(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月2日(02.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/004523 A1

(51) 国際特許分類:
D06M 15/55 (2006.01) *D06M 13/224* (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01) *D06M 101/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/025530

(22) 国際出願日： 2019年6月27日(27.06.2019)

(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 2018-123885 2018年6月29日(29.06.2018) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 兼田 顕治(**KANETA Kenji**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 若林 巧己(**WAKABAYASHI Kouki**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 高田 剛(**TAKADA Tsuyoshi**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 中尾 洋之(**NAKAO Hiroyuki**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田▲崎▼ 聡, 外 (**TAZAKI Akira** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/004523 A1

(54) **Title:** SIZING AGENT, REINFORCING FIBER BUNDLE, FIBER-REINFORCED RESIN FORMING MATERIAL, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称： サイジング剤、強化繊維束、繊維強化樹脂成形材料及び繊維強化複合材料

(57) **Abstract:** Provided is a sizing agent containing component (A) and component (B), wherein the mass ratio A/B of component (A) relative to component (B) is 0.5 – 20, and the ratio of the total combined amount of component (A) and component (B) to the total amount of the sizing agent is at least 80 mass%. Component (A) is an epoxy resin having a viscosity at 30 ° C of 1 – 180,000 Pa · s. Component (B) is an aliphatic ester compound having a freezing point of 50°C or lower.

(57) 要約：下記の成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含むサイジング剤であって、前記成分（Ｂ）に対する前記成分（Ａ）の質量比Ａ／Ｂが０．５～２０であり、前記サイジング剤の全量に対する前記成分（Ａ）と前記成分（Ｂ）の合計量の割合が８０質量％以上である、サイジング剤。 成分（Ａ）：３０℃における粘度が１～１８０，０００Ｐａ・ｓであるエポキシ樹脂。 成分（Ｂ）：凝固点が５０℃以下である脂肪族エステル化合物。

明　細　書

発明の名称 ：

サイジング剤、強化繊維束、繊維強化樹脂成形材料及び繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、サイジング剤、強化繊維束、繊維強化樹脂成形材料及び繊維強化複合材料に関する。

本願は、２０１８年６月２９日に、日本に出願された特願２０１８－１２３８８５号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 強化繊維として炭素繊維を含む成形材料を成形した炭素繊維強化複合材料は、軽量かつ高強度であることから様々な分野で広く用いられている。成形材料としては、短繊維を使用するシートモールディングコンパウンド（ＳＭＣ）や、連続繊維を使用するプリプレグ等が知られている。ＳＭＣは、流動性に優れるため、プリプレグでは成形が困難な複雑形状を形成するのに好適である。

[0003] 短繊維を使用した場合、複合材料の機械特性は、複合材料中の短繊維の分散状態や形態の影響を強く受けることが知られている。炭素繊維は製造コストが比較的高いことから、これを複数本束ねて炭素繊維束とされることがあるが、複合材料中では細かい繊維束が分散している方が、複合材料の機械特性が良好になる。そこで、複数のサブトウを含み、チョップ（裁断）した際に各サブトウが分割されて分散される炭素繊維束をＳＭＣの製造用いることが知られている。例えば、特許文献１には、複数の繊維束（サブトウ）を引き揃えることなく単一のボビンに巻き取った炭素繊維束を、チョップしてＳＭＣの製造に使用することが提案されている。しかし、この炭素繊維束はサブトウ同士が充分に一体化されていないために、炭素繊維束の製造時や加工時に、一部のサブトウが分離し、ロール等への巻き付き等が発生することがある。

[0004] ところで、サイジング剤を炭素繊維束等の強化繊維束に付着させることで、耐擦過性やチョップ性といった高次加工性を改善する方法が提案されている。例えば、特許文献２には、特定の成分を有するサイジング剤を炭素繊維束に塗布することで、高次加工性を高めることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１０－１６３５３６号公報

特許文献2：特開２００８－２７４５２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 複数のサブトウを含む強化繊維束をサイジング剤で集束する場合、優れたチョップ性を得るには集束性が高いサイジング剤を用いる必要がある。しかし、集束性が高いサイジング剤でサブトウ同士を結着させると、強化繊維束をチョップした際の分割性（以下、分繊性ということがある。）が悪化し、各サブトウが充分に分割されない傾向がある。一方、分繊性を確保しようとして、サイジング剤の付着量を減らしたり、集束性の低いサイジング剤を使用したりすると、チョップ性が低下するうえ、特に強化繊維として炭素繊維を用いた場合には、サブトウ内の炭素繊維の単糸がばらけて他のサブトウに絡み、分繊性も低下することがある。

[0007] 本発明は、強化繊維束のチョップ時の優れたチョップ性と分繊性を両立できるサイジング剤、チョップ時の優れたチョップ性と分繊性を両立できる強化繊維束、繊維強化樹脂成形材料及び繊維強化複合材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題は、以下の発明によって解決される。

［１］ 下記の成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含むサイジング剤であって、前記成分（Ｂ）に対する前記成分（Ａ）の質量比Ａ／Ｂが０．５～２０で

あり、

前記サイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）と前記成分（Ｂ）の合計質量の割合が８０質量％以上である、サイジング剤。

成分（Ａ）：３０℃における粘度が１～１８００００Ｐａ・ｓであるエポキシ樹脂。

成分（Ｂ）：凝固点が５０℃以下である脂肪族エステル化合物。

［２］　前記成分（Ａ）が、軟化点が５０℃以上のエポキシ樹脂を含む、［１］に記載のサイジング剤。

［３］　前記成分（Ｂ）が、分子内にエステル結合を１つ又は２つ有する脂肪族エステル化合物を含む、［１］又は［２］に記載のサイジング剤。

［４］　［１］～［３］のいずれか１つに記載のサイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む、強化繊維束。

［５］　前記サイジング剤の付着量が前記強化繊維束の全質量に対して０．６～１．６質量％である、［４］に記載の強化繊維束。

［６］　サイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む、連続した強化繊維束であって、以下に定義される分繊性の割合Ｑが２０％以上である、強化繊維束。

