(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
2021年6月17日(17.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/117465 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)
B32B 5/00 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/043339

(22) 国際出願日： 2020年11月20日(20.11.2020)

(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 2019-223482 2019年12月11日(11.12.2019) JP

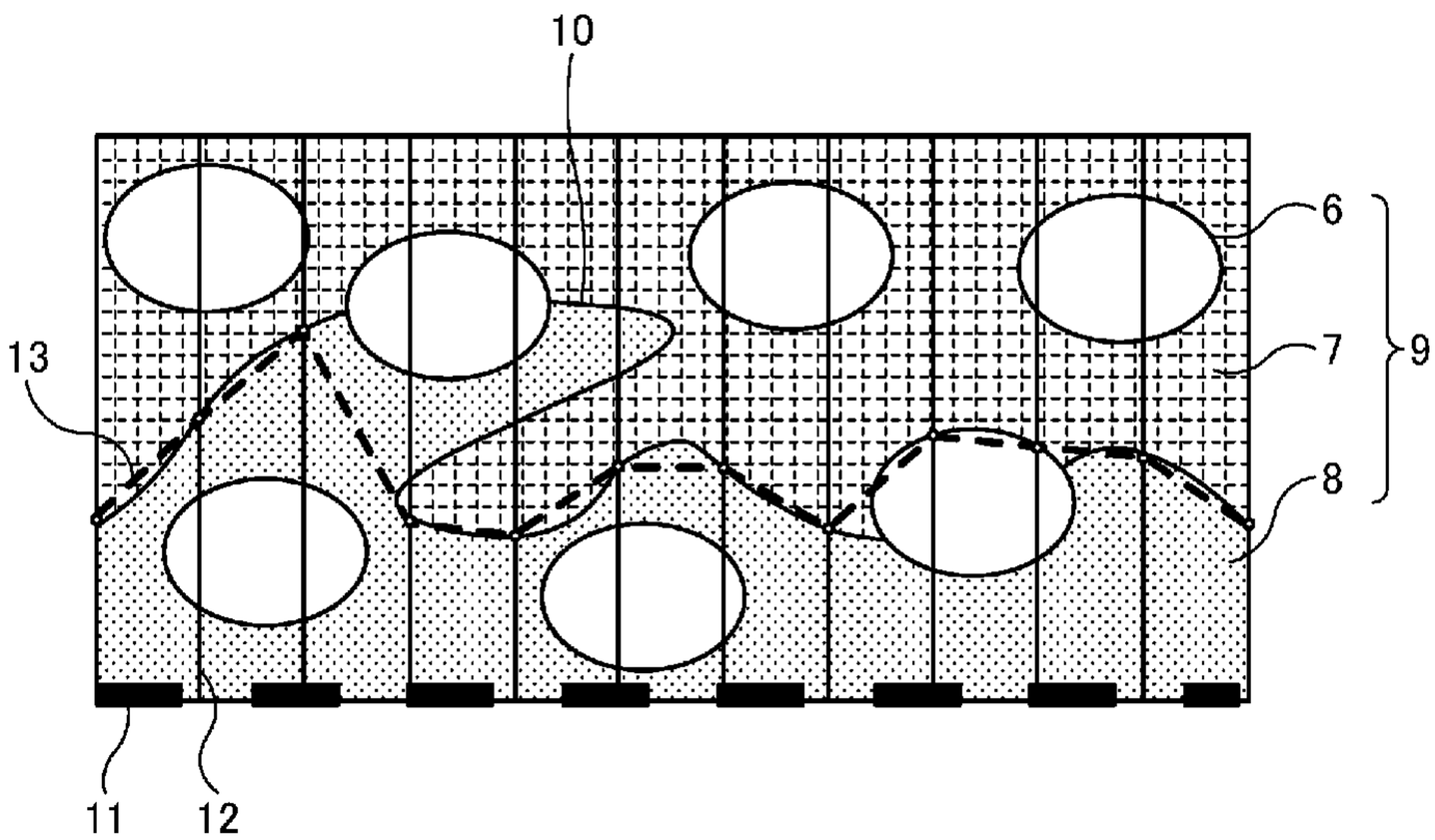
(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三角 潤(**MISUMI, Jun**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 本間 雅登(**HONMA, Masato**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 篠原 響子(**SHINOHARA, Kyoko**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 古川 浩司(**FURUKAWA, Koji**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 新井 厚仁(**ARAI, Atsuhito**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (**SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE**); 〒1000013 東京都千代田区霞が

(54) **Title:** PREPREG, LAMINATE AND INTEGRATED MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称： プリプレグ、積層体および一体化成形品



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: a prepreg for producing a laminate that is suitable as a structural material and that has excellent reactivity as a prepeg, that provides excellent compressive strength and interlaminar fracture toughness value to the laminate obtained therefrom, and that can be firmly integrated with another structural member by means of welding; and a laminate. The present invention is a prepeg containing (A), (B) and (C), wherein (C) is present on the surface of the prepeg, (B) contains a first curing agent (b1) and a second curing agent (b2), and reinforced fibers of (A), which span the boundary surface between a resin area that includes (C) and a resin area that includes (B) and are in contact with both resin areas, are present. (A) Reinforced fibers; (B) thermosetting resin; (C) thermoplastic resin

［続葉有］

WO 2021/117465 A1

関３丁目８番１号　虎の門三井ビルディング 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, IT, 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, 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, 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：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、プリプレグとしての優れた反応性を有し、得られる積層体の優れた圧縮強度および層間破壊靭性値を有し、他の構造部材に対して溶着により強固に一体化できる、構造材料として好適な積層体を製造するためのプリプレグおよび積層体を提供することを課題とする。本発明は、次の構成要素［A］、［B］、及び［C］を含むプリプレグであって、プリプレグの表面に［C］が存在しており、［B］は第１の硬化剤［ｂ１］と第２の硬化剤［ｂ２］を含み、［B］を含む樹脂領域と［C］を含む樹脂領域との境界面をまたいで両樹脂領域と接する［A］の強化繊維が存在するプリプレグである。［A］強化繊維 ［B］熱硬化性樹脂 ［C］熱可塑性樹脂

明　細　書

発明の名称 ： プリプレグ、積層体および一体化成形品

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂が強化繊維に含浸されてなるプリプレグ、および熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂および強化繊維を含む積層体または一体化成形品に関する。

背景技術

[0002] 熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂をマトリックスとして用い、炭素繊維やガラス繊維などの強化繊維と組み合わせた繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度や剛性などの力学特性や耐熱性、また耐食性に優れているため、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数多くの分野に応用されてきた。しかしながら、これらの繊維強化複合材料は、複雑な形状を有する部品や構造体を単一の成形工程で製造するには不向きであり、上記用途においては、繊維強化複合材料からなる部材を作製し、次いで、同種または異種の部材と一体化することが必要である。強化繊維と熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料と同種または異種の部材を一体化する手法として、ボルト、リベット、ビスなどの機械的接合方法や、接着剤を使用する接合方法が用いられている。機械的接合方法では、穴あけなど接合部分をあらかじめ加工する工程を必要とするため、製造工程の長時間化および製造コストの増加につながり、また、穴をあけるため、材料強度が低下するという問題があった。接着剤を使用する接合方法では、接着剤の準備や接着剤の塗布作業を含む接着工程および硬化工程を必要とするため、製造工程の長時間化につながり、接着強度においても、信頼性に十分な満足が得られないという課題があった。

熱可塑性樹脂をマトリックスに用いた繊維強化複合材料は、上記の機械的接合方法および接着剤を用いた接合に加え、溶着により部材間を接合する方法を適用することができるため、部材間の接合に要する時間を短縮できる可

能性がある。一方で、航空機用構造部材のように、高温での力学特性や優れた薬品への耐性が求められる場合は、熱硬化性樹脂と強化繊維からなる繊維強化複合材料に比べて、耐熱性、耐薬品性が十分ではないという課題があった。

