

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3643485号

(P3643485)

(45) 発行日 平成17年4月27日(2005.4.27)

(24) 登録日 平成17年2月4日(2005.2.4)

(51) Int. Cl.⁷

F I

DO6M 15/333
 DO6M 13/17
 DO6M 15/53
 // DO6M 101:40

DO6M 15/333
 DO6M 13/17
 DO6M 15/53
 DO6M 101:40

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-219064	(73) 特許権者	000003090 東邦テナックス株式会社 東京都文京区本郷二丁目38番16号
(22) 出願日	平成10年8月3日(1998.8.3)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
(65) 公開番号	特開2000-54269(P2000-54269A)	(72) 発明者	小川 博靖 東京都中央区日本橋三丁目3番9号 東邦 レーヨン株式会社内
(43) 公開日	平成12年2月22日(2000.2.22)	(72) 発明者	溝越 恵 東京都中央区日本橋三丁目3番9号 東邦 レーヨン株式会社内
審査請求日	平成14年3月18日(2002.3.18)	審査官	平井 裕彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チョップ用及び脱サイズ編織物用炭素繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

H L B 値が 9 ~ 17 であり且つポリオキシエチレン基と炭素数が 8 ~ 18 のアルキル基からなる界面活性剤または該界面活性剤にポリプロピレンオキシド基を結合した界面活性剤の一種以上を 10 ~ 50 重量%とポリビニルアルコール系水溶性熱可塑性樹脂 50 ~ 90 重量%からなるサイズ組成物を 0.2 ~ 5 重量%付着したチョップ用及び脱サイズ編織物用炭素繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はサイズ組成物を付着してカットした炭素繊維を紙・不織布、強化コンクリート、電池用電極材など水を媒体として製造される製品に用いること及び水で容易に除去できる脱サイズ編織物用炭素繊維に関するものである。より詳しくは特定の界面活性剤と特定の水溶性熱可塑性樹脂を含むサイズ組成物を付着した、取り扱い性、繊維加工性、水分散性、脱サイズ特性に優れ、かつ水環境汚染を惹起しないチョップ用及び脱サイズ編織物用炭素繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、水溶性界面活性剤、グリセリン、エチレンオキシドの重合体、ポリビニルアルコール、水溶性ナイロンなどの化合物をサイズ剤として付着した炭素繊維がある。

10

20

【0003】

これらのサイズ剤を付着した炭素繊維は長さ数～十数mmにカットされ、チョップとしてそのままセメントに混和したり、電池の電極材として用いられたり、水媒体に分散して紙や不織布に加工した後、各種の樹脂を母材として複合材料にして強さや剛性を高めたり、電磁波遮蔽材、面発熱体、腐食抵抗材などとして利用されている。さらに、該炭素繊維は各種編織物などに繊維加工され、そのまま、または水媒体とする樹脂系、例えば、フェノール系樹脂の水溶液に浸漬した後樹脂を含浸させてプレプリグにして木質系の材料の強化材として、また該繊維加工品を水で脱サイズして編織物にした後、各種の樹脂、例えばエポキシ、ポリイミド、ナイロン等熱硬化性、または熱可塑性樹脂と複合化した複合材料として使用されている。

10

【0004】

これらのサイズ剤付着炭素繊維はサイズ剤が水に溶解して繊維から離脱して、単繊維の一本一本が水媒体中に均一に分散できるので紙や不織布などに加工するには適しているが、炭素繊維の集束性や編織りなどの加工性は十分ではなく、繊維の取り扱い性、カット時の炭素繊維の単繊維の飛散による環境汚染や、衛生面で問題となっている。また、該繊維を編織などに繊維加工する製織工程において毛羽が発生するために製織速度を低くせざるを得ない上に、得られた製品の表面に毛羽立ちが目立つなど品質不良品になりやすい問題があった。

【0005】

また、これらのサイズ剤を付着した炭素繊維やその編織物を水媒体で紙などに加工したり脱サイズする場合、水に溶けだしたサイズ剤が水中のBODなどを上昇させて水を汚染するため、多大の費用をかけて水を浄化しなければならなかった。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような水溶性サイズ剤を付着した炭素繊維の取り扱い性やカット時の環境汚染、繊維加工性に劣る問題や水環境を汚染する問題は、未だ十分には解決されていない。

【0007】

そこで、本発明は、取り扱い性がよく、カットの際の毛羽の飛散による環境汚染が低く、また、編織などの繊維加工をしても品質の良い加工品を得ることができ、且つ水環境を汚染しないサイズ組成物を付着した炭素繊維を提供することを目的とする。