（割合Ｑ）

連続した強化繊維束を長さ１インチにチョップ（裁断）し、サブトウ同士の未分割部分を含まないチョップド強化繊維束をピンセットで丁寧に１００個ランダムに拾い上げ、それぞれ質量を測定した。これら１００個の質量測定値から、サブトウの質量に相当するチョップド強化繊維束の個数をカウントし、その個数の割合Ｑを計算する。

［７］　前記割合Ｑが４０％以上である、［６］に記載の強化繊維束。

［８］　前記強化繊維束が炭素繊維束である、［４］～［７］のいずれか１つに記載の強化繊維束。

［９］　前記複数のサブトウの隣接するサブトウ同士が断続的に分割された状態となっている、［４］～［８］のいずれか１つに記載の強化繊維束。

［１０］　［４］～［９］のいずれか１つに記載の強化繊維束が長手方向に間隔を空けて裁断された繊維束が樹脂に含浸されている、繊維強化樹脂成形材料。

［１１］　シートモールディングコンパウンドである、［１０］に記載の繊維強化樹脂成形材料。

［１２］　［１０］又は［１１］に記載の繊維強化樹脂成形材料が成形された、繊維強化複合材料。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、強化繊維束のチョップ時の優れたチョップ性と分繊性を両立できるサイジング剤、チョップ時の優れたチョップ性と分繊性を両立できる強化繊維束、繊維強化樹脂成形材料及び繊維強化複合材料を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] ［サイジング剤］

本発明のサイジング剤は、後述する成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含む。

[0011] ＜成分（Ａ）＞

成分（Ａ）は、３０℃における粘度が１～１８００００Ｐａ・ｓであるエポキシ樹脂である。

ここで、エポキシ樹脂の粘度は、ＪＩＳ　Ｚ　８８０３：２０１１「円すい－板形回転粘度計による粘度測定方法」に従って測定された粘度である。

[0012] 成分（Ａ）であるエポキシ樹脂の３０℃における粘度は、１～１８０００Ｐａ・ｓの範囲内であれば特に限定されない。

成分（Ａ）であるエポキシ樹脂の粘度がこの範囲内であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性及び分繊性が優れる。

成分（Ａ）であるエポキシ樹脂の粘度の下限は、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性がより優れることから、５００Ｐａ・ｓ以上が好ましく、４００

０Ｐａ・ｓ以上がより好ましい。

成分（Ａ）であるエポキシ樹脂の粘度の上限は、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時の分繊性がより優れることから、１５００００Ｐａ・ｓ以下が好ましく、１２００００Ｐａ・ｓ以下がより好ましい。

成分（Ａ）であるエポキシ樹脂の粘度の数値範囲としては、例えば、５００～１５００００Ｐａ・ｓが好ましく、４０００～１２００００Ｐａ・ｓがより好ましい。粘度がこの範囲内であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性及び分繊性がより優れる。

成分（Ａ）であるエポキシ樹脂の粘度は、使用するエポキシ樹脂の種類、組合せ及び配合比率によって調節できる。

[0013] 成分（Ａ）は、３０℃における粘度が１～１８００００Ｐａ・ｓであるエポキシ樹脂であればよく、１種のエポキシ樹脂を単独で使用してもよいし、２種以上のエポキシ樹脂を組み合わせて使用してもよい。

[0014] 成分（Ａ）は、軟化点が５０℃以上のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。

成分（Ａ）として、軟化点が５０℃以上のエポキシ樹脂を含むと、強化繊維（特に、炭素繊維）同士の摩擦抵抗が低減される。

成分（Ａ）として軟化点が５０℃以上のエポキシ樹脂を用いる場合、軟化点が５０℃未満のエポキシ樹脂を混合して、粘度が上述した範囲内となるように調節することができる。

[0015] 成分（Ａ）は、軟化点が５０℃以上のエポキシ樹脂及び３０℃で液状のエポキシ樹脂を含むことが好ましく、軟化点が５０～１００℃のエポキシ樹脂を含むことがより好ましい。また、３０℃における粘度が１～１００Ｐａ・ｓであるエポキシ樹脂を含むことがより好ましく、３０℃における粘度が１０～１００Ｐａ・ｓであるエポキシ樹脂を含むことがさらに好ましい。

[0016] 前記軟化点が５０℃以上のエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールＡノ

ボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂である。前記軟化点が５０℃以上のエポキシ樹脂は、多官能型のエポキシ樹脂である、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

[0017] 前記軟化点が５０℃未満のエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂及びビスフェノールＡ型エポキシ樹脂である。前記軟化点が５０℃未満のエポキシ樹脂は、芳香族エポキシ樹脂の中でも低粘度である、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂が好ましい。

[0018] 前記軟化点が５０～１００℃のエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂として、三菱ケミカル社製のｊＥＲ１５７Ｓ７０（軟化点：７０℃）、ｊＥＲ１０３２Ｈ６０（軟化点：６２℃）、ｊＥＲ１０３１Ｓ（軟化点：９２℃）を挙げることができ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７７０（軟化点：６５－７５℃）、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７７５（軟化点：７０－８０℃）、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－８６５（軟化点：６４－７２℃）を挙げることができ、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂として、ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－７２００Ｌ（軟化点：５０－６０℃）、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－７２００（軟化点：５６－６６℃）、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－７２００Ｈ（軟化点：７８－８８℃）、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－７２００ＨＨ（軟化点：８８－９８℃）を挙げることができ、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂として、三菱ケミカル社製のｊＥＲ１００１（軟化点６４℃）、ｊＥＲ１００２（軟化点７８℃）、ｊＥＲ１００３（軟化点８９℃）、ｊＥＲ１０５５（軟化点９３℃）、ｊＥＲ１００４（軟化点９７℃）、ｊＥＲ１００４ＡＦ（軟化点９７℃）、ｊＥＲ１００３Ｆ（軟化点９６℃）を挙げることができ、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂として、三菱ケミカル社製のｊＥＲ４００５Ｐ（軟化点８７℃）を挙げることができる。

