(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
2025年6月5日(05.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/115696 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 65/40 (2006.01) *C08K 7/06* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C08L 71/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/040942

(22) 国際出願日： 2024年11月19日(19.11.2024)

(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 2023-200637 2023年11月28日(28.11.2023) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 (JP).

(72) 発明者: 赤平 真人 (**AKAHIRA Masato**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町９番地の１ 東レ株式会社 名古屋事業場内 (JP). 平野 泰亮 (**HIRANO Taisuke**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町９番地の１ 東レ株式会社 名古屋事業場内 (JP).

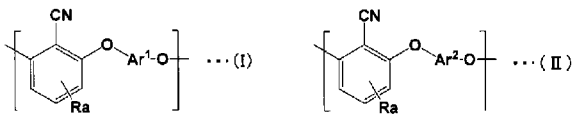
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, 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)）

(54) **Title:** POLYETHER NITRILE AND POLYETHER NITRILE-CONTAINING CARBON FIBER COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称： ポリエーテルニトリルおよびポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材



(57) **Abstract:** Provided is a polyether nitrile which has N repeating units represented by formula (I) and M repeating units represented by formula (II), wherein: N and M are integers satisfying the relational expression $0<(N/(N+M))\leq 1.00$; and the weight loss rate is 5% or less as determined by being held in the air at a temperature that is higher than the melting point thereof by 30°C for 30 minutes in thermogravimetric analysis (TG). Also provided is a polyether nitrile-containing carbon fiber composite material which contains the polyether nitrile and carbon fibers.

(57) 要約：式（Ｉ）で示される繰り返し単位をＮ個、および式（ＩＩ）で示される繰り返し単位をＭ個有し、ＮとＭは、０＜［Ｎ/（Ｎ＋Ｍ）］≦１．００の関係を満足する整数であり、熱重量分析（ＴＧ）において、空気下、融点＋３０℃で３０分保持した時の重量減少率が５％以下であるポリエーテルニトリル、および該ポリエーテルニトリルと炭素繊維とを含むポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材。

WO 2025/115696 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ポリエーテルニトリルおよびポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材

技術分野

[0001]　本発明はポリエーテルニトリルおよびポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材に関する。

背景技術

[0002]　ポリエーテルニトリルは、優れた熱安定性、耐薬品性および難燃性を有し、加えて耐摩耗性や耐摩擦性などの優れた機械特性を備えた、高度な性質を有するスーパーエンジニアリングプラスチックの１種である。ポリエーテルニトリルに、より高い機械特性を発現させるため、炭素繊維との複合材として用いることができる。特許文献１では、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平４－５７９７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　炭素繊維複合材において、近年の素材への要求特性の高度化により、より高い熱安定性が求められている。

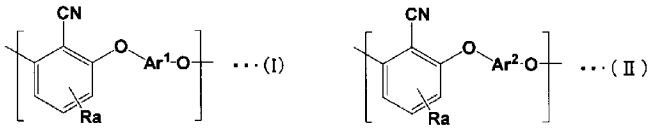
[0005]　しかしながら、特許文献１に記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材では、熱安定性が不十分であった。そこで、本発明は、これらの従来技術の課題に鑑み、熱安定性に優れるポリエーテルニトリルを提供することを課題とする。また、本発明はモビリティ用部材、構造材料用部材、その他産業用途用部材に好適なポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行い、特定の条件を満たすポリエーテルニトリルを用いたポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を用いることにより、熱安定性、力学特性および耐薬品性に優れる成形品を得られることを見出すことにより本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の構成を有する。

（１）式（Ｉ）で示される繰り返し単位をＮ個、および式（ＩＩ）で示される繰り返し単位をＭ個有し、ＮとＭは、０＜［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］≦１．００の関係を満足する整数であり、熱重量分析（ＴＧ）において、空気下、融点＋３０℃で３０分保持した時の重量減少率が５％以下であるポリエーテルニトリル：

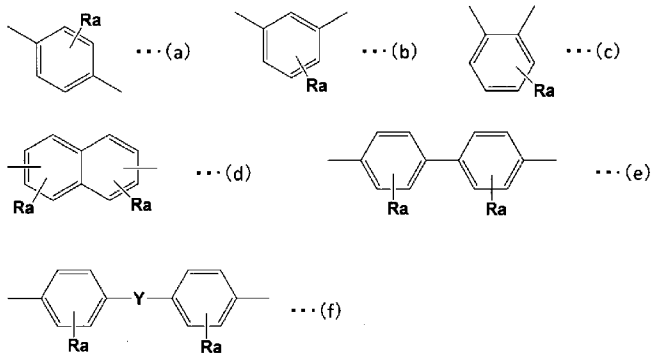
[0007] [化1]



[0008] 式中、Ａｒ[1]およびＡｒ[2]は、それぞれ下記式（ａ）から式（ｆ）で表される単位から選ばれる互いに異なる１種類の骨格を有している；Ｒは、炭素数１～６の直鎖状有機基、炭素数３～６の分岐状有機基、および炭素数３～６の環状有機基から選ばれるいずれかの有機基である；Ｒは酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれる原子を１つまたは複数含んでいてもよい；ａは置換基Ｒの数を示す；式（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、（ｅ）、および（ｆ）におけるａは、０～４のいずれかの整数であり、式（Ｉ）、式（ＩＩ）、および式（ｄ）におけるａは、０～３のいずれかの整数である；なお、Ｒが複数存在する場合、Ｒは、互いに等しくても異なってもよい；

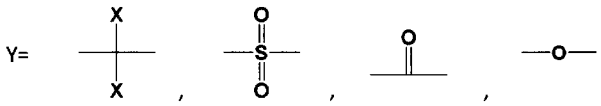
[0009]

[化2]



[0010] 上記式（ｆ）におけるＹは、下記単位から選ばれる基である；Ｘは、水素原子、メチル基およびトリフルオロメチル基のいずれかである。

[0011] [化3]



[0012] （２）（１）に記載のポリエーテルニトリルと炭素繊維とを含むポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材であって、該ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を熱重量分析（ＴＧ）において、空気下、前記ポリエーテルニトリルの融点＋３０℃で３０分保持した時の重量減少率が５％以下であり、ポリエーテルニトリルの含有割合が２０～８５重量％であるポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材。

（３）Ａｒ^{1}は前記式（ａ）または前記式（ｅ）で示す骨格であり、Ａｒ^{2}は前記式（ａ）から式（ｆ）で表される単位から選ばれる１種類の骨格で、かつ、Ａｒ^{1}と異なる骨格である、（２）に記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材。

（４）ＮとＭは、０．８０≦［Ｎ/（Ｎ＋Ｍ）］＜１．００の関係を満足する整数である、（２）または（３）に記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材。

（５）　ポリエーテルニトリルの融点が２８０～３７０℃である、（２）～（４）のいずれかに記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材。

（６）（２）～（５）のいずれかに記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊

維複合材を含むモビリティ用部材。

（７）（２）～（５）のいずれかに記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を含む構造材料用部材。

（８）（６）に記載のモビリティ用部材を用いたモビリティ。

（９）（７）に記載の構造材料用部材を用いた構造材。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、熱安定性の優れたポリエーテルニトリルおよびポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を提供できる。

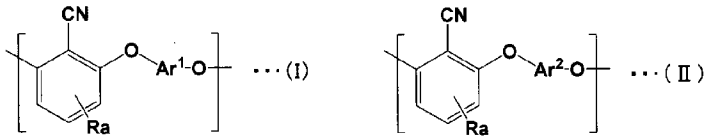
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について、実施形態とともに詳細に説明する。

[0015] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、ポリエーテルニトリルと炭素繊維とを含み、ポリエーテルニトリルが式（Ｉ）で示される繰り返し単位をＮ個、および式（ＩＩ）で示される繰り返し単位をＭ個有し、ＮとＭは、０＜［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］≦１．００の関係を満足する整数であり、熱重量分析（ＴＧ）において、空気下、融点＋３０℃で３０分保持した時のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材に含まれるポリエーテルニトリルの重量を基準とした重量減少率が５％以下であり、ポリエーテルニトリルの含有割合が２０～８５重量％である。

