性および強靱性が失われて皮膜が脆くなり、取り扱い性および集束性が低下する。この上限値を超えると、サイジング剤の親水性が不足するために、十分な開繊性を示さない。好ましくは4.5～8.5質量%であり、より好ましくは4.5～6.5質量%である。

[0082] このように、炭素繊維束が良好な取り扱い性、集束性および開繊性を示すためには、ポリオキシアルキレンユニット、芳香族エステルユニットおよびウレタンユニットが、特定の構成割合で含まれることが重要である。これらのユニットの構成割合については、原料の重量比以外にも、例えばIRスペクトルの吸収波長と強度から測定することができる。例えば、ポリオキシアルキレンユニットは $1070\sim 1150\text{cm}^{-1}$ （C—O—C伸縮）に、芳香族エステルユニットは $1717\sim 1750\text{cm}^{-1}$ （エステルC=O伸縮）に、芳香族ウレタンユニットは $1690\sim 1720\text{cm}^{-1}$ （ウレタンC=O伸縮）に特徴的な吸収を示すため、これらの吸収率等からポリオキシアルキレンユニット、芳香族エステルユニ

ットおよびウレタンユニットの構成割合を知ることができる。

[添加剤等]

第一の態様、第二の態様問わず、本発明において、サイジング剤に用いるポリウレタン樹脂の構成成分には、本発明の目的を損なわない範囲で、少量の他のユニットを含んでいてもよい。他のユニットとしては、例えば低分子量アルキレングリコール、シクロヘキサジオール、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン等が挙げられる。

[0083] また、本発明において用いるサイジング剤には、本発明の目的を損なわない範囲で、消泡剤、乳化剤、防腐剤、スライム防止剤、架橋剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、エポキシ樹脂、アクリル樹脂や種々の熱可塑性樹脂などの成分を含有してもよい。また、公知のサイジング剤を添加することもできる。

[サイジング剤の調製法]

本発明の第一の態様において、サイジング剤は、例えばポリオール成分にジイソシアネートを添加して重付加（付加重合）反応を進めることで得ることができる。

本発明の第二の態様において用いるサイジング剤は、例えば、以下の方法で得ることができる。すなわち、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを、加熱して脱水縮合させて芳香族エステルを含有するポリオールを生成させ、これにポリアルキレングリコールを加えて適当な温度まで冷却した後、ジイソシアネートを加えて重付加（付加重合）反応を進め、目的とするサイジング剤を得ることができる。

[0084] 第一の態様、第二の態様を問わず、本発明において、サイジング剤の炭素繊維への付着量は、集束性と開繊性のバランスの観点から、炭素繊維束100質量%に対し、0.5～7質量%の範囲であることが重要である。付着量がこの下限値未満であると、皮膜形成が不十分となり、炭素繊維束の集束性および開繊性が不足する。また、この上限値を超えると、繊維束が硬く取扱い性が不十分となるし、コスト面でも不利となる。好ましくは1～5質量%であり、より好ましくは1.2～3質量%である。

- [0085] 炭素繊維のサイジング処理は、通常サイジング剤の水系媒体に対する溶液または分散液（サイジング液）に連続炭素繊維束を浸漬したり、サイジング液を炭素繊維に滴下、散布あるいは噴霧した後、分散媒を乾燥・除去することで行う。
- [0086] 本発明の第二の態様において、エステルユニットに芳香族エステル、ウレタンユニットに芳香族ウレタンを用いた炭素繊維束では、乾燥温度が180℃以上であると、より集束性および開繊性に優れる。その理由は明らかではないが、揮発分が除去されたサイジング剤が流動性を示し、繊維を均一に被覆するためと考えられる。乾燥工程の温度を上げるためには、サイジング剤に芳香族エステルユニットおよび芳香族ウレタンユニットが含まれている必要がある。芳香族エステルユニットおよび芳香族ウレタンユニットは、サイジング剤の耐熱性を向上させて乾燥工程での熱分解を抑える。芳香族エステルユニットが含まれない場合、サイジング剤の熱分解が進み、皮膜の形成にムラができるため、集束性および開繊性が低下する。
- [0087] サイジング剤の耐熱性は、サイジング剤純分の熱重量減少（TG）測定で知ることができる。熱重量減少測定は、試料を特定の温度条件下静置したときの重量変化を測定するものであり、耐熱性が不足して熱分解が進むと、重量減少が大きくなる。230℃、15分処理でのサイジング剤の熱重量減少が30%以下であると、上記乾燥工程の温度範囲でも熱分解が抑えられ、より高い集束性を得ることができる。
- [0088] 本発明の炭素繊維束を抄紙プロセスに用いる場合には、前記サイジング剤が付着した連続繊維であるロービングを、ギロチンカッターなどの公知の切断機でカットしたチョップド繊維とする。このチョップド繊維の長さは特に限定されないが、1～20mm程度にカットすることが好ましい。カット長をこの範囲にすることで、抄紙のプロセス性と、力学特性および導電特性のバランスに優れた基材を得ることができる。
- [0089] また、本発明において用いるサイジング剤は、水系分散媒中の炭素繊維を高濃度にした場合でも開繊性が維持され、かついったん分散した単繊維の再

凝集を防ぐことができる。サイジング剤が水系分散媒に高い親和性を示すと同時に、炭素繊維への親和性にも優れているため優れた開繊性が発現したと考えられる。すなわち、親水性であるポリオキシアルキレンユニットと、疎水性である芳香族エステルユニットおよび芳香族ウレタンユニットが適切な割合でポリウレタン樹脂を構成することで、ポリオキシアルキレンユニットの親水性と、芳香族エステルおよび芳香族ウレタンユニットの炭素繊維への親和性のバランスが良好に制御され、優れた開繊性が発現したと考えられる。

## 実施例

[0090] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

[0091] 本発明の説明で用いられた炭素繊維の諸特性の測定手法は、以下のとおりである。

### (1) サイジング剤の付着量

サイジング剤が付着している炭素繊維を約5g採取し、耐熱製の容器に投入した。次にこの容器を120℃で3時間乾燥し、吸湿しないように注意しながら室温まで冷却後、秤量した炭素繊維の重量を $W_1$ (g)とし、続いて容器ごと、窒素雰囲気中、450℃で15分間加熱後、吸湿しないように注意しながら室温まで冷却し、秤量した炭素繊維の重量を $W_2$ (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式により求めた。

[0092] 付着量(重量%) =  $100 \times \{ (W_1 - W_2) / W_2 \}$

### (2) 集束性評価

炭素繊維束をカットし、チョップド繊維約70g[秤量値M(g)]を採取し、500mLのメスシリンダーに投入し、次に、このメスシリンダーを、厚さ4mmのゴムシートの上で、高さ2.54cmから60回タッピング処理した後に、メスシリンダー内のチョップド繊維の容量V(mL)を読み取った。この処理を経て、充填嵩密度Dを次式により求めた。

[0093]  $D = M / V$

測定回数は3回とし、充填嵩密度を測定回数で除した平均嵩密度をA～D

の4段階で評価した。A～Cが合格、Dが不合格である。

- [0094] A : 平均嵩密度が0.35以上  
B : 平均嵩密度が0.25以上、0.35未満  
C : 平均嵩密度が0.2以上、0.25未満  
D : 平均嵩密度が0.2未満

(3) 開繊性評価

(i) 開繊性評価 (通常)

6mm長にカットしたチョップド繊維0.05gを水300mLに投入し、20秒間ゆっくりと攪拌した後、20秒間静置する。炭素繊維の分散状態を目視で観察し、開繊性をA～Dの4段階で評価した。A～Bが合格、C～Dが不合格である。

- [0095] A : 未開繊束数が2個未満  
B : 未開繊束数が2個以上5個未満  
C : 未開繊束数が5個以上10個未満  
D : 未開繊束数が10個以上

(ii) 開繊評価 (高濃度)

6mm長にカットしたチョップド繊維2gを、水1,000mLの入った直径150mmの容器に投入し、60秒間ゆっくり攪拌した後、60秒間静置する。水をろ別して除き、得られたシート状の炭素繊維から2cm×2cmの小片を3つ切り出し、顕微鏡観察により未開繊束数を測定した。観察は小片の表裏両面について行い、未開繊束数の合計から、開繊性をA～Dの4段階で評価した。A～Cが合格、Dが不合格である。

- [0096] A : 未開繊束数が5個未満  
B : 未開繊束数が5個以上9個未満  
C : 未開繊束数が10個以上19個未満  
D : 未開繊束数が20個以上

(4) 耐熱性評価 (熱重量減少)

上皿式差動型示差熱天秤 (TG-DTA) を用い、サイジング剤純分30mgにつ

いて、空気雰囲気下、 $230^{\circ}\text{C}$ で定温熱重量減少測定を実施し、15分後のTG(%)を測定した。重量減少の割合から、耐熱性をA~Dの5段階で評価した。耐熱性が不足すると、熱分解物の発生に伴うプロセス性の低下や炭素繊維束の集束性低下のみならず、安全・環境面でも好ましくない。