[0019] 前記３０℃で液状のエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールＦノボラック型エポキシ樹脂として、三菱ケミカル社製のｊＥＲ８０６、ｊＥＲ８０６

Ｈ、ｊＥＲ８０７を挙げることができ、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂として、三菱ケミカル社製のｊＥＲ８２５、ｊＥＲ８２７、ｊＥＲ８２８、ｊＥＲ８２８ＥＬ、ｊＥＲ８２８ＵＳ、ｊＥＲ８２８ＸＡや、ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮ　８４０、ＥＰＩＣＬＯＮ　８４０－Ｓ、ＥＰＩＣＬＯＮ　８５０、ＥＰＩＣＬＯＮ　８５０－Ｓ、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＥＸＡ－８５０ＣＲＰを挙げることができ、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂として、三菱ケミカル社製のｊＥＲ８０６、ｊＥＲ８０６Ｈ、ｊＥＲ８０７や、ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮ　８３０、ＥＰＩＣＬＯＮ　８３０－Ｓ、ＥＰＩＣＬＯＮ　８３５、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＥＸＡ－８３０ＣＲＰを挙げることができ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、三菱ケミカル社製のｊＥＲ１５２を挙げることができる。

[0020] 前記３０℃における粘度が１０～１００Ｐａ・ｓであるエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂として、三菱ケミカル社製のｊＥＲ８２８（３０℃における粘度：１０～１５Ｐａ・ｓ）、ｊＥＲ８２８ＥＬ（３０℃における粘度：１０～１５Ｐａ・ｓ）、ｊＥＲ８２８ＵＳ（３０℃における粘度：１０～１５Ｐａ・ｓ）、ｊＥＲ８２８ＸＡ（３０℃における粘度：１０～２３Ｐａ・ｓ）や、ＥＰＩＣＬＯＮ　８５０（３０℃における粘度：１０～１５Ｐａ・ｓ）、ＥＰＩＣＬＯＮ　８５０－Ｓ（３０℃における粘度：１０～１５Ｐａ・ｓ）を挙げることができる。

[0021] ＜成分（Ｂ）＞

成分（Ｂ）は、凝固点が５０℃以下である脂肪族エステル化合物である。

ここで、脂肪族エステル化合物の凝固点は、ＪＩＳ　Ｋ　００６５：１９９２「化学製品の凝固点測定方法」に従って測定された凝固点である。

[0022] 成分（Ｂ）である脂肪族エステル化合物の凝固点は、５０℃以下であれば特に限定されない。

成分（Ｂ）である脂肪族エステル化合物の凝固点が５０℃以下であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時の分繊性が優れる。

成分（Ｂ）である脂肪族エステル化合物の凝固点の上限は、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時の分繊性がより優れることから、３０℃以下が好ましく、１５℃以下がより好ましい。

成分（Ｂ）である脂肪族エステル化合物の凝固点の下限は、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性が向上することから、－３０℃以上が好ましく、－２０℃以上がより好ましく、－１０℃以上がさらに好ましい。

成分（Ｂ）である脂肪族エステル化合物の凝固点の数値範囲としては、－３０～５０℃が好ましく、－２０～３０℃がより好ましく、－１０～１５℃がさらに好ましい。凝固点がこの範囲内であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性及び分繊性がより優れる。

[0023] 成分（Ｂ）は、凝固点が５０℃以下である脂肪族エステル化合物であればよく、１種の脂肪族エステル化合物を単独で使用してもよいし、２種以上の脂肪族エステル化合物を組み合わせて使用してもよい。

[0024] 成分（Ｂ）は、分子内にエステル結合を１つ又は２つ有する脂肪族エステル化合物を含むことが好ましく、分子内にエステル結合を１つ有する脂肪族エステル化合物を含むことがより好ましい。

成分（Ｂ）として、分子内にエステル結合を１つ又は２つ有する脂肪族エステル化合物を含むと、強化繊維（特に、炭素繊維）同士の摩擦抵抗が低減され、分子内にエステル結合を１つ有する脂肪族エステル化合物を含むと、強化繊維（特に、炭素繊維）同士の摩擦抵抗がより低減される。

[0025] 分子内にエステル結合を１つ有する脂肪族エステル化合物は、例えば、ステアリン酸２－エチルヘキシル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル及びパルミチン酸イソプロピルである。

分子内にエステル結合を２つ有する脂肪族エステル化合物は、例えば、アジピン酸イソブチル及びアジピン酸２－エチルヘキシルである。

[0026] 成分（Ｂ）は、分子内にエステル結合を３つ以上有する脂肪族エステル化合物を含んでもよい。

分子内にエステル結合を３つ以上有する脂肪族エステル化合物は、例えば、１，２，３－プロパントリカルボン酸エステル及び１，３，５－シクロヘキサントリカルボン酸エステルである。

[0027] ＜成分（Ｃ）＞

本発明のサイジング剤は、成分（Ａ）及び成分（Ｂ）に加えて、成分（Ａ）及び成分（Ｂ）以外の他の成分〔成分（Ｃ）〕を含んでもよい。

前記成分（Ｃ）は、例えば、界面活性剤、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、又はポリアミド樹脂である。

成分（Ｃ）は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0028] ＜成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の含有量＞

本発明のサイジング剤中の前記成分（Ｂ）の質量Ｂに対する前記成分（Ａ）の質量Ａの比（質量比Ａ／Ｂ）は、０．５～２０である。

[0029] 前記質量比Ａ／Ｂが０．５以上であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性が優れる。

前記質量比Ａ／Ｂが２０以下であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時の分繊性が優れる。

前記質量比Ａ／Ｂの数値範囲としては、１～１０が好ましく、１．５～８がより好ましく、３～５がさらに好ましい。

前記質量比Ａ／Ｂがこの範囲内であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性及び分繊性がより優れる。

[0030] 本発明のサイジング剤中の前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計含有量は、本発明のサイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）及び前記成分

（Ｂ）の合計質量の割合で、８０質量％以上である。

[0031] 本発明のサイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計質量の割合の下限は、８０質量％以上であれば特に限定されないが、８５質量％以上が好ましい。