[0003] ここで、特許文献１には、熱硬化性樹脂と強化繊維からなる繊維強化複合材料を、接着剤を介して接合する方法が示されている。

特許文献２には、熱可塑性樹脂で形成される部材と、熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料で形成される部材を一体化する手法が示されている。すなわち、強化繊維と熱硬化性樹脂からなるプリプレグシートの表面に熱可塑性樹脂フィルムを積層し、加熱・加圧により、繊維強化複合材料を得る。その後、得られた繊維強化複合材料を金型に入れ、熱可塑性樹脂を射出成形し、射出成形により形成された熱可塑性樹脂部材と繊維強化複合材料を接合させる。

また、特許文献３には、熱硬化性樹脂と強化繊維からなる複合材料の表面に、熱可塑性樹脂接着層を形成した積層体の製造方法が示されており、熱可塑性樹脂を介して他の部材との接着効果を示すことが述べられている。

特許文献４には、強化繊維と熱硬化性樹脂からなるプリプレグの表層に、熱可塑性樹脂からなる粒子、または繊維、またはフィルムが配置されてなるプリプレグおよびその繊維強化複合材料が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１８－１６１８０１号公報

特許文献2：特開平１０－１３８３５４号公報

特許文献3：特許第３９０６３１９号公報

特許文献4：特開平８－２５９７１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献１に示される手法は、強化繊維と熱硬化性樹脂よりなる繊維強化複合材料を接着剤により互いに接合する方法であり、熱硬化性樹脂がマトリックス樹脂であるため、そのままでは繊維強化複合材料間の接合の方法として溶着を適用できない。接着剤の硬化に時間を要するため、接合工程に時間を要するという課題があり、さらに、発現する接合強度は十分ではなかった。

特許文献２に記載の方法では、繊維強化複合材料中の熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂フィルムとの接合部における接合強度が十分ではなかった。

特許文献３に係る繊維強化複合材料は、熱可塑性樹脂を介して溶着による一体化を行うことができ、室温では優れた接合強度を示すが、高温での接合強度は十分ではなかった。

特許文献４では、熱可塑性樹脂からなる粒子、繊維またはフィルムにより、層間破壊靭性値が向上することが示されているが、この方法では、繊維強化複合材料中の熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との境界部における接合強度が十分ではなかった。

[0006] そこで、本発明の目的は、プリプレグとしての反応性に優れ、部材の成形時間を短縮可能かつ成形した部材の寸法精度にも優れており、同種または異種の部材と溶着により接合可能かつ、優れた接合強度を発現し、更に層間破壊靭性値にも優れ、構造材料として好適な積層体を与えるプリプレグ、積層体および一体化成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] かかる課題を解決するために本発明のプリプレグは、次の構成を有する。すなわち、次の構成要素［Ａ］、［Ｂ］、及び［Ｃ］を含むプリプレグであって、プリプレグの表面に［Ｃ］が存在しており、［Ｂ］は第１の硬化剤［ｂ１］と第２の硬化剤［ｂ２］を含み、［Ｂ］を含む樹脂領域と［Ｃ］を含む樹脂領域との境界面をまたいで両樹脂領域と接する［Ａ］の強化繊維が存在するプリプレグ。

［Ａ］強化繊維

［Ｂ］熱硬化性樹脂

［Ｃ］熱可塑性樹脂

[0008] さらに、本発明の他の側面である積層体は、次のいずれかの構成を有する。すなわち、上記のプリプレグの硬化物が少なくとも一部の層を構成する積層体、または、次の構成を有する積層体である。すなわち、次の構成要素［Ａ］、［Ｃ］及び［Ｄ］を含む層が含まれ、［Ｃ］を含む樹脂領域と［Ｄ］を含む樹脂領域との境界面をまたいで両樹脂領域と接する［Ａ］の強化繊維が存在する積層体。

［Ａ］強化繊維

［Ｃ］熱可塑性樹脂

［Ｄ］第１の硬化剤［ｂ１］および第２の硬化剤［ｂ２］を含む熱硬化性樹脂を硬化してなる、熱硬化性樹脂硬化物

[0009] なお、本明細書において特に断らずに「積層体」という場合には、文脈によりこれらのいずれかの積層体を指すものとする。また、特に限定されるものではないが、本明細書から明らかなように、本発明の積層体は、典型的には本発明のプリプレグを含むプリフォームを用いることにより作製することができる繊維強化樹脂である。

発明の効果

[0010] 本発明のプリプレグおよび積層体は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を用いており、両者が強固に接合されている上、同種または異種の部材との良好な溶着が可能であるため、従来の熱硬化性樹脂と強化繊維からなる繊維強化複合材料に対し、接合工程に要する時間を短縮でき、構造部材の成形を高速化することが可能となる。さらに、プリプレグの反応性の制御により、急発熱を抑えた上での低温からの反応開始が可能であり、構造部材の成形時間の短縮および得られる部材の寸法精度の向上が可能となる。更に、優れた接合強度を発現し、構造材料として優れた積層体が得られ、航空機構造部材、風車の羽根、自動車構造部材およびＩＣトレイやノートパソコンの筐体などのコンピューター用途等に適用することで、構造体としての優れた性能を示す上

、上記用途に係る製品の成形時間および成形コストを大きく低減させることが可能である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係るプリプレグまたは積層体の模式図であり、図２に係るプリプレグ平面または積層体平面に垂直な断面を示すものである。

[図2]本発明における、プリプレグ平面または積層体平面に垂直な断面の模式図であり、粗さ平均長さＲＳｍおよび粗さ平均高さＲｃの測定方法の説明を助けるものである。

[図3]本発明における、示差走査熱量分析によるチャートの模式図であり、第1と第2の小発熱ピークの頂点の測定方法の説明を助けるものである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明で用いる構成要素［Ａ］の強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリアラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、ボロン繊維、玄武岩繊維などがある。これらは、単独で用いてもよいし、適宜２種以上併用して用いてもよい。これらの強化繊維は、表面処理が施されているものであっても良い。表面処理としては、金属の被着処理、カップリング剤による処理、サイジング剤による処理、添加剤の付着処理などがある。なお、本明細書においては、強化繊維にこうした表面処理が施されている場合、表面処理後の状態のものを含めて強化繊維と呼称する。これらの強化繊維の中には、導電性を有する強化繊維も含まれている。強化繊維としては、炭素繊維が、比重が小さく、高強度、高弾性率であることから、好ましく使用される。

[0013] 炭素繊維の市販品としては、“トレカ（登録商標）”Ｔ８００Ｇ－２４Ｋ、“トレカ（登録商標）”Ｔ８００Ｓ－２４Ｋ、“トレカ（登録商標）”Ｔ７００Ｇ－２４Ｋ、“トレカ（登録商標）”Ｔ７００Ｓ－２４Ｋ、“トレカ（登録商標）”Ｔ３００－３Ｋ、および“トレカ（登録商標）”Ｔ１１００Ｇ－２４Ｋ（以上、東レ（株）製）などが挙げられる。

強化繊維の形態や配列については、強化繊維が一方向に配列されているか

、一方向に配列されたものの積層物か、または織物の形態等から適宜選択できるが、軽量で耐久性がより高い水準にある積層体を得るためには、各プリプレグにおいて、強化繊維が一方向に配列された長繊維（繊維束）または織物等連続繊維の形態であることが好ましい。

[0014] 強化繊維束は、同一の形態の複数本の繊維から構成されていても、あるいは、異なる形態の複数本の繊維から構成されていても良い。一つの強化繊維束を構成する強化繊維数は、通常、３００～６０，０００であるが、基材の製造を考慮すると、好ましくは、３００～４８，０００であり、より好ましくは、１，０００～２４，０００である。上記の上限のいずれかと下限のいずれかとの組み合わせによる範囲であってもよい。

[0015] 構成要素［Ａ］の強化繊維について、ＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００７）の樹脂含浸ストランド試験法に準拠して測定したストランド引張強度が５．５ＧＰａ以上であると、引張強度に加え、優れた接合強度を有する積層体が得られるため、好ましい。当該ストランド引張強度が５．８ＧＰａであると、さらに好ましい。ここで言う接合強度とは、ＩＳＯ４５８７：１９９５（ＪＩＳ　Ｋ６８５０（１９９４））に準拠して求められる、引張せん断接合強度を指す。