- [0097] A : 熱重量減少が10%以下  
B : 熱重量減少が10%を超え、20%以下  
C : 熱重量減少が20%を超え、30%以下  
D : 熱重量減少が30%を超える

(4) ドレープ値の測定

$23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の雰囲気下、直方体の台の端に、30cmに切断した炭素繊維束を固定し、この時、炭素繊維束は台の端から25cm突き出るように固定した。すなわち、図1に示すように、炭素繊維束の端から5cmの部分が、台の端に来るようにした。この状態で30分間静置した後、台に固定していない方の炭素繊維の先端と、台の側面との最短距離を測定し、ドレープ値とした。測定本数は $n=5$ とし、平均値を採用した。

(5) サイジング剤溶出量の測定

サイジング剤を水で希釈して4重量%の水溶液または水分散液を調整した。これにろ紙(ADVANE社製No.2ろ紙、直径90mm)を1分間浸した後、 $60^{\circ}\text{C}$ 、2時間で減圧乾燥してろ紙にサイジング剤を付着させた。サイジング剤付着前後のろ紙重量から、サイジング剤の付着量を算出した。次に、このろ紙を水250mLに浸けてサイジング剤を溶出させた。1分後および5分後のろ紙乾燥重量を測定し、サイジング剤のろ紙からの溶出量(重量%)を算出した。

(参考例1: サイジング剤水溶液(a-1)の調製)

エチレングリコール2モルとテレフタル酸1モルを $180^{\circ}\text{C}$ で加熱攪拌し、酸価が1以下になるまで脱水縮合し、テレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)(BHET)を得た。

- [0098] ポリエチレングリコール(PEG)(重量平均分子量6,200)96.2重量

部、BHET 0.99重量部を120°Cに加熱し、トリレンジイソシアネート(TDI) 2.86重量部を加えて攪拌し、アルキレングリコール/芳香族エステル/芳香族ウレタン重付加体を得た。

[0099] 得られた重付加体を水で濃度10%に薄めて、サイジング剤水溶液(a-1)を得た。

(参考例2:サイジング剤水溶液(a-2)の調製)

PEG(重量平均分子量6,200)を93.7重量部、BHETを2.56重量部、TDIを3.72重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-2)を得た。

(参考例3:サイジング剤水溶液(a-3)の調製)

PEG(重量平均分子量6,200)を89.2重量部、BHETを5.49重量部、TDIを5.31重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-3)を得た。

(参考例4:サイジング剤水溶液(a-4)の調製)

PEG(重量平均分子量6,200)を85.1重量部、BHETを8.14重量部、TDIを6.76重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-4)を得た。

(参考例5:サイジング剤水溶液(a-5)の調製)

PEG(重量平均分子量7,000)を96.6重量部、BHETを0.88重量部、TDIを2.55重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-5)を得た。

(参考例6:サイジング剤水溶液(a-6)の調製)

PEG(重量平均分子量7,000)を90.3重量部、BHETを4.92重量部、TDIを4.76重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-6)を得た。

(参考例7:サイジング剤水溶液(a-7)の調製)

PEG(重量平均分子量7,000)を80.0重量部、BHETを11.62重量部、TDIを8.43重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイ



ジング剤水溶液(a-7)を得た。

(参考例 8 : サイジング剤水溶液(a-8)の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 97.6 重量部、BHET を 0.62 重量部、TDI を 1.80 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-8)を得た。

(参考例 9 : サイジング剤水溶液(a-9)の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 93.0 重量部、BHET を 3.55 重量部、TDI を 3.43 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-9)を得た。

(参考例 10 : サイジング剤水溶液(a-10)の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 90.2 重量部、BHET を 5.35 重量部、TDI を 4.44 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-10)を得た。

(参考例 11 : サイジング剤水溶液(a-11)の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 85.1 重量部、BHET を 8.65 重量部、TDI を 6.28 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-11)を得た。

(参考例 12 : サイジング剤水溶液(a-12)の調製)

PEG (重量平均分子量20,000) を 96.4 重量部、BHET を 1.84 重量部、TDI を 1.78 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-12)を得た。

(参考例 13 : サイジング剤水溶液(a-13)の調製)

PEG (重量平均分子量20,000) を 91.9 重量部、BHET を 4.67 重量部、TDI を 3.39 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-13)を得た。

(参考例 14 : サイジング剤水溶液(a-14)の調製)

PEG (重量平均分子量6,200) を 97.7 重量部と TDI を 2.33 重量部用い、BHET を使用せずに、参考例 1 と同様の条件で重付加してサイジ

ング剤水溶液(a-14)を得た。

(参考例 15 : サイジング剤水溶液(a-15)の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 98.1 重量部、BHET を 0.28 重量部、TDI を 1.61 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-15)を得た。

(参考例 16 : サイジング剤水溶液(a-16)の調製)

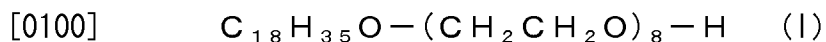
PEG (重量平均分子量20,000) を 98.8 重量部、BHET を 0.31 重量部、TDI を 0.91 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-16)を得た。

(参考例 17 : サイジング剤水溶液(a-17)の調製)

PEG (重量平均分子量4,000) を 69.5 重量部、BHET を 17.67 重量部、TDI を 12.83 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-17)を得た。

(参考例 18 : サイジング剤水溶液(a-18)の調整)

特許文献 1 (国際公開第2006/019139号パンフレット) の参考例 1 に従い、下記化学式 (I) で表される数平均分子量 600、HLB 11.3 のポリオキシエチレンオレイルエーテル 80 重量部と、下記化学式 (II) で表される数平均分子量1300、HLB 17 のポリオキシエチレンアルキルエーテル 20 重量部とを混合した界面活性剤 (A) を、濃度 20 重量%水溶液に調製し、サイジング剤水溶液(a-18)を得た。



(参考例 19 : サイジング剤水溶液(a-19)の調製)

PEG (重量平均分子量2,000) を 89.0 重量部、BHET を 2.8 重量部、TDI を 8.2 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-19)を得た。

(参考例 20 : サイジング剤水溶液(a-20)の調製)

PEG (重量平均分子量4,000) を 94.2 重量部、BHET を 1.5 重量

部、TDIを4.3重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-20)を得た。

(参考例21：サイジング剤水溶液(a-21)の調製)

PEG(重量平均分子量4,000)を90.6重量部、BHETを3.8重量部、TDIを5.6重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-21)を得た。

(参考例22：サイジング剤水溶液(a-22)の調製)

PEG(重量平均分子量25,750)を93.6重量部、BHETを3.7重量部、TDIを2.7重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-22)を得た。

(参考例23：サイジング剤水溶液(a-23)の調製)

PEG(重量平均分子量25,750)を87.2重量部、BHETを7.8重量部、TDIを5.0重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-23)を得た。

(参考例24：サイジング剤水溶液(a-24)の調製)

PEG(重量平均分子量31,500)を94.7重量部、BHETを3.1重量部、TDIを2.2重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-24)を得た。

(参考例25：サイジング剤水溶液(a-25)の調製)

PEG(重量平均分子量31,500)を89.3重量部、BHETを6.5重量部、TDIを4.2重量部用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-25)を得た。

(参考例26：サイジング剤水溶液(a-26)の調製)

PEGの代わりにポリプロピレングリコール(PPG)(重量平均分子量6,200)を96.2重量部用い、BHETを0.99重量部、TDIを2.86重量部を用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液(a-26)を得た。

(参考例27：サイジング剤水溶液(a-27)の調製)

T D I の代わりにメチレンジフェニレンジイソシアネート (M D I) を 6 . 6 2 重量部用い、P E G (重量平均分子量10,000) を 8 8 . 2 重量部、B H E T を 5 . 2 3 重量部用いた以外は、参考例 1 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-27)を得た。

(参考例 2 8 : サイジング剤水溶液(a-28)の調製)

エチレングリコール 2 モルとイソフタル酸 1 モルを 1 8 0 °C で加熱攪拌し、酸価が 1 以下になるまで脱水縮合し、イソフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル) (m-B H E T) を得た。

[0101] ポリエチレングリコール (P E G) (重量平均分子量10,000) 9 0 . 2 重量部と m-B H E T 5 . 3 5 重量部を 1 2 0 °C に加熱し、トリレンジイソシアネート (T D I) 4 . 4 4 重量部を加えて攪拌し、アルキレングリコール/芳香族エステル/芳香族ウレタン重付加体を得た。

得られた重付加体を水で濃度 1 0 % に薄めて、サイジング剤水溶液(a-28)を得た。

(参考例 2 9 : サイジング剤水溶液(a-29)の調製)