本発明のサイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計質量の割合が、８０質量％以上であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性及び分繊性が優れ、８５質量％以下であると、チョップ性及び分繊性がさらに優れる。

[0032] 本発明のサイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計質量の割合の上限は、特に限定されないが、通常、１００質量％以下であり、本発明のサイジング剤の安定性がより向上することから、９５質量％以下が好ましく、９０質量％以下がより好ましい。

[0033] 本発明のサイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計質量の割合の数値範囲としては、８０～１００質量％が好ましく、８０～９５質量％がより好ましく、８５～９０質量％がさらに好ましい。

本発明のサイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計質量の割合がこの範囲内であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性及び分繊性が優れるとともに、本発明のサイジング剤の安定性が向上する。

[0034] ＜サイジング剤の製造方法＞

本発明のサイジング剤の製造方法は、特に限定されず、例えば、前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）、さらに所望により前記成分（Ｃ）、を公知の方法で混合する方法が挙げられる。

[0035] ［強化繊維束］

本発明の強化繊維束は、上述したサイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む。

[0036] ＜強化繊維＞

本発明の強化繊維束を構成する強化繊維としては、特に限定されず、例えば、無機繊維、有機繊維、金属繊維、又はこれらを組み合わせたハイブリッド構成の強化繊維が使用できる。

無機繊維としては、炭素繊維、黒鉛繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、タングステンカーバイド繊維、ボロン繊維、ガラス繊維等が挙げられる。有機繊維としては、アラミド繊維、高密度ポリエチレン繊維、その他一般のナイロン繊維、ポリエステル繊維等が挙げられる。金属繊維としては、ステンレス、鉄等の繊維が挙げられ、また金属を被覆した炭素繊維でもよい。これら繊維は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよいが、これらの中では、複合材料成形品の強度等の機械物性を考慮すると、炭素繊維が特に好ましい。この炭素繊維としては、例えばポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等を挙げることができる。

また、本発明の強化繊維束の長さは、特に限定されず、用途に応じて適宜設定することができる。

[0037] ＜サブトウ＞

本発明の強化繊維束は、上述したサイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含むことにより、強化繊維束の製造時及び加工時における工程通過性に優れるとともに、強化繊維束のチョップ時の分繊性に優れる。

[0038] 複数のサブトウを含む強化繊維束は、別々に製造した複数のサブトウを束ねて合糸したものであってもよい。

また、ラージトウを複数のサブトウに分割して束ねたものであってもよい。

特に、本発明の強化繊維束が炭素繊維束である場合には、隣接するサブトウ同士が断続的に分割された状態とすることもできる。このように隣接するサブトウ間で未分割部分を局所的に有することにより、本強化繊維束の生産性や加工時における形態安定性をさらに向上させることができる。

[0039] 本強化繊維束に含まれるサブトウの数は、特に限定されず、例えば、２～５０本とすることができる。

また、本強化繊維束の総フィラメント数は、通常１，０００～１２０，０００本程度である。サブトウのフィラメント数は、通常、５００～６０，０００本程度である。

[0040] ＜サイジング剤の付着量＞

前記サイジング剤の付着量は、前記強化繊維束の全質量に対して、０．６～１．６質量％である。

[0041] 前記サイジング剤の付着量が０．６質量％以上であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性が優れる。前記サイジング剤の付着量の下限は、０．８質量％以上が好ましく、１．０質量％以上がより好ましい。

前記サイジング剤の付着量が１．６質量％以下であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時の分繊性が優れる。前記サイジング剤の付着量の上限は、１．４質量％以下が好ましく、１．２質量％以下がより好ましい。

前記サイジング剤の付着量の数値範囲としては、０．８～１．４質量％が好ましく、１．０～１．２質量％がより好ましい。前記サイジング剤の付着量がこの範囲内であると、本発明のサイジング剤で複数のサブトウを結着した強化繊維束（特に、炭素繊維束）のチョップ時のチョップ性及び分繊性がより優れる。

[0042] ＜割合Ｑ＞

また、本発明の強化繊維束は、サイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む、連続した強化繊維束であって、以下に定義される分繊性の割合Ｑが２０％以上である。

[0043] 割合Ｑ：

連続した強化繊維束を長さ１インチにチョップ（裁断）し、サブトウ同士の未分割部分を含まないチョップド強化繊維束をピンセットで丁寧に１００

個ランダムに拾い上げ、それぞれ質量を測定した。これら１００個の質量測定値から、サブトウの質量に相当するチョップド強化繊維束の個数をカウントし、その個数の割合Ｑを計算する。

[0044] ここで、チョップド強化繊維束をサブトウ同士の未分割部分を含まないものとするのは、例えば、ラージトウが複数のサブトウに断続的に分割された強化繊維束をチョップしてチョップド強化繊維束を得た場合において、未分割部分に由来してサブトウ同士がつながったチョップド強化繊維束は、割合Ｑの評価対象外とすることを意味する。

また、サブトウの質量に相当するチョップド強化繊維束とは、サブトウの平均繊度に相当する質量の１２０％以下の質量のチョップド強化炭素繊維束である。

[0045] 割合Ｑが高いほど、強化繊維束のチョップ時の分繊性に優れるが、割合Ｑが２０％以上であれば、チョップした強化繊維束へのエア吹付けや、表面に複数の突起部が設けられた回転体にチョップした強化繊維束を衝突させる等の工程を追加することによって、繊維強化樹脂成形材料の原料として充分に分繊したチョップド強化繊維束を得ることができる。

割合Ｑは、２０％以上が好ましく、４０％以上がより好ましく、５０％以上がさらに好ましくは、６０％以上がいっそう好ましい。

[0046] 前記割合Ｑが２０％以上である本発明の強化繊維束は、チョップ時における優れたチョップ性及び分繊性を有する。

例えば、上記の複数のサブトウを本発明のサイジング剤で互いに結着させることによって、強化繊維束の割合Ｑを２０％以上とすることができる。

[0047] 上述のように、本発明の強化繊維束においては、隣接するサブトウ同士が断続的に分割された状態とすることができるが、この場合、隣接するサブトウ同士の未分割部分の長さが、１～３５ｍｍであることが好ましい。