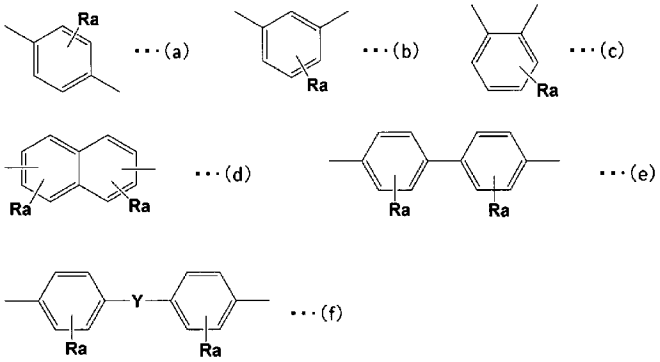
式中、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}は、それぞれ式（ａ）から式（ｆ）のいずれかで表される単位から選ばれる互いに異なる１種類の骨格を有している。

[0016] [化4]



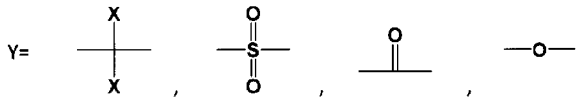
[0017]

[化5]



[0018] 上記式（ｆ）におけるＹは、下記単位から選ばれる基である。Ｘは、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれかである。

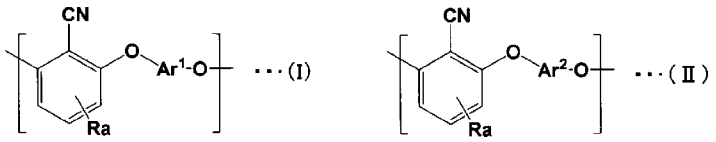
[0019] [化6]



[0020] （１）ポリエーテルニトリル

本発明のポリエーテルニトリルは、1分子中に式（Ｉ）で示される繰り返し単位をＮ個、および式（ＩＩ）で示される繰り返し単位をＭ個有するポリエーテルニトリルである。ここで、ＮとＭは、０＜［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］≦１．００の関係を満足する整数である。

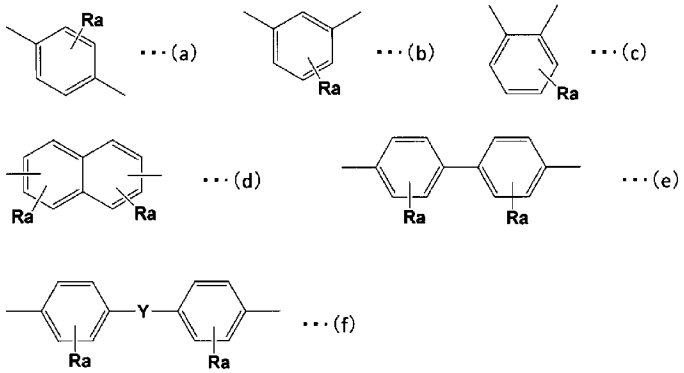
[0021] [化7]



[0022] 式中、Ａｒ[1]およびＡｒ[2]は、それぞれ下記式（ａ）から式（ｆ）で表される単位から選ばれる互いに異なる１種類の骨格を有している。Ｒは、炭素数１～６の直鎖状有機基、炭素数３～６の分岐状有機基、および炭素数３～６の環状有機基から選ばれるいずれかの有機基である。Ｒは、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれる原子を１つまたは複数含んでいてもよい。ａは置換基Ｒの数を示す。式（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、（ｅ）、および（ｆ）におけるａは、０～４のいずれかの整数であり、式（Ｉ）、式（ＩＩ）、お

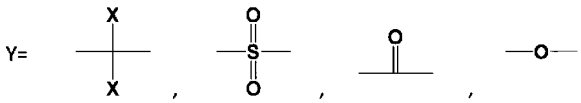
よび式（ｄ）におけるａは、０～３のいずれかの整数である。ａが０である骨格が工業的に利用しやすい点で、好ましい。なお、Ｒが複数存在する場合、Ｒは、互いに等しくても異なってもよい。

[0023] [化8]



[0024] 上記式（ｆ）におけるＹは、下記単位から選ばれる基である。Ｘは、水素原子、メチル基およびトリフルオロメチル基のいずれかである。

[0025] [化9]



[0026] ポリエーテルニトリル中のＡｒ^{1}で示される繰返し単位の含有率（モル比）は［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］で示される。Ａｒ^{2}で示される繰返し単位の含有率（モル比）は［Ｍ／（Ｎ＋Ｍ）］で示される。なお、ＮとＭの関係はＮ≧Ｍとする。

[0027] 融点を下げたポリエーテルニトリルが得られやすい点から、［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］＜１．００であることが好ましい。［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］が１．００から遠ざかるほど低融点になるため、［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］は０．９９以下がより好ましく、０．９７以下がさらに好ましい。ポリエーテルニトリルの融点を下げることにより、加工性に優れたポリエーテルニトリルを得られやすくすることができる。

[0028] 結晶性の高いポリエーテルニトリルが得られやすい点から、０．６０≦［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］であることが好ましい。［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］は０．８０以上がより好ましく、０．９０以上がさらに好ましい。ポリエーテルニトリル

を高結晶性とすることにより、耐溶剤性に優れたポリエーテルニトリルを得ることができる。

[0029] N、Mは、好ましくは、０．６０≦［N/（N＋M）］＜１．００の関係を満足する整数であり、より好ましくは、０．８０≦［N/（N＋M）］＜１．００の関係を満足する整数であり、さらに好ましくは、０．８０≦［N/（N＋M）］≦０．９９の関係を満足する整数であり、特に好ましくは、０．９０≦［N/（N＋M）］≦０．９７の関係を満足する整数である。

[0030] NとMの和の範囲としては、特に制限はないが、５～１００００の範囲が例示でき、５～５０００の範囲が好ましく、５～１０００の範囲がさらに好ましく、５～５００の範囲がより好ましい。

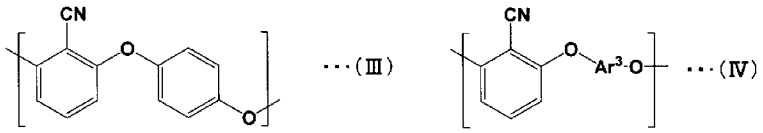
[0031] 本発明のポリエーテルニトリルは、上記式（Ｉ）で示される繰り返し単位、および上記式（ＩＩ）で示される繰り返し単位の他に、第三の繰り返し単位を含んでいてもよい。その場合、ポリエーテルニトリル中の全繰り返し単位中における式（Ｉ）で示される繰り返し単位、および式（ＩＩ）で示される繰り返し単位の合計モル比が６０モル％以上１００モル％以下であることが好ましく、８０モル％以上１００モル％以下であることがより好ましく、９０モル％以上１００モル％以下であることが最も好ましい。

[0032] 本発明のポリエーテルニトリルにおいて、Ａｒ^{1}は前記式（ａ）または前記式（ｅ）で示す骨格であり、Ａｒ^{2}は前記式（ａ）から式（ｆ）で表される単位から選ばれる１種類の骨格であって、かつ、Ａｒ^{1}と異なる骨格であることが好ましい。本発明のポリエーテルニトリルにおいて、Ａｒ^{1}が前記式（ａ）で示す骨格であり、Ａｒ^{2}が前記式（ｂ）から式（ｆ）で表される単位から選ばれる１種類の骨格であることがより好ましい。Ａｒ^{1}が前記式（ａ）または前記式（ｅ）で示す骨格であること、より好ましくは前記式（ａ）で示す骨格であることにより、得られるポリエーテルニトリルの熱安定性がより向上しやすくなる。