エチレングリコール 2 モルとテレフタル酸 1 モルを 1 8 0 °C で加熱攪拌し、酸価が 1 以下になるまで脱水縮合し、テレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル) (B H E T) を得た。

[0102] ポリエチレングリコール (P E G) (重量平均分子量6,200) 9 5 . 2 重量部と B H E T 0 . 9 8 重量部を 1 2 0 °C に加熱し、イソホロンジイソシアネート (I P D I) 3 . 8 4 重量部を加えて攪拌し、アルキレングリコール/芳香族エステル/脂肪族ウレタン重付加体を得た。

[0103] 得られた重付加体を水で濃度 1 0 % に薄めて、サイジング剤水溶液(a-29)を得た。

(参考例 3 0 : サイジング剤水溶液(a-30)の調製)

P E G (重量平均分子量6,200) を 9 2 . 5 重量部、B H E T を 2 . 5 3 重量部、I P D I を 4 . 9 7 重量部用いた以外は、参考例 2 9 と同様にしてサイジング剤水溶液(a-30)を得た。

(参考例 3 1 : サイジング剤水溶液 (a-31) の調製)

PEG (重量平均分子量6,200) を 87.6 重量部、BHET を 5.39 重量部、IPDI を 7.06 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-31) を得た。

(参考例 3 2 : サイジング剤水溶液 (a-32) の調製)

PEG (重量平均分子量6,200) を 83.1 重量部、BHET を 7.95 重量部、IPDI を 8.94 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-32) を得た。

(参考例 3 3 : サイジング剤水溶液 (a-33) の調製)

PEG (重量平均分子量7,000) を 95.7 重量部、BHET を 0.87 重量部、IPDI を 3.42 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-33) を得た。

(参考例 3 4 : サイジング剤水溶液 (a-34) の調製)

PEG (重量平均分子量7,000) を 88.8 重量部、BHET を 4.84 重量部、IPDI を 6.35 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-34) を得た。

(参考例 3 5 : サイジング剤水溶液 (a-35) の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 97.0 重量部、BHET を 0.62 重量部、IPDI を 2.42 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-35) を得た。

(参考例 3 6 : サイジング剤水溶液 (a-36) の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 91.9 重量部、BHET を 3.50 重量部、IPDI を 4.60 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-36) を得た。

(参考例 3 7 : サイジング剤水溶液 (a-37) の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 88.8 重量部、BHET を 5.27 重量部、IPDI を 5.92 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-37) を得た。

(参考例 38 : サイジング剤水溶液 (a-38) の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 83.2 重量部、BHET を 8.46 重量部、IPDI を 8.32 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-38) を得た。

(参考例 39 : サイジング剤水溶液 (a-39) の調製)

PEG (重量平均分子量20,000) を 95.8 重量部、BHET を 1.83 重量部、IPDI を 2.40 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-39) を得た。

(参考例 40 : サイジング剤水溶液 (a-40) の調製)

PEG (重量平均分子量20,000) を 90.8 重量部、BHET を 4.62 重量部、IPDI を 4.54 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-40) を得た。

(参考例 41 : サイジング剤水溶液 (a-41) の調製)

PEG (重量平均分子量2,000) を 86.4 重量部、BHET を 2.75 重量部、IPDI を 10.81 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-41) を得た。

(参考例 42 : サイジング剤水溶液 (a-42) の調製)

PEG (重量平均分子量4,000) を 92.7 重量部と IPDI を 1.47 重量部用い、IPDI を 5.80 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-42) を得た。

(参考例 43 : サイジング剤水溶液 (a-43) の調製)

PEG (重量平均分子量4,000) を 88.8 重量部、BHET を 3.76 重量部、IPDI を 7.40 重量部を用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-43) を得た。

(参考例 44 : サイジング剤水溶液 (a-44) の調製)

PEG (重量平均分子量25,750) を 92.7 重量部、BHET を 3.66 重量部、IPDI を 3.60 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-44) を得た。

(参考例 45 : サイジング剤水溶液 (a-45) の調製)

PEG (重量平均分子量25,750) を 85.7 重量部、BHET を 7.62 重量部、IPDI を 6.66 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-45) を得た。

(参考例 46 : サイジング剤水溶液 (a-46) の調製)

PEG (重量平均分子量31,500) を 94.0 重量部、BHET を 3.03 重量部、IPDI を 2.98 重量部を用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-46) を得た。

(参考例 47 : サイジング剤水溶液 (a-47) の調製)

PEG (重量平均分子量31,500) を 88.0 重量部、BHET を 6.39 重量部、IPDI を 5.59 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-47) を得た。

(参考例 48 : サイジング剤水溶液 (a-48) の調製)

IPDI の代わりに、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 3.81 重量部を用い、PEG (重量平均分子量6,200) を 93.6 重量部、BHET を 2.56 重量部用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-48) を得た。

(参考例 49 : サイジング剤水溶液 (a-49) の調製)

PEG (重量平均分子量7,000) を 90.2 重量部、BHET を 4.91 重量部、HDI を 4.87 重量部用いた以外は、参考例 48 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-49) を得た。

(参考例 50 : サイジング剤水溶液 (a-50) の調製)

PEG (重量平均分子量10,000) を 90.1 重量部、BHET を 5.35 重量部、HDI を 4.54 重量部用いた以外は、参考例 48 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-50) を得た。

(参考例 51 : サイジング剤水溶液 (a-51) の調製)

PEG の代わりにポリプロピレングリコール (PPG) (重量平均分子量10,000) 88.8 重量部を用い、BHET を 5.27 重量部、IPDI を 5.

9.2重量部用いた以外は、参考例29と同様にしてサイジング剤水溶液(a-51)を得た。

(参考例52：サイジング剤水溶液(a-52)の調製)

エチレングリコール2モルとイソフタル酸1モルを180℃で加熱攪拌し、酸価が1以下になるまで脱水縮合し、イソフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)(mBHET)を得た。

[0104] ポリエチレングリコール(PEG)(重量平均分子量10,000)88.8重量部とmBHET5.27重量部を120℃に加熱し、イソホロンジイソシアネート(IPDI)5.92重量部を加えて攪拌し、アルキレングリコール/芳香族エステル/脂肪族ウレタン重付加体を得た。

[0105] 得られた重付加体を水で濃度10%に薄めて、サイジング剤水溶液(a-52)を得た。

(参考例53：サイジング剤水溶液(a-53)の調製)

PEG(重量平均分子量6,200)を96.9重量部とIPDIを3.13重量部用い、BHETを使用せずに、参考例29と同様の条件で重付加してサイジング剤水溶液(a-53)を得た。

(参考例54：サイジング剤水溶液(a-54)の調製)

PEG(重量平均分子量10,000)を97.6重量部、BHETを0.28重量部、IPDIを2.17重量部用いた以外は、参考例29と同様にしてサイジング剤水溶液(a-54)を得た。

(参考例55：サイジング剤水溶液(a-55)の調製)

PEG(重量平均分子量20,000)を98.5重量部、BHETを0.31重量部、IPDIを1.23重量部用いた以外は、参考例29と同様にしてサイジング剤水溶液(a-55)を得た。

(参考例56：サイジング剤水溶液(a-56)の調製)

PEG(重量平均分子量7,000)を77.6重量部、BHETを11.28重量部、IPDIを11.09重量部用いた以外は、参考例29と同様にしてサイジング剤水溶液(a-56)を得た。



(参考例 57 : サイジング剤水溶液 (a-57) の調製)

ポリエチレングリコール (PEG) (重量平均分子量2,000) 1モル (91.99重量部) を120°Cに加熱し、トリレンジイソシアネート (TDI) 1モル (8.01重量部) を加えて攪拌し、PEG-TDI重付加体を得た。得られた重付加体を水で濃度10質量%に薄めて、サイジング剤水溶液(a-57)を得た。

(参考例 58 : サイジング剤水溶液 (a-58) の調製)

重量平均分子量4,000のPEGを使用した以外は、参考例57と同様にしてサイジング剤水溶液(a-58)を得た。なお、PEG-TDI重付加体を得るに際しての原料比は、PEG 1モル (95.83重量部)、TDI 1モル (4.17重量部) であった。

(参考例 59 : サイジング剤水溶液 (a-59) の調製)

重量平均分子量6,200のPEGを使用した以外は、参考例57と同様にしてサイジング剤水溶液(a-59)を得た。なお、PEG-TDI重付加体を得るに際しての原料比は、PEG 1モル (97.27重量部)、TDI 1モル (2.73重量部) であった。

(参考例 60 : サイジング剤水溶液 (a-60) の調製)

重量平均分子量7,000のPEGを使用した以外は、参考例57と同様にしてサイジング剤水溶液(a-60)を得た。なお、PEG-TDI重付加体を得るに際しての原料比は、PEG 1モル (97.57重量部)、TDI 1モル (2.43重量部) であった。

(参考例 61 : サイジング剤水溶液 (a-61) の調製)

