

(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
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/128275 A1

(51) 国際特許分類:

B29B 9/14 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
B01J 2/10 (2006.01) *C08K 7/02* (2006.01)
B01J 2/12 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
B01J 2/28 (2006.01) *D01G 9/02* (2006.01)
B29B 9/08 (2006.01) *D06M 101/40* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044781

(22) 国際出願日: 2023年12月14日(14.12.2023)

(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:

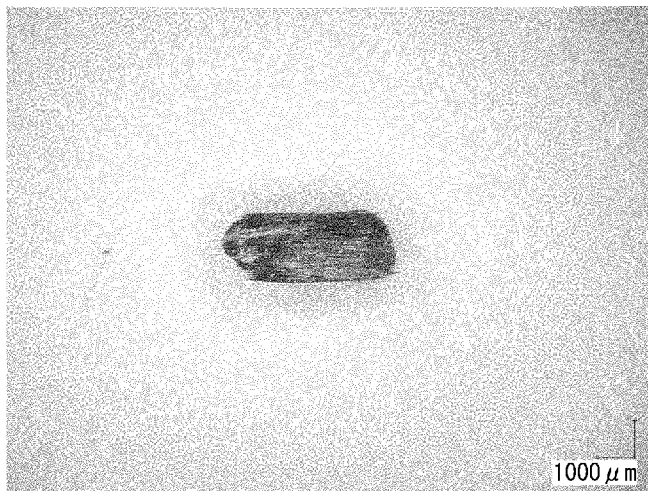
特願 2022-200735 2022年12月16日(16.12.2022) JP
特願 2022-201050 2022年12月16日(16.12.2022) JP

(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: 辻川 一輝 (TSUJIKAWA Kazuki);
〒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). 石
川 健 (ISHIKAWA Takeshi); 〒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). 松井 純 (MATSUI
Jun); 〒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). 池田 勝司 (IKEDA Masashi); 〒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).

(54) Title: PARTICLE-CONTAINING FIBER BUNDLE PRODUCTION METHOD AND PARTICLE-CONTAINING FIBER BUNDLE

(54) 発明の名称: 粒子含有繊維束の製造方法および粒子含有繊維束



(57) Abstract: Provided are: a particle-containing fiber bundle that is highly uniform and has further improved feeding efficiency; and a production method for the same. A particle-containing fiber bundle production method according to the present invention is for producing a particle-containing fiber bundle having a prolate spheroidal shape or a strand shape, the method comprising a step for mixing a plurality of shortened fibers, particles having a median diameter of at most 100 μm, an organic binder, and a liquid. Carbon fibers are included as the fibers, and at least 10 parts by mass of the particles are used with respect to 100 parts by mass of the fibers.

(57) 要約: 均一性が高く、フィード効率が更に改善された粒子含有繊維束およびその製造方法を提供する。本発明の粒子含有繊維束の製造方法は、長球形状またはストランド形状の粒子含有繊維束の製造方法であって、複数の短尺化された繊維、メジアン径が100 μm以下の粒子、有機バインダー、および液体を混合する工程を含み、前記繊維として炭素繊維を含み、前記粒子を前記繊維100質量部に対して10質量部以上用いる。

[続葉有]

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：粒子含有繊維束の製造方法および粒子含有繊維束 技術分野

[0001] 本発明は、粒子含有繊維束の製造方法および粒子含有繊維束に関する。

本願は、2022年12月16日に日本出願された特願2022-200735号、および2022年12月16日に日本出願された特願2022-201050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] 炭素繊維は、樹脂等のマトリックスに混合、分散させて、高強度、高剛性、低比重、高電気伝導性、高耐摩耗性等の機械的ないし電気的特性を改善するための、工業的に重要な材料として様々な用途に使用されてきた。

[0003] 一般に、短尺の炭素繊維を各種樹脂に混合、分散させて繊維強化樹脂組成物を得る場合、炭素繊維の取り扱いを容易にして混合、分散の工程における作業を効率的にするような炭素繊維の形態が用いられる。特に、混練機や成形型などへ炭素繊維のフィードが安定且つスムーズに実行されることが求められる。その手法としては、サイジング剤等により処理して得られた連続炭素繊維束を切断していわゆるチョップドカーボンファイバーとする方法や、切断された炭素繊維を造粒して炭素繊維束とする方法が用いられる。

[0004] 炭素繊維強化熱可塑性プラスチックは、炭素繊維ペレットを熱可塑性樹脂に添加する方法で製造することができる。炭素繊維ペレットの製造方法としては、例えば短尺炭素繊維をサイジング剤の溶液または懸濁液と混合することによって炭素繊維凝集体を形成し、これをディスクペレタイザーでペレット化した後、乾燥させる方法が開示されている（特許文献1）。これにより高い密度および流線形の形状を有する炭素繊維ペレットが得られ、炭素繊維を安定且つスムーズにフィードすることが可能となる。

[0005] リサイクル繊維を用いて炭素繊維ペレットを得る方法としては、炭素繊維を所定の平均長に切断および／または破碎し、炭素繊維を混合器中で溶液ま

たは懸濁液と混合して凝集体にし、凝集体を傾斜回転表面と接触させることによって凝集体を濃縮し、更に凝集体を乾燥させて炭素繊維ペレットにすることを含み、切断または破碎の前に炭素繊維の熱分解を行う方法が開示されている（特許文献2）。

また、リサイクル繊維を用いた炭素繊維ペレットのフィード効率を改善する方法として、炭素繊維およびバインダー含有液から構成される混合物を容器中で転動させることによって炭素繊維ペレットを製造する方法において、混合物が熱可塑性樹脂繊維を更に含む方法が開示されている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特表平10-503812号公報

特許文献2：欧州特許出願公開第2902433号明細書

特許文献3：国際公報第2022/210591号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らの検討により前記特許文献1に記載されている方法では、原料の炭素繊維としてリサイクル繊維を用いた場合に十分なフィード効率を得ることができない場合があることがわかった。

本発明の目的の一つは、均一性が高く、フィード効率が更に改善された粒子含有繊維束およびその製造方法を提供することにある。本発明の目的の一つは、特に、原料の炭素繊維としてリサイクル繊維を用いた場合であっても、均一性が高く、フィード効率が更に改善された粒子含有繊維束およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の実施形態を含む。

[0009] [1]：長球形状またはストランド形状の粒子含有繊維束の製造方法であっ

て、

複数の短尺化された繊維、メジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下の粒子、有機バインダー、および液体を混合する工程を含み、

前記繊維として炭素繊維を含み、

前記粒子を前記繊維 100 質量部に対して 10 質量部以上用いる、粒子含有繊維束の製造方法。

〔2〕：前記粒子のメジアン径が $3\mu\text{m}$ 以上である、〔1〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔3〕：前記粒子の前記液体への溶解度が $0.01\text{g}/100\text{g}$ 以下である、〔1〕または〔2〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔4〕：前記粒子の水への溶解度が $0.0001\text{g}/100\text{g}$ 以下である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔5〕：前記有機バインダーの水への溶解度が $0.0001\text{g}/100\text{g}$ 超過である、〔4〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔6〕：前記粒子として有機粒子を含む、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔7〕：前記粒子を前記繊維 100 質量部に対して 20 質量部以上 80 質量部以下用いる、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔8〕：前記粒子を前記繊維 100 質量部に対して 55 質量部以上 75 質量部以下用いる、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔9〕：前記有機バインダーとして、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、およびポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂を含む、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔10〕：前記有機粒子として熱可塑性樹脂粒子を含む、〔6〕～〔9〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔１１〕：前記熱可塑性樹脂粒子として、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、およびポリフェニレンサルファイド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、〔１０〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔１２〕：前記有機粒子として熱硬化性樹脂粒子を含む、〔６〕～〔１１〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔１３〕：前記熱硬化性樹脂粒子として、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネートエステル樹脂、ポリイミド樹脂、マレイミド樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、およびフェノール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、〔１２〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔１４〕：前記有機粒子として硬化剤粒子を含む、〔６〕～〔１３〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔１５〕：前記硬化剤粒子として、ジシアンジアミド類、フェノール類、アミン類、カルボン酸無水物類、チオール類、イミダゾール類、ホスフィン類、過酸化物類、および有機金属塩類からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、〔１４〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔１６〕：前記粒子として無機粒子を含む、〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔１７〕：前記無機粒子として、金属粒子、金属酸化物粒子、シリカ粒子、ケイ酸塩粒子、炭酸塩粒子、硫酸塩粒子、水酸化物粒子、ガラス粒子、セラミック粒子、黒鉛、カーボンブラックの群より選ばれる少なくとも一種を含む、〔１６〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔１８〕：前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が９０％となる粒径 D_{90} が $250\mu\text{m}$ 以下である、〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔１９〕：前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が１０％となる粒

径 D_{10} が $50\mu\text{m}$ 以下である、[1]～[18]のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[20]：前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が90%となる粒径 D_{90} が $0.5\mu\text{m}$ 以上である、[1]～[19]のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[21]：前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が10%となる粒径 D_{10} が $0.05\mu\text{m}$ 以上である、[1]～[20]のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[22]：前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が75%となる粒径 D_{75} と25%となる粒径 D_{25} の比(D_{75}/D_{25})が1～15である、[1]～[21]のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[23]：前記繊維を含む繊維綿を用いる、[1]～[22]のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[24]：攪拌造粒機を用いる、[1]～[23]のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[25]：前記攪拌造粒機が攪拌槽を備える、[24]に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[26]：前記攪拌槽内部に攪拌翼が設けられている、[25]に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[27]：前記攪拌槽がスクレーパーを備える、[25]または[26]に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[28]：前記攪拌翼と前記攪拌槽の壁面との距離が 1mm 以下である、[26]または[27]に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[29]：前記攪拌翼と前記攪拌槽の壁面との距離が 10mm 以上である、[26]～[28]のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[30]：前記攪拌槽を回転させる、[25]～[29]のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[31]：前記繊維の平均繊維長が $12\sim 50\text{mm}$ である、[1]～[30]

】のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔32〕：前記繊維の平均繊維長が2～12mmである、〔1〕～〔30〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔33〕：前記繊維の嵩密度が0.01～0.1g/cm³である、〔1〕～〔32〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔34〕：前記粒子含有繊維束を構成する繊維の先端の位置が不揃いである、〔1〕～〔33〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔35〕：前記粒子含有繊維束の長さが、前記粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長より長い、〔1〕～〔34〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔36〕：前記粒子と前記有機バインダーと前記液体とを混合して混合物1を得ること、および前記混合物1と前記繊維とを混合して混合物2を得ることを含む、〔1〕～〔35〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔37〕：前記液体を除去することを含む、〔1〕～〔36〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔38〕：前記液体を前記繊維100質量部に対して60～200質量部用いる、〔1〕～〔37〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔39〕：前記有機バインダーを前記繊維100質量部に対して1～40質量部用いる、〔1〕～〔38〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔40〕：前記粒子と前記有機バインダーの質量比（粒子の質量／有機バインダーの質量）が2.5～100となるように前記粒子および前記有機バインダーを用いる、〔1〕～〔39〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔0010〕〔41〕：複数の短尺化された繊維と、メジアン径が100μm以下の粒子と、有機バインダーとを含み、前記繊維が引き揃っており、長球形状またはストランド形状を有する、粒子含有繊維束の製造方法。

〔４２〕：前記繊維として炭素繊維を含む、〔４１〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔４３〕：前記粒子のメジアン径が $3\mu\text{m}$ 以上である、〔４１〕または〔４２〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔４４〕：前記粒子の水への溶解度が $0.0001\text{g}/100\text{g}$ 以下である、〔４１〕から〔４３〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔４５〕：前記有機バインダーの水への溶解度が $0.0001\text{g}/100\text{g}$ 超過である、〔４４〕に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔４６〕：前記繊維の平均繊維長が $12\sim50\text{mm}$ である、〔４１〕～〔４５〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔４７〕：前記繊維の平均繊維長が $2\sim12\text{mm}$ である、〔４１〕～〔４５〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔４８〕：前記粒子含有繊維束を構成する繊維の先端の位置が不揃いである、〔４１〕～〔４７〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔４９〕：前記粒子含有繊維束の長さが、前記粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長より長い、〔４１〕～〔４８〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔５０〕：前記粒子含有繊維束の長さと同前記粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長の比（粒子含有繊維束の長さ／粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長）が $1.1\sim2.5$ である、〔４１〕～〔４９〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔５１〕：前記粒子含有繊維束中の前記粒子の質量含有率が $20\sim80$ 質量％である、〔４１〕～〔５０〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔５２〕：前記粒子含有繊維束中の前記有機バインダーの質量含有率が $0.5\sim20$ 質量％である、〔４１〕～〔５１〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