また、構成要素［Ａ］の強化繊維としては、ウィルヘルミー法によって測定される表面自由エネルギーが１０～５０ｍＪ／ｍ^{2}であるものを用いることが好ましい。表面自由エネルギーをこの範囲に制御することで、前記強化繊維は［Ｂ］の熱硬化性樹脂または［Ｄ］の熱硬化性樹脂硬化物及び［Ｃ］の熱可塑性樹脂と高い親和性を発現し、強化繊維がまたがって存在する［Ｂ］または［Ｄ］を含む樹脂領域と［Ｃ］を含む樹脂領域の境界面において、高い接合強度を発現する。加えて、前記強化繊維同士の凝集を抑制し、成形品中での強化繊維の分散が良好となり、接合強度のばらつき（変動係数）が小さくなる。前記強化繊維の表面自由エネルギーは、好ましくは、１５～４０ｍＪ／ｍ^2、より好ましくは、１８～３５ｍＪ／ｍ^{2}である。

[0016] 前記強化繊維の表面自由エネルギーを制御する方法としては、表面を酸化

処理し、カルボキシル基や水酸基といった酸素含有官能基の量を調整して制御する方法や、単体または複数の化合物を表面に付着させて制御する方法がある。複数の化合物を表面に付着させる場合、表面自由エネルギーの高いものと低いものを混合して付着させてもよい。以下、強化繊維の表面自由エネルギーの算出方法について説明する。表面自由エネルギーは、強化繊維と３種類の溶媒（精製水、エチレングリコール、リン酸トリクレジル）に対する接触角をそれぞれ測定した後、オーエンスの近似式を用いて表面自由エネルギーを算出する手法をとって計算できる。以下に手順を示すが、測定機器や詳細な手法は必ずしも以下に限定されるものではない。

[0017] ＤａｔａＰｈｙｓｉｃｓ社製ＤＣＡＴ１１を用いて、まず、強化繊維束から１本の単繊維を取り出し、長さ１２±２ｍｍに８本にカットした後、専用ホルダーＦＨ１２（表面が粘着物質でコーティングされた平板）に単繊維間を２～３ｍｍとして平行に貼り付ける。その後、単繊維の先端を切り揃えてホルダーのＤＣＡＴ１１にセットする。測定は、各溶媒の入ったセルを８本の単繊維の下端に０．２ｍｍ／ｓの速度で近づけ、単繊維の先端から５ｍｍまで浸漬させる。その後、０．２ｍｍ／ｓの速度で単繊維を引き上げる。この操作を４回以上繰り返す。液中に浸漬している時の単繊維の受ける力Ｆを電子天秤で測定する。この値を用いて次式で接触角θを算出する。

ＣＯＳθ＝（８本の単繊維が受ける力Ｆ（ｍＮ））／（（８（単繊維の数）×単繊維の円周（ｍ）×溶媒の表面張力（ｍＪ／m^2））

なお、測定は、３箇所の強化繊維束の異なる場所から抜き出した単繊維について実施した。すなわち、一つの強化繊維束に対して合計２４本の単繊維についての接触角の平均値を求めた。

強化繊維の表面自由エネルギーγ_fは、表面自由エネルギーの極性成分γ^p_f、及び表面自由エネルギーの非極性成分γ^d_fの和として算出される。

[0018] 表面自由エネルギーの極性成分γ^p_fは、次式で示されるオーエンスの近似式（各溶媒固有の表面張力の極性成分と非極性成分、さらに接触角θにより構成させる式）に各液体の表面張力の成分、接触角を代入しＸ、Ｙにプロット

した後、最小自乗法により直線近似したときの傾きａの自乗により求められる。表面自由エネルギーの非極性成分γ^{d}_{f}は切片ｂの自乗により求められる。強化繊維の表面自由エネルギーγ_{f}は、傾きａの自乗と切片ｂの自乗の和である。

Ｙ＝ａ・Ｘ＋ｂ

Ｘ＝$\sqrt{}$（溶媒の表面張力の極性成分（ｍＪ／m^2））／$\sqrt{}$（溶媒の表面張力の非極性成分（ｍＪ／m^2）

Ｙ＝（１＋ＣＯＳθ）・（溶媒の表面張力の極性成分（ｍＪ／m^2））／２$\sqrt{}$（溶媒の表面張力の非極性成分（ｍＪ／m2）

強化繊維の表面自由エネルギーの極性成分γ^{p}_{f}＝ａ^2

強化繊維の表面自由エネルギーの非極性成分γ^{d}_{f}＝ｂ^2

トータルの表面自由エネルギーγ_{f}＝ａ^2＋ｂ^2

[0019] 各溶媒の表面張力の極性成分及び非極性成分は、次のとおりである。

・精製水

表面張力７２．８ｍＪ／m^2、極性成分５１．０ｍＪ／m^2、非極性成分２１．８（ｍＪ／m^2）

・エチレングリコール

表面張力４８．０ｍＪ／m^2、極性成分１９．０ｍＪ／m^2、非極性成分２９．０（ｍＪ／m^2 ）

・燐酸トリクレゾール

表面張力４０．９ｍＪ／m^2、極性成分１．７ｍＪ／m^2、非極性成分３９．２（ｍＪ／m^2）

[0020] 本発明のプリプレグは、不活性ガス雰囲気下、昇温速度５℃／分にて示差走査熱量分析を行った際に、発熱反応として現れるピークの半値幅が５０℃以上１００℃以下であることが好ましい。かかるピークの半値幅が５０℃以上１００℃以下であることで、急激な発熱反応を抑え、積層体内部の過剰な蓄熱を抑制でき、熱硬化性樹脂の反応率のムラが小さく、優れた寸法精度の積層体が得られる。加えて、短時間での積層体の成形完了が可能となる。よ

り好ましくは、発熱反応として現れるピークの半値幅は７０℃以上１００℃以下である。また、前記発熱ピークはその曲線のうちに二つ以上のピーク（以下、小発熱ピークという。）を有し、第１の小発熱ピークはその頂点が１５０℃以上１８０℃以下に存在し、第２の小発熱ピークはその頂点が１８５℃以上２２０℃以下に存在し、両の小発熱ピーク温度の頂点間の差は、２０℃以上５０℃以下であることも好ましい。図３は、示差走査熱量分析による第1の小発熱ピークと第2の小発熱ピークを有するチャートの模式図である。図３に示すチャート１４において、第１の小発熱ピーク１５は頂点１６を有し、第２の小発熱ピーク１７は頂点１８を有する。第１の小発熱ピーク１５の頂点１６が１５０℃以上１８０℃以下に存在することで、積層体の成形時間を短縮することができ、第２の小発熱ピーク１７の頂点１８が１８５℃以上２２０℃以下に存在し、両の小発熱ピーク温度の頂点間の差が２０℃以上５０℃以下であることで、反応による急激な発熱を抑制することができ、高い寸法精度の積層体が得られる。

[0021] 本発明の積層体における構成要素［Ｄ］の熱硬化性樹脂硬化物は、典型的には、本発明のプリプレグにおける構成要素［Ｂ］の熱硬化性樹脂を加熱硬化したものである。加熱硬化の温度条件は、熱硬化性樹脂種および硬化剤や促進剤の種類や量に応じて適宜設定することができ、例えば、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を含み、アミン化合物としてジアミノジフェニルスルホンを用いた場合は、１８０℃で２時間の温度条件が好適に使用でき、硬化剤にジシアンジアミドを用いた場合は、１３５℃２時間の温度条件が好適に使用できる。

[0022] 構成要素［Ｂ］（本明細書における構成要素［Ｂ］としての「熱硬化性樹脂」は、熱硬化性樹脂を５０質量%超含有し、全体として熱硬化性樹脂の挙動を示す樹脂組成物を意味するものとする。）に使用される熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、または