[0048] 隣接するサブトウ同士の未分割部分の長さの下限が１ｍｍ以上であると、本強化繊維束の生産性や加工時における形態安定性をさらに向上させることができ、繊維束が切れて回転刃やロール等に巻付く工程トラブルを抑制しや

すい。３ｍｍ以上がより好ましく、５ｍｍ以上がさらに好ましい。

隣接するサブトウ同士の未分割部分の長さの上限が５０ｍｍ以下であると、裁断後のチョップド強化繊維束に含まれる未分繊部分の割合を小さくできるため、得られた成形材料を成形した成形品の物性が向上する傾向にある。３５ｍ以下がより好ましく、２５ｍｍ以下がさらに好ましい。

この隣接するサブトウ同士の未分割部分の長さの数値範囲は、１～５０ｍｍが好ましく、３～３５ｍｍがより好ましく、５～２５ｍｍがさらに好ましい。

[0049] 隣接する前記サブトウ同士が断続的に分割された状態とする方法としては、ラージトウの幅方向に所定の間隔で並ぶ連なった複数の刃物を、連続するラージトウに間欠的に突き刺す方法や、連続するラージトウの幅方向の複数箇所に空気等の流体を間欠的に吹き付ける方法等を挙げることができる。

[0050] 本発明の強化繊維束は、繊維強化樹脂成形材料の原料として使用することができ、チョップ時のチョップ性及び分繊性に優れることから、シートモールディングコンパウンド（以下、「ＳＭＣ」ともいう。）用強化繊維束として特に有用である。

[0051] 本発明の強化繊維束をＳＭＣに使用することで、均一に分繊された細かい強化繊維束が分散されたＳＭＣが得られるため、その品質のバラツキが低減されるとともに、特に強化繊維が炭素繊維である前記ＳＭＣを成形して得た繊維強化複合材料は機械特性に優れたものとなる。

[0052] ＜強化繊維束の製造方法＞

本発明の強化繊維束の製造方法は、特に限定されない。例えば、本発明のサイジング剤を水に加え、乳化して水分散液とし、前記水分散液を強化繊維束に塗布して乾燥させる方法が挙げられる。サイジング剤を含む水分散液を塗布した後、乾燥する前に、水分散液を含む強化繊維束をニップロール等によって搾り、水分散液の含有量を調節してもよい。

[0053] 塗布方法としては、特に限定されず、浸漬法、スプレー法、タッチロール法等が挙げられる。

乾燥方法としては、特に限定されず、加熱ローラーに接触させる方法、加熱した炉内を通過させる方法等が挙げられる。

[0054] サイジング剤の付着量は、水分散液中のサイジング剤の濃度や、浸漬後の搾りの程度等によって調節できる。

[0055] 水分散液中のサイジング剤の濃度は、２０～６０質量％が好ましく、３０～５０質量％がより好ましい。サイジング剤の濃度が前記範囲の下限値以上であれば、水分散液中のサイジング剤の量が多く、運搬時に経済的である。サイジング剤の濃度が前記範囲の上限値以下であれば、安定した水分散液とすることができる。

[0056] ［繊維強化樹脂成形材料］

本発明の繊維強化樹脂成形材料は、上述した強化繊維束が長手方向に間隔を空けて裁断された繊維束（以下、「チョップド繊維束」ともいう。）が樹脂（マトリックス樹脂）に含浸されたものである。

[0057] 本発明の繊維強化樹脂成形材料は、シートモールディングコンパウンド（ＳＭＣ）であることが好ましい。本発明のＳＭＣは、本強化繊維束がチョップされたチョップド繊維束を含む以外は、公知の態様を採用できる。

[0058] チョップド繊維束の平均繊維長は、特に限定されず、例えば、１～６０ｍｍとすることができる。なお、チョップド繊維束の平均繊維長とは、１００個のチョップド繊維束の繊維長の平均値である。

[0059] マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂を用いることができる。マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂のみを用いてもよく、熱可塑性樹脂のみを用いてもよく、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の両方を用いてもよい。

[0060] 熱硬化性樹脂としては、特に限定されず、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノキシ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、尿素性樹脂、メラミン樹脂、マレイミド樹脂、シアネート樹脂等が挙げられる。

[0061] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、

ポリエステル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルフォン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂等が挙げられる。

マトリックス樹脂は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0062] マトリックス樹脂には、内部離型剤、脱泡剤、難燃剤、耐候性改良剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤、相溶化剤、増粘剤等の添加剤を配合してもよい。

[0063] 本発明の繊維強化樹脂成形材料の製造方法は、特に限定されない。例えば、長尺の本強化繊維束をチョップしてチョップド繊維束とし、前記チョップド繊維束を含む繊維基材を形成し、前記繊維基材にマトリックス樹脂を含浸して繊維強化樹脂成形材料を得る方法が挙げられる。

[0064] ［繊維強化複合材料］

本発明の繊維強化複合材料は、上述した繊維強化樹脂成形材料が成形されたものである。

[0065] 以上説明したように、本発明においては、サイジング剤を、成分（Ａ）と成分（Ｂ）を特定の比率で含むものとすることで、強化繊維束のチョップ時の優れたチョップ性と分繊性が両立される。特に、複数本のサブトウを含む強化繊維束において、それらのサブトウ同士を本発明のサイジング剤で結着させることで、優れたチョップ性を確保しつつ、特に優れた分繊性を得ることができる。

また、ＳＭＣに代表される繊維強化樹脂成形材料において、この強化繊維束がチョップされたものを強化繊維として含むことで、その品質のバラツキが低減され、この繊維強化樹脂成形材料を成形して得た繊維強化複合材料の機械特性が優れたものとなる。

実施例

[0066] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は後述する実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない限り