〔５３〕：前記粒子含有繊維束中の前記粒子と前記有機バインダーの質量比

(粒子の質量／有機バインダーの質量)が2.5～100である、[41]～[52]のいずれかに記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[0011] [54]：複数の短尺化された繊維を含む炭素繊維綿、メジアン径が100 μm 以下である粒子、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、およびポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂、および水を含む混合物を混合することを含む、粒子含有繊維束の製造方法。

[55]：前記粒子の水への溶解度が0.0001 g／100 g以下である、[54]に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[56]：前記粒子として、ポリアミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、エポキシ樹脂、およびビニルエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂粒子を含む、[54]または[55]に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[0012] [57]：複数の短尺化された繊維と、メジアン径が100 μm 以下の粒子と、有機バインダーとを含み、長球形状またはストランド形状を有する粒子含有繊維束であって、

前記繊維として炭素繊維を含み、

前記粒子を前記繊維100質量部に対して10質量部以上含む、粒子含有繊維束。

[58]：前記繊維が引き揃っている、[57]に記載の粒子含有繊維束。

[59]：前記粒子として有機粒子を含む、[57]または[58]に記載の粒子含有繊維束。

[60]：前記有機粒子として熱可塑性樹脂粒子を含む、[59]に記載の粒子含有繊維束。

[61]：前記熱可塑性樹脂粒子として、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、およびポ

リフェニレンサルファイド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、〔60〕に記載の粒子含有繊維束。

〔62〕：前記有機粒子として熱硬化性樹脂粒子を含む、〔59〕～〔61〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

〔63〕：前記熱硬化性樹脂粒子として、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネートエステル樹脂、ポリイミド樹脂、マレイミド樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、およびフェノール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、〔62〕に記載の粒子含有繊維束。

〔64〕：前記有機粒子として硬化剤粒子を含む、〔59〕～〔63〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

〔65〕：前記硬化剤粒子として、ジシアンジアミド類、フェノール類、アミン類、カルボン酸無水物類、チオール類、イミダゾール類、ホスフィン類、過酸化物類、および有機金属塩類からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、〔64〕に記載の粒子含有繊維束。

〔66〕：前記粒子のメジアン径が $3\mu\text{m}$ 以上である、〔57〕～〔65〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

〔67〕：前記繊維の平均繊維長が $12\sim 50\text{mm}$ である、〔57〕～〔66〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

〔68〕：前記繊維の平均繊維長が $2\sim 12\text{mm}$ である、〔57〕～〔66〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

〔69〕：前記粒子含有繊維束を構成する繊維の先端の位置が不揃いである、〔57〕～〔68〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

〔70〕：前記粒子含有繊維束の長さが、前記粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長より長い、〔57〕～〔69〕のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

〔71〕：前記粒子含有繊維束の長さと同前記粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長の比（粒子含有繊維束の長さ／粒子含有繊維束に含まれる繊維

の平均繊維長)が1. 1～2. 5である、[57]～[70]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[72]：前記粒子含有繊維束中の前記粒子の質量含有率が20～80質量%である、[57]～[71]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[73]：前記粒子含有繊維束中の前記有機バインダーの質量含有率が0. 5～20質量%である、[57]～[72]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[74]：前記粒子含有繊維束中の前記粒子と前記有機バインダーの質量比(粒子の質量/有機バインダーの質量)が2. 5～100である、[57]～[73]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[75]：前記繊維としてリサイクル繊維を含む、[57]～[74]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[76]：前記有機バインダーとして、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、およびポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む、[57]～[75]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[77]：前記繊維を含む繊維綿を用いる、[57]～[76]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[78]：前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が10%となる粒径D10が50 μ m以下である、[57]～[77]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[79]：前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が90%となる粒径D90が0. 5 μ m以上である、[57]～[78]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[80]：前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が10%となる粒径D10が0. 05 μ m以上である、[57]～[79]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[81]：前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が75%となる粒

径 D_{75} と25%となる粒径 D_{25} の比(D_{75}/D_{25})が1~15である、[57]~[80]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[82]: 前記繊維の平均繊維径と前記粒子のメジアン径の比(繊維の平均繊維径(μm)/粒子のメジアン径(μm))が0.01~0.4である、

[57]~[81]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[0013] [83]: 複数の短尺化された繊維と、ポリエーテルエーテルケトン樹脂粒子と、有機バインダーとを含み、長球形状またはストランド形状を有する、粒子含有繊維束。

[84]: 前記繊維として炭素繊維を含む、[83]に記載の粒子含有繊維束。

[85]: 前記樹脂粒子のメジアン径が0.1 μm 以上100 μm 以下である、[83]または[84]に記載の粒子含有繊維束。

[86]: 前記粒子含有繊維束の長さと同前記粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長の比(粒子含有繊維束の長さ/粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長)が1.1~2.5である、[83]~[85]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[87]: 前記繊維の平均繊維長が1~100mmである、[83]~[86]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[88]: 前記繊維の平均繊維長が12~50mmである、[83]~[87]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[89]: 前記繊維の平均繊維長が2~12mmである、[83]~[87]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

[90]: 前記有機バインダーとして、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、およびポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む、[83]~[89]のいずれかに記載の粒子含有繊維束。

発明の効果

[0014] 本発明の実施形態の一つによれば、均一性が高く、フィード効率が更に改善された粒子含有繊維束およびその製造方法が提供できる。本発明の実施形

態の一つによれば、特に、原料の炭素繊維としてリサイクル原料を用いた場合であっても、均一性が高く、フィード効率が更に改善された粒子含有繊維束およびその製造方法が提供できる。

本発明の好ましい実施形態によれば、フィード効率が改善された粒子含有繊維束が得られる。また、粒子含有繊維束のサイズを簡便に調整することができる。繊維綿原料を用いた場合であっても、簡便にフィード効率および樹脂含浸性が改善された粒子含有繊維束が得られる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1A]図 1 Aは、攪拌造粒機の実施の形態を示す図であって、攪拌槽の水平方向断面図を示す。

[図1B]図 1 Bは図 1 Aの b - b 線に沿う断面図である。

[図2]図 2 は、転動攪拌造粒機の実施の形態を示す内部透視斜視図である。

[図3]図 3 は、リサイクル繊維の形態例を示す写真である。

[図4]図 4 は、バージン繊維の形態例を示す写真である。

[図5]図 5 は、実施例 1 で得られた粒子含有繊維束を撮影した画像である。

[図6]図 6 は、実施例 1 で得られた粒子含有繊維束の外観を示す画像である。

[図7]図 7 は、実施例 1 で得られた粒子含有繊維束の断面を示す画像である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を詳細に説明する。

[粒子含有繊維束の製造方法]

本発明の一実施形態は、粒子含有繊維束の製造方法に関する。粒子含有繊維束の製造方法は、複数の短尺化された繊維、メジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下の粒子、有機バインダー、および液体の混合を含み、長球形状またはストランド形状の粒子含有繊維束を製造する。また前記繊維は炭素繊維を含み、前記粒子を前記繊維 100 質量部に対して 10 質量部以上用いる。なおメジアン径は、体積基準の粒度分布における積算値が 50% となる粒径 (D_{50}) とする。

[0017] 複数の短尺化された繊維を出発原料に用いる方法は、典型的には、次の（

i) ~ (i i i) の工程を含む。

(i) 混合工程

(i i) バンドル化工程

(i i i) 乾燥工程

繊維、粒子、有機バインダー、および液体の混合時期は限定されないが、製造効率の観点からは、粒子と有機バインダーと液体とを混合して混合物 1 を得ること、および混合物 1 と繊維とを混合して混合物 2 を得ることを含むことが好ましい。混合物 1 は、(i) 混合工程で作製することができるが、別途準備してもよい。混合物 2 は、(i) 混合工程で作製することができるが、(i i) バンドル化工程で混合物 2 の生成と同時にバンドル化を進めてもよい。原料の使用量は、粒子含有繊維束が生成されるまでに、繊維 100 質量部に対して、例えば、粒子は 10 ~ 200 質量部、液体は 1 ~ 200 質量部、有機バインダーは 1 ~ 40 質量部とすることができる。

[0018] 繊維束の形状を保持する観点からは、有機バインダー使用量は、繊維 100 質量部に対して 1 質量部以上が好ましく、3 質量部以上がより好ましく、6 質量部以上が更に好ましい。粒子含有繊維束の形状を保持する観点からは、有機バインダー使用量は、繊維 100 質量部に対して 40 質量部以下が好ましく、20 質量部以下がより好ましく、10 質量部以下が更に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1 ~ 40 質量部であってよく、3 ~ 20 質量部であってよく、6 ~ 10 質量部であってよい。

[0019] 粒子含有繊維束の全長を小さくする観点からは、粒子使用量は、繊維 100 質量部に対して 10 質量部以上であり、20 質量部以上が好ましく、30 質量部以上がより好ましく、40 質量部以上が更に好ましく、50 質量部以上が特に好ましく、55 質量部以上が最も好ましい。粒子含有繊維束の形状を均一にする観点からは、粒子使用量は、繊維 100 質量部に対して 150 質量部以下が好ましく、100 質量部以下がより好ましく、90 質量部以下が更に好ましく、80 質量部以下が特に好ましく、75 質量部以下が最も好

ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、
10～150質量部であってよく、20～150質量部であってよく、30
～100質量部であってよく、40～90質量部であってよく、50～80
質量部であってよく、55～75質量部であってよい。

[0020] 粒子を粒子含有繊維束内に均一に分散する観点からは、粒子と有機バインダーの質量比（粒子の質量／有機バインダーの質量）が2.5～100となるように原料を用いることが好ましく、5.0～50がより好ましい。

[0021] 液架橋を効率的に進行させる観点からは、液体使用量は、繊維100質量部に対して5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、30質量部以上がさらに好ましく、60質量部以上が特に好ましく、80質量部以上が最も好ましい。乾燥を容易にする観点からは、液体使用量は、繊維100質量部に対して200質量部以下が好ましく、180質量部以下がより好ましく、160質量部以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、5～200質量部であってよく、10～200質量部であってよく、30～180質量部であってよく、60～180であってよく、80～160質量部であってよい。

[0022] 各工程の詳細を以下に説明する。

[0023] (i) 混合工程

混合工程では、繊維、粒子、有機バインダー、および液体を混ぜて混合物を得ることができる。混合工程では一般的な解繊機を用いることができるが、限定するものではない。一例では、ヘンシェルミキサーのような攪拌造粒機に繊維と粒子を投入し、ドライ状態で攪拌して混合することもできる。この方法は、生成する混合物を攪拌造粒機から取り出すことなく、次のバンドル化工程に進むことができる利点がある。混合工程を省略してバンドル化工程を進めてもよい。

[0024] (ii) バンドル化工程

バンドル化工程では、混合工程で得た混合物を液体と混合することで繊維束を形成する。粒子、有機バインダー、および液体は、それぞれ本工程で混

合して混合物とすることもできる。繊維束内部に粒子や有機バインダーを存在させる観点から、粒子や有機バインダーは、繊維束が生成される前、すなわち、バンドル化工程の混合開始前もしくは（i）混合工程で混合することが好ましい。

混合物を構成する繊維および粒子は、液体の表面張力に基づく毛細管力によって凝集し、液体を含有する繊維束を形成する。液体と有機バインダーを混合した混合液としてバンドル化に用いてもよい。以下、液体単独または混合液をバンドル化液と称する。バンドル化液としては、特に制限はないが、例えば、有機溶剤等の溶媒を用いることができ、有機バインダーやその他成分を含んでもよい。有機バインダーやその他成分は、溶剤に溶解させてもよく、機械的に分散させてもよく、界面活性剤により分散させてもよい。また、バンドル化液として、加温して粘度を低下させたものを用いることができる。