[0033] 本発明のポリエーテルニトリルにおいて、前記式（Ｉ）で示される繰り返し単位が下記式（ＩＩＩ）で示される構造単位であり、前記式（ＩＩ）で示

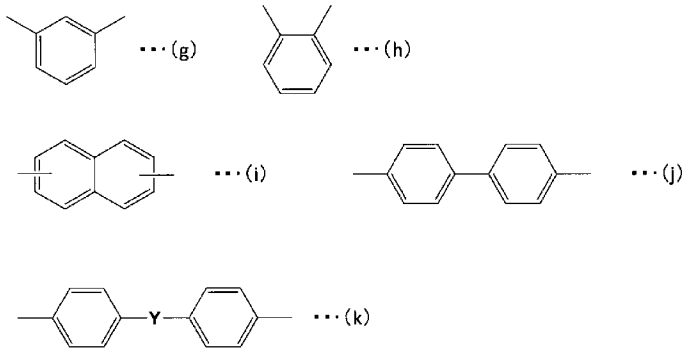
される構造単位が下記式（ＩＶ）で示される構造単位であることがより好ましい。

[0034] [化10]



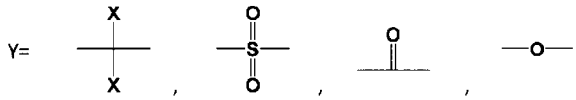
[0035] 式中、Ａｒ^{3}は、式（ｇ）から式（ｋ）のいずれかで表される単位から選ばれる１種類の骨格を有している。前記式（Ｉ）で示される繰り返し単位が下記式（ＩＩＩ）で示される構造単位であることで、得られるポリエーテルニトリルの熱安定性が優れるため好ましい。

[0036] [化11]



[0037] 上記式（ｋ）におけるＹは、下記単位から選ばれる基である。Ｘは、水素原子、メチル基およびトリフルオロメチル基のいずれかである。

[0038] [化12]



[0039] 本発明のポリエーテルニトリルは融点が２８０～３７０℃であることが好ましい。ポリエーテルニトリルの融点を２８０℃以上とすることで熱安定性に優れるポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を得ることができる。ポリエーテルニトリルの融点を３７０℃以下とすることで、ポリエーテルニトリルの加工性が優れる。

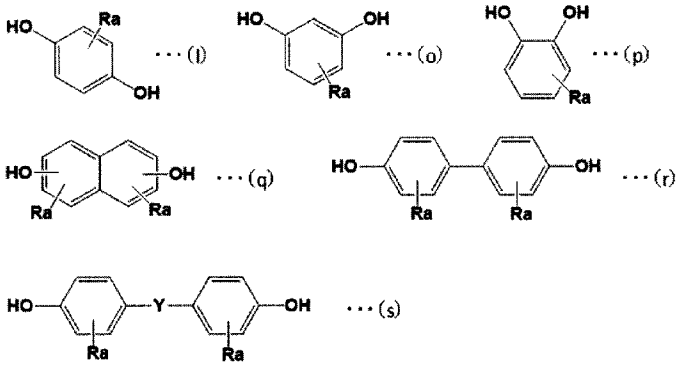
[0040] （２）ポリエーテルニトリルを製造する方法

ポリエーテルニトリルを製造する方法は、前記（１）の要件を満たすポリエーテルニトリルを合成できるものであれば特に限定はされず、いかなる製法も採用することが可能である。例えば、２個の水酸基を有する芳香族化合物と、２個のハロゲノ基を有するベンゾニトリル骨格をもつ芳香族化合物と、塩基との混合物を有機極性溶媒中で加熱することにより、ポリエーテルニトリルを製造することができる。ポリエーテルニトリルを製造する際に、２個の水酸基を有する芳香族化合物は、１種類あるいは２種類以上用いてもよい。

[0041] 以下、ポリエーテルニトリルを製造する方法の一例で使用される、２個の水酸基を有する芳香族化合物、２個のハロゲノ基を有するベンゾニトリル骨格をもつ芳香族化合物、塩基、有機極性溶媒、および反応条件について記載する。

[0042] ポリエーテルニトリルを製造する方法における、２個の水酸基を有する芳香族化合物としては、下記一般式（ｌ）～（ｓ）で表わされる化合物が例示できる。

[0043] [化13]

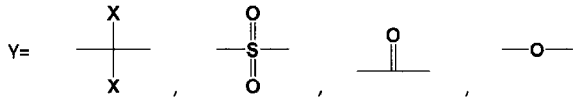


[0044] 式中、Ｒは、炭素数１～６の直鎖状有機基、炭素数３～６の分岐状有機基、および炭素数３～６の環状有機基から選ばれるいずれかの有機基である。Ｒは、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれる原子を１つまたは複数含んでいてもよい。式（ｌ）から（ｓ）におけるａは置換基Ｒの数を示す。式（ｌ）、（ｏ）、（ｐ）、（ｒ）、および（ｓ）におけるａは、０～４の整数であり、式（ｑ）のａは、０～３の整数である。なお、Ｒが複数存在す

る場合、Ｒは、互いに等しくても異なってもよい。

上記式（ｓ）におけるＹは、下記単位から選ばれる基である。Ｘは、水素原子、メチル基およびトリフルオロメチル基のいずれかである。

[0045] [化14]

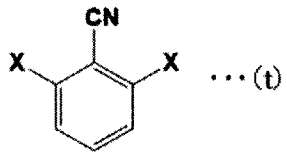


[0046] ２個の水酸基を有する芳香族化合物としては、具体的には、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、２，６－ジメチルヒドロキノン、２，３－ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、テトラメチルヒドロキノン、２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン、２，５－ジ－ｔｅｒｔ－アミルヒドロキノン、２－アセチルヒドロキノン、レゾルシノール、５－メトキシレゾルシノール、２－メチルレゾルシノール、５－メチルレゾルシノール、２，４－ジヒドロキシベンズアルデヒド、４－エチルレゾルシノール、３，５－ジヒドロキシアセトフェノン、４－ブチルレゾルシノール、２－アセチルレゾルシノール、４－ヘキシルレゾルシノール、４－アセチルレゾルシノール、３，５－ジヒドロキシ安息香酸、４－ベンゾイルレゾルシノール、４，６－ジアセチルレゾルシノール、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、２，４－ジヒドロキシ安息香酸、４－プロピオニルレゾルシノール、３，５－ジヒドロキシベンズアミド、３，５－ジヒドロキシ－４－メチル安息香酸、２－ニトロレゾルシノール、２，６－ジヒドロキシ－４－メチル安息香酸、２，４－ジヒドロキシベンズアミド、１，４－ジヒドロキシナフタレン、カテコール、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，５－ジヒドロキシ安息香酸、フェニルヒドロキノン、２，５－ジヒドロキシテレフタル酸、１，４－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸、３，６－ジヒドロキシベンゾノルボルナン、２，３－ジヒドロキシナフタレン、１，２－ジヒドロキシナフタレン、４－メチルカテコール、３－メトキシカテコール、３－メチルカテコール、３，４－ジヒドロキシベンズアルデヒド、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、２，３－ジヒドロキシベンズアルデヒド、３，４－ジヒ

ドロキシアセトフェノン、３，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、３，４－ジヒドロキシ安息香酸、４－ニトロカテコール、２，３－ジヒドロキシ安息香酸、カテコール－４－酢酸、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラメチルビフェニル、３，３’－ジヒドロキシベンジジン、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，６－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２，２’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、１，１’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンなどが例示できる。中でも、ヒドロキノン、レゾルシノールまたは４，４’－ジヒドロキシビフェニルが好ましく、得られるポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の熱安定性がより向上しやすいことから、ヒドロキノンがより好ましい。また、２個の水酸基を有する芳香族化合物を２種類用いる場合には、当該２種類のうち１種類がヒドロキノンであり、かつ、ヒドロキノンの配合量の方がもう１種類の芳香族化合物の配合量より多いことが好ましい。