これらの共重合体、変性体、および、これらの少なくとも２種類をブレンドした樹脂がある。耐衝撃性向上のために、熱硬化性樹脂には、エラストマーもしくはゴム成分が添加されていても良い。中でも、エポキシ樹脂は、力学特性、耐熱性および強化繊維との接着性に優れ、好ましい。エポキシ樹脂の主剤としては、例えばビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールＡジグリシジルエーテルなどの臭素化エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、Ｎ，Ｎ，Ｏ－トリグリシジル－ｍ－アミノフェノール、Ｎ，Ｎ，Ｏ－トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール、Ｎ，Ｎ，Ｏ－トリグリシジル－４－アミノ－３－メチルフェノール、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－４，４’－メチレンジアニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－２，２’－ジエチル－４，４’－メチレンジアニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－キシリレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－ｏ－トルイジンなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

[0023] 構成要素［Ｂ］の熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂を含むものが好ましく、熱硬化性樹脂に含まれる全エポキシ樹脂１００質量部に対しグリシジル基を３個以上含むグリシジルアミン型エポキシ樹脂を４０～１００質量部含むことで、耐熱性の高い硬化物が得られるため、より好ましい態様となる。グリシジル基を３個以上含むグリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、Ｎ，Ｎ，Ｏ－トリグリシジル－ｍ－アミノフェノール、Ｎ，Ｎ，Ｏ－トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール、Ｎ，Ｎ，Ｏ－トリグリシジル－４－アミノ－３－メチルフェノール、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－４，４’－

メチレンジアニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－２，２’－ジエチル－４，４’－メチレンジアニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－キシリレンジアミンなどを挙げることができる。

[0024] 本発明の構成要素［Ｂ］は、少なくとも２種の硬化剤を含み、以下、当該２種の硬化剤を、第１の硬化剤［ｂ１］、第２の硬化剤［ｂ２］と呼称する。本発明においては、好ましくは、第１の硬化剤［ｂ１］は、カルボニル基もスルフィニル基も有しないアミン化合物であり、第２の硬化剤［ｂ２］は、カルボン酸ヒドラジド、またはカルボニル基もしくはスルフィニル基を有する芳香族アミンである。以下、この態様について説明する。

[0025] エポキシ樹脂の第１の硬化剤［ｂ１］は、カルボニル基もスルフィニル基も有しない芳香族アミン硬化剤が好ましく、第１の硬化剤[ｂ１]としてカルボニル基もスルフィニル基も有しない芳香族アミン硬化剤を用いることにより、耐熱性の良好なエポキシ樹脂が得られる。芳香族アミン化合物としては、例えば、３，３’－ジイソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジ－ｔ－ブチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジエチル－５，５’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジイソプロピル－５，５’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジ－ｔ－ブチル－５，５’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’，５，５’－テトラエチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジイソプロピル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジ－ｔ－ブチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’，５，５’－テトライソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジ－ｔ－ブチル－５，５’－ジイソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’，５，５’－テトラ－ｔ－ブチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホンなどが挙げられる。

[0026] また、エポキシ樹脂の第2の硬化剤［ｂ２］として、カルボン酸ヒドラジド、またはカルボニル基もしくはスルフィニル基を有する芳香族アミンを含むことで、プリプレグの成形に好ましい発熱挙動に制御できるため好ましい。加えて、これらの硬化剤は、ヒドラジド構造、カルボニル基またはスルフィニル基の水素結合性により、構成要素［Ｃ］の熱可塑性樹脂と強い相互作用を示すため、［Ｂ］または［Ｄ］を含む樹脂領域と［Ｃ］を含む樹脂領域の界面強度が向上し、一体化成形品としての優れた接合強度を示す。第２の硬化剤［ｂ２］としては、高い成形時間の短縮効果（速硬化性）と高寸法精度の発現の観点から、カルボン酸ヒドラジドを用いることがより好ましい。

カルボン酸ヒドラジドとしては、３－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸ヒドラジド、２，６－ナフタレンジカルボジヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、および、イソフタル酸ジヒドラジド等が挙げられる。

[0027] 第２の硬化剤[ｂ２]として使用するカルボニル基を有する芳香族アミンとしては、４，４’－ジアミノジフェニルケトン、４，４’－ジアミノ－３，３’，５，５’－テトラエチルジフェニルケトン、４，４’－ジアミノ－３，３’，５，５’－テトラブロモジフェニルケトン、３，４’－ジアミノジフェニルケトン、３，３’－ジアミノジフェニルケトン、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルジフェニルケトン、４，４’－ジアミノ－２，３’－ジメチルジフェニルケトン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジフェニルケトン、３，４’－ジアミノ－５－メチルジフェニルケトン、３，４’－ジアミノ－２’－メチルジフェニルケトン、３，４’－ジアミノ－３’－メチルジフェニルケトン、３，４’－ジアミノ－５，２’－ジメチルジフェニルケトン、３，４’－ジアミノ－５，３’－ジメチルジフェニルケトン、３，３’－ジアミノ－５－メチルジフェニルケトン、３，３’－ジアミノ－５，５’－ジメチルジフェニルケトン等が挙げられる。

[0028] 第２の硬化剤[ｂ２]として使用するスルフィニル基を有する芳香族アミンとしては、４，４’－ジアミノジフェニルスルホキシド、４，４’－ジアミ

ノ－３，３’，５，５’－テトラエチルジフェニルスルホキシド、４，４’－ジアミノ－３，３’，５，５’－テトラブロモジフェニルスルホキシド、３，４’－ジアミノジフェニルスルホキシド、３，３’－ジアミノジフェニルスルホキシド、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルジフェニルスルホキシド、４，４’－ジアミノ－２，３’－ジメチルジフェニルスルホキシド、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジフェニルスルホキシド、３，４’－ジアミノ－５－メチルジフェニルスルホキシド、３，４’－ジアミノ－２’－メチルジフェニルスルホキシド、３，４’－ジアミノ－３’－メチルジフェニルスルホキシド、３，４’－ジアミノ－５，２’－ジメチルジフェニルスルホキシド、３，４’－ジアミノ－５，３’－ジメチルジフェニルスルホキシド、３，３’－ジアミノ－５－メチルジフェニルスルホキシド、３，３’－ジアミノ－５，５’－ジメチルジフェニルスルホキシド等が挙げられる。

[0029] 本発明のプリプレグおよび積層体において、第１の硬化剤［ｂ１］と第２の硬化剤［ｂ２］の配合比率を、０．０５≦［ｂ２］のモル数／［ｂ１］のモル数≦２．０とすることで、反応による急激な発熱を抑制した上で、積層体の成形時間を短縮することができ、加えて高い寸法精度の積層体が得られるため、好ましい。より好ましくは、０．０５≦［ｂ２］のモル数／［ｂ１］のモル数≦１．０であり、さらに好ましくは、０．０５≦［ｂ２］のモル数／［ｂ１］のモル数≦０．４である。

本発明の構成要素［Ｂ］の熱硬化性樹脂は、前記第１の硬化剤［ｂ１］と第２の硬化剤［ｂ２］が硬化剤としての主成分であるが、その他の硬化剤または硬化促進剤を含んでいても良い。［Ｂ］の熱硬化性樹脂中に含まれる硬化剤と硬化促進剤の総質量に対し、［ｂ１］と［ｂ２］の合計質量が８０％以上となることが好ましい。他の硬化剤としては、酸無水物、フェノールノボラック化合物等が挙げられ、硬化促進剤としては、例えば、トリフェニルホスフィンやテトラアリールホスホニウムテトラアリールボレート等のリン系硬化促進剤、カチオン重合開始剤、三級アミン、イミダゾール化合物、尿

素化合物などが挙げられる。

[0030] さらに、構成要素［Ｂ］の熱硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂成分を粘度調整剤として溶解した状態で含むことが好ましい。かかる熱可塑性樹脂成分は、構成要素［Ｃ］とは異なる、別の熱可塑性樹脂成分である。ここで「熱硬化性樹脂に可溶」とは、熱可塑性樹脂成分を熱硬化性樹脂に混合したものを加熱、または加熱撹拌することによって、均一相をなす温度領域が存在することを指す。ここで、「均一相をなす」とは、目視で分離のない状態が得られることを指す。ここで、「溶解した状態」とは、熱可塑性樹脂成分を含む熱硬化性樹脂を、ある温度領域にし、均一相をなした状態を指す。一旦ある温度領域で均一相をなせば、その温度領域以外、例えば室温で分離が起こっても構わない。