バンドル化液の量は、粒子含有繊維束の製造に用いる原料の繊維（以下、「原料繊維」と称す場合がある。）の総量100質量部に対し、例えば70～210質量部であるが、限定するものではない。バンドル化液の量は、混合物の状態を観察しながら適宜調節することができる。

[0025] バンドル化液の粘度は、23℃において10Pa・s以下であれば粒子含有繊維束の形状を均一にすることが可能である。粘度は、8Pa・s以下、5Pa・s以下、2Pa・s以下、0.5Pa・s以下とすることができる。一方、粘度は0.0001Pa・s以上とすることができる。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.0001～10Pa・sであってよく、0.0001～8Pa・sであってよく、0.0001～5Pa・sであってよく、0.0001～2Pa・sであってよく、0.0001～0.5Pa・sであってよい。

加温してバンドル化するときは、そのときの温度で上記粘度の範囲のバンドル化液を使用できる。粘度は、B型回転粘度計（例えば、ブルックフィールド製LVDV-1 Pri）を用いて、回転速度：50rpm、で測定さ

れる値である。

- [0026] バンドル化液の表面張力は、 120 mN/m 以下であれば繊維間に液架橋を形成することができ、繊維の移動を容易にして繊維を配向させることが可能である。表面張力は、 23°C において 110 mN/m 以下、 100 mN/m 以下、 90 mN/m 以下、 72 mN/m 以下、 60 mN/m 以下、 50 mN/m 以下、 40 mN/m 以下とすることができる。一方、表面張力は 10 mN/m 以上、 15 mN/m 以上、 20 mN/m 以上、 30 mN/m 以上とすることができる。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、 $10\sim120\text{ mN/m}$ であってよく、 $10\sim110\text{ mN/m}$ であってよく、 $15\sim100\text{ mN/m}$ であってよく、 $15\sim90\text{ mN/m}$ であってよく、 $20\sim72\text{ mN/m}$ であってよく、 $20\sim60\text{ mN/m}$ であってよく、 $30\sim50\text{ mN/m}$ であってよく、 $30\sim40\text{ mN/m}$ であってよい。

表面張力はプレート法（垂直板法）により測定された値である。加温してバンドル化するとき、そのときの温度で上記張力の範囲のバンドル化液を使用できる。

- [0027] 繊維の長さ維持の程度としては、繊維束の均一性が高まることから、原料繊維の平均繊維長 X に対する粒子含有繊維束の繊維の平均繊維長 Y の比（ Y/X ）が 0.55 以上であることが好ましく、 0.70 以上であることがより好ましく、 0.80 以上であることが更に好ましく、 0.90 以上であることが特に好ましい。この比（ Y/X ）は、 1 以下とすることができる。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、 $0.55\sim1$ であってよく、 $0.70\sim1$ であってよく、 $0.80\sim1$ であってよく、 $0.90\sim1$ であってよい。

- [0028] 以下に（i）混合工程や（ii）バンドル化工程に好適に用いられる攪拌造粒機について、図1Aおよび図1Bを参照して説明する。

攪拌造粒機は、図1Aに示されるように、有底円筒形状の攪拌槽1内部の中心軸上に回転軸2を有し、この回転軸2から、複数枚（図1Aでは3枚）のプロペラ状の攪拌翼が均等間隔で放射状に延在するものが好ましい。回転

軸に垂直な円盤状の攪拌翼であってもよい。起伏および突起のある円盤でもよい。

[0029] 攪拌翼 3 は、図 1 B に示すように、攪拌槽 1 の底面 1 A に対して回転方向に傾斜して設けられている。回転方向 R に対して後面となる面 3 A と攪拌槽 1 の底面 1 A との挟角（以下単に「傾斜角」と称す場合がある。） θ は $1 \sim 60^\circ$ の範囲であることが好ましい。攪拌翼 3 の傾斜角 θ が 1° 以上であれば、混合物を攪拌槽内で循環させながら攪拌することが可能である。攪拌翼 3 の傾斜角 θ が 60° 以下であれば、攪拌翼への抵抗を抑えて装置に負荷がかからない範囲で回転速度を調整することが可能である。傾斜角 θ は $10 \sim 50^\circ$ であることがより好ましく、 $20 \sim 40^\circ$ であることが更に好ましい。

[0030] 図 1 A では、攪拌翼 3 がその長手方向の中ほどにおいて、角度 α で屈曲している。例えば、攪拌翼 3 の底面と攪拌槽 1 の底面 1 A との距離を 1 mm 以下として底に滞留した原料を掻き上げるように構成してもよい。

攪拌翼 3 の先端と攪拌槽 1 の側面（壁面）との距離を 10 mm 以上として、原料のせん断による破損を抑えるように構成してもよい。攪拌翼はこのように屈曲したものに限らず、直線的な板状のものであってもよい。攪拌翼は円弧状に屈曲したものであってもよい。

攪拌造粒機には、攪拌槽壁面に補助的な攪拌を行うためのプロペラ補助攪拌翼（チョッパー）が設けられていてもよい。攪拌造粒機の攪拌槽は、底面または側面にスクレーパーを備えるものであってもよい。攪拌槽は、攪拌翼として水平方向に回転する攪拌翼（アジテーター）と垂直方向に回転するプロペラ補助攪拌翼（チョッパー）とを有するものを用い、水平方向に回転する攪拌翼と垂直方向に回転するプロペラ補助攪拌翼とで攪拌することで、効率的な攪拌造粒を行うことができる。垂直方向に回転する補助攪拌翼は大きくなりすぎた造粒物を碎き、粒子含有繊維束の大きさを均一にする役割がある。

[0031] 攪拌造粒機における攪拌翼の回転条件は、攪拌翼先端（F i g . 1 a の 3

a部)の周速(以下、単に「周速」と称す。)が1~20m/秒の範囲となるようにすることが好ましい。周速が1m/秒以上であれば、混合物を攪拌槽内で循環させながら攪拌することが可能である。周速が20m/秒以下であれば、粒子含有繊維束の粒子形状を均一にすることが可能である。攪拌翼の周速は4~12m/秒であることがより好ましく、4~8m/秒であることが更に好ましい。

チョッパーの周速は、5~30m/秒の範囲となるようにすることが好ましい。

[0032] 以下に粒子含有繊維束の製造方法に好適に用いられる別の態様の攪拌造粒機について、図2を参照して説明する。

転動攪拌造粒機の一態様は、図2に示されるように、原料繊維、粒子、有機バインダー、および液体を内部に収納して回転可能な容器40と、容器40の内部で且つ容器40の中心軸線41より偏心した位置に、中心軸線41と平行な回転軸部42とが配置されている。回転軸部42は、容器40の回転方向と逆方向に回転可能であることが好ましい。逆方向に回転することにより、攪拌翼と原料繊維との衝撃力が増し、強いせん断により短時間で繊維を引き揃えることが可能である。回転軸部42の回転方向は容器40と同一方向であってもよい。

攪拌翼の回転方向が容器の回転方向と逆方向である場合、繊維束に含まれるフィラメント数が少なく、繊維束に含まれるフィラメント数や形状の分布が均一になる傾向がある。容器の回転方向と同一方向である場合、繊維束1つに含まれるフィラメント数が多く、繊維がまとまりやすい傾向がある。

攪拌翼の回転方向が容器の回転方向と逆方向となるように攪拌した後、攪拌翼の回転方向が容器の回転方向と同一方向となるように攪拌すると、フィラメント数が少なく均一な分布の繊維束同士の液架橋が進むと考えられる。これにより、均一、且つ嵩密度の高い繊維束を得ることができる。

[0033] 回転軸部42は、容器40の底板43の近傍まで延びて、混合物が存在できる領域内で運動する攪拌翼44を有する。容器40の回転により混合物を

循環し、攪拌翼44の回転により混合物にせん断を与えて繊維を引き揃えることが可能である。攪拌翼44の羽根は、攪拌造粒機で説明した態様が適用できる。例えば、攪拌翼44の底面49と攪拌槽の底板43との距離を10mm以上としてスクレーパーにより掻き上げられた原料に攪拌翼を効率よく接触させるように構成してもよい。攪拌翼44の先端46と攪拌槽の側面47との距離を10mm以上として、原料のせん断による破損を抑えるように構成してもよい。

[0034] 容器40の側面にスクレーパー45を具備している。容器40の内部の側面47、底板43、またはその両方にスクレーパーを具備してもよい。スクレーパー45により付着した原料をかき落とすことができる。

[0035] 回転条件については、容器40の周速（容器周速）は0.4～1.2m/秒の範囲とすることができる。周速が0.4m/秒以上であれば、混合物を攪拌槽内で循環させながら攪拌することが可能である。一方、周速が1.2m/秒以下であれば、混合物を効率よく攪拌翼やスクレーパーに接触させることができ、処理時間を短くすることが可能である。周速は0.5～1.0m/秒や0.7～0.9m/秒とすることができる。

攪拌翼44の攪拌翼先端の周速（先端周速）は1～30m/秒の範囲とすることができる。先端周速が1m/秒以上であれば、短時間で繊維を引き揃えて繊維束の密度を高めることが可能である。一方、先端周速が30m/秒以下であれば、繊維束の形状を均一にすることが可能である。攪拌翼44の周速は10～20m/秒や1～8m/秒とすることができる。

[0036] 攪拌造粒機による攪拌時間には特に制限はなく、所望の繊維束が得られる時間、攪拌を行えばよい。繊維綿を経由することでバンドル化工程にかける時間を短くすることができる。

攪拌するときの温度は特に制限はなく、室温（例えば、5～40℃）で行うことができる。攪拌の影響による容器や混合物の温度上昇は許容される。バンドル化するときには、生成物として造粒された状態を保持する段階で有機バインダーが固形となるように、有機バインダーの融点や軟化点以上の温

度で攪拌して、粒子含有繊維束が生成したところで冷却することもできる。

[0037] 攪拌条件は、繊維が捲縮した球形のカーボンファイバーボールではなく、引き揃った状態の繊維束が得られるように調整することが好ましい。引き揃った状態の繊維束を得るには、例えば、液体の量を増加する方法、攪拌翼先端の周速を増加する方法、平均繊維長が1 mmより大きい原料繊維を用いる方法が挙げられる。

造粒の完了時期は特に制限されないが、粒度分布を特定できる程度に繊維束が形成されている状態を確認できる時期であることが好ましい。

[0038] (i i i) 乾燥工程

乾燥工程では、バンドル化工程で形成された粒子含有繊維束を乾燥することによって、粒子含有繊維束が含有するバンドル化液に含まれる液体を除去する。液体が乾燥によって蒸発しても、有機バインダーの接着によって、粒子含有繊維束の形状を維持できる。乾燥は強制乾燥であってもよいし自然乾燥であってもよい。

一例では、攪拌造粒機の攪拌槽内で形成された粒子含有繊維束を、攪拌槽から取り出すことなく、攪拌槽内で攪拌しながら乾燥することができる。

他の一例では、攪拌造粒機の攪拌槽内で形成された粒子含有繊維束を攪拌槽から取り出し、別の場所で乾燥してもよい。別の場所は、例えば、熱風乾燥機であってもよいし、あるいは、輸送管の中や搬送ベルトの上であってもよい。

乾燥機を用いる場合は、50～150℃で1～5時間程度行うことができる。

乾燥設備としては、例えば、箱型乾燥機、ベルトコンベア乾燥機、トンネル乾燥機、固定タンク攪拌乾燥機、ドラム回転乾燥機、ロータリーキルン、流動層乾燥機、攪拌熱風乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機、マイクロ波乾燥機、真空乾燥機が挙げられる。