[0047] ポリエーテルニトリルを製造する方法における、２個のハロゲノ基を有するベンゾニトリル骨格をもつ化合物としては、下記式（ｔ）で表わされる化合物が好ましく適用できる。

[0048] [化15]



・・・(t)

[0049] Ｘは、塩素原子またはフッ素原子である。２個のハロゲノ基を有するベンゾニトリル骨格をもつ化合物としては、２，６－ジクロロベンゾニトリル、２，６－ジフルオロベンゾニトリル、２－クロロ－６－フルオロベンゾニトリルなどが挙げられる。中でも、２，６－ジクロロベンゾニトリルが好まし

い。

[0050] ポリエーテルニトリルを製造する方法における、２個のハロゲノ基を有するベンゾニトリル骨格をもつ化合物の配合量は、２個の水酸基を有する芳香族化合物１．００モルに対して、０．９０～１．１０モルの範囲であれば特に制限されないが、得られるポリマーの物性の観点から１．０１～１．０５モルの範囲が好ましい。２個のハロゲノ基を有するベンゾニトリル骨格をもつ化合物の配合量は、２個の水酸基を有する芳香族化合物１．００モルに対して、１．０１モル以上であることで、耐熱性に優れるポリエーテルニトリルが得られる。２個のハロゲノ基を有するベンゾニトリル骨格をもつ化合物の配合量は、２個の水酸基を有する芳香族化合物１．００モルに対して、１．０５モル以下であることで得られるポリエーテルニトリルを高分子量とすることができる。

[0051] ポリエーテルニトリルを製造する方法における、塩基としては、有機塩基および無機塩基が挙げられる。塩基の種類は限定されないが、取り扱いの容易さおよび反応性の観点から、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩；および炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの重炭酸塩が好ましく、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムがさらに好ましい。

[0052] ポリエーテルニトリルを製造する方法において用いる有機極性溶媒としては、反応が阻害されないものであれば特に制限はないが、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、またはスルホランが好ましく、ＮＭＰが特に好ましい。

[0053] ポリエーテルニトリルを製造する方法において、反応進行に伴い、水が副生する。副生した水を除去する目的で、必要に応じて、水と共沸混合物を形成する有機化合物を添加することができる。このような有機化合物としては、水と共沸混合物を形成するものであれば特に制限されないが、反応溶媒より沸点が低い非極性有機溶媒が好ましく、具体的には、トルエンが挙げられる。

[0054] ポリエーテルニトリルを製造する方法は、通常、窒素雰囲気下または減圧

下で、加熱下で行われる。反応温度は、１５０～２００℃の範囲で、段階的に昇温させながら実施されるのが好ましい。段階的に昇温することで、重合時に２個のハロゲノ基を有するベンゾニトリル骨格をもつ化合物の揮発を抑制し、空気下での熱安定性に優れたポリエーテルニトリルを得ることができる。

[0055] ポリエーテルニトリルを製造する方法における反応時間は、反応温度、使用される試薬の性質および溶媒の存在にある程度依存して変わり得るが、６～１０時間であることが好ましい。

[0056] 製造されたポリエーテルニトリルは、前述した方法により得られた反応混合物から分離回収することにより得ることが可能である。反応混合物からポリエーテルニトリルを回収する方法に特に制限はなく、例えば必要に応じて加熱下で、必要に応じて副生塩に対して溶解性を有する溶剤と反応混合物とを接触させて回収する方法や、反応混合物から副生塩やオリゴマーを減圧下除去する方法が例示できる。

[0057] 本発明の共重合ポリエーテルニトリルの製造方法において、末端封鎖剤を用いてもよい。末端封鎖剤は１個の水酸基を有する芳香族化合物である。具体的には、４－フェニルフェノール、２－フェニルフェノール、３－フェニルフェノール、４－フェノキシフェノール、１－ナフトール、２－ナフトールが挙げられる。４－フェニルフェノール、４－フェノキシフェノール、１－ナフトール、２－ナフトールから選ばれた化合物が好ましく、４－フェニルフェノール、４－フェノキシフェノール、１－ナフトール、２－ナフトールから選ばれた化合物がより好ましい。末端封鎖剤として１個の水酸基を有する芳香族化合物を配合することにより、耐熱性に優れるポリエーテルニトリルおよびポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を得ることができる。

[0058] １個の水酸基を有する芳香族化合物の配合量（モル）については、前記２個の水酸基を有する芳香族化合物と、前記２個のハロゲノ基を有するベンゾニトリル骨格をもつ芳香族化合物の総使用量（モル）に対して０．０１～５．００モル％の範囲であれば特に制限されないが、得られるポリマーの物性

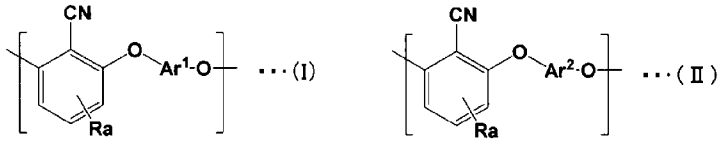
の観点から、０．１０～２．００モル％の範囲がより好ましい。

[0059] （３）ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材

本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、本発明のポリエーテルニトリルと炭素繊維とを含む。

[0060] すなわち、本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、ポリエーテルニトリルと炭素繊維とを含み、ポリエーテルニトリルが式（Ｉ）で示される繰り返し単位をＮ個、および式（ＩＩ）で示される繰り返し単位をＭ個有し、ＮとＭは、０＜［Ｎ/（Ｎ＋Ｍ）］≦１．００の関係を満足する整数であり、熱重量分析（ＴＧ）において、空気下、融点＋３０℃で３０分保持した時のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材に含まれるポリエーテルニトリルの重量を基準とした重量減少率が５％以下であり、ポリエーテルニトリルの含有割合が２０～８５重量％である。

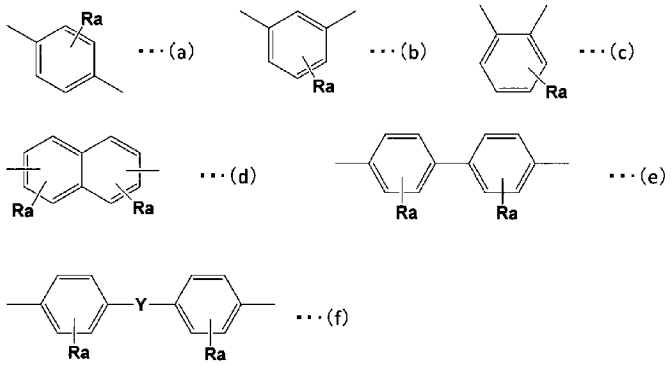
[0061] [化16]



[0062] 式中、Ａｒ[1]およびＡｒ[2]は、それぞれ下記式（ａ）から式（ｆ）で表される単位から選ばれる互いに異なる１種類の骨格を有している。Ｒは、炭素数１～６の直鎖状有機基、炭素数３～６の分岐状有機基、および炭素数３～６の環状有機基から選ばれるいずれかの有機基である。Ｒは酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれる原子を１つまたは複数含んでいてもよい。ａは置換基Ｒの数を示す。式（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、（ｅ）、および（ｆ）におけるａは、０～４のいずれかの整数であり、式（Ｉ）、式（ＩＩ）、および式（ｄ）におけるａは、０～３のいずれかの整数である。なお、Ｒが複数存在する場合、Ｒは、互いに等しくても異なってもよい。

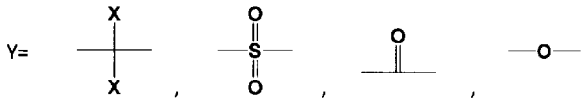
[0063]

[化17]



[0064] 上記式（ｆ）におけるＹは、下記単位から選ばれる基である。Ｘは、水素原子、メチル基およびトリフルオロメチル基のいずれかである。

[0065] [化18]