[0031] 構成要素［Ｂ］の熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂成分としては、一般に、主鎖に炭素－炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、チオエーテル結合、スルホン結合およびカルボニル結合からなる群から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂であることが好ましい。また、この熱可塑性樹脂成分は、部分的に架橋構造を有していても差し支えなく、結晶性を有していても非晶性であってもよい。特に、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フェニルトリメチルインダン構造を有するポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、ポリエーテルニトリルおよびポリベンズイミダゾールからなる群から選ばれる少なくとも一つの樹脂が好適である。良好な耐熱性を得るためには、成形体として用いたときに熱変形を起こしにくいという観点から、１５０℃以上のガラス転移温度を有することが好ましく、より好ましくは１７０℃以上であり、ポリエーテルイミドやポリエーテルスルホンが好適な例として挙げられる。

[0032] 構成要素［Ｃ］（本明細書における構成要素［C］としての「熱可塑性樹脂」は、熱可塑性樹脂を５０質量％超含有し、全体として熱可塑性樹脂の挙動を示す樹脂組成物を意味するものとする。）を構成する熱可塑性樹脂としては特に制限はなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリエステル等のポリエステル系樹脂や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂、ウレタン樹脂の他や、ポリオキシメチレン、ポリアミド６やポリアミド６６等のポリアミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、変性ポリスルホン、ポリエーテルスルホンや、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン等のポリアリーレンエーテルケトン、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂などが挙げられる。また、これら熱可塑性樹脂は、上述の樹脂の共重合体や変性体、および／または２種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。これらの中でも、耐熱性の観点から、ポリアリーレンエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドまたはポリエーテルイミドから選ばれる１種または２種以上が、構成要素［Ｃ］の熱可塑性樹脂中に６０質量％以上含まれることが好ましい。耐衝撃性向上のために、エラストマーもしくはゴム成分が添加されていても良い。さらに、用途等に応じ、本発明の目的を損なわない範囲で適宜、他の充填材や添加剤を含有しても良い。例えば、無機充填材、難燃剤、導電性付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、染料、発泡剤、制泡剤、カップリング剤などが挙げられる。

[0033] 構成要素［Ｃ］の熱可塑性樹脂は、アミド基、カルボニル基、イミド基、スルホニル基のいずれかから選ばれる官能基を１つ以上有することで、［Ｂ

］または［Ｄ］を含む樹脂領域との水素結合による相互作用が増し、一体化成形品としての優れた接合強度を発現するため、好ましい態様となる。中でも、第２の硬化剤［ｂ２］がカルボン酸ヒドラジドまたは、カルボニル基またはスルフィニル基を有する芳香族アミンを含むことで、水素結合による相互作用がさらに増し、［Ｂ］または［Ｄ］を含む樹脂領域と［Ｃ］を含む樹脂領域の界面強度が向上し、一体化成形品としての優れた接合強度を発現するため、より好ましい態様となる。

[0034] 本発明のプリプレグにおいては、［Ｂ］を含む樹脂領域と［Ｃ］を含む樹脂領域との境界面をまたいで両樹脂領域と接する［Ａ］の強化繊維が存在する。構成要素［Ｂ］を含む樹脂領域と構成要素［Ｃ］を含む樹脂領域との境界面をまたいで両樹脂領域と接する［Ａ］の強化繊維が存在することで、［Ａ］が［Ｂ］および［Ｃ］と化学的または／および物理的に結合し、［Ｂ］を含む樹脂領域と［Ｃ］を含む樹脂領域とが剥離しにくくなるため、接合強度が向上する。境界面上に存在する構成要素［Ａ］が構成要素［Ｂ］および構成要素［Ｃ］と化学的または／および物理的に結合することにより、構成要素［Ｂ］を含む樹脂領域と構成要素［Ｃ］を含む樹脂領域との密着力が向上する。

[0035] 本発明のプリプレグにおいては、［Ｂ］を含む樹脂領域と［Ｃ］を含む樹脂領域とが、それぞれ層状をなして隣接していることが好ましい。図１は、本発明に係るプリプレグまたは積層体の模式図であり、図２は、図１で断面観察面５として示すプリプレグ平面または積層体平面に垂直な断面の模式図であり、粗さ平均長さＲＳｍおよび粗さ平均高さＲｃの測定方法の説明を助けるものである。

本発明のプリプレグにおいて、層状をなして隣接しているとは、例えば図２に示すように、プリプレグ平面方向に対し垂直にカットして得られる断面において、面方向に連続した［Ｃ］を含む樹脂領域７と［Ｂ］を含む樹脂領域８とが、境界面１０を形成しつつ密着して存在する状態である。［Ｃ］を含む樹脂領域７が層状で連続した状態ではなく、粒子状、繊維状、不織布状

等で存在している場合、表面において[Ｂ]の熱硬化性樹脂が露出している面積の割合が増加し、最表面における［Ｃ］の被覆率が低下するため、溶着性が低下する傾向にある。

[0036] さらに、プリプレグを平面視したとき、かかる両樹脂領域と接する任意の［Ａ］の繊維方向に対し、時計回りか反時計回りかを問わず４５度異なる角度の方向から、上記両樹脂領域をまたいで存在する［Ａ］の繊維が含まれるプリプレグ平面に垂直な断面、すなわち、プリプレグ平面方向に対し垂直にカットするなどして得られる断面において、両樹脂の境界面が形成する断面曲線の、ＪＩＳ　Ｂ０６０１（２００１）で定義される粗さ平均長さＲＳｍが１００μｍ以下であり、粗さ平均高さＲｃが３．５μｍ以上であることが、接合強度向上の点で好ましい。粗さ平均高さＲｃは１０μｍ以上であることがより好ましい。

[0037] 粗さ平均長さＲＳｍが１００μｍ以下であると、化学的または／および物理的な結合力のみならず、交絡という機械的な結合力も加わり、構成要素［Ｂ］を含む樹脂領域と構成要素［Ｃ］を含む樹脂領域とが剥離しにくくなる。下限値は、特に限定されないが、応力集中による機械的な結合力の低下を忌避するという観点から、好ましくは１５μｍ以上である。また、断面曲線の粗さ平均高さＲｃが３．５μｍ以上であることにより、交絡による機械的な結合力の発現のみならず、境界面上に存在する構成要素［Ａ］が、構成要素［Ｂ］および構成要素［Ｃ］と化学的または／および物理的に結合し、構成要素［Ｂ］を含む樹脂領域と構成要素［Ｃ］を含む樹脂領域との密着力が向上する。断面曲線の粗さ平均高さＲｃの好ましい範囲としては、構成要素［Ａ］が両樹脂領域に含まれやすくなり密着力がより向上する１０μｍ以上であり、特に好ましくは２０μｍ以上である。上限値は、特に限定されないが、応力集中による機械的な結合力の低下を忌避するという観点から、好ましくは１００μｍ以下である。

[0038] ここで、断面曲線の粗さ平均高さＲｃおよび粗さ平均長さＲＳｍの測定方法としては、公知の手法を用いることが出来る。例えば、構成要素［Ｂ］を

硬化させた後、Ｘ線ＣＴを用いて取得した断面画像から測定する方法、エネルギー分散型Ｘ線分光器（ＥＤＳ）による元素分析マッピング画像から測定する方法、あるいは光学顕微鏡あるいは走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）あるいは透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）による断面観察画像から測定する方法が挙げられる。観察において、構成要素［Ｂ］および／または構成要素［Ｃ］はコントラストを調整するために、染色されても良い。上記のいずれかの手法により得られる画像において、５００μｍ四方の範囲において、断面曲線の粗さ平均高さＲｃおよび粗さ平均長さＲＳｍを測定する。

[0039] 断面曲線の粗さ平均高さＲｃおよび粗さ平均長さＲＳｍの測定方法の一例を、図２を用いて示す。図２に示される観察画像９において、構成要素［Ｃ］を含む樹脂領域７は構成要素［Ｂ］を含む樹脂領域８と密着しており、観察画像９において境界面１０として図示されている。また、境界面１０上には複数の構成要素［Ａ］６が存在している。