[0039] その他の工程として、分級工程やチョップ工程を経てもよい。

分級工程は、(i)～(i i i)のいずれの工程でも導入できるが、(i

i i) の後に導入することで複数の粒子含有繊維束の均一性を高めることができる。

分級に用いる篩は、例えば、振動機構と、振動機構に結合された容器と、容器の内部空間を区画する篩網とを備える構成とすることができる。篩網は粒子含有繊維束を所望の大きさに篩い分けできるように網目形状や目開きを調整する。

粒子含有繊維束が長球形状の場合には、網目形状は長方形あるいは菱形であることが好ましい。網目形状は、正方形や円形であってもよい。

[0040] チョップ工程は、(i) の前に導入することが好ましく、例えばバージン繊維からなる連続繊維束を、ロータリーカッターを用いて繊維方向に所定の間隔で切断することによりチョップド繊維束とする。

連続繊維束の束サイズ（束を構成する繊維フィラメントの数）は、例えば10K以上100K以下とすることができる。ここで「K」は1000を表す記号で、例えば、1Kは1000を意味し、10Kは10000を意味する。連続繊維束の束サイズは、生産効率の観点からは、好ましくは24K以上、より好ましくは36K以上、更に好ましくは48K以上である。例えば、24K以上100K以下であってよく、36K以上100K以下であってよく、48K以上100K以下であってよい。

チョップド繊維束の繊維長は、限定するものではないが、例えば3mm以上であり、5mm以上または10mm以上であってもよく、また、例えば60mm以下であり、50mm以下、40mm以下、30mm以下または20mm以下であってもよい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、3～60mmであってよく、3～50mmであってよく、5～40mmであってよく、5～30mmであってよく、10～20mm以下であってよい。

チョップド繊維束は、水やサイジング剤などを含有する場合には、水やサイジング剤などを溶剤や熱分解によって除去し、乾燥された繊維綿とすることが好ましい。

[0041] <繊維>

原料繊維は、複数の短尺化された繊維を用い、複数の短尺化された繊維を含む繊維綿を用いることが好ましい。繊維綿を用いることで、モノフィラメントに分離されている状態からバンドル化することができるため、効率的に均一な粒子含有繊維束が得られやすい。

繊維は、炭素繊維を含む。炭素繊維は繊維強化樹脂組成物としての製造に有用で、比強度及び比弾性率が高い繊維強化樹脂組成物を提供可能である。炭素繊維としては、PAN系やピッチ系があり、PAN系が入手しやすい。比強度および比弾性率の観点では、原料繊維に占める炭素繊維の割合は70質量%以上が好ましく、90～100質量%であることがより好ましい。

[0042] 原料繊維は、バージン繊維に限らず、リサイクル繊維であってもよい。図3はリサイクル繊維の形態の例である。リサイクル繊維は、モノフィラメントがランダムに重なった繊維綿となっている。図4はバージン繊維の形態の例である。バージン繊維は、繊維が引き揃えられた繊維束のかたまりとなっている。

原料繊維には、サイジング剤やFRPのマトリックス樹脂が付着していてもよい。炭素繊維等の原料繊維の樹脂残渣量は、例えば0.01～10%の範囲である。

[0043] 先に説明した粒子含有繊維束の製造方法を経ることで、原料繊維がリサイクル繊維を含んでいても、繊維を切断することなく、長さを保ったまま繊維が引き揃っており、サイズが制御された粒子含有繊維束を製造することができる。リサイクル繊維としては、熱、亜臨界流体または超臨界流体を用いてマトリックスを分解させて得られる繊維や、繊維基材の端材を切断して得られる繊維などが挙げられる。リサイクル繊維は綿状となるまで、マトリックスを完全に除去することができる。除去し切れない樹脂残渣がある場合には、酸化性雰囲気下で熱処理することにより除去してもよい。

[0044] 粒子含有繊維束に含まれる繊維は、一部または全てが熱劣化した繊維であってもよい。熱劣化した炭素繊維を例にすると、CFRPの廃材から回収さ

れたリサイクル炭素繊維であり、マトリックス樹脂を熱分解させて除去する過程で熱劣化したものである。

原料繊維は、短尺化された繊維（不連続繊維）が複数本集合したものであり、綿状であることが好ましい。綿状であることにより、乾燥状態でモノフィラメントに分離されているため、濡れて繊維に一定の配向ができていない場合に配向を解すようなエネルギーが不要であり、粒子含有繊維束のサイズ制御を効率的に実行し得る。

原料繊維には、引き揃っている繊維群が含まれてもよいが、例えば繊維原料の50質量%以上は繊維綿であることが好ましい。

[0045] 短尺化された繊維は、連続した繊維の束を切断して得てもよいし、不連続である形態の繊維を用いてもよい。

連続した繊維は、トウでもよいし、プリプレグや成形体等から取り出した繊維であってもよい。例えば、熱によりマトリックスを分解させて得られるリサイクル繊維は、加熱直後は乾燥した綿状の繊維の状態である。撹拌造粒機を使用することで、繊維リサイクルの工程から繊維の形態を変更することなく繊維が引き揃った粒子含有繊維束を得ることができる。

撹拌造粒機等で撹拌する前に原料繊維を解繊してもよい。例えば、繊維処理剤を撹拌槽に投入する前に、撹拌槽内で液体を含まない繊維を撹拌翼によって撹拌することで原料繊維を解繊する。撹拌翼の回転による作用で樹脂炭化物などの付着物で結合した繊維を解してより小さい単位の繊維とすることで、繊維処理剤を加えた後の撹拌翼による撹拌で繊維を引き揃えやすくできる。同時に、繊維束の均一性を向上させることができる。

[0046] 原料繊維の繊維径については特に制限はないが、例えば $3\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲であり、 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ が入手しやすい。

原料繊維の嵩密度は、例えば $0.01\sim 0.90\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲である。原料繊維の嵩密度が $0.01\sim 0.10\text{g}/\text{cm}^3$ であれば、原料繊維より嵩密度が大きい繊維束に変換しやすい。例えば、 $0.01\sim 0.10\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲のものは繊維綿が挙げられる。

原料繊維の繊維長は、均一にバンドル化する観点からは、好ましくは100mm以下、より好ましくは60mm以下、更に好ましくは50mm以下であり、20mm以下や12mm以下であってもよい。

[0047] 粒子含有繊維束に含まれる繊維長は、成形体に用いた場合の強度の観点から、好ましくは1mm以上であり、より好ましくは2mm以上である。

繊維が繊維長1mm未満の繊維を含有しないか、5wt%未満の含有量で含有してもよい。

[0048] 押出成形に用いる繊維強化樹脂組成物（ペレット）に使用する場合、原料繊維の平均繊維長は2～12mmであることが好ましい。

プレス成形に用いる繊維強化樹脂材料（プリプレグ）に使用する場合、原料繊維の平均繊維長は12～50mmであることが好ましく、プリプレグ製造時に粒子含有繊維束を散布して均一に堆積させやすくする観点から12～30mmであることがより好ましい。

原料繊維の繊維長が上記下限以上であれば、繊維強化樹脂組成物の強度を十分に高めることができ、かつ、繊維配向を高度に制御することが可能である。原料繊維の平均繊維長が上記上限以下であれば、粒子含有繊維束を製造する際の装置への絡まりを抑えて生産効率を高めることができ、かつ、粒子含有繊維束の形状を均一に制御することが可能である。

[0049] 平均繊維長は、加重平均繊維長を採用する。平均繊維長は、後述の実施例の項に記載の方法で測定することができる。顕微鏡観察により撮影した画像をimageJなどの画像処理ソフトを用いて2値化処理を行い、平均繊維長を算出することもできる。

粒子含有繊維束を同等の繊維長を有する繊維のみから構成することで、製造ロット間での粒子含有繊維束の品質のバラツキを抑えることができる。粒子含有繊維束を構成する複数の短尺繊維間において、繊維長の最大値と最小値の差は好ましくは5mm以内、より好ましくは4mm以内、更に好ましくは3mm以内である。

[0050] <粒子>

メジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下の粒子を用いることにより、粒子含有繊維束の形状を均一にしながら、粒子含有繊維束の全長が短くなるように調整することができる。粒子含有繊維束の全長が短いほど、粒子含有繊維束同士の先端部の繊維干渉が減り、ホッパーからフィーダーへのフィード効率を改善しやすい。粒子含有繊維束に粒子が存在することで繊維間に空間を形成し、樹脂を含浸させやすくすることが可能である。

[0051] なお本明細書において、粒子は 23°C における水に対する溶解度が 0.0001g/mL 以下であり、後述の〈有機バインダー〉で説明する有機バインダーとは別に用いられる材料である。

また粒子は、後述の〈液体〉で説明する液体成分が存在する状態およびしない状態で、粒子の形状を保持できるものが好ましい。

粒子含有繊維束の全長を短くなるように調整する観点から、粒子は後述する液体に溶解しにくいことが好ましく、例えば、 23°C における液体に対する溶解度が $0.01\text{g}/100\text{g}$ 以下とすることで混合時に粒子の形状を維持したまま繊維束に取り込まれる。

[0052] 粒子のメジアン径は、体積基準の粒度分布における積算値が 50% となる粒径($D50$)であり、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。これにより、粒子含有繊維束の全長が短くなるように調整できる。また得られる粒子含有繊維束の射出成形やプレス成形の際に、繊維が解れやすく均一に分散して成形品の外観が良好になる。粒子のメジアン径は $90\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $80\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。これにより粒子含有繊維束の形状を均一にできる。また得られる粒子含有繊維束の射出成形やプレス成形の際に、繊維束同士の界面が均一になり成形品の強度が向上する。

上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、 $0.1\sim90\mu\text{m}$ であってよく、 $3\sim80\mu\text{m}$ であってよく、 $10\sim60\mu\text{m}$ であってよい。

[0053] 粒子の体積基準の粒度分布における積算値が90%となる粒径D90は、350 μ m以下であることが好ましく、250 μ m以下であることがより好ましく、100 μ m以下であることが更に好ましい。これにより粒子含有繊維束内部の粒子と繊維の分布が均一となる。また得られる粒子含有繊維束の射出成形やプレス成形の際に、繊維が解れやすく均一に分散して成形品の外観が良好になる。粒径D90は0.5 μ m以上であることが好ましく、30 μ m以上であることがより好ましい。粒子含有繊維束の全長が短くなるように調整できる。また得られる粒子含有繊維束の射出成形やプレス成形の際に、繊維が解れやすく均一に分散して成形品の外観が良好になる。

上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.5～350 μ mであってよく、0.5～250 μ mであってよく、30～100 μ mであってよい。

[0054] 粒子の体積基準の粒度分布における積算値が10%となる粒径D10は、70 μ m以下であることが好ましく、50 μ m以下であることがより好ましく、30 μ m以下であることが更に好ましい。これにより粒子含有繊維束内部の粒子と繊維の分布を均一にできる。また得られる粒子含有繊維束の射出成形やプレス成形の際に、繊維束同士の界面が均一になり成形品の強度が向上する。粒径D10は0.05 μ m以上であることが好ましく、1 μ m以上であることがより好ましい。これにより粒子含有繊維束の全長が短くなるように調整できる。また得られる粒子含有繊維束の射出成形やプレス成形の際に、繊維が解れやすく均一に分散して成形品の外観が良好になる。

上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.05～70 μ mであってよく、0.05～50 μ mであってよく、1～30 μ mであってよい。

[0055] 粒子の体積基準の粒度分布における積算値が75%となる粒径D75と25%となる粒径D25の比(D75/D25)は、1～15であることが好ましく、1～10であることがより好ましい。これにより粒子含有繊維束内部の粒子と繊維の分布を均一にできる。また得られる粒子含有繊維束の射出

成形やプレス成形の際に、繊維束同士の界面が均一になり成形品の強度が向上する。

[0056] 粒子の体積基準の粒度分布における積算値が84%となる粒径D84と16%となる粒径D16の関係式 $(D84 - D16) / 2$ は、1~150や、5~100にすることができる。

[0057] 粒子の体積基準の粒度分布は、レーザー回折・散乱法または画像解析によって得られる。レーザー回折・散乱法による粒度分布測定は、例えば実施例に記載の方法で行うことができる。また画像解析による粒度分布測定は、例えば光学顕微鏡を用いて得られた画像から、50個以上の粒子の粒子径を求めることを行うことができる。