重量平均分子量10,000のPEGを使用した以外は、参考例57と同様にしてサイジング剤水溶液(a-61)を得た。なお、PEG-TDI重付加体を得るに際しての原料比は、PEG 1モル (98.29重量部)、TDI 1モル (1.71重量部) であった。

(参考例 62 : サイジング剤水溶液 (a-62) の調製)

重量平均分子量20,000のPEGを使用した以外は、参考例57と同様にし

てサイジング剤水溶液(a-62)を得た。なお、PEG-TDI重付加体を得るに際しての原料比は、PEG 1モル(99.14重量部)、TDI 1モル(0.86重量部)であった。

(参考例63:サイジング剤水溶液(a-63)の調製)

重量平均分子量25,750のPEGを使用した以外は、参考例57と同様にしてサイジング剤水溶液(a-63)を得た。なお、PEG-TDI重付加体を得るに際しての原料比は、PEG 1モル(99.33重量部)、TDI 1モル(0.67重量部)であった。

(参考例64:サイジング剤水溶液(a-64)の調製)

重量平均分子量31,500のPEGを使用した以外は、参考例57と同様にしてサイジング剤水溶液(a-64)を得た。なお、PEG-TDI重付加体を得るに際しての原料比は、PEG 1モル(99.45重量部)、TDI 1モル(0.55重量部)であった。

(参考例65:サイジング剤水溶液(a-65)の調製)

重量平均分子量10,000のPEG 1モル(97.56重量部)と、メチレンジフェニレンジイソシアネート(MDI) 1モル(2.44重量部)を、参考例57と同様にして重付加させ、10質量%に水で希釈してサイジング剤水溶液(a-65)を得た。

(参考例66:サイジング剤水溶液(a-66)の調製)

重量平均分子量10,000のPEG 1モル(98.35重量部)と、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI) 1モル(1.65重量部)を、参考例57と同様にして重付加させ、10質量%に水で希釈してサイジング剤水溶液(a-66)を得た。

(参考例67:サイジング剤水溶液(a-67)の調製)

重量平均分子量2,000のPEGの代わりに、重量平均分子量10,000のポリプロピレングリコール(PPG) 1モル(98.29重量部)を用い、TDI量を1モル(1.71重量部)としてPEG-TDI重付加体を得た以外は、参考例57と同様にしてサイジング剤水溶液(a-67)を得た。

(参考例 68 : サイジング剤水溶液 (a-68) の調製)

エチレングリコール 1.2 モルとテレフタル酸 0.6 モルを 180°C で加熱攪拌し、酸価が 1 以下になるまで脱水縮合し、テレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル) (BHET) を得た。

[0106] 重量平均分子量 10,000 の PEG 0.4 モル (92.45 重量部) と、BHET 0.6 モル (3.53 重量部) の混合物を 120°C に加熱し、TDI 1 モル (4.03 重量部) を加えて攪拌し、PEG/BHET-TDI 重付加物を得た。得られた重付加体を水で濃度 10 質量% に薄めて、サイジング剤水溶液 (a-68) を得た。

(参考例 69 : サイジング剤水溶液 (a-69) の調製)

重量平均分子量 7,000 の PEG を使用した以外は、参考例 68 と同様にしてサイジング剤水溶液 (a-69) を得た。なお、PEG/BHET-TDI 重付加体を得るに際しての原料比は、PEG 0.4 モル (89.55 重量部)、BHET 0.6 モル (4.88 重量部)、TDI 1 モル (5.57 重量部) であった。

(参考例 70 : サイジング剤水溶液 (a-70) の調製)

エチレングリコール 1.2 モルとアジピン酸 0.6 モルを 180°C で加熱攪拌し、酸価が 1 以下になるまで脱水縮合し、アジピン酸ビス(2-ヒドロキシエチル) (BHEA) を得た。

[0107] 重量平均分子量 10,000 の PEG 0.4 モル (92.71 重量部) と、BHEA 0.6 モル (3.26 重量部) の混合物を 120°C に加熱し、TDI 1 モル (4.04 重量部) を加えて攪拌し、PEG/BHEA-TDI 重付加物を得た。得られた重付加体を水で濃度 10 質量% に薄めて、サイジング剤水溶液 (a-70) を得た。

(参考例 71 : サイジング剤水溶液 (a-71) の調製)

エチレングリコール 1.2 モルとコハク酸 0.6 モルを 180°C で加熱攪拌し、酸価が 1 以下になるまで脱水縮合し、コハク酸ビス(2-ヒドロキシエチル) (BHE S) を得た。

[0108] 重量平均分子量10,000のPEG O. 4モル(93.07重量部)と、BHESO. 6モル(2.88重量部)の混合物を120°Cに加熱し、TDI 1モル(4.05重量部)を加えて攪拌し、PEG/BHES-TDI重付加物を得た。得られた重付加体を水で濃度10質量%に薄めて、サイジング剤水溶液(a-71)を得た。

(参考例72:サイジング剤水溶液(a-72)の調製)

ジイソシアネートとして、イソホロンジイソシアネート(IPDI) 1モルを用いた以外は、参考例68と同様にしてサイジング剤水溶液(a-72)を得た。なお、PEG/BHET-IPDI重付加体を得るに際しての原料比は、PEG O. 4モル(91.43重量部)、BHET O. 6モル(3.49重量部)、IPDI 1モル(5.08重量部)であった。

(参考例73:サイジング剤水溶液(a-73)の調製)

ジイソシアネートとして、イソホロンジイソシアネート(IPDI) 1モルを用いた以外は、参考例57と同様にしてサイジング剤水溶液(a-73)を得た。なお、PEG-IPDI重付加体を得るに際しての原料比は、PEG 1モル(97.83重量部)、IPDI 1モル(2.17重量部)であった。

(参考例74:サイジング剤水溶液(a-74)の調製)

重量平均分子量10,000のPEG O. 1モル(71.28重量部)と、BHET O. 9モル(16.31重量部)を用いてBHETを得、TDIを1モル(12.41重量部)用いてPEG/BHET-TDI重付加物を得た以外は、参考例71と同様にして、サイジング剤水溶液(a-74)を得た。

(実施例1)

参考例1のサイジング剤水溶液(a-1)を濃度3.5%に調整した水溶液に炭素繊維連続束(東レ(株)製T700S-12K)を浸漬してサイジング剤を付着させ、熱風乾燥機により210°Cで1分間乾燥した。得られたサイジング剤を付着した炭素繊維束を6mm長にカットし、チョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表2に示した。

(実施例 2)

サイジング剤水溶液として、参考例 2 のサイジング剤 (a-2) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 3)

サイジング剤水溶液として、参考例 3 のサイジング剤 (a-3) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 4)

サイジング剤水溶液として、参考例 4 のサイジング剤 (a-4) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 5)

サイジング剤水溶液として、参考例 5 のサイジング剤 (a-5) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 6)

サイジング剤水溶液として、参考例 6 のサイジング剤 (a-6) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 7)

サイジング剤水溶液として、参考例 7 のサイジング剤 (a-7) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポ

ビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 8)

サイジング剤水溶液として、参考例 8 のサイジング剤 (a-8) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 9)

サイジング剤水溶液として、参考例 9 のサイジング剤 (a-9) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 10)

サイジング剤水溶液として、参考例 10 のサイジング剤 (a-10) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 11)

サイジング剤水溶液として、参考例 11 のサイジング剤 (a-11) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 12)

サイジング剤水溶液として、参考例 12 のサイジング剤 (a-12) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 13)

サイジング剤水溶液として、参考例 13 のサイジング剤 (a-13) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 14)

参考例 10 のサイジング剤水溶液 (a-10) を濃度 2.0% に調整した以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。サイジング剤の付着量は、1.5 質量% であった。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 15)

参考例 10 のサイジング剤水溶液 (a-10) を濃度 1.2% に調整した以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。サイジング剤の付着量は、0.8 質量% であった。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 16)

サイジング剤水溶液として、参考例 19 のサイジング剤 (a-19) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 17)

サイジング剤水溶液として、参考例 20 のサイジング剤 (a-20) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 18)

サイジング剤水溶液として、参考例 21 のサイジング剤 (a-21) を用いた以

外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 19)

サイジング剤水溶液として、参考例 22 のサイジング剤 (a-22) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束はやや硬めであったが、ポビン巻き取りは可能であった。また、毛羽などに問題はなかった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 20)

サイジング剤水溶液として、参考例 23 のサイジング剤 (a-23) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束はやや硬めであったが、ポビン巻き取りは可能であった。また、毛羽などに問題はなかった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 21)

サイジング剤水溶液として、参考例 24 のサイジング剤 (a-24) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束はやや硬めであったが、ポビン巻き取りは可能であった。また、毛羽などに問題はなかった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 22)

サイジング剤水溶液として、参考例 25 のサイジング剤 (a-25) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束はやや硬めであったが、ポビン巻き取りは可能であった。また、毛羽などに問題はなかった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