断面曲線１３の粗さ平均高さＲｃおよび粗さ平均長さＲＳｍの測定方法の一例（断面曲線要素の測定方法１）を示す。長方形型の観察画像９の構成要素［Ｂ］を含む樹脂領域側の端部を基準線１１として、構成要素［Ｂ］を含む樹脂領域８から構成要素［Ｃ］を含む樹脂領域７に向かって５μｍ間隔で垂基線１２を描く。基準線１１から描かれる垂基線１２が初めて構成要素［Ｃ］と交わる点をプロットし、プロットされた点を結んだ線を断面曲線１３とする。得られた断面曲線１３につき、ＪＩＳ　Ｂ０６０１（２００１）に基づくフィルタリング処理を行い、断面曲線１３の粗さ平均高さＲｃおよび粗さ平均長さＲＳｍを算出する。

[0040] 本発明のプリプレグにおける、構成要素［Ｃ］の熱可塑性樹脂の目付は、１０ｇ／ｍ^{2}以上であると好ましい。１０ｇ／ｍ^{2}以上であると、優れた接合強度を発現するための十分な厚みが得られ、好ましい。より好ましくは２０ｇ／ｍ^{2}である。上限値は特に限定されないが、熱可塑性樹脂の量が強化繊維対比多くなりすぎず、比強度と比弾性率に優れる積層体が得られるため、好ましくは５００ｇ／ｍ^{2}以下である。ここで目付とは、プリプレグ１ｍ^{2}あた

りに含まれる構成要素［Ｃ］の質量（ｇ）を指す。

[0041] 本発明のプリプレグは、単位面積あたりの強化繊維量が３０～２，０００ｇ／ｍ^{2}であることが好ましい。かかる強化繊維量が３０ｇ／ｍ^{2}以上であると、積層体成形の際に所定の厚みを得るための積層枚数を少なくすることができ、作業が簡便となりやすい。一方で、強化繊維量が２，０００ｇ／ｍ^{2}以下であると、プリプレグのドレープ性が向上しやすくなる。

[0042] 本発明のプリプレグの強化繊維質量含有率は、好ましくは３０～９０質量％であり、より好ましくは３５～８５質量％であり、更に好ましくは４０～８０質量％である。上記の上限のいずれかと下限のいずれかとの組み合わせによる範囲であってもよい。強化繊維質量含有率が３０質量％以上であると、樹脂の量が繊維対比多くなりすぎず、比強度と比弾性率に優れる積層体の利点が得られやすくなり、また、積層体の成形の際、硬化時の発熱量が過度に高くなりにくい。また、強化繊維質量含有率が９０質量％以下であると、樹脂の含浸不良が生じにくく、得られる積層体のボイドが少なくなりやすい。

[0043] 本発明の他の側面は、上述した本発明のプリプレグを複数枚積層することにより、または本発明のプリプレグと本発明のプリプレグ以外他のプリプレグとを共に積層することにより作製した、本発明のプリプレグが少なくとも一部の層を構成するプリフォームを、加圧・加熱して硬化させる方法により製造した積層体、すなわち前述の本発明のプリプレグの硬化物が少なくとも一部の層を構成する積層体である。ここで、熱及び圧力を付与する方法には、例えば、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッギング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が採用される。

[0044] または、本発明のさらに別の側面は、構成要素［Ａ］、［Ｃ］および［Ｄ］を含む層が含まれ、［Ｃ］を含む樹脂領域と［Ｄ］を含む樹脂領域との境界面をまたいで両樹脂領域と接する［Ａ］の強化繊維が存在する積層体である。

積層体を平面視したとき、かかる両樹脂領域と接する任意の［Ａ］の繊維

方向に対し、時計回りか反時計回りかを問わず４５度異なる角度の方向から、上記両樹脂領域をまたいで存在する［Ａ］が含まれる積層体の平面に垂直な断面、すなわち、積層体平面方向に対し垂直にカットするなどして得られる断面において、両樹脂領域の密着する境界面が形成する断面曲線の、ＪＩＳ　Ｂ０６０１（２００１）で定義される粗さ平均長さＲＳｍが１００μｍ以下であり、粗さ平均高さＲｃが３．５μｍ以上であることが好ましい。粗さ平均高さＲｃは１０μｍ以上であることがさらに好ましい。ＲＳｍの下限値およびＲｃの上限値は特に限定されないが、応力集中による機械的な結合力の低下の懸念の観点から、ＲＳｍは好ましくは１５μｍ以上であり、Ｒｃは好ましくは１００μｍ以下である。

断面曲線の粗さ平均高さＲｃおよび粗さ平均長さＲＳｍの測定方法としては、本発明のプリプレグの測定方法と同様に、上記の手法により求めることができる。

[0045] 本発明の積層体を成形するための方法として、例えばプレス成形法、オートクレーブ成形法、バッギング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法、ハンド・レイアップ法、フィラメント・ワインディング法、プルトルージョン法、レジン・インジェクション・モールディング法、レジン・トランスファー・モールディング法などの成形法によって作製することができる。

[0046] 本発明の積層体は、表面に構成要素［Ｃ］の熱可塑性樹脂が存在する、すなわち、［Ａ］、［Ｃ］および［Ｄ］を含む層を最外層として有するとともに、［Ｃ］が表出しているものであることが好ましい。さらには、本発明の積層体は、表面および内部の両方に構成要素［Ｃ］が存在する、すなわち、［Ａ］、［Ｃ］および［Ｄ］を含む層を内層としても有することが好ましい。積層体の表面に構成要素［Ｃ］の熱可塑性樹脂が存在することで、本発明の積層体は、構成要素［Ｃ］を介して同種または異種の部材との接合を溶着で行うことができ、一方、積層体の内部にも構成要素［Ｃ］の熱可塑性樹脂が存在すると、優れた層間破壊靭性値（G_{IIC}）が得られる。

[0047] 本発明の積層体は、なんらかの加熱手段によって、別の部材、すなわち積

層体を構成する部材と同種および／または異種の部材（被着材）を、［Ｃ］が存在する面、特に積層体の表面に存在する構成要素［Ｃ］に接合させて、構成要素［Ｃ］を介して積層体と一体化（溶着）して一体化成形品とすることができる。異種の部材（被着材）として、熱可塑性樹脂からなる部材、金属材料からなる部材が挙げられる。熱可塑性樹脂からなる部材には、強化繊維やフィラー等が含まれていても良い。一体化手法は特に制限はなく、例えば、熱溶着、振動溶着、超音波溶着、レーザー溶着、抵抗溶着、誘導溶着、インサート射出成形、アウトサート射出成形などを挙げることができる。

[0048] 一体化成形品の接合部の強度は、ＩＳＯ４５８７：１９９５（ＪＩＳ Ｋ６８５０（１９９４））に基づいて評価できる。ＩＳＯ４５８７：１９９５に基づき測定した引張せん断接合強度が、２５ＭＰａ以上であれば好ましく、より好ましくは、２８ＭＰａ以上である。一般的には、２０ＭＰａ以上あれば、積層体は構造材料用の接合に用いるものとして利用でき、一般的な接着剤の試験環境温度が２３℃のときの引張せん断接合強度（１０ＭＰａ程度）と比べても高い強度である。引張せん断接合強度は高いほど好ましく、上限については特に限定されないが、通常の積層体の一体化成形品では、引張せん断接合強度は２００ＭＰａが上限である。

[0049] 本発明の積層体は、航空機構造部材、風車羽根、自動車外板およびＩＣトレイやノートパソコンの筐体などのコンピューター用途さらにはゴルフシャフトやテニスラケットなどスポーツ用途に好ましく用いられる。

実施例

[0050] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、組成比の単位「部」は、特に注釈のない限り質量部を意味する。また、各種特性の測定は、特に注釈のない限り温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で行った。