、種々の変形が可能である。

[0067] ［原料］

本実施例で使用した原料を以下に示す。

＜成分（Ａ）＞

成分（Ａ－１）：ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂（商品名「Ｅ１５７Ｓ７０」、三菱ケミカル株式会社、軟化点：７０℃）。

成分（Ａ－２）：ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（商品名「ｊＥＲ８０７」、三菱ケミカル株式会社、３０℃における粘度：２Ｐａ・ｓ）。

[0068] ＜成分（Ｂ）＞

成分（Ｂ－１）：ステアリン酸２－エチルヘキシル（商品名「エキセパール　ＥＨ－Ｓ」、花王株式会社、凝固点：１０℃）。

[0069] ＜成分（Ｃ）＞

界面活性剤（Ｃ－１）：多環フェノールエチレンオキサイド付加物硫酸エステルアンモニウム塩（商品名「ハイテノールＮＦ－１７」、第一工業製薬株式会社）。

[0070] ［サイジング剤の付着量］

各例で得たサイジング剤付き炭素繊維束のサイジング剤の付着量は、メチルエチルケトンによるソックスレー抽出法により測定した。抽出時間は１時間とした。

[0071] ［チョップ性及び分繊性の評価］

ロータリーカッターを用いて、サイジング剤付き炭素繊維束を長さ１インチにチョップ（裁断）し、チョップ性と分繊性を以下の方法で評価した。

[0072] ＜チョップ性＞

ロータリーカッターのゴムロールへのチョップド炭素繊維束の貼り付き状態を目視にて確認し、以下の基準に従ってチョップ性を評価した。

Ａ：ゴムロールへのチョップド炭素繊維束の貼り付きがほとんど見られず、連続的にチョップできた。

Ｂ：ゴムロールへのチョップド炭素繊維束の貼り付きが多少見られたが、

連続的にチョップできた。

Ｃ：ゴムロールへのチョップド炭素繊維束の貼り付きが多く、連続的なチョップは困難であった。

[0073] ＜分繊性＞

サブトウ同士の未分割部分を含まないチョップド炭素繊維束をピンセットで丁寧に拾い上げてその質量を測定した。１００個のチョップド炭素繊維束に対して質量測定を行い、総フィラメント数３，０００本の炭素繊維束の質量に相当するチョップド炭素繊維束の個数をカウントし、その個数の割合Ｑを計算し、以下の基準で分繊性を評価した。

Ａ：割合Ｑが６０％以上。

Ｂ：割合Ｑが５０％以上６０％未満。

Ｃ：割合Ｑが４０％以上５０％未満。

Ｄ：割合Ｑが２０％以上４０％未満

Ｅ：割合Ｑが２０％未満。

[0074] ［実施例１］

＜サイジング剤の水分散液の調製＞

成分（Ａ）として成分（Ａ－１）６２質量部及び成分（Ａ－２）１３質量部を混合した

エポキシ樹脂と、成分（Ｂ－１）１０質量部と、界面活性剤（Ｃ－１）１５質量部とを混合してサイジング剤を得た。前記サイジング剤にイオン交換水を加え、ホモミキサーを用いた転相乳化によって、サイジング剤の濃度が３０質量％の水分散液を調製した。

[0075] ＜サイジング剤付き炭素繊維束の製造＞

アクリルニトリル系共重合体を湿式紡糸し、フィラメント数３，０００本、総繊度３，６００テックスの炭素繊維束前駆体を得て、これらを５本束ねてボビンに巻き取った。束ねた炭素繊維束前駆体を焼成し、５本のサブトウを含む、総フィラメント数１５，０００本、総繊度１，０００テックスの炭素繊維束を得た。次いで、前記炭素繊維束を、炭酸水素アンモニウムを電解

液として電解酸化処理し、水洗して、１５０℃に加熱されたローラーにより乾燥した。次いで、表面処理が施された炭素繊維束を、浸漬槽に満たしたサイジング剤の水分散液にローラーを介して浸漬して通過させ、ニップローラーを用いて水分散液を搾った後、１５０℃に加熱されたローラーに２０秒間接触させて乾燥し、サイジング剤付き炭素繊維束をボビンに巻き取った。得られたサイジング剤付き炭素繊維束におけるサイジング剤の付着量は１．０質量％であった。

[0076] ［実施例２～１２］

サイジング剤の組成、及びサイジング剤の付着量を表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様にしてサイジング剤付き炭素繊維束を製造した。サイジング剤の付着量は、水分散液のサイジング剤の濃度を調節することにより調節した。

［実施例１３］

連続する繊維束として炭素繊維束（商品名「ＴＲ５０Ｓ　１５Ｌ」、三菱ケミカル社製）を使用した。隣接するサブトウ同士の未分割部分の長さを１６ｍｍとなるように炭素繊維束を断続的に分割し、５本のサブトウを含む、総フィラメント数１５，０００本、総繊度１，０００テックスの炭素繊維束を得た。次いで、実施例２と同様にしてサイジング剤付き炭素繊維束を製造した。

[0077] ［比較例１］

サイジング剤の組成、及びサイジング剤の付着量を表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様にしてサイジング剤付き炭素繊維束を製造した。サイジング剤の付着量は、水分散液のサイジング剤の濃度を調節することにより調節した。

[0078] 実施例及び比較例における評価結果を表１に示す。

[0079]

[表1-1]

表1(1 of 2)

			実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
サイジング剤	成分(A)	A-1 [質量部]	62	54	45	66	41	40	54
		A-2 [質量部]	13	11	10	14	9	25	11
		粘度 [Pa・s]	111000	111000	111000	111000	111000	3180	111000
	成分(B)	B-1 [質量部]	10	20	30	5	35	20	20
		凝固点 [℃]	10	10	10	10	10	10	10
	成分(C)	C-1 [質量部]	15	15	15	15	15	15	15
	成分(A)／成分(B)		7.5	3.3	1.8	16.0	1.4	3.3	3.3
	成分(A)＋成分(B)	[質量%]	85	85	85	85	85	85	85
炭素繊維束	サイジング剤付着量 [%]		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7
	評価	チョップ性	A	A	A	A	B	A	B
		Q [%]	53	64	51	42	58	55	57
		分繊性	B	A	B	C	B	B	B