(実施例 23)

サイジング剤水溶液として、参考例 26 のサイジング剤 (a-26) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は硬めであったが、ポビン巻き取りは可能であった。また、毛羽などに問題はなかった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。



## (実施例 24)

サイジング剤水溶液として、参考例 27 のサイジング剤 (a-27) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は硬めであったが、ポビン巻き取りは可能であった。また、毛羽などに問題はなかった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

## (実施例 25)

サイジング剤水溶液として、参考例 28 のサイジング剤 (a-28) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。また、毛羽などに問題はなかった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 2 に示した。

## (実施例 26)

参考例 29 のサイジング剤水溶液 (a-29) を濃度 3.5% に調整した水溶液に炭素繊維連続束 (東レ (株) 製 T700S-12K) を浸漬してサイジング剤を付着させ、熱風乾燥機により 170°C で 2 分間乾燥した。得られたサイジング剤を付着した炭素繊維束を 6mm 長にカットし、チョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

## (実施例 27)

サイジング剤水溶液として、参考例 30 のサイジング剤 (a-30) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

## (実施例 28)

サイジング剤水溶液として、参考例 31 のサイジング剤 (a-31) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

## (実施例 29)

サイジング剤水溶液として、参考例 32 のサイジング剤 (a-32) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束

の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 30)

サイジング剤水溶液として、参考例 33 のサイジング剤 (a-33) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 31)

サイジング剤水溶液として、参考例 34 のサイジング剤 (a-34) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 32)

サイジング剤水溶液として、参考例 35 のサイジング剤 (a-35) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 33)

サイジング剤水溶液として、参考例 36 のサイジング剤 (a-36) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 34)

サイジング剤水溶液として、参考例 37 のサイジング剤 (a-37) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 35)

サイジング剤水溶液として、参考例 38 のサイジング剤 (a-38) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 36)

サイジング剤水溶液として、参考例 39 のサイジング剤 (a-39) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束

の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 37)

サイジング剤水溶液として、参考例 40 のサイジング剤 (a-40) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 38)

サイジング剤水溶液として、参考例 41 のサイジング剤 (a-41) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 39)

サイジング剤水溶液として、参考例 42 のサイジング剤 (a-42) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 40)

サイジング剤水溶液として、参考例 43 のサイジング剤 (a-43) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 41)

サイジング剤水溶液として、参考例 44 のサイジング剤 (a-44) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 42)

サイジング剤水溶液として、参考例 45 のサイジング剤 (a-45) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 43)

サイジング剤水溶液として、参考例 46 のサイジング剤 (a-46) を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束

の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 4 4)

サイジング剤水溶液として、参考例 4 7 のサイジング剤 (a-47) を用いた以外は、実施例 2 6 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 4 5)

参考例 3 7 のサイジング剤水溶液 (a-37) を濃度 2. 0 % に調整した以外は、実施例 2 6 と同様にしてチョップド繊維を得た。サイジング剤の付着量は、1. 6 質量%であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 4 6)

参考例 3 7 のサイジング剤水溶液 (a-37) を濃度 1. 2 % に調整した以外は、実施例 2 6 と同様にしてチョップド繊維を得た。サイジング剤の付着量は、0. 7 質量%であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 4 7)

サイジング剤水溶液として、参考例 4 8 のサイジング剤 (a-48) を用いた以外は、実施例 2 6 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 4 8)

サイジング剤水溶液として、参考例 4 9 のサイジング剤 (a-49) を用いた以外は、実施例 2 6 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 4 9)

サイジング剤水溶液として、参考例 5 0 のサイジング剤 (a-50) を用いた以外は、実施例 2 6 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 5 0)

サイジング剤水溶液として、参考例 5 1 のサイジング剤 (a-51) を用いた以外は、実施例 2 6 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 5 1)

サイジング剤水溶液として、参考例 5 2 のサイジング剤 (a-52) を用いた以外は、実施例 2 6 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 3 に示した。

(実施例 5 2)

参考例 5 7 のサイジング剤水溶液 (a-57) を濃度 3.5% に調整した水溶液に炭素繊維連続束 (東レ (株) 製 T700S-12K) を浸漬してサイジング剤を付着させ、熱風乾燥機により 170°C で 2 分間乾燥した。得られたサイジング剤を付着した炭素繊維束を 6mm 長にカットし、チョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 5 3)

サイジング剤水溶液として、参考例 5 8 のサイジング剤 (a-58) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 5 4)

サイジング剤水溶液として、参考例 5 9 のサイジング剤 (a-59) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 5 5)

サイジング剤水溶液として、参考例 6 0 のサイジング剤 (a-60) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 5 6)

サイジング剤水溶液として、参考例 6 1 のサイジング剤 (a-61) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束

の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 57)

サイジング剤水溶液として、参考例 62 のサイジング剤 (a-62) を用いた以外は、実施例 52 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 58)

サイジング剤水溶液として、参考例 63 のサイジング剤 (a-63) を用いた以外は、実施例 52 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 59)

サイジング剤水溶液として、参考例 64 のサイジング剤 (a-64) を用いた以外は、実施例 52 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 60)

サイジング剤水溶液として、参考例 65 のサイジング剤 (a-65) を用いた以外は、実施例 52 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 61)

サイジング剤水溶液として、参考例 66 のサイジング剤 (a-66) を用いた以外は、実施例 52 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 62)

サイジング剤水溶液として、参考例 67 のサイジング剤 (a-67) を用いた以外は、実施例 52 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 63)

サイジング剤水溶液として、参考例 68 のサイジング剤 (a-68) を用いた以外は、実施例 52 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束

の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 6 4)

サイジング剤水溶液として、参考例 6 9 のサイジング剤 (a-69) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 6 5)

サイジング剤水溶液として、参考例 7 0 のサイジング剤 (a-70) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 6 6)

サイジング剤水溶液として、参考例 7 1 のサイジング剤 (a-71) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 6 7)

サイジング剤水溶液として、参考例 7 2 のサイジング剤 (a-72) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 6 8)

参考例 6 1 のサイジング剤水溶液 (a-61) を濃度 2. 0 % に調整した以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。サイジング剤の付着量は、1. 4 質量%であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(実施例 6 9)

参考例 6 1 のサイジング剤水溶液 (a-61) を濃度 1. 2 % に調整した以外は、実施例 5 2 と同様にしてチョップド繊維を得た。サイジング剤の付着量は、0. 7 質量%であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 4 に示した。

(比較例 1)

サイジング剤水溶液として、参考例 1 4 のサイジング剤 (a-14) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、やや硬めでありポビン巻き取りが行いにくかったが、取り扱いが可能であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 5 に示した。B H E T が存在しないことで、炭素繊維束の嵩密度および炭素繊維束の濃度を上げた場合の開繊性が不足した。

(比較例 2)

サイジング剤水溶液として、参考例 1 5 のサイジング剤 (a-15) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 5 に示した。芳香族エステルユニットの量が不足することで、嵩密度が不足した。

(比較例 3)

サイジング剤水溶液として、参考例 1 6 のサイジング剤 (a-16) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性に問題はなかったが、繊維束の所々に毛羽が見られ、取り扱い性が低下した。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 5 に示した。芳香族エステルユニットおよび芳香族ウレタンユニットの量が不足することで、嵩密度が不足した。

(比較例 4)

サイジング剤水溶液として、参考例 1 7 のサイジング剤 (a-17) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 5 に示した。芳香族エステルユニットおよび芳香族ウレタンユニットの量が多すぎることで、開繊性が低下した。

(比較例 5)

参考例 1 8 のサイジング剤水溶液 (a-18) を濃度 3.5% に調整した水溶液



に炭素繊維連続束（東レ（株）製T700S）を浸漬してサイジング剤を付着させ、熱風乾燥機により200℃で2分間乾燥した。得られたサイジング剤付着炭素繊維束を6mm長にカットし、チョップド繊維を得た。この時、得られたチョップド繊維に付着しているサイジング剤の付着量は2.2質量%であった。得られた炭素繊維束は、ポビン巻き取り性や毛羽などに問題はなく、取り扱い性は良好であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表5に示した。得られた炭素繊維束の開繊性は劣っており、特に高濃度での開繊不足が顕著であった。

（比較例6）

特許文献4（特開2007-231441号公報）の実施例1に従い、サイジング剤にハイドランAP-40（DIC社製、22.5%懸濁液）を用い、実施例1と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束はかなり硬かったが、取り扱いは可能であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表5に示した。得られた炭素繊維束は、ほとんど開繊性を示さなかった。

（比較例7）

特許文献4（特開2007-231441号公報）の実施例2に従い、サイジング剤にハイドランAP-30F（DIC社製、20%懸濁液）を用いた以外は、比較例6と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束はかなり硬かったが、取り扱いは可能であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表5に示した。得られた炭素繊維束は、ほとんど開繊性を示さなかった。