[0051] ＜実施例および比較例で用いた材料＞

以下に示す構成要素［Ａ］、［Ｂ］及び［Ｃ］を用いた。それぞれの実施例および比較例で用いた構成要素は、表１～３に示すとおりである。

[0052] 構成要素［Ａ］：強化繊維

以下の方法で原料となる共通の炭素繊維束を得た後、各種サイジング剤用化合物を塗布することで得た。まず、イタコン酸を共重合したアクリロニトリル共重合体を紡糸し、焼成することで、総フィラメント数２４，０００本、比重１．８ｇ／ｃｍ^3、ストランド引張強度５．９ＧＰａ、ストランド引張弾性率２９４ＧＰａの炭素繊維束を得た。その後、各種サイジング剤用化合物をアセトンと混合し、化合物が均一に溶解した約１質量％の溶液を得た。浸漬法により各化合物を上記炭素繊維束に塗布した後、２１０℃で９０秒間熱処理をし、各化合物の付着量が、各化合物が付着した炭素繊維１００質量部に対して、０．５質量部となるように調整した。各炭素繊維に用いたサイジング剤用化合物および、サイジング剤塗布後の表面自由エネルギーは以下の通り。

・ＣＦ１：ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（“デナコール”（登録商標）ＥＸ－８４１、ナガセケムテックス（株）社製）

表面自由エネルギー：２０ｍＪ／ｍ^2

・ＣＦ２：ビスフェノールＡ型ジグリシジルエーテル（“ｊＥＲ”（登録商標）８２８、三菱ケミカル（株）社製）　表面自由エネルギー：９ｍＪ／ｍ^2

・ＣＦ３：ソルビトールポリグリシジルエーテル（“デナコール”（登録商標）ＥＸ－６１４Ｂ、ナガセケムテックス（株）社製）

表面自由エネルギー：３２ｍＪ／ｍ^2

[0053] 構成要素［Ｃ］：熱可塑性樹脂

・ＰＡ６：ポリアミド６（“アミラン”（登録商標）ＣＭ１００７（東レ（株）製、融点２２５℃、ガラス転移温度４８℃、））からなる目付１２０ｇ／ｍ^{2}のフィルム

・ＰＰＳ：ポリフェニレンスルフィド（“トレリナ”（登録商標）Ａ６７０Ｔ０５（東レ（株）製、融点２７８℃、ガラス転移温度９０℃））からなる目付１２０ｇ／ｍ^{2}のフィルム

・ＰＥＫＫ１：ポリエーテルケトンケトン（“ＫＥＰＳＴＡＮ”（登録商標

）６００２（アルケマ社製、融点３００℃、ガラス転移温度１６０℃））からなる目付１２０ｇ／ｍ^{2}のフィルム

・ＰＥＫＫ２：ポリエーテルケトンケトン（“ＫＥＰＳＴＡＮ”（登録商標）７００２（アルケマ社製、融点３３１℃、ガラス転移温度１６２℃））からなる目付１２０ｇ／ｍ^{2}のフィルム

・ＰＥＥＫ：ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ　４５０Ｇ（Ｖｉｃｔｒｅｘ社製、融点３４３℃、ガラス転移温度１４３℃））からなる目付１２０ｇ／ｍ^{2}のフィルム

・半芳香族ＰＡ：ポリアミド６Ｔ（融点３２０℃、ガラス転移温度１２５℃）からなる目付１２０ｇ／ｍ^{2}のフィルム

・ＰＥＩ：ポリエーテルイミド（“ＵＬＴＥＭ”（登録商標）１０１０（ＳＡＢＩＣ社製、ガラス転移温度２１７℃））からなる目付１２０ｇ／ｍ^{2}のフィルム

・ＰＥｓ：ポリエステル（“ハイトレル”（登録商標）２５５１（東レデュポン（株）社製、融点１６４℃））からなる目付１２０ｇ／ｍ^{2}のフィルム。

[0054] ＜熱可塑性樹脂の融点の測定方法＞

熱可塑性樹脂の融点は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１（２０１２）に基づいて、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定した。混合物などで融点が複数観測される場合は、最も高い融点をその熱可塑性樹脂の融点として採用した。

[0055] ＜熱硬化性樹脂の作製方法および評価方法＞

表１に記載の各具体例の熱硬化性樹脂を、以下の化合物を用いて作製した。

（１）エポキシ樹脂

・テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（“アラルダイト”（登録商標）ＭＹ７２１、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）エポキシ当量：１１３（ｇ／ｅｑ．）、４官能のグリシジルアミン型エポキシ樹脂）

・ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（“ｊＥＲ”（登録商標）８２５、三菱ケミカル（株）製）エポキシ当量：１７５（ｇ／ｅｑ．））

（２）芳香族アミン化合物（ｂ１：第1の硬化剤）

・４，４’－ジアミノジフェニルスルホン（セイカキュアＳ、和歌山精化工業（株）製）

（３）カルボン酸ヒドラジド（ｂ２：第２の硬化剤）

・イソフタル酸ジヒドラジド（大塚化学（株）製）

（４）カルボニル基またはスルフィニル基を有する芳香族アミン（ｂ２：第２の硬化剤）

・４，４’－ジアミノジフェニルケトン

・４，４’－ジアミノジフェニルスルホキシド

（５）粘度調整剤

・ポリエーテルスルホン（“スミカエクセル”（登録商標）ＰＥＳ５００３Ｐ　住友化学（株）製）

（６）熱硬化性樹脂の調製方法

混練装置中に、表１に記載のエポキシ樹脂および粘度調整剤を投入し、加熱混練を行い、粘度調整剤を溶解させた。次いで、混練を続けたまま１００℃以下の温度まで降温させ、表１に記載の硬化剤から適宜選択されたものを加えて撹拌し、Ｂ－１～Ｂ－７までの熱硬化性樹脂を得た。

[0056] ＜熱硬化性樹脂硬化物の作製方法＞

上記の方法で調製した熱硬化性樹脂をモールドに注入し、熱風乾燥機中で３０℃から速度１．５℃／分で１８０℃まで昇温し、１８０℃で１２０分間加熱硬化した後、３０℃まで速度２．５℃／分で降温して、厚さ２ｍｍの板状の樹脂硬化物を作製した。得られた熱硬化性樹脂硬化物より、以下の方法にて、表１に記載の各具体例の評価を実施した。

[0057] ＜熱硬化性樹脂硬化物のガラス転移温度の測定方法＞

上記の方法で作製した樹脂硬化物板から、幅１２．７ｍｍ、長さ４５ｍｍの試験片を切り出し、試験片を６０℃真空オーブン中で２４時間乾燥させ、ＪＩＳ　Ｋ　７２４４－７（２００７）に従い、動的粘弾性試験により貯蔵弾性率曲線を得て、かかる貯蔵弾性率曲線において、ガラス状態での接線と

転移状態での接線との交点における温度の値をガラス転移温度とした。ここでは、昇温速度５℃／分、周波数１Ｈｚで測定した。

[0058] ＜プリプレグの作製方法＞

プリプレグは、以下の２種の方法により作製した。各例で使用した構成要素は表２，３記載のそれぞれのとおりである。

［Ｉ］構成要素［Ａ］の強化繊維（目付１９３ｇ／ｍ^2）を、一方向に整列させた連続した状態の強化繊維シートを引き出し、一方向に走行させつつ、構成要素［Ｃ］からなる目付１２０ｇ／ｍ^{2}の樹脂シートを連続強化繊維シート上に配置して、ＩＲヒータで加熱して構成要素［Ｃ］を溶融し、連続強化繊維シート片面全面に付着させ、表面温度が構成要素［Ｃ］の融点以下に保たれたニップロールで加圧して、強化繊維シートに含浸したものを冷却させて繊維強化樹脂中間体を得た。表２，３記載のとおり選定した構成要素［Ｂ］に係る熱硬化性樹脂を、ナイフコーターを用いて樹脂目付１００ｇ／ｍ^{2}で離型紙上にコーティングし、熱硬化性樹脂フィルムを作製した後、上記中間体における構成要素［Ｃ］を含浸させた反対の表面に上記熱硬化性樹脂フィルムを重ね、ヒートロールにより加熱加圧しながら熱硬化性樹脂を中間体に含浸させ、プリプレグ［Ｉ］を得た。