[0066] 炭素繊維は、連続した炭素繊維および不連続炭素繊維のいずれであってもよい。力学特性に優れるポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材とするためには、炭素繊維が連続した炭素繊維であることが好ましく、炭素繊維束であることがより好ましい。なお、炭素繊維束とは、複数の連続した炭素繊維を束ねたものをいう。

[0067] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、必要に応じて、ポリエーテルニトリル以外のポリマーや各種添加剤などを含有してもよい。添加剤として、可塑剤、結晶核剤、金属石鹸、離型剤、着色防止剤、滑剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、難燃剤、着色剤、発泡剤などを配合することができる。

[0068] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、炭素繊維にポリエーテルニトリルを含浸させることにより製造することができる。

[0069] 連続した炭素繊維にポリエーテルニトリルを含浸させる方法としては、例えば、フィルム状のポリエーテルニトリルを溶融加圧することで炭素繊維束にポリエーテルニトリルを含浸させるフィルム含浸法、連続した繊維状のポリエーテルニトリルと炭素繊維束とを混紡した後、ポリエーテルニトリルを

溶融することで炭素繊維束にポリエーテルニトリルを含浸させるコミングル含浸法、粉末状のポリエーテルニトリルを連続した炭素繊維束における繊維の隙間に分散させた後、ポリエーテルニトリルを溶融することで炭素繊維束にポリエーテルニトリルを含浸させる粉末含浸法、溶融したポリエーテルニトリル中に連続した炭素繊維束を浸すことで炭素繊維束にポリエーテルニトリルを含浸させる引き抜含浸法が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。引き抜含浸法が特に好ましい。

[0070] 不連続炭素繊維からなる炭素繊維基材にポリエーテルニトリルを含浸させる方法としては、例えば、ポリエーテルニトリルを押出機により供給して炭素繊維基材に含浸させる方法、粉末のポリエーテルニトリルを不連続炭素繊維からなる炭素繊維基材の繊維層に分散した後、ポリエーテルニトリルを溶融して含浸させる方法、ポリエーテルニトリルをフィルム化して不連続炭素繊維からなる炭素繊維基材とラミネートした後、ポリエーテルニトリルを溶融して含浸させる方法、ポリエーテルニトリルを溶剤に溶かし溶液の状態で不連続炭素繊維からなる炭素繊維基材に含浸させた後に溶剤を揮発させる方法、ポリエーテルニトリルを繊維化して不連続繊維との混合糸にする方法などが挙げられる。いずれの方法を用いてもよい。炭素繊維基材としては、繊維方向をほぼ同方向に引き揃え、補助横糸やバインダーなどで一体化させた一方向織物、炭素繊維を二方向に交錯させた二方向織物、炭素繊維を多方向に交錯させた多軸織物、一方向に炭素繊維を引き揃えたシートを多方向に積層し、ステッチ糸で一体化した多軸ステッチ基材、組紐、不連続繊維を用いた不織布またはマット等を挙げることができる。

[0071] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材におけるポリエーテルニトリルの含有割合は２０～８５重量％である。ポリエーテルニトリルの含有割合を２０重量％以上とすることにより、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を用いて得られる成形品の強度を向上させることができる。一方、ポリエーテルニトリルの含有割合を８５重量％以下とすることにより、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を用いて得られる成形品の強度を向

上させることができる。前記含有割合は３０重量％以上がより好ましく、４０重量％以上がさらに好ましい。前記含有割合は７０重量％以下がより好ましく、６０重量％以下がさらに好ましい。含有割合を上記範囲とする方法としては、例えば、上記のような方法でポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を製造する際に、炭素繊維とポリエーテルニトリルの投入量を調整する方法などが挙げられる。

[0072] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材におけるポリエーテルニトリルの含有割合は、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の重量を測定したのち、２００℃のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）に浸漬し、ポリエーテルニトリルを溶出させ、残渣として残った炭素繊維の重量を測定することで算出することができる。ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材に他種ポリマーや各種添加剤を含有している場合は、他種ポリマーや各種添加剤を除いたポリエーテルニトリルのみの含有割合を算出し、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材におけるポリエーテルニトリルの含有割合とする。

[0073] ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を、任意の構成で１枚以上積層後、必要に応じて熱および／または圧力を付与しながら成形することにより成形品が得られる。

[0074] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、熱重量分析（ＴＧ）において、空気下、融点＋３０℃で３０分保持した時の、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材に含まれるポリエーテルニトリルの重量を基準とした重量減少率が５％以下である。重量減少率が５％以下であることにより、熱安定性に優れるポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を得ることができる。ここでいう熱安定性に優れるとは、空気下、融点＋３０℃で３０分保持した時の、ポリエーテルニトリルの重量減少率が小さいこと、すなわち空気下での熱安定性に優れることを意味する。より具体的に説明すると、通常、ポリエーテルニトリルおよび炭素繊維からポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を製造する際に、ポリエーテルニトリルの融点＋３０℃で炭素

繊維に含浸させる。また、炭素繊維複合材を後述の部材に用いる場合、空気下で溶融・溶着加工する場合がある。そのため、ポリエーテルニトリルの融点＋３０℃において重量減少率を５％以下とすることが重要である。重量減少率は、１％以下であることが好ましく、０％であることがより好ましい。

[0075] ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材に含まれるポリエーテルニトリルの重量を求め、それを基準として、後述の＜ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の熱重量分析（ＴＧ）＞に記載の方法により重量減少率を測定する。

[0076] ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材に含まれるポリエーテルニトリルの重量は、ポリエーテルニトリルと炭素繊維の配合量が分かっている場合は、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材から、炭素繊維の重量を差し引くことで求めることができる。ポリエーテルニトリルと炭素繊維の配合量が不明な場合は、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の重量を測定した後、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材からポリエーテルニトリルを除去し、重量を測定することで、ポリエーテルニトリル除去前後の重量の差より求めることができる。ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材からポリエーテルニトリルを除去する方法として、２００℃のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）に浸漬し、ポリエーテルニトリルを溶出する方法があげられる。

[0077] ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材に含まれるポリエーテルニトリルの重量を基準とした重量減少率を５％以下とするための方法としては、例えば、ポリエーテルニトリルを構成するモノマー組成を調整する方法が挙げられる。より具体的には、例えば、構成するモノマー組成において前記式（ＩＩＩ）で示す骨格、あるいは前記式（ａ）で示す骨格の含有量を増やすことにより重量減少率を小さくする方法が挙げられる。

[0078] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、力学特性に優れる。発明者らは、熱安定性に優れる（空気下での重量減少率が小さい）ポリエーテルニトリルは、ポリエーテルニトリルと炭素繊維の界面せん断強度が高

くなる傾向があることを見出した。本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、ポリエーテルニトリルと炭素繊維との界面せん断強度が優れるために、特に、成形品の引張強度に優れる。

[0079] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、耐薬品性に優れる。ここでの耐薬品性は耐溶剤性のことを示す。耐溶剤性は、後述の＜ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の耐溶剤性試験＞に記載の方法により評価する。本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の耐溶剤性は、耐溶剤性試験の評価においてＢ以上であることが好ましく、Ａ以上であることがより好ましい。耐溶剤性の優れたポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材とする方法としては、例えば、上述のとおり、０．６０≦［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］であるポリエーテルニトリルを使用する方法が挙げられる。

[0080] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、熱安定性、力学特性および耐薬品性に優れることで、モビリティ用部材、構造材料用部材、その他産業用途用部材に用いることができる。

[0081] 本発明のモビリティ用部材としては、自動車、航空機、船舶、オートバイ、ドローン、アーバンエアモビリティ、キックボード用の部材が例示できる。本発明の構造材料部材としては、建物、橋、鉄道、道路、港湾などの部材が例示できる。本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材は、特に熱安定性、機械特性および耐薬品性に優れる特徴が要求されるモビリティ用部材または構造材料用部材に好適である。

[0082] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を含むモビリティ用部材を用いたモビリティは優れた特性を示す。本発明のモビリティとしては、自動車、航空機、船舶、オートバイ、ドローン、アーバンエアモビリティ、キックボードが例示できる。