（比較例8）

特許文献4（特開2007-231441号公報）の実施例3に従い、サイジング剤にハイドランAP-20（DIC社製、29.5%懸濁液）を用いた以外は、比較例6と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束はかなり硬かったが、取り扱いは可能であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表5に示した。得られた炭素繊維束は、ほとんど開繊性を示さなかった。

（比較例9）

特許文献4（特開2007-231441号公報）の実施例4に従い、サイジング剤に

ハイドランHW-140SF（DIC社製、25%懸濁液）を用いた以外は、比較例6と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束はかなり硬かったが、取り扱いが可能であった。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表5に示した。得られた炭素繊維束は、ほとんど開繊性を示さなかった。

（比較例10）

PEG（重量平均分子量10,000）72.6重量部、BHET 16.62重量部、TDI 10.73重量部を用いた以外は、参考例1と同様にしてサイジング剤水溶液を調製した。しかし、BHETの量が多すぎるために、サイジング剤が水に溶解せず、サイジング剤が相分離し、水溶液が調製できなかった。

（比較例11）

サイジング剤水溶液として、参考例53のサイジング剤(a-53)を用いた以外は、実施例26と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表6に示した。BHETが存在しないことで、炭素繊維束の嵩密度が不足した。

（比較例12）

サイジング剤水溶液として、参考例54のサイジング剤(a-54)を用いた以外は、実施例26と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表6に示した。芳香族エステルユニットの量が不足することで、嵩密度が不足した。

（比較例13）

サイジング剤水溶液として、参考例55のサイジング剤(a-55)を用いた以外は、実施例26と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表6に示した。芳香族エステルユニットおよび脂肪族ウレタンユニットの量が不足することで、嵩密度が不足した。

（比較例14）

サイジング剤水溶液として、参考例56のサイジング剤(a-56)を用いた以

外は、実施例 26 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 6 に示した。芳香族エステルユニットおよび脂肪族ウレタンユニットの量が多すぎることで、開繊性が低下した。

(比較例 15)

PEG (重量平均分子量6,200) 75.5 重量部、BHET 12.4 重量部、IPDI 12.2 重量部を用いた以外は、参考例 29 と同様にしてサイジング剤水溶液を調製した。しかし、サイジング剤が水に溶解せず、サイジング剤が相分離し、水溶液が調製できなかった。

(比較例 16)

サイジング剤水溶液として、参考例 73 のサイジング剤(a-73)を用いた以外は、実施例 52 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 7 に示した。SP 値の範囲が外れることで、特に高濃度での開繊性が不足した。

(比較例 17)

サイジング剤水溶液として、参考例 74 のサイジング剤(a-74)を用いた以外は、実施例 52 と同様にしてチョップド繊維を得た。得られた炭素繊維束の特性評価はまとめて表 7 に示した。SP 値の範囲が外れることで、開繊性が大幅に不足した。

[0109]

[表2]

【表2】

実施例	サイジン グ剤	ポリオキシアルキ レンユニット				ユニット質量比 (質量%)				PEG平均 分子量	熱重量 減少 (%)	サイジン グ剤付着 量 (質量%)	嵩密度 (g/ml)	開繊性	
		PEG	PPG	芳香族エステルユ ニット		芳香族ウレタンユ ニット		通常	高濃度						
				BHET	m-BHET	TDI	MDI								
1	a-1	96.2	-	0.99	-	2.86	-	6200	C	2	B	A	A		
2	a-2	93.7	-	2.56	-	3.72	-	6200	B	2.3	A	A	B		
3	a-3	89.2	-	5.49	-	5.31	-	6200	A	2.6	A	A	B		
4	a-4	85.1	-	8.14	-	6.76	-	6200	A	2.6	A	B	B		
5	a-5	96.6	-	0.88	-	2.55	-	7000	C	2.1	C	A	A		
6	a-6	90.3	-	4.92	-	4.76	-	7000	A	2.5	A	A	A		
7	a-7	80.0	-	11.62	-	8.43	-	7000	A	2.7	B	B	B		
8	a-8	97.6	-	0.62	-	1.80	-	10000	C	2.1	C	A	A		
9	a-9	93.0	-	3.55	-	3.43	-	10000	B	2.5	A	A	A		
10	a-10	90.2	-	5.35	-	4.44	-	10000	A	2.6	A	A	A		
11	a-11	85.1	-	8.65	-	6.28	-	10000	A	2.6	B	A	A		
12	a-12	96.4	-	1.84	-	1.78	-	20000	C	2.1	C	A	A		
13	a-13	91.9	-	4.67	-	3.39	-	20000	B	2.4	A	A	A		
14	a-10	90.2	-	5.35	-	4.44	-	10000	A	1.5	A	A	A		
15	a-10	90.2	-	5.35	-	4.44	-	10000	A	0.8	C	B	B		
16	a-19	89.0	-	2.80	-	8.20	-	2000	D	2	B	B	B		
17	a-20	94.2	-	1.50	-	4.30	-	4000	D	2.1	C	A	B		
18	a-21	90.6	-	3.80	-	5.60	-	4000	C	2.2	B	B	B		
19	a-22	93.6	-	3.70	-	2.70	-	25750	C	2.1	C	A	B		
20	a-23	87.2	-	7.80	-	5.00	-	25750	B	2.4	B	B	B		
21	a-24	94.7	-	3.10	-	2.20	-	31500	C	2.2	B	B	B		
22	a-25	89.3	-	6.50	-	4.20	-	31500	B	2.4	B	A	B		
23	a-26	-	96.2	0.99	-	2.86	-	6200	B	2.4	B	B	B		
24	a-27	88.2	-	5.23	-	-	6.62	10000	A	2.5	A	B	B		
25	a-28	90.2	-	-	5.35	4.44	-	10000	A	2.6	A	A	A		

[0110] [表3]

【表3】

実施例	サイジング剤	ポリオキシアルキレンユニット				ユニット質量比 (質量%)				PEG平均分子量		ドレープ値 (cm)	サイジング剤付着量 (質量%)	高密度 (g/ml)	開繊性	
		PEG	PPG	芳香族エステルユニット		脂肪族ウレタンユニット		HDI	PEG平均分子量	通常	高濃度					
				BHET	m-BHET	IPDI	HDI									
26	a-29	95.2	-	0.98	-	3.84	-	-	-	6200	6.7	2.1	C	A	B	
27	a-30	92.5	-	2.53	-	4.97	-	-	-	6200	5.9	2.3	B	A	B	
28	a-31	87.6	-	5.39	-	7.06	-	-	-	6200	4.4	2.5	C	B	B	
29	a-32	83.1	-	7.95	-	8.94	-	-	-	6200	3.5	2.6	C	B	C	
30	a-33	95.7	-	0.87	-	3.42	-	-	-	7000	7.2	2.1	C	A	B	
31	a-34	88.8	-	4.84	-	6.35	-	-	-	7000	9.2	2.6	B	A	A	
32	a-35	97.0	-	0.62	-	2.42	-	-	-	10000	4.9	2.6	C	A	B	
33	a-36	91.9	-	3.50	-	4.60	-	-	-	10000	11	2.1	A	A	A	
34	a-37	88.8	-	5.27	-	5.92	-	-	-	10000	16	2.5	A	A	A	
35	a-38	83.2	-	8.46	-	8.32	-	-	-	10000	6.3	2.5	B	A	B	
36	a-39	95.8	-	1.83	-	2.40	-	-	-	20000	21	2.5	C	A	B	
37	a-40	90.8	-	4.62	-	4.54	-	-	-	20000	18	2	B	A	B	
38	a-41	86.4	-	2.75	-	10.81	-	-	-	2000	5.1	2.3	B	B	C	
39	a-42	92.7	-	1.47	-	5.80	-	-	-	4000	7.7	2.3	C	B	C	
40	a-43	88.8	-	3.76	-	7.40	-	-	-	4000	8.3	2.6	C	B	C	
41	a-44	92.7	-	3.66	-	3.60	-	-	-	25750	22	2.3	C	A	C	
42	a-45	85.7	-	7.62	-	6.66	-	-	-	25750	17	2.3	C	B	C	
43	a-46	94.0	-	3.03	-	2.98	-	-	-	31500	22	2.2	C	B	B	
44	a-47	88.0	-	6.39	-	5.59	-	-	-	31500	19	2.1	C	B	C	
45	a-37	88.8	-	5.27	-	5.92	-	-	-	10000	7.6	1.6	B	A	B	
46	a-37	88.8	-	5.27	-	5.92	-	-	-	10000	2.2	0.7	C	A	C	
47	a-48	93.6	-	2.56	-	-	-	3.81	-	6200	13	2.4	B	B	C	
48	a-49	90.2	-	4.91	-	-	-	4.87	-	7000	17	2.4	B	B	C	
49	a-50	90.1	-	5.35	-	-	-	4.54	-	10000	20	2.5	A	B	C	
50	a-51	-	88.8	5.27	-	5.92	-	-	-	10000	16	2.6	A	B	C	
51	a-52	88.8	-	-	5.27	5.92	-	-	-	10000	17	2.6	A	A	B	