粒子として市販品を用いる場合は、カタログ値のメジアン径、D90、D10、D75、D25、D84、D16を使用してもよい。

なお、粒径の異なる2以上の粒子、すなわち上記の方法で測定される粒度分布において、粒径が異なる2以上のピークを有する粒子を用いることもできる。粒径1000 μm 以上にピークを有する粒子を用いる場合は、ピーク分離により粒径1000 μm 以上のピークを分離した粒度分布から、メジアン径、D90、D10、D75、D25、D84、D16を求めるものとする。

[0058] 原料繊維の平均繊維長と粒子のメジアン径の比（原料繊維の平均繊維長（ μm ）／粒子のメジアン径（ μm ））は、10~150であることが好ましく、30~130であることがより好ましい。これにより粒子含有繊維束の全長が短くなるように調整できる。また得られる粒子含有繊維束の射出成形やプレス成形の際に、繊維が解れやすく均一に分散して成形品の外観が良好になる。原料繊維の平均繊維径と粒子のメジアン径の比（原料繊維の平均繊維径（ μm ）／粒子のメジアン径（ μm ））は、0.01~0.4であることが好ましく、0.07~0.3であることがより好ましい。これにより粒子含有繊維束内部の粒子と繊維の分布を均一にできる。また得られる粒子含有繊維束の射出成形やプレス成形の際に、繊維束同士の界面が均一になり成

形品の強度が向上する。

[0059] 粒子の形状としては、球形、扁平状、針状、無定形などが挙げられるが、繊維とは異なる形状の方が粒子含有繊維束の全長を短くしやすいため、球形が好ましい。また球形とすることで、射出成形やプレス成形の際に繊維が解れやすく均一に分散して成形品の外観が良好になる。粒子のアスペクト比は1～1.5とすることができる。

粒子の最大フェレ径は、0.1 μm ～100 μm とすることができ、3～80 μm としてもよい。最大フェレ径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて得られた画像から、50個以上の粒子を解析することにより、対向する輪郭線に接した平行する接線間の最大距離の中央値を用いることができる。

[0060] 粒子の種類としては、有機粒子と無機粒子が挙げられる。有機粒子としては、熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子、硬化剤粒子などが挙げられる。硬化剤粒子は熱硬化性樹脂を硬化し得るものである。熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子は、繊維強化樹脂組成物もしくはその成形体のマトリクス樹脂を構成する成分となり得る。なお、有機粒子と無機粒子は併用してもよい。

[0061] 熱可塑性樹脂粒子を構成する樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂が挙げられる。

繊維強化樹脂組成物のマトリクス樹脂として用いる場合には、成形体の耐衝撃性の観点から、ポリアミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、またはポリフェニレンサルファイド樹脂が好ましい。

特にポリエーテルエーテルケトン樹脂粒子を用いる場合には、例えば含浸させにくい高粘度のポリエーテルエーテルケトン樹脂であっても繊維内に含浸させることが可能となるため、成形品としたときの機械特性が向上する。

熱可塑性樹脂粒子は、原料繊維総量100質量部に対し、例えば1～20

0質量部用いるが、得られる粒子含有繊維束をそのまま成形材料として使用する場合には、30～300質量部が好ましく、粒子含有繊維束を他の成形材料に変換する場合には、1～100質量部が好ましい。

[0062] 熱硬化性樹脂粒子を構成する樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネートエステル樹脂、ポリイミド樹脂、マレイミド樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂が挙げられる。

繊維強化樹脂組成物のマトリクス樹脂として用いる場合には、硬化物の強度の観点から、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、シアネートエステル樹脂、またはフェノール樹脂が好ましい。

熱硬化性樹脂粒子は、原料繊維総量100質量部に対し、例えば1～200質量部用いるが、得られる粒子含有繊維束をそのまま成形材料として使用する場合には、30～300質量部が好ましく、粒子含有繊維束を他の成形材料に変換する場合には、1～100質量部が好ましい。

[0063] 硬化剤粒子としては、例えば、ジシアンジアミド類、フェノール類、アミン類、カルボン酸無水物類、チオール類、イミダゾール類、ホスフィン類、過氧化物類、有機金属塩類が挙げられる。

硬化剤粒子は、原料繊維総量100質量部に対し、例えば1～100質量部用いるが、成形体の破壊起点とならないように残存する量を減らす観点から、2～10質量部が好ましい。

[0064] 無機粒子としては、例えば、金属粒子、金属酸化物粒子、シリカ粒子、ケイ酸塩粒子、炭酸塩粒子、硫酸塩粒子、水酸化物粒子、ガラス粒子、セラミック粒子、黒鉛、カーボンブラックが挙げられる。

無機粒子は、原料繊維総量100質量部に対し、例えば1～200質量部用いるが、成形体の破壊起点とならないように残存する量を減らす観点から、2～150質量部が好ましい。

これらの粒子は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] ＜有機バインダー＞

有機バインダーは、繊維同士を互いに結着させることができる有機物であれば特に制限されない。有機バインダーの材料の好適例は、市販されている一般的な繊維束でサイジングに使用されている樹脂である。言い換えれば、サイジング剤の成分樹脂といってもよい。かかる樹脂の例としては、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの樹脂は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機バインダーには、粒子を構成する樹脂と同じ樹脂が含まれていてもよいが、繊維同士を互いに結着させるため粒子とは別に用いられる。

なお、通常、有機バインダーの23℃における水に対する溶解度は0.0001g/mL超過である。また、通常、有機バインダーの23℃における液体に対する溶解度は0.01g/mL超過である。

[0066] 有機バインダーには上記の樹脂に加えて、界面活性剤が配合されてもよい。界面活性剤としては、例えば、アルキルエーテルカルボン酸塩等の陰イオン界面活性剤、脂肪族4級アンモニウム塩、イミダゾリニウム塩等の陽イオン界面活性剤、カルボキンペタイン型等の両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤が挙げられる。

[0067] ＜液体＞

液体を用いることにより繊維同士の液架橋を形成し、バンドル化することができる。室温で繊維同士の液架橋を形成することができる観点から、室温（25℃）において液体であることが好ましい。

液体としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、スチレン等の炭化水素類等の有機溶媒、および水が

挙げられる。製造過程で防爆設備が不要となる観点からは、水が好ましい。

[0068] [粒子含有繊維束]

本発明の他の実施形態は、粒子含有繊維束に関する。

本発明の一実施形態にかかる粒子含有繊維束は、複数の短尺化された繊維と、メジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下の粒子と、有機バインダーとを含み、長球形状またはストランド形状を有する。また前記繊維は炭素繊維を含み、前記粒子を前記繊維 100 質量部に対して 10 質量部以上含む。

[0069] 本発明の他の実施形態にかかる粒子含有繊維束は、複数の短尺化された繊維と、ポリエーテルエーテルケトン樹脂粒子と、有機バインダーとを含み、長球形状またはストランド形状を有する。

粒子含有繊維束中の繊維は、引き揃えられて繊維束を形成していることが好ましい。また繊維束の表面に存在する繊維は、長球形状の輪郭に沿って湾曲して配向していることが好ましい。

[0070] 粒子含有繊維束は、例えば上述の粒子含有繊維束の製造方法により製造することができる。上述の粒子含有繊維束の製造方法によれば、複数の繊維が凝集することによって繊維束が形成されるため、粒子含有繊維束を構成する繊維の先端の位置が不揃いとなる。

[0071] 射出成形やペレットの原料に用いる場合の粒子含有繊維束の形状は、混練機へのフィード効率の観点から長球形状が好ましい。

SMCに用いる場合の繊維束の形状は、成形体としたときの強度の観点からストランド形状が好ましい。粒子含有繊維束に含まれる繊維の繊維長が長いほどストランド形状になりやすい。

[0072] 図5～7に、以下詳述する実施例で得られた粒子含有繊維束の外観と断面を示した。粒子含有繊維束は、一例では、図5に示されるような繊維が引き揃った長球形状を有し、図6および図7に示されるように粒子含有繊維束の表面（外観）および内部（断面）に粒子と繊維とが均一に存在している。

[0073] 粒子含有繊維束の長さは、 3mm 以上、 6mm 以上、 12mm 以上、 20mm 以上、 50mm 以上、 70mm 以上であり得る。粒子含有繊維束の長さ

は、100mm以下、70mm以下、50mm以下、40mm以下、25mm以下、12mm以下、6mm以下であり得る。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、3～100mmであってよく、6～70mmであってよく、12～50mmであってよく、20～40mmであってよく、50～100mmであってよく、70～100mmであってよく、3～25mmであってよく、3～12mmであってよく、3～6mmであってよい。

粒子含有繊維束の長さは、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0074] 粒子含有繊維束を射出成形やペレットの原料に用いる場合の粒子含有繊維束の長さは、3mm～12mmであることが好ましい。

粒子含有繊維束をプレス成形やSMCの原料に用いる場合の粒子含有繊維束の長さは、12mm以上50mm以下であることが好ましい。

粒子含有繊維束の最も太い部分の直径は、0.1mm～10mmとすることができ、断面形状は、例えば、円形、楕円形であってよい。

[0075] 成形体としたときの強度の観点から、粒子含有繊維束の長さは、粒子含有繊維束中の繊維の平均繊維長より長いことが好ましい。

粒子含有繊維束の長さ $\div$ 粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長の比（粒子含有繊維束の長さ $\div$ 粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長）は、フィード効率の観点から、1.1～5.0が好ましい。特にフィーダーがホッパーを備えたスクリーフィーダーのときに、供給口に詰まることなく一定量を安定的に供給しやすいことから、1.1～2.5がより好ましい。

[0076] 粒子含有繊維束が長球形状の場合、最も太い部分の直径が2mm～7mmであることが好ましい。

また粒子含有繊維束の長軸の長さは繊維束に含まれる繊維の平均繊維長より長く、3mm～18mmであることが好ましい。その比（粒子含有繊維束の長軸の長さ $\div$ 繊維束に含まれる繊維の平均繊維長）は1.1～5.0であることが好ましい。

[0077] SMCに用いる場合の粒子含有繊維束の形状は、ストランド状の場合、最

も太い部分の直径が2 mm～10 mmであることが好ましい。

また粒子含有繊維束の長軸の長さは粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長より長く、12 mm～150 mmであることが好ましい。その比（粒子含有繊維束の長軸の長さ／粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長）は1.1～3.0であることが好ましい。

[0078] 粒子含有繊維束に含まれる繊維は、成形体の補強材として機能する。

粒子含有繊維束に含まれるフィラメント数は、例えば8000以上80000以下とすることができる。

粒子含有繊維束の長軸の中心部の方が長軸の末端部よりフィラメント数が多いことで長球形状をなすことができる。

[0079] 粒子含有繊維束に含まれる全ての繊維において、成形時の流動性の観点から、繊維長は好ましくは60 mm以下、より好ましくは40 mm以下、更に好ましくは30 mm以下であり、20 mm以下や12 mm以下であってもよい。粒子含有繊維束に含まれる繊維長は、成形体に用いた場合の強度の観点から、好ましくは1 mm以上であり、より好ましくは2 mm以上である。繊維が繊維長1 mm未満の繊維を含有しないか、5 wt %未満の含有量で含有してもよい。

上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～60 mmであってよく、1～40 mmであってよく、1～30 mmであってよく、2～20 mmであってよく、2～12 mmであってよい。