30

【0008】

【課題を解決する手段】

本発明者等がかかる従来の問題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のHLBと特定の炭素数のアルキル基を有し且つポリオキシエチレン基またはポリオキシエチレン基とポリプロピレンオキシド基を結合した界面活性剤の一種以上とポリビニルアルコール系水溶性熱可塑性樹脂を含むサイズ組成物を付着した炭素繊維は、環境汚染なくカットでき、また、取り扱い性や編織などの繊維加工に優れているだけでなく、該炭素繊維を水に浸漬した場合、水中に溶けだした該サイズ組成物が水環境汚染を惹起しない生分解性を有することを発見し、これらの繊維を用いることによって前記問題点を解消できることを見出し、本発明に至った。

40

【0009】

すなわち、本発明のサイズ組成物を付着した炭素繊維は、HLB値が9～17であり且つポリオキシエチレン基と炭素数が8～18のアルキル基からなる界面活性剤または該界面活性剤にポリプロピレンオキシド基を結合した界面活性剤の一種以上を10～50重量%とポリビニルアルコール系水溶性熱可塑性樹脂50～90重量%からなるサイズ組成物を0.2～5重量%付着した炭素繊維からなる。

【0010】

本発明の炭素繊維はアクリロニトリル繊維またはアクリロニトリル系繊維、ピッチ、メゾフェースピッチ、フェノール樹脂繊維を原料とする炭素繊維に前記サイズ組成物を付着し

50

た繊維であり、環境汚染なくカットでき、取り扱い性や繊維加工性に優れているだけでなく、生物分解性であるので水環境汚染を惹起しないという特徴を有する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0012】

サイズ組成物

本発明で使用されるサイズ組成物は、HLB値が9～17であり且つポリオキシエチレン基と炭素数が8～18のアルキル基からなる界面活性剤または該界面活性剤にポリプロピレンオキシド基を結合した界面活性剤の一種以上とポリビニルアルコール系水溶性熱可塑性樹脂を含むサイズ組成物と定義される。

10

【0013】

本発明のサイズ組成物に使用されるHLB値が9～17であり且つポリオキシエチレン基と炭素数が8～18のアルキル基からなり且つHLB値が9～17である界面活性剤または該界面活性剤にポリプロピレンオキシド基を結合した界面活性剤は、アルキルアルコールにエチレンオキシドを付加重合するか、エチレンオキシドとプロピレンオキシドを付加して得られるものであり、その付加量はHLB値が9～17になるようにする。HLBが9以下の場合には水溶解性が低下するため、水媒体でのサイズ浴を作りにくくなり、また、水での該炭素繊維からの脱サイズが困難になるので好ましくない。ここで、HLB値はポリエチレンオキシド成分の分子量を界面活性剤の分子量で除した値に20を乗じて求めた値である。HLBが9～17であって炭素数が8未満である界面活性剤の場合、付着した炭素繊維の滑りが低下し、繊維加工性が低くなるので好ましくない。また、HLBが9～17であって炭素数が18超である界面活性剤の場合、サイズ組成物の水溶解性が低下し、サイズ組成物の水溶液を作りにくくするので好ましくない。しかし、本発明の界面活性剤は水中で生分解性を有するために水環境保全には良好である。また、これらの化合物としては例えば松本油脂製薬(株)製商品名BF-021、BF-022、BF-023などがある。

20

【0014】

本発明のサイズ組成物に使用されるポリビニルアルコール系水溶性熱可塑性樹脂は、特に、日本合成化学工業(株)製商品があり、生物分解性を有する25で固体で水に溶解性のあるものが炭素繊維に付着した場合に繊維の集束性が向上するだけでなく適度の硬さと柔軟性のものにできるので好ましい。それらは特に、日本合成化学工業(株)製商品のエコマティAX2000、エコマティAX400TN、エコマティAX300、エコマティAX50などである。また、これらの化合物は水中で生分解性を有するために水環境を汚染しないものである。

30

【0015】

本発明のサイズ組成物を付着した炭素繊維に使用されるサイズ組成物は、構成する各成分の割合が、好ましくは、界面活性剤が10～50重量%、水溶性熱可塑性樹脂が50～90重量%である。

【0016】

前記サイズ組成物を構成する界面活性剤が10重量%以下の場合には、サイズ組成物を付着した炭素繊維の摩擦抵抗が大きくなり炭素繊維を編織などの繊維加工する際に単繊維の切断を惹起し加工性が低下するので好ましくない。50重量%を超える場合は、サイズ組成物を付着した炭素繊維の単繊維間の集束性が低下し、カットしてチョップを作る際に環境汚染を惹起し、また、炭素繊維の編織などの加工性が低下し毛羽が発生するので好ましくない。