[0083] 本発明のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を含む構造材料用部材を用いた構造材は優れた特性を示す。本発明の構造材としては、建物、橋、鉄道、道路、港湾などが例示できる。

実施例

[0084] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。これら例は例示的なものであって限定的なものではない。

[0085] ＜ポリエーテルニトリルおよびポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の融点＞

ポリエーテルニトリルの融点は、ポリエーテルニトリルを測定することで求め、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の融点は、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を測定することで求めた。なお、示差走査熱量（ＤＳＣ）測定で炭素繊維は融解しないため、ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の示す融点は、実質的に含有するポリエーテルニトリルの融点である。

[0086] 融点は、ティー・エー・インスツルメント社製Ｑ２０を用いて、示差走査熱量（ＤＳＣ）測定により求めた。５０℃から４００℃まで昇温速度２０℃／分で昇温させ、そのまま４００℃で１分間保持後、４００℃から５０℃まで昇温速度２０℃／分で降温し、再度、５０℃から４００℃まで昇温速度２０℃／分で昇温させ、４００℃で１分間保持後、４００℃から１００℃まで昇温速度２０℃／分で降温した。２度目の昇温時に観測された吸熱ピーク温度を融点とした。

[0087] ＜ポリエーテルニトリルの熱重量分析（ＴＧ）＞

ポリエーテルニトリルを融点＋３０℃で３０分保持した際の重量減少率は、パーキンエルマー社製　ＴＧＡ７を用いて測定した。ポリエーテルニトリルを、空気気流下、５０℃で１分保持後、昇温速度２０℃／分で融点＋３０℃まで加熱し、融点＋３０℃で３０分保持した。５０℃で１分保持後から融点＋３０℃で３０分保持後までの重量減少率を算出した。

[0088] ＜ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の熱重量分析（ＴＧ）＞

ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を融点＋３０℃で３０分保持した際の重量減少率は、パーキンエルマー社製　ＴＧＡ７を用いて測定した。ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を、空気気流下、５０℃で１分保持後、昇温速度２０℃／分で融点＋３０℃まで加熱し、融点＋３０℃で３０

分保持した。ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材に含まれるポリエーテルニトリルの重量を基準とし、５０℃で１分保持後から融点＋３０℃で３０分保持後までの重量減少率を算出した。

[0089] ＜ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の耐溶剤性試験＞

ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を１ｃｍ角に切り出し、８０℃のＮＭＰ中に浸漬した。２０分間液温を８０℃に保った後、処理後のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材の状態を目視で確認し、以下の判定基準によって評価した。

[0090] Ａ：形状に変化が認められない

Ｂ：膨潤している

Ｃ：ポリエーテルニトリルが溶解し、炭素繊維が開繊している。

[0091] ＜実施例に用いた原料＞

・ヒドロキノン（富士フイルム和光純薬株式会社）

・レゾルシノール（富士フイルム和光純薬株式会社）

・４，４’－ジヒドロキシビフェニル（東京化成工業株式会社）

・２，６－ジクロロベンゾニトリル（東京化成工業株式会社）

・炭酸ナトリウム（関東化学株式会社）

・ＮＭＰ（富士フイルム和光純薬株式会社）

・炭素繊維束（東レ株式会社製、Ｔ７００Ｓ－１２Ｋ）。

・４－フェノキシフェノール（関東化学株式会社）

＜ポリエーテルニトリルと炭素繊維の界面せん断強度評価＞

ポリエーテルニトリルと炭素繊維の界面せん断強度評価は、Ｈｙｓｉｔｒｏｎ社製ナノインデンターＴＩ９５０を用いて測定した。実施例９に記載のようにして、ポリエーテルニトリルと１ｃｍ長に切断した炭素繊維を溶融混練した後、射出成形し、ＩＳＯ５２７－２－１Ａダンベル試験片を得た。ダンベル試験片から１８μｍ厚の薄片を切り出し、試料とした。試料中の繊維一本を先端が平坦な圧子で押出すことでポリエーテルニトリル／炭素繊維間の界面せん断強度を計測した。５回測定した平均を測定値とした。

[0092] ＜力学特性＞

上記と同様にして得られたＩＳＯ５２７－２－１Ａダンベル試験片を試料とし、島津製作所製ＡＧ－５０ｋＮｘ万能試験機を用い、ＩＳＯ５２７－１に従って、引張強度を計測した。５回測定した平均を測定値とした。

[0093] ［実施例１］

攪拌装置、窒素導入管、ディーンスターク管を備えた３Ｌセパラブルフラスコに、ヒドロキノン　８８．１ｇ（８００ｍｍｏｌ）、２，６－ジクロロベンゾニトリル　１４０．４ｇ（８１６ｍｍｏｌ）、および炭酸ナトリウム　１０１．８ｇ（９６０ｍｍｏｌ）を仕込み、窒素雰囲気下で、ＮＭＰ　８００ｍＬおよびトルエン　３０ｍＬを加え、１６０℃で２時間、１８０℃で２時間、次いで、２００℃で８時間反応させた。反応終了後、ＮＭＰ：水＝８：２（体積比）の混合溶媒３Ｌの入った受け容器に、反応溶液を吐出することでポリエーテルニトリルを析出させ、粒子を得た。得られた粒子をＮＭＰ：水＝８：２（体積比）の混合溶媒（室温）３Ｌで３回、さらに温水（８０℃）３Ｌで３回洗浄し、８０℃で一晩真空乾燥することにより、ポリエーテルニトリル粒子を得た。得られたポリエーテルニトリル粒子の共重合比率は[Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）]＝１．００である。得られたポリエーテルニトリル粒子の融点は３８８℃であった。

[0094] 上記のようにして得られたポリエーテルニトリル粒子をフィーダーから融点＋３０℃（４１８℃）に設定した含侵ダイに定量供給した。炭素繊維束（Ｔ７００Ｓ－１２Ｋ）が巻かれたボビンを１６本準備し、それぞれのボビンから糸道ガイドを通じて炭素繊維束を連続的に送り出した。送り出された１６本の炭素繊維束を、幅５０ｍｍになるように設定し、前記含侵ダイを通過させた。このようにして、含侵ダイ内を連続的に通過する炭素繊維束にポリエーテルニトリルを含浸させた。ポリエーテルニトリルが含浸した炭素繊維を、引取りロールを用いて含浸ダイのノズルから毎分１ｍの速度で連続的に引き抜いた。引き抜かれた炭素繊維束は、冷却ロールで冷却した後、巻取り機で巻取り、ポリエーテルニトリルの含有割合５０重量％のポリエーテルニ

トリル含有炭素繊維複合材を得た。

[0095] 得られたポリエーテルニトリルおよびポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を上記の方法により分析した。空気下での重量減少率、融点および耐溶剤性は、表１のとおりであった。

[0096] ［実施例２～８、比較例１～２］

２個の水酸基を有する芳香族化合物の種類と配合量を表１および表２に示すように変更した以外は実施例１と同様の操作を行った。得られたポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を上記の方法により分析した。空気下での重量減少率、融点および耐溶剤性を表１および表２に示す。

[0097] ［実施例９、比較例３］

２個の水酸基を有する芳香族化合物の種類と配合量を表２に示すように変更した以外は実施例１と同様の操作を行いポリエーテルニトリル粒子を得た。得られたポリエーテルニトリル粒子と１ｃｍ長に切断した炭素繊維（Ｔ７００Ｓ－１２Ｋ）を、重量比８５：１５の比率で混合し、融点＋３０℃（４１８℃）の温度で小型混錬機（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製 ＨＡＫＫＥ　ＭＩｎｉＬａｂ２）を用いて混錬した後、ペレット化した。得られたペレットを小型成型機（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製 ＨＡＫＫＥ　ＭＩｎｉＪｅｔ　ｐｒｏ）を用いて、融点＋３０℃（４１８℃）の温度でＩＳＯ５２７－２－１Ａに準拠したダンベル試験片を作成した。得られたポリエーテルニトリルの含有割合８５重量％のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材のダンベル試験片を用いて、引張強度およびポリエーテルニトリルと炭素繊維の界面せん断強度を測定した。結果を表２に示す。