[0080] 均一にバンドル化する観点からは、平均繊維長は1～80 mmであることが好ましく、2～50 mmであることがより好ましい。

繊維の平均繊維長は、押出成形に用いる繊維強化樹脂組成物（ペレット）に使用する場合は2～12 mmであることが好ましい。

繊維の平均繊維長は、プレス成形に用いる繊維強化樹脂組成物（プリプレグ）に使用する場合は12～50 mmであることが好ましい。

平均繊維長は、加重平均繊維長を採用する。顕微鏡観察により撮影した画像をimage Jなどの画像処理ソフトを用いて2値化処理を行い、繊維長

を算出することもできる。

粒子含有繊維束を同等の繊維長を有する繊維のみから構成することで、製造ロット間での粒子含有繊維束の品質のバラツキを抑えることができる。

粒子含有繊維束を構成する複数の繊維間において、繊維長の最大値と最小値の差は好ましくは5 mm以内、より好ましくは4 mm以内、更に好ましくは3 mm以内である。

[0081] 粒子含有繊維束の嵩密度は、例えば $0.03 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ とすることができる。用いた原料繊維により異なるが、粒子含有繊維束の輸送効率の観点から、嵩密度は 0.1 g/cm^3 以上が好ましく、 0.2 g/cm^3 以上が特に好ましい。繊維含有量が少ない成形体の用途であれば、嵩密度は、 0.1 g/cm^3 以上 0.3 g/cm^3 未満としてもよい。強度が求められる成形体の用途であれば、嵩密度は、 $0.3 \text{ g/cm}^3 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ としてもよい。一度にフィードできる量を増加可能であることから、いずれの場合であっても、嵩密度は 0.15 g/cm^3 以上が好ましく、 0.2 g/cm^3 以上が特に好ましい。

粒子含有繊維束の嵩密度は、JIS Z 2512およびJIS R 1628に準じて測定される。

[0082] 粒子含有繊維束の安息角は、 60° 以下が好ましく、 50° 以下がより好ましい。粒子含有繊維束の安息角は、 10° 以上とすることができる。例えば、 $10 \sim 60^\circ$ であってよく、 $10 \sim 50^\circ$ であってよい。

粒子含有繊維束の安息角は、 $\phi 95 \text{ mm}$ の水平に保持された円板上に高さ 100 mm の位置から繊維束 200 g を自然落下させ、10秒経過した後の繊維束の堆積高さを計測し、円板の半径を R 、堆積高さを T として、安息角 $\theta = \tan^{-1}(T/R)$ で求めることができる。

[0083] 繊維の種類としては、先に<繊維>で説明した繊維を適用することができる。比強度および比弾性率の観点では、粒子含有繊維束中の全繊維に占める炭素繊維の質量含有率は70質量%以上が好ましく、 $70 \sim 100$ 質量%であることがより好ましく、 $90 \sim 100$ 質量%であることが更に好ましい。

[0084] 粒子は、先に＜粒子＞で説明した粒子を適用することができる。粒子を含有することで、粒子に由来する機能を成形材料や成形体に付与することや、成形材料製造時もしくは成形時にマトリクス樹脂を繊維に含浸させやすくすることが可能になる。粒子含有繊維束中の粒子の粒度分布は、有機バインダーが溶ける溶剤で粒子含有繊維束を洗った後、ろ過等により繊維と粒子を分離し、先に＜粒子＞で説明した方法にて測定することができる。

[0085] 有機バインダーは、先に＜有機バインダー＞で説明した有機バインダーを適用することができる。有機バインダーを含有することで繊維同士を結着し、粒子含有繊維束製造の形状を保持できる。

[0086] また粒子含有繊維束は、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム等の充填剤；ホスフィン酸金属塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の難燃剤；シリコーンオイル、湿潤分散剤、消泡剤、脱泡剤、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド、エステル類、パラフィン類等の離型剤；を含んでいてもよい。

[0087] 粒子含有繊維束中の繊維の質量含有率は、例えば10～99質量%とすることができる。粒子含有繊維束中の繊維の体積含有率は、例えば7～99体積%とすることができる。

ペレット製造に使用する場合は、粒子含有繊維束中の繊維質量含有率は、例えば80～99質量%とすることができる。

粒子含有繊維束をそのまま成型型等に投入して成型に利用する場合は、粒子含有繊維束中の繊維質量含有率は、例えば10～70質量%とすることができる。

[0088] 粒子含有繊維束中の粒子全体の質量含有率は、例えば20～80質量%とすることができ、成形性と機能付与の観点から、30～70質量%が好ましい。

熱可塑性樹脂粒子または熱硬化性樹脂粒子の場合は、20～80質量%とすることができる。

硬化剤粒子または無機粒子の場合は1～70質量%とすることができる。

[0089] 粒子含有繊維束中の有機バインダーの質量含有率は、例えば0.1～90質量%とすることができ、繊維束の形状を保持する観点から、0.5～20質量%が好ましい。

[0090] 粒子含有繊維束中の液体の質量含有率は、例えば5質量%以下や、1質量%以下とすることができ、粒子含有繊維束が液体を含まないように乾燥してもよい。

粒子含有繊維束の水分含有率（質量）は、成形材料に用いる観点からは5質量%以下や1質量%以下とすることが好ましい。

[0091] 粒子含有繊維束中の粒子と有機バインダーの質量比（粒子の質量／有機バインダーの質量）は、粒子を粒子含有繊維束内に均一に分散する観点から、2.5～100が好ましく、5～50がより好ましい。

[0092] [用途]

先に説明した粒子含有繊維束の製造方法により製造された粒子含有繊維束は、強化繊維として、各種のプリプレグ（ランダム、一方向）、ペレット、スタンパブルシートなどの繊維強化樹脂組成物や成形材料に用いることができる。

粒子含有繊維束を、成形するための中間材料として用いる場合、粒子含有繊維束を複数、互いに融着させてなる成形体とすることができる。

[0093] マトリクス樹脂材料として有機粒子を用いる場合には、有機粒子を溶融させることで、隣り合う粒子含有繊維束同士を融着させることができる。

添加剤として有機粒子を含有する場合には、有機バインダーを溶融または反応させることで、隣り合う粒子含有繊維束同士を融着させることができる。補強材となる繊維の含有量を調整できることから、融着させるときに熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を加えて補ってもよい。例えば、複数の粒子含有繊維束を金型に散布し圧縮成形することで成形体を得られる。オーブンなどで圧力を付与しないまま粒子含有繊維束を加熱して融着させることもできる。

[0094] 粒子含有繊維束を、ペレットに含まれる繊維材料として用いる場合、粒子

含有繊維束を複数、溶融混練させることによりペレットが製造できる。

ペレットの製造方法としては、例えば、複数の粒子含有繊維束を樹脂などの他の成分を添加することなくそのまま溶融混練する方法、熱可塑性樹脂および粒子含有繊維束をドライブレンドした後に溶融混練する方法、溶融状態の熱可塑性樹に粒子含有繊維束を供給して混練する方法が挙げられる。

溶融混練は、単軸押出機、二軸押出機等の押出機を用いる。押出機に取り付けられるホッパーに先に説明した粒子含有繊維束を投入することでホッパーからニーディングゾーンへ粒子含有繊維束がフィードされるときに、繊維のブリッジを抑制することができる利点を有する。

粒子含有繊維束はペレットのように、射出成形の原料として直接用いることもできる。

実施例

[0095] 以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

[0096] [測定・評価方法]

各種の測定・評価方法は以下の通りとした。

[0097] <粒度分布>

粒子の粒度分布は、界面活性剤 0.1 質量%の水溶液 10 mL に粒子 0.1 g を懸濁させ、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所：LA-960V2、湿式測定、水溶媒）に透過率 65% から 95% の範囲に入るように滴下し、超音波を 1 分間照射して測定した。

<表面張力>

バンドル化液の 23℃での表面張力は、自動表面張力計（協和界面科学：CBVP-A3、プレート法）を用いて測定した。

[0098] <粘度>

バンドル化液の 23℃での粘度は、B 型回転粘度計（ブルックフィールド：LV DV-1 Pri、スピンドル S61）を用いて回転速度 50 rpm で測定した。

[0099] <繊維束の長さ>

繊維束を白色板上に配置して、白色板と反対の鉛直方向から撮影して得られた画像を画像解析ソフト、Image J (Wayne Rasband) を用いて二値化し、繊維束のフェレ径を計測した。60個以上の繊維束のフェレ径を平均し、繊維束の長さとした。

[0100] <繊維束の長さの標準偏差および変動係数CV>

繊維束の長さと同様の手法で60個以上の繊維束のフェレ径を計測し、フェレ径の平均 μ と標準偏差 σ を求めた。下記式の通り、標準偏差 σ を平均 μ で除して変動係数CVを求めた。

$$CV = \sigma / \mu$$

[0101] [実施例1]

原料繊維として、炭素繊維（商品名：パイロフィルチョップドファイバーTRO3CM、三菱ケミカル社製、平均繊維長3.1mm）を用いた。粒子として、PEEK粒子（商品名：キータスパイアKT-800SFP、SOLVAY社製、粉末、メジアン径27.4 μ m）を用いた。

まず、炭素繊維350gとPEEK粒子250gを攪拌造粒機（商品名：SPグラニュレーターSPG25T、ダルトン社製、装置容積：25リットル、攪拌翼の傾斜角 θ ：30°、攪拌翼直径396mm）に投入した。次いで、液体として水462gと有機バインダーとしてポリアミド樹脂18gが混合されたバンドル化液（23℃の表面張力：57.7mN/m、23℃の粘度：0.003Pa·s）480gを、攪拌造粒機に投入し、攪拌翼400rpm（攪拌翼の周速：8m/秒）、チョッパー3000rpm（攪拌翼の周速：11m/秒）の速度で6分間攪拌することで混合して、液体を含む粒子含有繊維束W1を得た。

粒子含有繊維束W1を120℃の箱型乾燥機で2時間乾燥させて、繊維束の長さ4.5mmの図5に示される長球形状の粒子含有繊維束P1を得た。

粒子含有繊維束P1を179個測定したときの繊維束の長さの標準偏差および変動係数CVを表1Aに示す。粒子含有繊維束P1は、図6に示される

ように繊維束表面に粒子が存在していた。粒子含有繊維束 P 1 を引き裂いて内部の状態を観察したところ、図 7 に示されるように繊維束内部にも粒子が均一に存在していた。

[0102] [実施例 2]

炭素繊維の使用量を 383 g に代えたこと、および PEEK 粒子を PA 11 粒子 1（商品名：RILSAN-ES、RLKEMA 社製、粉末、メジアン径 32.9 μm ）217 g に代えたこと以外は実施例 1 と同様にして、繊維束の長さ 5.3 mm の長球形状の粒子含有繊維束 P 2 を得た。

粒子含有繊維束 P 2 を 156 個測定したときの繊維束の長さの標準偏差および変動係数 CV を表 1 A に示す。

[0103] [実施例 3]

炭素繊維の使用量を 369 g に代えたこと、PEEK 粒子を PA 10 T 粒子 1（メジアン径 92.2 μm ）231 g に代えたこと以外は実施例 1 と同様にして、繊維束の長さ 4.4 mm の長球形状の粒子含有繊維束 P 3 を得た。PA 10 T 粒子 1 は、PA 10 T 粒子（商品名：Xecot-XN500、ユニチカ社製、粉末、メジアン径 192 μm ）を目開き 250 μm の篩（商品名：電磁式ふるい振とう機 A-3、フリッチュ・ジャパン社製）を用いて粗粉を除くことにより得た。

粒子含有繊維束 P 3 を 153 個測定したときの繊維束の長さの標準偏差および変動係数 CV を表 1 A に示す。

[0104] [比較例 1]

PA 11 粒子 1 を PA 11 粒子 2（商品名：RILSAN-T、RLKEMA 社製、粉末、メジアン径 111.6 μm ）に代えたこと以外は実施例 2 と同様にして、繊維束の長さ 8.4 mm の不定形の粒子含有繊維束 P 4 を得た。

粒子含有繊維束 P 4 を 67 個測定したときの繊維束の長さの標準偏差および変動係数 CV を表 1 B に示す。

[0105] [比較例 2]

PA10T粒子1をPA10T粒子2（メジアン径176.3 μ m）に代えたこと以外は実施例3と同様にして、繊維束の長さ9.4mmの不定形の粒子含有繊維束P5を得た。PA10T粒子2は、PA10T粒子（商品名：XecoT-XN500、ユニチカ社製、粉末、メジアン径192 μ m）を目開き500 μ mの篩（商品名：電磁式ふるい振とう機A-3、フリッチュ・ジャパン社製）を用いて粗粉を除くことにより得た。

粒子含有繊維束P5を67個測定したときの繊維束の長さの標準偏差および変動係数CVを表1Bに示す。

[0106] [実施例4]