40

【0017】

前記サイズ組成物を構成するポリビニルアルコール系水溶性熱可塑性樹脂が50重量%以下の場合、サイズ組成物を付着した炭素繊維の単繊維間の集束性が低下するため炭素繊維の編織などの加工性が低下するので好ましくない。90重量%超の場合サイズ組成物を付

50

着した炭素繊維の硬くなり柔軟性がなくなるとともに、繊維加工性が低下するので好ましくない。

【0018】

前記サイズ組成物の炭素繊維に付着する量は、付着した炭素繊維に対して0.2～5重量%とすることが、炭素繊維の適度の硬さ、取り扱い性やカットや編織などの繊維加工するに適するだけでなく水汚染などの環境汚染を惹起させないために好ましい。

【0019】

前記サイズ組成物の炭素繊維に付着する量が0.2重量%未満の場合は、炭素繊維の集束性が低下しカットの際に単繊維が飛散したり、製織の際に毛羽立つので好ましくない。また、付着量が5重量%超の場合は、繊維が硬くなりすぎてカットした繊維により紙、不織布を作製する際に、繊維を水中に均一に分散することが困難になり、また、製織においても繊維が硬すぎて製織が難しくなるので好ましくない。

10

【0020】

前記サイズ組成物には、本発明の界面活性剤の他に公知の水溶性化合物を、本発明の炭素繊維の集束性、摩擦特性、微生物固着特性をそこなわない限り混合して使うことが出来る。

【0021】

炭素繊維

本発明で使用される炭素繊維は、アクリル繊維、ピッチ、メゾフェースピッチ、を酸素などの酸化性ガス雰囲気中、加熱炉などの公知の炉を用いて酸化し得た酸化繊維およびフェノール樹脂繊維を800以上の不活性ガス中で炭素化して得られるアクリロニトリル系(PAN系という)、ピッチ系、メゾフェースピッチ系、フェノール系炭素繊維であり、の直径が5～10ミクロンm、引張強度が500MPa以上、引張弾性率が50GPa以上を有する公知の繊維であり、構成本数が1000～1,000,000本のフィラメントおよびトウと称される繊維と定義される。

20

【0022】

前記サイズ組成物の炭素繊維への付着は、炭素繊維フィラメントに前記サイズ組成物の1～50g/リットルの水溶液とし、この水溶液の浴に炭素繊維を浸漬するか水溶液を炭素繊維に滴下またはローラ表面に作った水溶液の被膜を転写するなどの公知の方法により付着する。

30

【0023】

前記炭素繊維のチョップは、前記サイズ組成物が付着された炭素繊維をギロチンカッターなどの公知の切断機で繊維の長さを1～10mmにカットして作られる。

【0024】

本発明のサイズ剤付炭素繊維は単繊維の飛散のないカットが出来、さらに、カットして得たチョップは水分散性に優れているため炭素繊維が均一に含浸された紙や不織布、コンクリート構造物を、また、水を媒体とする樹脂との複合材を作れる。本発明の炭素繊維は毛羽立ちのない編織などの繊維加工品を効率よく作ることができるので良い作業環境を確保でき、かつ品質の優れた毛羽立ちのない加工品を低コストで作ることができ、該編織物を水で脱サイズできるので、脱サイズ編織物に公知の樹脂を母材とした品質の良い複合材料をつくるのに効果がある。

40

【0025】

【発明の実施の形態】

【0026】

【実施例】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り下記実施例に限定されるものではない。なお、特に指定しない限り%は重量%を意味する。

【0027】

なお、サイズ組成物の付着量は、付着した炭素繊維ストランドを110で十分に乾燥して、サイズ組成物の付着した繊維総重量(Wt)を測定し、サイズ脱落后の繊維重量(W

50

f) から、付着量 (%) = $(W_t - W_f) / W_f \times 100$ として求めた。

【0028】

また、サイズ組成物を付着した炭素繊維の硬さや柔軟性は触感で判定した。

【0029】

水による脱サイズ性は25 ℃の水500ccを入れたビーカー3個を用意し、炭素繊維0.8g (HTA-12K (登録商標ベスファイト) の場合は1m) を約3cmの直径の輪にして1個目のビーカーの水に15秒つけた後5秒引き上げることを4回繰り返した後、次のビーカーの水で同様の操作を行い、さらに3個目のビーカーの水でも同様の操作を繰り返した後110 ℃で1時間乾燥して、脱サイズ前の重量(A)と脱サイズ後の重量(B)を測定し、脱サイズ量 = $(A) - (B) / (B) \times 100$ として求めた。