[0098] ［実施例１０］

２個の水酸基を有する芳香族化合物の種類と配合量を表２に示すように変更し、２個の水酸基を有する芳香族化合物を配合するタイミングで、末端封鎖剤として４－フェノキシフェノールを表２に示す配合量で配合した以外は実施例１と同様の操作を行った。得られたポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を上記の方法により分析した。空気下での重量減少率、融点および

耐溶剤性を表２に示す。

[0099] [表1]

[表１]

		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６
ポリエーテルニトリル重合時の配合	ヒドロキノン配合量（ｍｍｏｌ）	800	784	720	680	600	720
	レゾルシノール配合量（ｍｍｏｌ）	－	16	80	120	200	－
	４，４’－ジヒドロキシビフェニル配合量（ｍｍｏｌ）	－	－	－	－	－	80
	モル比、[Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）]	1.00	0.98	0.90	0.85	0.75	0.90
	４－フェノキシフェノール配合量（ｍｍｏｌ）	－	－	－	－	－	－
ポリエーテルニトリルの特性評価	熱重量分析における空気下の重量減少率（%）	0.2	0.3	0.6	1.2	1.8	0.2
ポリエーテルニトリル 炭素繊維複合材の特性評価	ポリエーテルニトリルの含有割合（重量%）	50	50	50	50	50	50
	融点（℃）	388	370	335	322	ND	337
	熱重量分析における空気下の重量減少率（%）	0.1	0.1	0.4	0.8	1.3	0.1
	耐溶剤性	A	A	A	A	B	A
	引張強度（ＭＰａ）	－	－	－	－	－	310
	ポリエーテルニトリル／炭素繊維の界面せん断強度（ＭＰａ）	－	－	－	－	－	110

[0100]

[表2]

【表２】

		実施例７	実施例８	実施例９	実施例１０	比較例１	比較例２	比較例３
ポリエーテルニトリル重合時の配合	ヒドロキノン配合量（ｍｍｏｌ）	－	80	760	40	－	80	40
	レゾルシノール配合量（ｍｍｏｌ）	－	－	40	760	800	720	760
	４，４’－ジヒドロキシビフェニル配合量（ｍｍｏｌ）	800	720	－	－	－	－	－
	モル比、「Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）」	1.00	0.90	0.95	0.95	1.00	0.90	0.95
	４－フェノキシフェノール配合量（ｍｍｏｌ）	－	－	－	1.2	－	－	－
ポリエーテルニトリルの特性評価	熱重量分析における空気下の重量減少率（％）	0.2	0.2	0.3	3.8	7.1	6.5	6.7
ポリエーテルニトリル／炭素繊維複合材の特性評価	ポリエーテルニトリルの含有割合（重量％）	50	50	50	50	50	50	50
	融点（℃）	372	342	345	315	338	318	330
	熱重量分析における空気下の重量減少率（％）	0.1	0.1	0.2	3.0	5.8	5.3	5.5
	耐溶剤性	A	A	A	A	A	A	A
	引張強度（ＭＰａ）	－	－	280	－	－	－	150
	ポリエーテルニトリル／炭素繊維の界面せん断強度（ＭＰａ）	－	－	90	－	－	－	30

[0101] 実施例１～８と比較例１～２の比較から、主となるモノマーがヒドロキノンの場合に、ポリエーテルニトリルおよびポリエーテルニトリル複合材の熱

安定性（空気下での重量減少率）が優れることがわかる。

[0102] また、実施例１と実施例２との比較、実施例７との実施例８を比較から、［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］＜１．００を満足する場合には、［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］＝１．００である場合よりもポリエーテルニトリルの融点を低くすることができ、融点が３７０℃以下となることがわかる。

[0103] 実施例４と実施例５の比較から、０．８０≦［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］を満足する場合には、ポリエーテルニトリル複合材の耐溶剤性が特に優れることがわかる。

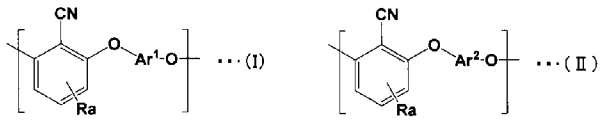
[0104] 実施例６、実施例９と比較例３の比較より、ポリエーテルニトリル複合材の熱安定性が優れる（空気下での重量減少率が小さい）実施例６および実施例９のポリエーテルニトリル複合材は、ポリエーテルニトリル／炭素繊維の界面せん断強度が高く、かつ、引張強度が高いことがわかる。

[0105] 実施例１０と比較例３の比較より、末端封鎖を実施することによってポリエーテルニトリル複合材の熱安定性が向上する（空気下での重量減少率が減少する）ことが分かる。

請求の範囲

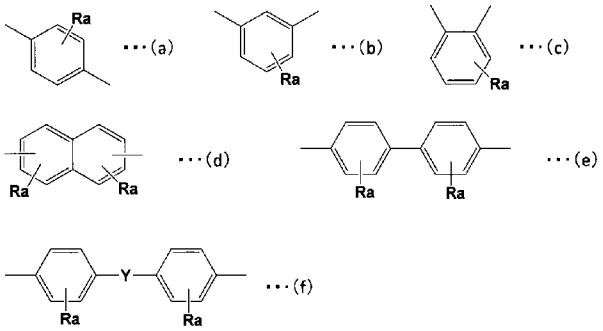
[請求項1]　式（Ｉ）で示される繰り返し単位をＮ個、および式（ＩＩ）で示される繰り返し単位をＭ個有し、ＮとＭは、０＜［Ｎ／（Ｎ＋Ｍ）］≦１．００の関係を満足する整数であり、熱重量分析（ＴＧ）において、空気下、融点＋３０℃で３０分保持した時の重量減少率が５％以下であるポリエーテルニトリル：

[化1]



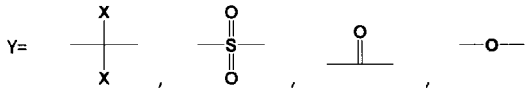
式中、Ａｒ[1]およびＡｒ[2]は、それぞれ下記式（ａ）から式（ｆ）で表される単位から選ばれる互いに異なる１種類の骨格を有している；Ｒは、炭素数１～６の直鎖状有機基、炭素数３～６の分岐状有機基、および炭素数３～６の環状有機基から選ばれるいずれかの有機基である；Ｒは酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれる原子を１つまたは複数含んでいてもよい；ａは置換基Ｒの数を示す；式（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、（ｅ）、および（ｆ）におけるａは、０～４のいずれかの整数であり、式（Ｉ）、式（ＩＩ）、および式（ｄ）におけるａは、０～３のいずれかの整数である；なお、Ｒが複数存在する場合、Ｒは、互いに等しくても異なってもよい；

[化2]



上記式（ｆ）におけるＹは、下記単位から選ばれる基である；Ｘは、水素原子、メチル基およびトリフルオロメチル基のいずれかである。

[化3]



[請求項2]　請求項１に記載のポリエーテルニトリルと炭素繊維とを含むポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材であって、該ポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を熱重量分析（ＴＧ）において、空気下、前記ポリエーテルニトリルの融点＋３０℃で３０分保持した時の重量減少率が５％以下であり、ポリエーテルニトリルの含有割合が２０～８５重量％であるポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材。

[請求項3]　Ar^1は前記式（ａ）または前記式（ｅ）で示す骨格であり、Ar^2は前記式（ａ）から式（ｆ）で表される単位から選ばれる１種類の骨格で、かつ、Ar^1と異なる骨格である、請求項２に記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材。

[請求項4]　ＮとＭは、０．８０≦［Ｎ/（Ｎ＋Ｍ）］＜１．００の関係を満足する整数である、請求項２または３に記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材。

[請求項5]　ポリエーテルニトリルの融点が２８０～３７０℃である、請求項２または３のいずれかに記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材。