原料繊維として、炭素繊維（商品名：パイロフィルチョップドファイバーTRO3CM、三菱ケミカル社製、平均繊維長3.1mm）を用いた。粒子として、ガラスビーズ（商品名：EJ-2500、ポッターズ・バロティーニ社製、粉末、メジアン径4.9 μ m）を用いた。

まず、炭素繊維84gとガラスビーズ116gを攪拌造粒機（商品名：ヘンシェルミキサーFM10B、三井三池製作所社製、装置容積：9リットル、）に投入した。次いで、液体として水154gと有機バインダーとしてポリアミド樹脂6gが混合されたバンドル化液（23℃の表面張力：57.7mN/m、23℃の粘度：0.003Pa·s）160gを、攪拌造粒機に投入し、攪拌翼1195rpm（攪拌翼の周速：13m/秒）の速度で2分間攪拌することで混合して、液体を含む粒子含有繊維束W2を得た。

繊維束W2を120℃の箱型乾燥機で2時間乾燥させて、繊維束の長さ11.7mmの長球形状の粒子含有繊維束P6を得た。

粒子含有繊維束P6を60個測定したときの繊維束の長さの標準偏差および変動係数CVを表1Bに示す。

[0107] [実施例5]

ガラスビーズをガラスビーズ（商品名：J-800、ポッターズ・バロティーニ社製、粉末、メジアン径24.6 μ m）に代えたこと以外は実施例4と同様にして、繊維束の長さ12.2mmの長球形状の粒子含有繊維束P7

を得た。

粒子含有繊維束 P 7 を 1 1 2 個測定したときの繊維束の長さの標準偏差および変動係数 C V を表 1 B に示す。

[0108] [実施例 6]

ガラスビーズをガラスビーズ（商品名：J-320、ポッターズ・バロテニーニ社製、粉末、メジアン径 $5.1 \mu\text{m}$ ）に代えたこと以外は実施例 4 と同様にして、繊維束の長さ 12.6 mm の長球形状の粒子含有繊維束 P 8 を得た。

粒子含有繊維束 P 8 を 7 3 個測定したときの繊維束の長さの標準偏差および変動係数 C V を表 1 B に示す。

[0109] [実施例 7 ~ 10]

原料繊維、粒子、液体および有機バインダーの使用量を表 1 A に示す通り変更した以外は実施例 1 と同様にして、表 1 A に示す繊維束の長さの長球形状の粒子含有繊維束 P 9 ~ 12 を得た。

粒子含有繊維束 P 9 ~ 12 を測定したときの繊維束の長さの標準偏差および変動係数 C V を表 1 A に示す。

[0110]

[表1A]

		実施例						
		1	7	8	9	10	2	3
原料 繊維	種類	炭素 繊維	炭素 繊維	炭素 繊維	炭素 繊維	炭素 繊維	炭素 繊維	炭素 繊維
	平均繊維長 (mm)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
	平均繊維径 (μm)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	質量(g)	350	133	154	167	182	383	369
粒子	種類	PEEK 粒子	PEEK 粒子	PEEK 粒子	PEEK 粒子	PEEK 粒子	PA11 粒子	PA10T 粒子
	質量(g)	250	67	46	33	18	217	231
	質量 (g/繊維100g)	71	50	30	20	10	57	63
	質量比 (/有機バインダー)	49	15	12	9	5	46	47
	D10(μm)	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	20.0	11.8
	メジアン径D50 (μm)	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	32.9	92.2
	D90(μm)	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	52.9	219.9
	D75/D25	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7	9.7
	(D84-D16)/2 (μm)	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	12.5	91.7
有機 バインダー	質量(g)	18	6	6	6	6	18	18
	質量 (g/繊維100g)	5	5	4	4	3	5	5
液体	質量(g)	462	154	154	154	154	462	462
	質量 (g/繊維100g)	132	116	100	92	85	121	125
原料繊維の平均繊維長(μm) /メジアン径(μm)		113	113	113	113	113	94	34
原料繊維の平均繊維径(μm) /メジアン径(μm)		0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.21	0.08
繊維 束性状	形状	長球 形状	長球 形状	長球 形状	長球 形状	長球 形状	長球 形状	長球 形状
	繊維束の長さ (mm)	4.5	5.2	5.6	6.3	9.2	5.3	4.4
形状 均一性	繊維束の長さ標準偏差 (mm)	1.4	1.2	1.1	1.2	2.0	1.4	0.9
	繊維束の長さ 変動係数CV	0.31	0.23	0.21	0.19	0.22	0.26	0.20

[0111]

[表1B]

		比較例		実施例		
		1	2	4	5	6
原料 繊維	種類	炭素 繊維	炭素 繊維	炭素 繊維	炭素 繊維	炭素 繊維
	平均繊維長 (mm)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
	平均繊維径 (μm)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	質量 (g)	383	369	84	84	84
粒子	種類	PA11 粒子	PA10T 粒子	ガラス ビーズ	ガラス ビーズ	ガラス ビーズ
	質量 (g)	217	231	116	116	116
	質量 (g/繊維100g)	57	63	137	137	137
	質量比 (/有機ハインター)	46	47	16	16	16
	D10 (μm)	61.8	14.0	2.6	15.2	38.2
	メジアン径D50 (μm)	111.6	176.3	4.9	24.6	51.2
	D90 (μm)	192.1	346.4	10.6	38.5	70.7
	D75/D25	1.8	11.1	2.0	1.6	1.4
	(D84-D16)/2 (μm)	49.4	143.4	2.8	8.7	13.0
有機 ハインター	質量 (g)	18	18	6	6	6
	質量 (g/繊維100g)	5	5	7	7	7
液体	質量 (g)	462	462	154	154	154
	質量 (g/繊維100g)	121	125	183	183	183
原料繊維の平均繊維長(μm) /メジアン径(μm)		28	18	634	126	61
原料繊維の平均繊維径(μm) /メジアン径(μm)		0.06	0.04	1.43	0.28	0.14
繊維 束性状	形状	不定形	不定形	長球 形状	長球 形状	長球 形状
	繊維束の長さ (mm)	8.4	9.4	11.7	12.2	12.6
形状 均一性	繊維束の長さ標準偏差 (mm)	3.6	4.1	3.8	3.6	4.0
	繊維束の長さ 変動係数CV	0.43	0.44	0.32	0.30	0.32

[0112] 表1の結果から明らかなように、実施例1～10では、長球形状の粒子含有繊維束が得られ、繊維束の長さの均一性を示す指標であるCVは0.19

～0.32であった。比較例1、2では、実験例1～3と同様の攪拌条件では不定形の粒子含有繊維束が得られ、CVは0.43を超えていた。

符号の説明

- [0113] 1 攪拌槽
2 回転軸
3 攪拌翼
40 容器
42 回転軸部
44 攪拌翼
45 スクレーパー

請求の範囲

- [請求項1] 長球形状またはストランド形状の粒子含有繊維束の製造方法であって、
- 複数の短尺化された繊維、メジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下の粒子、有機バインダー、および液体を混合する工程を含み、
- 前記繊維として炭素繊維を含み、
- 前記粒子を前記繊維 100 質量部に対して 10 質量部以上用いる、粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項2] 前記粒子のメジアン径が $3\mu\text{m}$ 以上である、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項3] 前記粒子の前記液体への溶解度が $0.01\text{g}/100\text{g}$ 以下である、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項4] 前記粒子の水への溶解度が $0.0001\text{g}/100\text{g}$ 以下である、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項5] 前記有機バインダーの水への溶解度が $0.001\text{g}/100\text{g}$ 超過である、請求項4に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項6] 前記粒子として有機粒子を含む、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項7] 前記粒子を前記繊維 100 質量部に対して 20 質量部以上 80 質量部以下用いる、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項8] 前記粒子を前記繊維 100 質量部に対して 55 質量部以上 75 質量部以下用いる、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項9] 前記有機バインダーとして、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、およびポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項10] 前記有機粒子として熱可塑性樹脂粒子を含む、請求項6に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

- [請求項11] 前記熱可塑性樹脂粒子として、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、およびポリフェニレンサルファイド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項10に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項12] 前記有機粒子として熱硬化性樹脂粒子を含む、請求項6に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項13] 前記熱硬化性樹脂粒子として、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネートエステル樹脂、ポリイミド樹脂、マレイミド樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、およびフェノール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項12に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項14] 前記有機粒子として硬化剤粒子を含む、請求項6に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項15] 前記硬化剤粒子として、ジシアンジアミド類、フェノール類、アミン類、カルボン酸無水物類、チオール類、イミダゾール類、ホスフィン類、過酸化物類、および有機金属塩類からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項14に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項16] 前記粒子として無機粒子を含む、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項17] 前記無機粒子として、金属粒子、金属酸化物粒子、シリカ粒子、ケイ酸塩粒子、炭酸塩粒子、硫酸塩粒子、水酸化物粒子、ガラス粒子、セラミック粒子、黒鉛、およびカーボンプラックの群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項16に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項18] 前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が90%となる粒径

D 9 0 が $250\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項19] 前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が 10% となる粒径 D 1 0 が $50\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項20] 前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が 90% となる粒径 D 9 0 が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である、請求項 1 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項21] 前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が 10% となる粒径 D 1 0 が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上である、請求項 1 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項22] 前記粒子の体積基準の粒度分布における積算値が 75% となる粒径 D 7 5 と 25% となる粒径 D 2 5 の比 ($D 7 5 / D 2 5$) が 1 ~ 15 である、請求項 1 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項23] 前記繊維を含む繊維綿を用いる、請求項 1 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項24] 攪拌造粒機を用いる、請求項 1 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項25] 前記攪拌造粒機が攪拌槽を備える、請求項 24 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項26] 前記攪拌槽内部に攪拌翼が設けられている、請求項 25 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項27] 前記攪拌槽がスクレーパーを備える、請求項 25 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項28] 前記攪拌翼の底面と前記攪拌槽の底面との距離が $1\ \text{mm}$ 以下である、請求項 26 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

[請求項29] 前記攪拌翼の先端と前記攪拌槽の壁面との距離が $10\ \text{mm}$ 以上である、請求項 26 に記載の粒子含有繊維束の製造方法。

- [請求項30] 前記攪拌槽を回転させる、請求項25に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項31] 前記繊維の平均繊維長が12～50mmである、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項32] 前記繊維の平均繊維長が2～12mmである、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項33] 前記繊維の嵩密度が0.01～0.1g/cm³である、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項34] 前記粒子含有繊維束を構成する繊維の先端の位置が不揃いである、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項35] 前記粒子含有繊維束の長さが、前記粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長より長い、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項36] 前記粒子と前記有機バインダーと前記液体とを混合して混合物1を得ること、および前記混合物1と前記繊維とを混合して混合物2を得ることを含む、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項37] 前記液体を除去することを含む、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項38] 前記液体を前記繊維100質量部に対して60～200質量部用いる、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項39] 前記有機バインダーを前記繊維100質量部に対して1～40質量部用いる、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項40] 前記粒子と前記有機バインダーの質量比（粒子の質量／有機バインダーの質量）が2.5～100となるように前記粒子および前記有機バインダーを用いる、請求項1に記載の粒子含有繊維束の製造方法。
- [請求項41] 複数の短尺化された繊維と、メジアン径が100μm以下の粒子と、有機バインダーとを含み、長球形状またはストランド形状を有する粒子含有繊維束であって、

前記繊維として炭素繊維を含み、

前記粒子を繊維 100 質量部に対して 10 質量部以上含む、粒子含有繊維束。

[請求項42] 前記繊維が引き揃っている、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

[請求項43] 前記粒子として有機粒子を含む、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

[請求項44] 前記粒子のメジアン径が $3\ \mu\text{m}$ 以上である、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

[請求項45] 前記繊維の平均繊維長が $12\sim 50\ \text{mm}$ である、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

[請求項46] 前記繊維の平均繊維長が $2\sim 12\ \text{mm}$ である、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

[請求項47] 前記粒子含有繊維束を構成する繊維の先端の位置が不揃いである、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

[請求項48] 前記粒子含有繊維束の長さが、前記粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長より長い、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