[0111]

[表4]

【表4】

実施例	サイジング剤	ユニット質量比 (質量%)												PEG平均分子量	SP値 (cal/cm <sup>3</sup> )	ドレープ値 (c.m)	サイジング剤付着量 (質量%)	嵩密度 (g/ml)	開織性		
		ポリオールユニット			ジイソシアネート			ユニット質量比 (質量%)											通常	高濃度	
		ポリオキシアルキレンユニット		芳香族エステルユニット	芳香族ウレタンユニット		脂肪族ウレタンユニット		MDI	HDI	IPDI	BHEA	BHES								TDI
		PEG	PPG		BHET	BHET	BHET	BHET													
52	a-57	91.99	-	-	-	-	8.01	-	-	-	-	-	-	2000	12.373	4.8	2.5	C	A	B	
53	a-58	95.83	-	-	-	-	4.17	-	-	-	-	-	-	4000	12.370	6.5	2.7	B	A	B	
54	a-59	97.27	-	-	-	-	2.73	-	-	-	-	-	-	6200	12.368	6.2	2.6	B	A	A	
55	a-60	97.57	-	-	-	-	2.43	-	-	-	-	-	-	7000	12.368	5.5	2.7	B	A	A	
56	a-61	98.29	-	-	-	-	1.71	-	-	-	-	-	-	10000	12.367	7.3	2.6	B	A	A	
57	a-62	99.14	-	-	-	-	0.86	-	-	-	-	-	-	20000	12.367	11	2.6	B	A	B	
58	a-63	99.33	-	-	-	-	0.67	-	-	-	-	-	-	25750	12.366	9.2	2.7	C	A	B	
59	a-64	99.45	-	-	-	-	0.55	-	-	-	-	-	-	31500	12.366	13.6	2.6	C	A	B	
60	a-65	97.56	-	-	-	-	-	2.44	-	-	-	-	-	10000	12.300	14.4	2.5	B	A	B	
61	a-66	98.35	-	-	-	-	-	-	1.65	-	-	-	-	10000	11.751	16.1	2.6	C	A	B	
62	a-67	-	98.29	-	-	-	-	-	-	-	-	1.71	-	10000	12.247	11.9	2.5	B	A	C	
63	a-68	92.45	-	3.53	-	-	4.03	-	-	-	-	-	-	10000	13.113	4.9	2.7	A	A	A	
64	a-69	89.55	-	4.88	-	-	5.57	-	-	-	-	-	-	7000	13.113	6.3	2.7	A	A	A	
65	a-70	92.71	-	-	3.26	-	4.04	-	-	-	-	-	-	10000	12.757	10.4	2.5	B	A	C	
66	a-71	93.07	-	-	-	2.88	4.05	-	-	-	-	-	-	10000	12.886	10.5	2.5	B	A	B	
67	a-72	91.43	-	3.49	-	-	-	-	-	-	-	-	5.08	10000	11.779	11	2.1	A	A	A	
68	a-61	98.29	-	-	-	-	1.71	-	-	-	-	-	-	10000	12.367	6.2	1.4	B	A	B	
69	a-61	98.29	-	-	-	-	1.71	-	-	-	-	-	-	10000	12.367	3.5	0.7	C	B	C	



[0112]

[表5]

【表5】

比較例	サイジング剤	ユニット質量比 (質量%)				PEG平均 分子量	熱重量減少 (%)	サイジング 剤付着量		高密度 (g/ml)	閉織性	
		ポリオキシアル キレンユニット	芳香族エステル ユニット	芳香族ウレタン ユニット	TDI			(質量%)	通常		高濃度	
1	a-14	PEG 97.7	BHET 0.00	芳香族ウレタン ユニット 2.33	TDI	D	1.7	D	A	D		
2	a-15	98.1	0.28	1.61	10000	D	1.7	D	A	B		
3	a-16	98.8	0.31	0.91	20000	D	1.8	D	B	D		
4	a-17	69.5	17.67	12.83	4000	B	2.3	B	C	D		
5	a-18	-	-	-	-	D	2.2	B	B	D		
6	ハイトランAP-40	-	-	-	-	-	2.5	C	D	D		
7	ハイトランAP-30F	-	-	-	-	-	2.6	C	D	D		
8	ハイトランAP-20	-	-	-	-	-	2.5	C	D	D		
9	ハイトランHW140SF	-	-	-	-	-	2.5	C	D	D		

[0113] [表6]

【表6】

比較例	サイジング剤	ユニット質量比 (質量%)				PEG平均分子量	ドレープ値 (cm)	サイジング剤付着量 (質量%)	嵩密度 (g/ml)	開繊性	
		ポリオキシアルキレンユニット	芳香族エステルユニット	脂肪族ウレタンユニット	通常					高濃度	
11	a-53	PEG 96.9	BHET 0.00	IPDI 3.13	6200	21	1.7	D	B	C	
12	a-54	97.6	0.28	2.17	10000	10	1.8	D	B	C	
13	a-55	98.5	0.31	1.23	20000	1.9	1.8	D	B	C	
14	a-56	77.6	11.28	11.09	7000	9.9	2.5	B	C	D	

[0114] [表7]

【表7】

比較例	サイジング剤	ユニット質量比 (質量%)						PEG平均分子量	SP値 (cal/cm <sup>3</sup> )	ドレープ値 (cm)	サイジング剤付着量 (質量%)	嵩密度 (g/ml)	開織性	
		ポリオールユニット		ジイソシアネート		芳香族ウレタンユニット	脂族ウレタンユニット						通常	高濃度
		ポリオキシアルキレンユニット	脂肪族エステルユニット	芳香族ウレタンユニット	脂族ウレタンユニット									
16	a-73	PEG 97.83	BHET -	TDI -	IPDI 2.17		10000	11.034	12.1	2.6	C	B	D	
17	a-74	71.28	16.31	12.41	-		10000	13.485	9.8	2.7	B	D	D	

[0115] 表2の実施例および表5の比較例より、以下のことが明らかである。

[0116] すなわち、実施例に示される、ポリオキシアルキレンユニット、芳香族エステルユニットおよび芳香族ウレタンユニットが適切に配合されたサイジング剤では、炭素繊維束の嵩密度と開繊性が両立しており、特に炭素繊維束の濃度を上げた場合でも、良好な開繊性を示す。また、耐熱性に優れる炭素繊維束を得た場合には、嵩密度にも優れることが明らかにされている。

[0117] 表3の実施例および表6の比較例より、以下のことが明らかである。

[0118] すなわち、実施例に示される、ポリアルキレンオキシユニット、芳香族エステルユニットおよび脂肪族ウレタンユニットが適切に配合されたサイジング剤では、炭素繊維束の嵩密度と開繊性が両立しており、特に炭素繊維束の濃度を上げた場合でも、良好な開繊性を示す。また、ドレープ値も適切な範囲に制御できているため、ポビンへの巻取りが容易で毛羽の少ない、取り扱い性に優れた炭素繊維束が得られていると言える。

また、水溶性ポリウレタンによる皮膜が、水系分散媒中の開繊性に優れることを確認するために、サイジング剤溶出量の測定を行った。結果を表8に示した。水溶性サイジング剤は一定の速度で水に溶出し、5分後には大部分が溶出しており、サイジング剤により形成された皮膜が水溶性を示していることが分かる。すなわち、実施例に示される炭素繊維束は、サイジング剤の水溶性が適切に制御されているために、高い開繊性が得られたものと考えられる。一方、比較例6～9では、サイジング剤を付着したろ紙を水中に5分間浸した場合でも溶出量は小さく、いったん形成された皮膜は水に溶けにくいことが分かる。すなわち、サイジング剤の水溶性が低いために、水への親和性が不足して繊維束が分散せず、開繊性をほとんど示さなかったと考えられる。

[0119]

[表8]

【表 8】

	溶出量 (重量%)	
	1 分後	5 分後
実施例 5 3	55	100
実施例 5 6	54	96
実施例 6 4	40	84
比較例 6	8	12
比較例 7	12	16
比較例 8	10	19
比較例 9	1	9

[0120] 表 4 の実施例、表 7 および表 8 の比較例より、以下のことが明らかである。

[0121] すなわち、実施例に示される、SP 値が適当に制御されたポリウレタン系サイジング剤では、炭素繊維の取り扱い性、集束性および開繊性がバランスよく制御されており、特に炭素繊維束の濃度を上げた場合でも、良好な開繊性を示す。また、ドレープ値も適切な範囲に制御できているため、ポビンへの巻取りが容易で毛羽の少ない、取り扱い性に優れた炭素繊維束が得られていると言える。