[0080]

[表1-2]

表1(2 of 2)

				実施例								比較例
				8	9	10	11	12	13			1
サイジング剤	成分(A)	A-1	[質量部]	54	29	0	20	60	54			70
		A-2	[質量部]	11	6	65	45	5	11			15
		粘度	[Pa・s]	111000	111000	3.0	21.5	130000	111000			111000
	成分(B)	B-1	[質量部]	20	50	20	20	20	20			0
		凝固点	[℃]	10	10	10	10	10	10			-
	成分(C)	C-1	[質量部]	15	15	15	15	15	15			15
	成分(A)／成分(B)			3.3	0.7	3.3	3.3	3.3	3.3			—
	成分(A)＋成分(B)		[質量%]	85	85	85	85	85	85			85
炭素繊維束	サイジング剤付着量		[%]	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.4			1.0
	評価	チョップ性		A	C	C	C	A	A			A
		Q	[%]	45	42	32	45	27	56			10
		分繊性		C	C	D	C	D	B			E

[0081] 表１中、「成分（Ａ）／成分（Ｂ）」は、成分（Ｂ）に対する前記成分（Ａ）の質量比を表し、「成分（Ａ）＋成分（Ｂ）」は、サイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）と前記成分（Ｂ）の合計質量の割合を表す。

[0082] 表１に示すように、本発明のサイジング剤が好適な量で付着された実施例１～１３のサイジング剤付き炭素繊維束は、チョップ時におけるチョップ性及び分繊性のいずれも実用上充分であった。

また、表１に示すように、質量比Ａ／Ｂが比較的小さい実施例９、エポキ

シ樹脂の粘度が比較的低い実施例１０及び１１、及びエポキシ樹脂の粘度が比較的高い実施例１２においては、分繊性は通常～実用可能レベルであった。

一方、サイジング剤が成分（Ｂ）を含まない比較例１では、チョップ時の分繊性が不充分であった。

請求の範囲

[請求項1] 下記の成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含むサイジング剤であって、

前記成分（Ｂ）に対する前記成分（Ａ）の質量比Ａ／Ｂが０．５～２０であり、

前記サイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）と前記成分（Ｂ）の合計質量の割合が８０質量％以上である、サイジング剤。

成分（Ａ）：３０℃における粘度が１～１８００００Ｐａ・ｓであるエポキシ樹脂。

成分（Ｂ）：凝固点が５０℃以下である脂肪族エステル化合物。

[請求項2] 前記成分（Ａ）が、軟化点が５０℃以上のエポキシ樹脂を含む、請求項１に記載のサイジング剤。

[請求項3] 前記成分（Ｂ）が、分子内にエステル結合を１つ又は２つ有する脂肪族エステル化合物を含む、請求項１又は２に記載のサイジング剤。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載のサイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む、強化繊維束。

[請求項5] 前記サイジング剤の付着量が前記強化繊維束の全質量に対して０．６～１．６質量％である、請求項４に記載の強化繊維束。

[請求項6] サイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む、連続した強化繊維束であって、以下に定義される分繊性の割合Ｑが２０％以上である、強化繊維束。

（割合Ｑ）

連続した強化繊維束を長さ１インチにチョップ（裁断）し、サブトウ同士の未分割部分を含まないチョップド強化繊維束をピンセットで丁寧に１００個ランダムに拾い上げ、それぞれ質量を測定した。これら１００個の質量測定値から、サブトウの質量に相当するチョップド強化繊維束の個数をカウントし、その個数の割合Ｑを計算する。

[請求項7] 前記割合Ｑが４０％以上である、請求項６に記載の強化繊維束。

[請求項8] 前記強化繊維束が炭素繊維束である、請求項４～７のいずれか１項

に記載の強化繊維束。

[請求項9] 前記複数のサブトウの隣接するサブトウ同士が断続的に分割された状態となっている、請求項４～８のいずれか１項に記載の強化繊維束。

[請求項10] 請求項４～９のいずれか１項に記載の強化繊維束が長手方向に間隔を空けて裁断された繊維束が樹脂に含浸されている、繊維強化樹脂成形材料。

[請求項11] シートモールディングコンパウンドである、請求項１０に記載の繊維強化樹脂成形材料。

[請求項12] 請求項１０又は１１に記載の繊維強化樹脂成形材料が成形された、繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/025530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. D06M15/55(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, D06M13/224(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)
Int.Cl. D06M13/00-15/715, B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24, D06M101/40

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-104578 A (TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.) 08 June 1985, claims, examples 2, 3, 8, comparative examples 6, 8, 10 (Family: none)	1-3 4-12
Y	JP 2002-255448 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 11 September 2002, claim 3, paragraphs [0006], [0007], example 3, fig. 2, 3 (Family: none)	4-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 September 2019 (19.09.2019)	01 October 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/025530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-197381 A (TOHO RAYON CO., LTD.) 01 August 1995, claims, paragraphs [0017], [0025], examples (Family: none)	1-12
A	WO 2015/045618 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 02 April 2015, claims, examples & CN 105378176 A & KR 10-2016-0061319 A & TW 201525233 A	1-12
A	JP 2007-126637 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 May 2007, paragraph [0067] (Family: none)	1-12
A	JP 2016-160549 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 05 September 2016, claims (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/025530

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/025530

<Continuation of Box No. III>

Document 1: JP 60-104578 A (TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.) 08 June 1985
Document 2: JP 2002-255448 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 11 September 2002

The claims are classified into the two inventions below.