[請求項49] 前記粒子含有繊維束の長さと同前記粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長の比（粒子含有繊維束の長さ／粒子含有繊維束に含まれる繊維の平均繊維長）が $1.1\sim 2.5$ である、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

[請求項50] 前記粒子含有繊維束中の前記粒子の質量含有率が $20\sim 80$ 質量％である、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

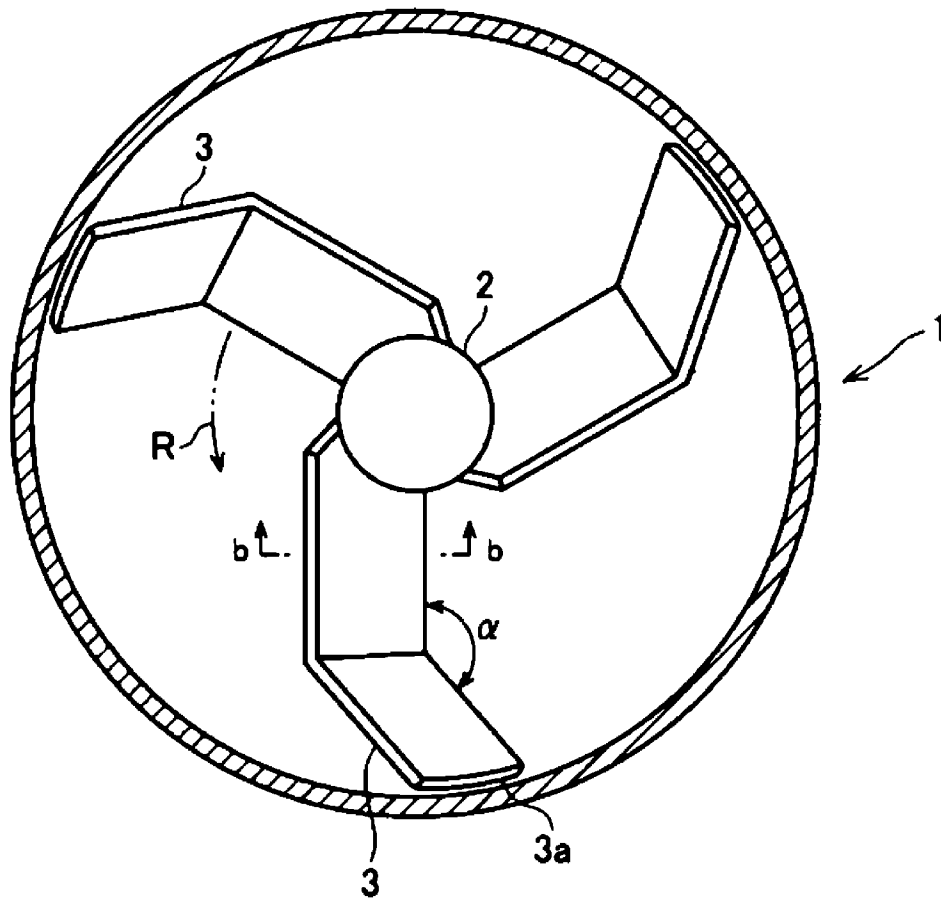
[請求項51] 前記粒子含有繊維束中の前記有機バインダーの質量含有率が $0.5\sim 20$ 質量％である、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

[請求項52] 前記粒子含有繊維束中の前記粒子と前記有機バインダーの質量比（粒子の質量／有機バインダーの質量）が $2.5\sim 100$ である、請求項 41 に記載の粒子含有繊維束。

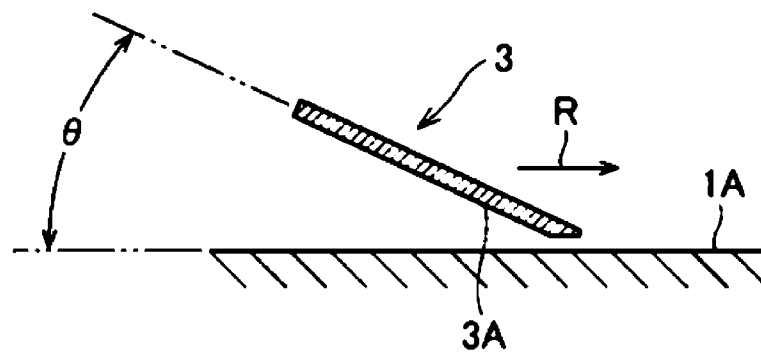
[請求項53] 前記繊維としてリサイクル繊維を含む、請求項 41 に記載の粒子含

有纖維束。

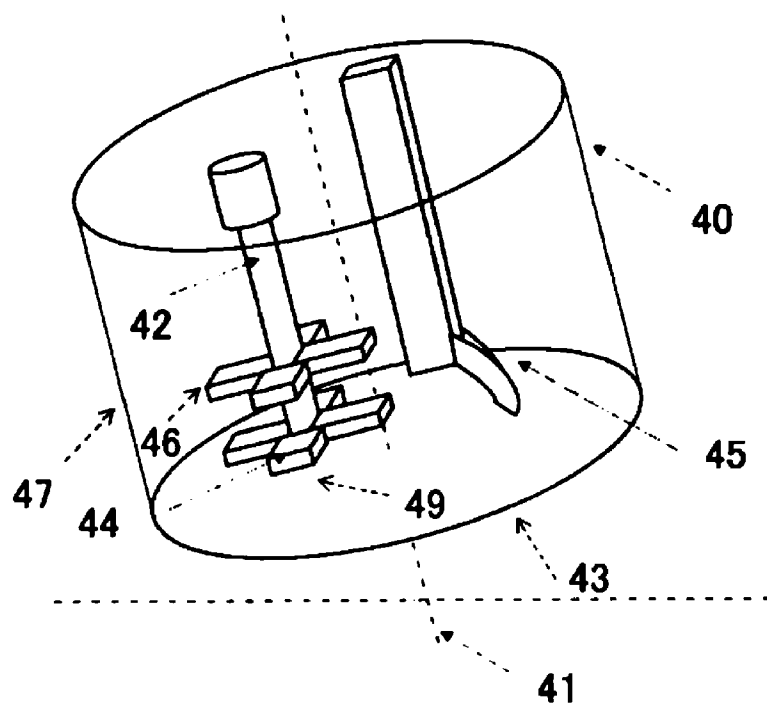
[図1A]



[図1B]



[図2]



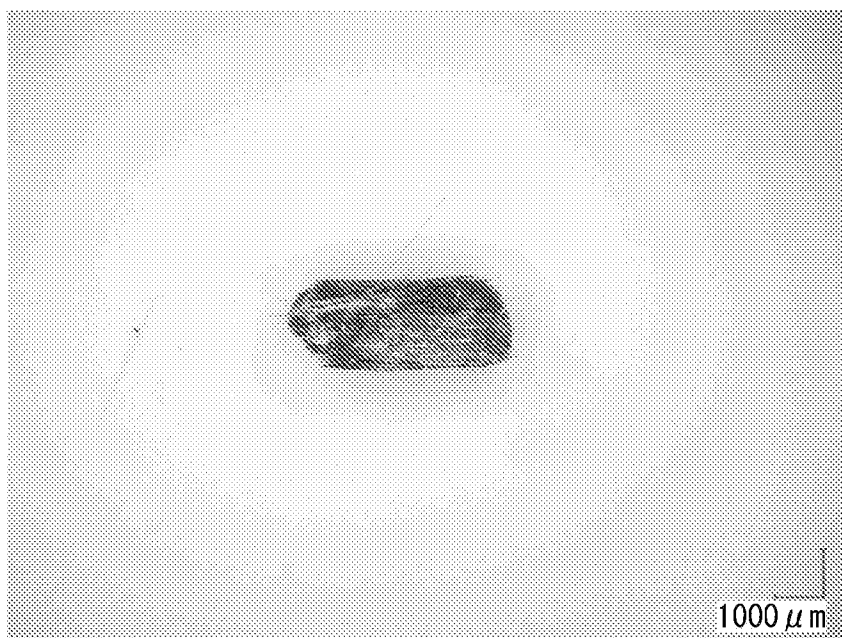
[図3]



[図4]



[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B 9/14(2006.01)i; **B01J 2/10**(2006.01)i; **B01J 2/12**(2006.01)i; **B01J 2/28**(2006.01)i; **B29B 9/08**(2006.01)i; **C08J 5/04**(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i; **C08K 7/02**(2006.01)i; **C08L 101/00**(2006.01)i; **D01G 9/02**(2006.01)i; **D06M 101/40**(2006.01)n
 FI: B29B9/14; B01J2/10 Z; B01J2/12; B01J2/28; B29B9/08; C08J5/04 CEZ; C08K3/013; C08K7/02; C08L101/00; D01G9/02; D06M101:40

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)

B29B9/14; B01J2/10; B01J2/12; B01J2/28; B29B9/08; C08J5/04; C08K3/013; C08K7/02; C08L101/00; D01G9/02; 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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	WO 2013/172318 A1 (TEIJIN LIMITED) 21 November 2013 (2013-11-21)	1-53
A	WO 2022/210591 A1 (TEIJIN LIMITED) 06 October 2022 (2022-10-06)	1-53
A	JP 2-105860 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 18 April 1990 (1990-04-18)	1-53
A	JP 2-125706 A (TOHO RAYON CO., LTD.) 14 May 1990 (1990-05-14)	1-53
A	JP 1-282364 A (ASAHI CHEM. IND. CO., LTD.) 14 November 1989 (1989-11-14)	1-53
A	JP 7-332414 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 22 December 1995 (1995-12-22)	1-53



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

14 February 2024

Date of mailing of the international search report

27 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/044781

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2013/172318	A1	21 November 2013	US	2015/0133598	A1
				EP	2851464	A1
				CN	104302828	A
				KR	10-2015-0008868	A

WO	2022/210591	A1	06 October 2022	JP	2022-156823	A
				JP	2022-170581	A
				CN	117136127	A

JP	2-105860	A	18 April 1990	(Family: none)		

JP	2-125706	A	14 May 1990	(Family: none)		

JP	1-282364	A	14 November 1989	(Family: none)		

JP	7-332414	A	22 December 1995	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B29B 9/14(2006.01)i; B01J 2/10(2006.01)i; B01J 2/12(2006.01)i; B01J 2/28(2006.01)i; B29B 9/08(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; D01G 9/02(2006.01)i; D06M 101/40(2006.01)n FI: B29B9/14; B01J2/10 Z; B01J2/12; B01J2/28; B29B9/08; C08J5/04 CEZ; C08K3/013; C08K7/02; C08L101/00; D01G9/02; D06M101/40		
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）） B29B9/14; B01J2/10; B01J2/12; B01J2/28; B29B9/08; C08J5/04; C08K3/013; C08K7/02; C08L101/00; D01G9/02; 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	WO 2013/172318 A1（帝人株式会社）21.11.2013（2013-11-21）	1-53
A	WO 2022/210591 A1（帝人株式会社）06.10.2022（2022-10-06）	1-53
A	JP 2-105860 A（大阪瓦斯株式会社）18.04.1990（1990-04-18）	1-53
A	JP 2-125706 A（東邦レーヨン株式会社）14.05.1990（1990-05-14）	1-53
A	JP 1-282364 A（旭化成工業株式会社）14.11.1989（1989-11-14）	1-53
A	JP 7-332414 A（トヨタ自動車株式会社）22.12.1995（1995-12-22）	1-53
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 14.02.2024	国際調査報告の発送日 27.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 神田 和輝 4R 3439 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/044781

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2013/172318	A1	21.11.2013	US	2015/0133598	A1	
				EP	2851464	A1	
				CN	104302828	A	
				KR	10-2015-0008868	A	

WO	2022/210591	A1	06.10.2022	JP	2022-156823	A	
				JP	2022-170581	A	
				CN	117136127	A	

JP	2-105860	A	18.04.1990	(ファミリーなし)			

JP	2-125706	A	14.05.1990	(ファミリーなし)			

JP	1-282364	A	14.11.1989	(ファミリーなし)			

JP	7-332414	A	22.12.1995	(ファミリーなし)			