[請求項6]　請求項２または３に記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を含むモビリティ用部材。

[請求項7]　請求項２または３に記載のポリエーテルニトリル含有炭素繊維複合材を含む構造材料用部材。

[請求項8]　請求項６に記載のモビリティ用部材を用いたモビリティ。

[請求項9]　請求項７に記載の構造材料用部材を用いた構造材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/040942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/40(2006.01)i; ***C08J 5/04***(2006.01)i; ***C08K 7/06***(2006.01)i; ***C08L 71/10***(2006.01)i
FI: C08G65/40; C08J5/04 CEZ; C08K7/06; C08L71/10

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)

C08G65/40; C08J5/04; C08K7/06; C08L71/10

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 1971-2025
Registered utility model specifications of Japan 1996-2025
Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2023-62400 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 08 May 2023 (2023-05-08) claims, paragraphs [0020], [0036], examples	1-9
Y		2-9
X	JP 2022-71959 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 17 May 2022 (2022-05-17) claims, paragraphs [0042], [0067]-[0068], examples	1-9
Y		2-9
X	WO 2021/241492 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 December 2021 (2021-12-02) claims, paragraphs [0025], [0038]-[0039], examples	1-9
Y		2-9
X	JP 2023-145849 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 12 October 2023 (2023-10-12) claims, paragraphs [0030]-[0031], examples	1
Y		2-9

☑ 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	Date of mailing of the international search report
27 January 2025	**18 February 2025**

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-289022 A (TOSOH CORP.) 25 November 1988 (1988-11-25) claims, examples	1
Y		2-9
X	JP 61-192732 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 27 August 1986 (1986-08-27) claims, examples	1
Y		2-9
X	JP 60-144328 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 30 July 1985 (1985-07-30) claims, examples	1
Y		2-9
X	CN 107286625 A (TAICANG CHENZHOU PLASTIC CO., LTD.) 24 October 2017 (2017-10-24) claims, examples	1
Y		2-9
X	CN 102766255 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 07 November 2012 (2012-11-07) claims, examples	1
Y		2-9
X	CN 102516528 A (SICHUAN FEIYA NEW MATERIAL CO., LTD.) 27 June 2012 (2012-06-27) claims, examples	1
Y		2-9
X	CN 101838390 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 22 September 2010 (2010-09-22) claims, examples	1
Y		2-9
X	CN 101050277 A (ELECTRONIC TECH UNIV.) 10 October 2007 (2007-10-10) claims, examples	1
Y		2-9
X	CN 1124745 A (UNIV SICHUAN UNITED) 19 June 1996 (1996-06-19) claims, examples	1
Y		2-9
Y	JP 8-170012 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 02 July 1996 (1996-07-02) claims, examples	2-9
A		1
Y	JP 4-057973 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 25 February 1992 (1992-02-25) claims, examples	2-9
A		1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/040942

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2023-62400 A	08 May 2023	(Family: none)	
JP 2022-71959 A	17 May 2022	(Family: none)	
WO 2021/241492 A1	02 December 2021	US 2023/0220159 A1 claims, paragraphs [0046], [0067]-[0069], examples EP 4159787 A1 CN 115667364 A KR 10-2023-0016625 A	
JP 2023-145849 A	12 October 2023	(Family: none)	
JP 63-289022 A	25 November 1988	(Family: none)	
JP 61-192732 A	27 August 1986	US 4703104 A claims, examples EP 192177 A1	
JP 60-144328 A	30 July 1985	(Family: none)	
CN 107286625 A	24 October 2017	(Family: none)	
CN 102766255 A	07 November 2012	(Family: none)	
CN 102516528 A	27 June 2012	(Family: none)	
CN 101838390 A	22 September 2010	(Family: none)	
CN 101050277 A	10 October 2007	(Family: none)	
CN 1124745 A	19 June 1996	(Family: none)	
JP 8-170012 A	02 July 1996	(Family: none)	
JP 4-057973 A	25 February 1992	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/040942

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 65/40(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08L 71/10(2006.01)i
FI: C08G65/40; C08J5/04 CEZ; C08K7/06; C08L71/10

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））

C08G65/40; C08J5/04; C08K7/06; C08L71/10

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	１９７１－２０２５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２５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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 2023-62400 A (東レ株式会社) 08.05.2023 (2023-05-08) 特許請求の範囲，段落[0020]，[0036]，実施例	1-9
Y		2-9
X	JP 2022-71959 A (東レ株式会社) 17.05.2022 (2022-05-17) 特許請求の範囲，段落[0042]，[0067]-[0068]，実施例	1-9
Y		2-9
X	WO 2021/241492 A1 (東レ株式会社) 02.12.2021 (2021-12-02) 請求の範囲，段落[0025]，[0038]-[0039]，実施例	1-9
Y		2-9
X	JP 2023-145849 A (東レ株式会社) 12.10.2023 (2023-10-12) 特許請求の範囲，段落[0030]-[0031]，実施例	1
Y		2-9

☑ 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
“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	国際調査報告の発送日
27.01.2025	18.02.2025

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）
大塚　龍平 4J 2567
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 63-289022 A (東ソー株式会社) 25.11.1988 (1988-11-25) 特許請求の範囲，実施例	1
Y		2-9
X	JP 61-192732 A (出光興産株式会社) 27.08.1986 (1986-08-27) 特許請求の範囲，実施例	1
Y		2-9
X	JP 60-144328 A (出光興産株式会社) 30.07.1985 (1985-07-30) 特許請求の範囲，実施例	1
Y		2-9
X	CN 107286625 A (TAICANG CHENZHOU PLASTIC CO., LTD.) 24.10.2017 (2017-10-24) 請求項，実施例	1
Y		2-9
X	CN 102766255 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 07.11.2012 (2012-11-07) 請求項，実施例	1
Y		2-9
X	CN 102516528 A (SICHUAN FEIYA NEW MATERIAL CO., LTD.) 27.06.2012 (2012-06-27) 請求項，実施例	1
Y		2-9
X	CN 101838390 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 22.09.2010 (2010-09-22) 請求項，実施例	1
Y		2-9
X	CN 101050277 A (ELECTRONIC TECH UNIV.) 10.10.2007 (2007-10-10) 請求項，実施例	1
Y		2-9
X	CN 1124745 A (SICHUAN UNITED UNIV.) 19.06.1996 (1996-06-19) 請求項，実施例	1
Y		2-9
Y	JP 8-170012 A (出光石油化学株式会社) 02.07.1996 (1996-07-02) 特許請求の範囲，実施例	2-9
A		1
Y	JP 4-057973 A (出光興産株式会社) 25.02.1992 (1992-02-25) 特許請求の範囲，実施例	2-9
A		1

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/JP2024/040942

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2023-62400 A	08.05.2023	（ファミリーなし）	
JP 2022-71959 A	17.05.2022	（ファミリーなし）	
WO 2021/241492 A1	02.12.2021	US 2023/0220159 A1 Claims, Paragraphs[0046], [0067]-[0069], Examples EP 4159787 A1 CN 115667364 A KR 10-2023-0016625 A	
JP 2023-145849 A	12.10.2023	（ファミリーなし）	
JP 63-289022 A	25.11.1988	（ファミリーなし）	
JP 61-192732 A	27.08.1986	US 4703104 A Claims, Examples EP 192177 A1	
JP 60-144328 A	30.07.1985	（ファミリーなし）	
CN 107286625 A	24.10.2017	（ファミリーなし）	
CN 102766255 A	07.11.2012	（ファミリーなし）	
CN 102516528 A	27.06.2012	（ファミリーなし）	
CN 101838390 A	22.09.2010	（ファミリーなし）	
CN 101050277 A	10.10.2007	（ファミリーなし）	
CN 1124745 A	19.06.1996	（ファミリーなし）	
JP 8-170012 A	02.07.1996	（ファミリーなし）	
JP 4-057973 A	25.02.1992	（ファミリーなし）	