(Invention 1) Claims 1-5 and claims 8-12 (parts pertaining to the "reinforcing fiber bundle including a plurality of subtows bound mutually with the sizing agent set forth in any one of claims 1-3)

Document 1 (examples 2, 3, 8, comparative examples 6, 8, 10) discloses a "sizing agent including: component (A) containing an epoxy resin and having a viscosity of 1-180000 Pa·s at 30°C and a softening point of 50°C or higher; and component (B) containing an aliphatic ester compound and having freezing point of 50°C or lower and one or two ester bonds in a molecule, wherein the mass ratio A/B of component (A) to component (B) is 0.5-20, and the total mass ratio of component (A) and component (B) with respect to the total mass of the sizing agent is 80% by mass or more." Claims 1-3 lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature. However, claim 4 dependent on claim 1 has the special technical feature of a "reinforcing fiber bundle including a plurality of subtows bound mutually with the sizing agent set forth in any one of claims 1-3," and claim 5 and claims 8-12 (parts referring to said feature of claim 4) also have the same special technical feature as claim 4. Thus, claims 1-5 and claims 8-12 (said parts) are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 6 and 7 and claims 8-12 (parts not classified as invention 1)

Claims 6 and 7 and claims 8-12 (said parts) share with claim 4 classified as invention 1 the technical feature of a "reinforcing fiber bundle including a plurality of subtows bound mutually with the sizing agent." However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 2 (in particular, see claim 3.), and thus cannot be said to be a special technical feature. In addition, there do not exist other identical or corresponding special technical features between claims 6 and 7 and claims 8-12 (said parts), and claim 1.

In addition, claims 6 and 7 and claims 8-12 (said parts) are not dependent on claim 1. In addition, claims 6 and 7 and claims 8-12 (said parts) are not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claims 6 and 7 and claims 8-12 (said parts) cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 6 and 7 and claims 8-12 (said parts) have the special technical feature of a "continuous reinforcing fiber bundle including a plurality of subtows bound mutually with the sizing agent, wherein the fiber separation ratio Q defined below is 20% or more:

(Ratio Q) The continuous reinforcing fiber bundle was chopped (cut) to 1 inch in length, 100 chopped reinforcing fiber bundles that do not contain undivided parts between the subtows were carefully pick up using a tweezer, and the mass of each of the 100 chopped reinforcing fiber bundles was measured. From the mass measurement values of the 100 chopped reinforcing fiber bundles, the number of chopped reinforcing fiber bundles corresponding to the mass of the subtows was counted, and the ratio Q of the number was calculated." and are thus classified as invention 2.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２５５３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D06M15/55(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, D06M13/224(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.　D06M13/00-15/715, B29B11/16,15/08-15/14, C08J5/04-5/10,5/24, D06M101/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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）

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
X Y	JP 60-104578 A（竹本油脂株式会社）1985.06.08, 特許請求の範囲、実施例２，３，８、比較例６，８，１０ (ファミリーなし)	1-3 4-12
Y	JP 2002-255448 A（三菱レイヨン株式会社）2002.09.11, 請求項３、［０００６］、［０００７］、実施例３、図２，３ (ファミリーなし)	4-12

☑　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
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１９．０９．２０１９	０１．１０．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｓ　１１５４
長谷川　大輔
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
A	JP 7-197381 A（東邦レーヨン株式会社）1995.08.01, 特許請求の範囲、［００１７］、［００２５］、実施例 （ファミリーなし）	1-12
A	WO 2015/045618 A1（松本油脂製薬株式会社）2015.04.02, 特許請求の範囲、実施例 & CN 105378176 A & KR 10-2016-0061319 A & TW 201525233 A	1-12
A	JP 2007-126637 A（東レ株式会社）2007.05.24, ［００６７］ （ファミリーなし）	1-12
A	JP 2016-160549 A（三菱レイヨン株式会社）2016.09.05, 特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２５５３０

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献１：JP 60-104578 A（竹本油脂株式会社）1985.06.08
文献２：JP 2002-255448 A（三菱レイヨン株式会社）2002.09.11

請求の範囲は、以下の２つの発明に区分される。

（発明１）請求項１～５及び請求項８～１２のうち「請求項１～３のいずれか１項に記載のサイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む、強化繊維束」に関する部分

文献１（実施例２，３，８、比較例６，８，１０）には、「３０℃における粘度が１～１８００００Ｐａ・ｓであり、軟化点が５０℃以上のエポキシ樹脂を含む成分（Ａ）及び凝固点が５０℃以下であり、分子内にエステル結合を１つ又は２つ有する脂肪族エステル化合物を含む成分（Ｂ）を含むサイジング剤であって、前記成分（Ｂ）に対する前記成分（Ａ）の質量比Ａ／Ｂが０．５～２０であり、前記サイジング剤の全質量に対する前記成分（Ａ）と前記成分（Ｂ）の合計質量の割合が８０質量%以上である、サイジング剤」が記載されており、請求項１～３は、文献１により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項１の従属項である請求項４は、「請求項１～３のいずれか１項に記載のサイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む、強化繊維束」という特別な技術的特徴を有しており、請求項５及び請求項８～１２のうち、請求項４の上記部分を引用している部分も、請求項４と同一の特別な技術的特徴を有している。したがって、請求項１～５及び請求項８～１２における上記部分を発明１に区分する。

（発明２）請求項６，７及び請求項８～１２のうち発明１に区分されない部分

請求項６，７及び請求項８～１２の上記部分は、発明１に区分された請求項４と、「サイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む強化繊維束」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献２の開示内容（特に請求項３を参照。）に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項６，７及び請求項８～１２の上記部分と請求項１との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項６，７及び請求項８～１２の上記部分は請求項１の従属請求項ではない。また、請求項６，７及び請求項８～１２の上記部分は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にない。

したがって、請求項６，７及び請求項８～１２の上記部分は発明１に区分できない。

そして、請求項６，７及び請求項８～１２の上記部分は、「サイジング剤で互いに結着された複数のサブトウを含む、連続した強化繊維束であって、以下に定義される分繊性の割合Ｑが２０％以上である、強化繊維束。
（割合Ｑ）連続した強化繊維束を長さ１インチにチョップ（裁断）し、サブトウ同士の未分割部分を含まないチョップド強化繊維束をピンセットで丁寧に１００個ランダムに拾い上げ、それぞれ質量を測定した。これら１００個の質量測定値から、サブトウの質量に相当するチョップド強化繊維束の個数をカウントし、その個数の割合Ｑを計算する。」という特別な技術的特徴を有しているので、発明２に区分する。