10

【0030】

製織性は、受け渡し式レピア式製織機を用いて、経糸を炭素繊維ストランド、緯糸をポリエステル繊維として、経糸のアルミナ製ガイド(直径5mm)をとおして誘導して、織り幅120cm中に30cm幅のブロックごとに各サンプル炭素繊維ストランドを打ち込み本数1.3本/cmで、緯糸は打ち込み本数10本/cmで配置し、織速度20cm/分で製織試験し評価した。評価は織り長さ10mまでの、ガイドでの単繊維つまり程度、織機の下に脱落する単繊維量の程度、織物表面の毛羽立ちを目視判定した。

【0031】

水環境汚染は、水に溶解したサイズ剤の生分解性を調べた。すなわち、用意した5リットル広口ビンに、MLSSが6000mg/リットルのセルロース排水の活性汚泥水5リットルを入れ、これに該サイズ剤を溶解してBODの値を20mg/リットル増加し、この液中に100cc/分で空気をバブリングしながら、24時間処理したのち、BODを測定した。コントロールとして該サイズ剤を溶解しない試験を同様に行いその差を求め、差が少ない方が該サイズ剤に生分解性があることとした。

20

【0032】

〔実施例1〕

エチレンオキシドを炭素数が12のアルキルアルコールに付加し結合して得たHLBが15の界面活性剤20%とポリビニルアルコール系水溶性熱可塑性樹脂エコマティAX2000 (日本合成化学工業(株)製) 80%からなるサイズ組成物(実施例1)、HLBが8以外は上記と同様にして得たサイズ組成物(比較例1)、HLBが18以外は上記と同様にして得たサイズ組成物(比較例2)のそれぞれ7.5グラムを85 ℃の温水1リットルに溶解して得た3種類のサイズ組成物水溶液を常温に冷却してサイズ浴に入れ、PAN系炭素繊維ストランド(東邦レーヨン(株)製商品名HTA-12000、繊維直径7ミクロンm、構成本数12000本、引張強度3780MPa、引張弾性率238GPa)を張力150グラムで浴内にジグザグに配置した5つのローラ(直径10cm)を1m/分の速度でとおして当該サイズ組成物を付着させて3種類のサンプルを各100mを得た。このサイズ組成物の生分解性、およびサイズ組成物を付着した炭素繊維の柔軟性、製織性を調べた。

30

【0033】

実施例1、比較例1、比較例2について、界面活性剤の水溶解性、サイズ組成物の生分解性、炭素繊維に付着したサイズ組成物の量、サイズ組成物を付着した炭素繊維の柔軟性、サイズ組成物の水脱落量を評価した。その結果をを表1に示す。

40

【0034】

【表1】

	界面活性剤 の水溶解性	サイズ組成物 の生分解性	付着量(%)	繊維の 柔軟性	サイズ組成物 の水脱落量(%)
比較例 1	やや不良	良好	0.81	良好	0.79
実施例 1	良好	良好	0.82	良好	0.82
比較例 2	良好	良好	0.83	良好	0.82

【0035】

また、サイズ組成物を付着した炭素繊維の製織試験結果（ガイド毛羽を表2に示す。

【0036】

【表2】

	ガイド毛羽つまり	脱落毛羽の程度	織物表面の 毛羽立ち
比較例 1	なし	殆どなし	殆どなし
実施例 1	なし	殆どなし	殆どなし
比較例 2	多い	不良	多い

【0037】

表1、表2に示すように、本発明の範囲（実施例1）は水に対する界面活性剤の溶解性が良好であるため、それを使ったサイズ組成物の水溶液の作製が容易である。また、当該サイズ組成物を付着した炭素繊維は柔軟であり、水脱落性、製織性に優れていた。これに対して、本発明の範囲をはずれた場合（比較例1、比較例2）は、水溶解性に劣り、サイズ組成物の溶液作製に時間を要したり、また、付着した炭素繊維の製織時のガイドでの毛羽つまりや脱落毛羽が多く、織物表面の毛羽立ちが多いなどの欠点を有し、全体的に満足の結果は得られなかった。

【0038】

〔比較例3、比較例4〕

界面活性剤のアルキル基の炭素数が5（比較例3）および20（比較例4）である以外は実施例1と同様にして得た2種のサイズ組成物とそのサイズ組成物を付着した炭素繊維について、実施例1と同様にして、界面活性剤の水溶解性、サイズ組成物の生分解性、炭素繊維に付着したサイズ組成物の量、繊維の柔軟性、サイズ組成物の水脱落量を評価した。その結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