### 産業上の利用可能性

[0122] 本発明のサイジング剤が付着した炭素繊維束は、集束性および水系分散媒中での開繊性に優れているため、抄紙工程により単繊維レベルで均一に分散した炭素繊維シートを得ることができる。この炭素繊維シートは、電極材、面状発熱体、静電気除去シート等に好適に利用することができる。また、公知の樹脂を母材として、力学特性および導電特性に優れた炭素繊維複合材料を作ることができる。

### 符号の説明

[0123] 1 : 炭素繊維束  
2 : 直方体の台

3 : ドレープ値



## 請求の範囲

- [請求項1] 炭素繊維とサイジング剤を有してなる炭素繊維束において、前記サイジング剤は、SP値が11.2～13.3の水溶性ポリウレタン樹脂からなり、該サイジング剤が前記炭素繊維に0.5～7質量%の割合で付着している炭素繊維束。
- [請求項2] 炭素繊維とサイジング剤を有してなる炭素繊維束において、前記サイジング剤は、下記(A)に示される成分と、(B1)または(B2)に示される成分で構成されるポリウレタン樹脂からなり、該サイジング剤が前記炭素繊維に0.5～7質量%の割合で付着している炭素繊維束。
- (A) ポリオキシアルキレンユニット73～98質量%
- (B1) 芳香族エステルユニット0.5～15質量%、芳香族ウレタンユニット1.5～10質量%
- (B2) 芳香族エステルユニット0.5～10質量%、脂肪族ウレタンユニット1.5～11質量%
- [請求項3] 前記ポリウレタン樹脂が、ポリオキシアルキレンユニット85～97質量%、芳香族エステルユニット0.8～9質量%、芳香族ウレタンユニット2.3～6.5質量%で構成される請求項2記載の炭素繊維束。
- [請求項4] 前記ポリウレタン樹脂が、ポリオキシアルキレンユニット89～94質量%、芳香族エステルユニット3～6質量%、芳香族ウレタンユニット3～5質量%で構成される請求項2記載の炭素繊維束。
- [請求項5] 前記芳香族ウレタンユニットがトリレンジイソシアネートからなる請求項3に記載の炭素繊維束。
- [請求項6] 前記サイジング剤の230℃、15分における熱重量減少が30%以下である請求項1～5のいずれかに記載の炭素繊維束。
- [請求項7] 前記ポリウレタン樹脂が、ポリオキシアルキレンユニット78～98質量%、芳香族エステルユニット2.5～9質量%、脂肪族ウレタン

ユニット4. 5～8. 5質量%で構成される請求項2記載の炭素繊維束。

[請求項8] 前記ポリウレタン樹脂が、ポリオキシアルキレンユニット83～97質量%、芳香族エステルユニット3～6質量%、脂肪族ウレタンユニット4. 5～6. 5質量%で構成される請求項7記載の炭素繊維束。

[請求項9] 前記脂肪族ウレタンユニットがイソホロンジイソシアネートからなる請求項7に記載の炭素繊維束。

[請求項10] 前記ポリオキシアルキレンユニットが、重量平均分子量が4,000以上21,000以下のポリアルキレングリコールからなる請求項2～9のいずれかに記載の炭素繊維束。

[請求項11] 前記ポリオキシアルキレンユニットがポリエチレングリコールからなる請求項2～10のいずれかに記載の炭素繊維束。

[請求項12] 前記芳香族エステルユニットがテレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)またはイソフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)からなる請求項2～11のいずれかに記載の炭素繊維束。

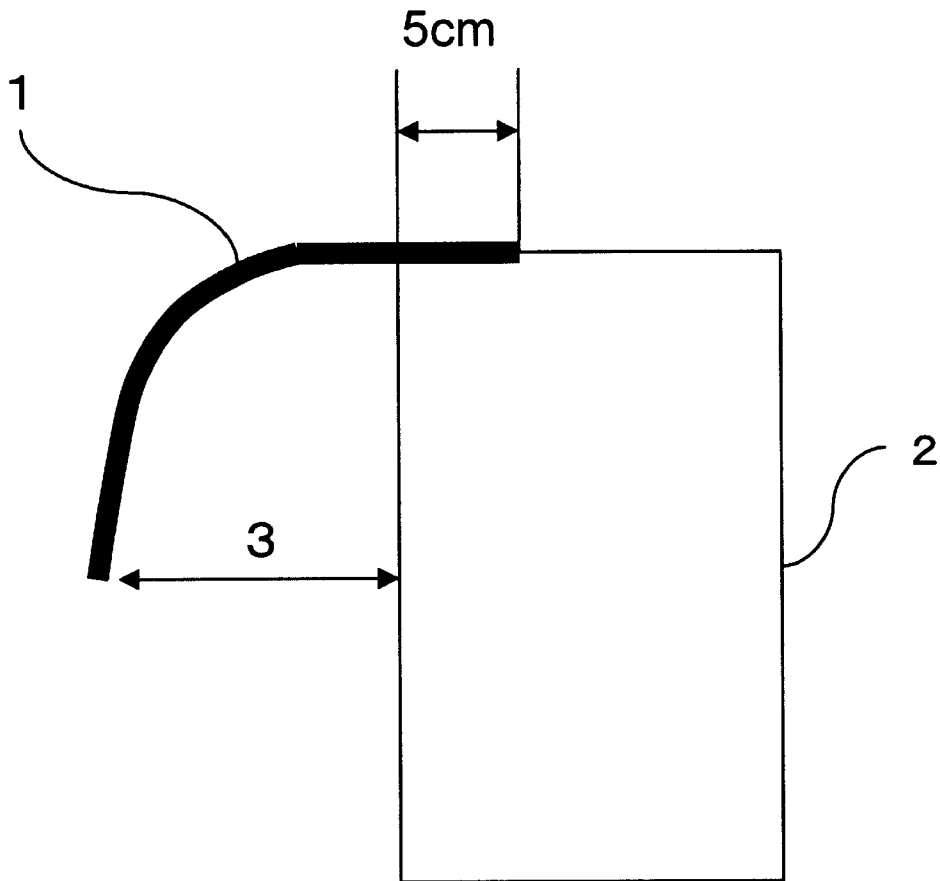
[請求項13] ドレープ値が2～20cmである請求項1～12のいずれかに記載の炭素繊維束。

[請求項14] 前記炭素繊維束が1,000～60,000本の単繊維からなる請求項1～13のいずれかに記載の炭素繊維束。

[請求項15] 前記炭素繊維束が繊維長1～20mmのチョップド繊維である請求項1～14のいずれかに記載の炭素繊維束。

[図1]

【図1】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050069

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M15/53(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, D06M101/40(2006.01)n

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)

D06M10/00-16/00, D06M19/00-23/18, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-144168 A (Toray Industries, Inc.), 08 June 2006 (08.06.2006), claims; paragraphs [0016], [0023]; examples 1, 2, 4 (Family: none)	1, 6, 13-15 2-5, 7-12
Y	JP 2003-247127 A (Toray Industries, Inc.), 05 September 2003 (05.09.2003), claims; paragraph [0027] (Family: none)	1, 6, 13-15
Y	JP 2002-220786 A (Toray Industries, Inc.), 09 August 2002 (09.08.2002), paragraphs [0018] to [0019] (Family: none)	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

"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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 April, 2011 (04.04.11)

Date of mailing of the international search report

26 April, 2011 (26.04.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050069

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-244531 A (Toho Tenax Co., Ltd.), 02 September 2004 (02.09.2004), paragraph [0048] (Family: none)	6
A	JP 2001-003266 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 January 2001 (09.01.2001), claims (Family: none)	1-15
A	JP 2005-320641 A (Toray Industries, Inc.), 17 November 2005 (17.11.2005), claims (Family: none)	1-15
A	JP 10-266076 A (Toho Rayon Co., Ltd.), 06 October 1998 (06.10.1998), claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. D06M15/53(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, D06M101/40(2006.01)n

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. D06M10/00-16/00, D06M19/00-23/18, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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)  
 WPI

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 A	JP 2006-144168 A (東レ株式会社) 2006.06.08, 特許請求の範囲、【0016】、【0023】、実施例 1、2、4 (ファミリーなし)	1, 6, 13-15 2-5, 7-12
Y	JP 2003-247127 A (東レ株式会社) 2003.09.05, 特許請求の範囲、【0027】 (ファミリーなし)	1, 6, 13-15

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	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04.04.2011	国際調査報告の発送日 26.04.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 常見 優 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-220786 A (東レ株式会社) 2002. 08. 09, 【0018】～【0019】 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2004-244531 A (東邦テナックス株式会社) 2004. 09. 02, 【0048】 (ファミリーなし)	6
A	JP 2001-003266 A (三菱レイヨン株式会社) 2001. 01. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-320641 A (東レ株式会社) 2005. 11. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 10-266076 A (東邦レーヨン株式会社) 1998. 10. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15