	界面活性剤の 水溶解性	サイズ組成物の 生分解性	付着量 (%)	繊維の柔軟 性	サイズ組成物の水 脱落量(%)
比較例3	良好	良好	0.81	良好	0.81
比較例4	良好	良好	0.83	やや硬い	0.83

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

また、サイズ組成物を付着した炭素繊維の製織試験結果を表 4 に示す。

【 0 0 4 1 】

【表 4】

	ガイド毛羽つまり	脱落毛羽の程度	織物表面の毛羽立ち
比較例3	多い	多い	多い
比較例4	良好	良好	多い

10

【 0 0 4 2 】

表 3、表 4 に示すように、本発明の範囲外の場合は、界面活性剤の繊維の柔軟性に欠けたり、製織時のガイドでの毛羽つまりや脱落毛羽が多かったり、織物の織性が劣るなど、どれかの評価項目が劣っていた。

【 0 0 4 3 】

〔実施例 2、比較例 5〕

実施例 1 で得た界面活性剤 1 1 % と水溶性熱可塑性樹脂（日本合成化学工業株式会社製エコマティ A X 3 0 0 ） 8 9 % からなるサイズ組成物（実施例 2 ）および、該界面活性剤 6 3 % と水溶性熱可塑性樹脂（日本合成化学工業株式会社製エコマティ A X 3 0 0 ） 3 7 % からなるサイズ組成物（比較例 5 ）とする以外は実施例 1 と同様にして、サイズ組成物水溶液を作製し炭素繊維に付着し、界面活性剤の水溶解性、サイズ組成物の生分解性、炭素繊維に付着したサイズ組成物の量、サイズ組成物を付着した炭素繊維の柔軟性、サイズ組成物の水脱落性を評価した。その結果を表 5 に示す。

20

【 0 0 4 4 】

【表 5】

	界面活性剤の 水溶解性	サイズ組成物の 生分解性	付着量 (%)	繊維の柔 軟性	サイズ組成物の水 脱落量(%)
実施例2	良好	良好	0.82	良好	0.82
比較例5	良好	良好	0.83	やや柔ら かい	0.83

30

【 0 0 4 5 】

また、サイズ組成物を付着した炭素繊維の製織試験結果を表 6 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 6】

40

	ガイド毛羽つまり	脱落毛羽の程度	織物表面の毛立ち
実施例	なし	なし	なし
比較例	やや多い	多い	やや多い

【0047】

表5、表6に示すように、本発明の範囲外の場合は、界面活性剤の繊維の柔軟性に欠けたり、製織時のガイドでの毛羽つまりや脱落毛羽が多かったり、織物の品質が劣っていた。

10

【0048】

〔実施例3、比較例6、比較例7〕

実施例1で得たサイズ組成物を0.7グラム(比較例6)、10.0グラム(実施例3)、53グラム(比較例7)とする以外は実施例1と同様にしてサイズ付着炭素繊維を得た。これらの繊維をギロチンカッターにより長さ6mmにカットし、カット時の単繊維の飛散による環境汚染の程度と、得られたカット品1グラムを水1リットルの割合で水に分散させて炭素繊維の分散性を調べた。

【0049】

それらの結果を表7に示す。

20

【0050】

【表7】

	サイズ付着量	カット時の単繊維 飛散の程度	水分散性
比較例6	0.7	非常に多い	良好
実施例3	1.3	少ない	良好
比較例7	6.2	少ない	分散困難

30

【0051】

表7に示すように、本発明の範囲外の場合は、カット時の単繊維の飛散が多くなったり、水分散性に劣っていた。

【0052】

【発明の効果】

本発明のサイズ組成物付着炭素繊維は、HLB値が9~17であり且つポリオキシエチレン基と炭素数が8~18のアルキル基からなる界面活性剤または該界面活性剤にポリプロピレンオキシド基を結合した界面活性剤の一種以上とポリビニルアルコール系水溶性熱可塑性樹脂を含む炭素繊維用サイズ組成物であり、特に、該界面活性剤が10~50重量%、ポリビニルアルコール系水溶性熱可塑性樹脂が50~90重量%であるサイズ組成物であり、該サイズ組成物を0.2~5重量%付着した炭素繊維である。さらに、該サイズ組成物を付着した炭素繊維は取り扱い性、製織性、繊維加工性などに優れており得られた加工品の毛羽立ちが少なく、カット時の単繊維の飛散による環境汚染や、水環境汚染を引き起こさず、水環境保全に優れた特徴を有す。

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特公昭39-016910(JP, B1)
特開昭53-070192(JP, A)
特開平06-212565(JP, A)
特開平07-233591(JP, A)
特開昭63-21978(JP, A)
特開昭61-62549(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

D06M13/00-13/535

15/00-15/715