［ＩＩ］表２，３記載のとおり選定した構成要素［Ｂ］に係る熱硬化性樹脂を、ナイフコーターを用いて樹脂目付５０ｇ／ｍ^{2}で離型紙上にコーティングし、樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムを、一方向に引き揃えた構成要素［Ａ］の強化繊維（目付１９３ｇ／ｍ^2）の両側に重ね合せてヒートロールを用い、加熱加圧しながら熱硬化性樹脂を炭素繊維に含浸させ、プリプレグ［ＩＩ］を得た。

[0059] ＜プリプレグの反応性評価＞

（１）示差走査熱量分析

上記で作製したプリプレグ［Ｉ］を、示差走査熱量計を用いて、窒素雰囲気中で５℃／分の昇温速度で測定し、反応性を評価した。得られた発熱曲線の発熱ピーク温度および発熱ピークの半値幅を算出した。ここで、発熱ピー

クは、ベースラインから５０ｍＷ／ｇ以上発熱したピークを指す。

（２）粘弾性測定による速硬化性評価

上記で作製したプリプレグ［Ｉ］を、直径２５ｍｍにカットし、６枚重ねて試験試料を得た。得られた試験試料を、１．５℃／ｍｉｎの昇温速度で動的粘弾性測定を実施し、得られた貯蔵弾性率曲線および損失弾性率曲線が交わった点をゲル化点とし、４０℃での試験開始からゲル化点に至るまでに要した時間をゲルタイムとした。測定結果に基づいて以下のように評価した。結果を表に示す。

８０分未満：Ａ

８０分以上９０分未満：Ｂ

９０分以上１００分未満：Ｃ

１００分以上：Ｄ（不合格）

[0060] ＜積層体の作製方法および力学特性評価＞

（１）引張せん断接合強度の測定方法

上記で作製したプリプレグ［Ｉ］および［ＩＩ］を所定の大きさにカットし、プリプレグ［Ｉ］を２枚とプリプレグ［ＩＩ］を６枚得た。強化繊維の軸方向を０°とし、軸直交方向を９０°と定義して、［０°／９０°］$_{2s}$（記号ｓは、鏡面対称を示す）で積層し、プリフォームを作製した。このとき両面それぞれの最外層の２枚はプリプレグ［Ｉ］となるように積層し、プリフォームの両の表層が、構成要素［Ｃ］を含む熱可塑性樹脂層となるように配置した。このプリフォームをプレス成形金型にセットし、必要に応じ、治具やスペーサーを使用して、この形状を維持させたまま、プレス機で０．６ＭＰａの圧力をかけ、１８０℃で１２０分間加温することで、積層体を得た。

得られた積層体を、０°方向を試験片の長さ方向として、幅２５０ｍｍ、長さ９２．５ｍｍの形状に２枚カットし、真空オーブン中で２４時間乾燥させた。その後、２枚のパネルを、０°方向を長さ方向として、幅２５ｍｍ×長さ１２．５ｍｍとして重ね合わせ、用いた構成要素［Ｃ］の熱可塑性樹脂

の融点よりも２０℃高い温度にて、３ＭＰａの圧力をかけて、１分間保持することで、重ね合わせた面を溶着し、一体化成形品を得た。得られた一体化成形品に、ＩＳＯ４５８７：１９９５（ＪＩＳ　Ｋ６８５０（１９９４））に準拠してタブを接着し、幅２５ｍｍでカットすることで、目的の試験片を得た。

得られた試験片を、真空オーブン中で２４時間乾燥させ、ＩＳＯ４５８７：１９９５（ＪＩＳ　Ｋ６８５０（１９９４））に基づき、環境温度２３℃の引張せん断接合強度を測定し、測定結果に基づいて以下のように評価した。結果を表２および３に示す。

２８ＭＰａ以上：Ａ

２５ＭＰａ以上２８ＭＰａ未満：Ｂ

２０ＭＰａ以上２５ＭＰａ未満：Ｃ

２０ＭＰａ未満：Ｄ（不合格）

[0061] （２）平面度（寸法精度）の測定方法

上記で作製したプリプレグ［Ｉ］および［ＩＩ］を長さ２５０ｍｍ、幅１２５ｍｍの大きさにカットし、プリプレグ［Ｉ］を２枚とプリプレグ［ＩＩ］を６枚得た。両面それぞれの最外層の２枚はプリプレグ［Ｉ］として、間にプリプレグ［ＩＩ］を挟んで、全て同一の強化繊維方向となるよう、計８枚積層し、プリフォームを作製した。このとき、プリフォームの両の表層が構成要素［Ｃ］を含む熱可塑性樹脂層となるように配置した。このプリフォームをプレス成形金型にセットし、必要に応じ、治具やスペーサーを使用して、この形状を維持させたまま、プレス機で０．６ＭＰａの圧力をかけ、１８０℃で１２０分間加温することで、積層体を得た。

得られた積層体の平面度を、ＪＩＳ　Ｂ７５１３（１９９２）に準拠して評価した。得られた積層体の端４点の内３点を精密定盤上に接地して、残りの１点の盤面からの高さを求めた。積層体の端４点のそれぞれを、順に上記精密定盤上に接地しない1点として、上記方法にてそれぞれの盤面からの高さを求め、得られた盤面からの高さ４点のうち最も高い値を積層体の平面度と

した。測定結果に基づいて以下のように評価した。結果を表２および３に示す。

５ｍｍ未満：Ａ

５ｍｍ以上１０ｍｍ未満：Ｂ

１０ｍｍ以上１５ｍｍ未満：Ｃ

１５ｍｍ以上：Ｄ（不合格）

[0062] （３）層間破壊靭性値（G_{IIC}）の測定方法

上記で作製したプリプレグ［Ｉ］を所定の大きさにカットし、同一の強化繊維方向となるよう、計２０枚積層した。このとき、中央の１０枚目と１１枚目の間の位置に予備亀裂導入のための離型フィルムを挟み込み、プリフォームを作製した。このプリフォームをプレス成形金型にセットし、必要に応じ、治具やスペーサーを使用して、この形状を維持させたまま、プレス機で０．６ＭＰａの圧力をかけ、１８０℃で１２０分間加温することで、積層体を得た。

得られた積層体より、強化繊維軸を試験片の長さ方向として、長さ１５０ｍｍ、幅２０ｍｍの矩形試験片を切り出し、６０℃の真空オーブン中で２４時間乾燥させた。得られた試験片を、ＪＩＳ　Ｋ７０８６（１９９３）に従い、２３℃環境下において、層間破壊靭性値（G_{IIC}）を評価した。

[0063] ＜プリプレグおよび積層体における粗さ平均長さＲＳｍおよび粗さ平均高さＲｃの測定＞

上記で作製したプリプレグ［Ｉ］を用い、前記両樹脂領域と接する［Ａ］の任意の繊維方向に対し、プリプレグの平面視における４５度の角度にてプリプレグ平面方向に対し垂直にカットした断面において、光学顕微鏡を用いて、１０００倍の画像を撮影した。得られた画像において、［Ｃ］を含む樹脂領域と［Ｂ］を含む樹脂領域の境界面に強化繊維が存在し、その強化繊維が、［Ｃ］を含む樹脂領域にも、［Ｂ］を含む樹脂領域にも接していれば、「境界面をまたいで両樹脂領域と接する強化繊維」が存在する状態とした。得られた画像中の任意の５００μｍ四方の観察範囲において、前記断面曲線

要素の測定方法１により得られる断面曲線要素のＪＩＳ　Ｂ０６０１（２００１）で定義される、粗さ平均長さＲＳｍおよび粗さ平均高さＲｃを測定した。積層体の場合も、（１）引張せん断接合強度の測定方法に記載の積層体を用い、平面方向に対し垂直にカットした観察断面において、光学顕微鏡を用いて１０００倍の画像を撮影した後、後は上記プリプレグの場合と同様に測定した。

[0064]　＜実施例１～１５および比較例１の積層体の作製方法＞

実施例１～１５および比較例１では、（１）引張せん断接合強度の測定方法に記載の方法、および（２）平面度の測定方法に記載の方法で積層体を作成した。

[0065]　＜実施例１６および比較例２～４の積層体の作製方法＞

比較例２では、一方向平面状に配列させた強化繊維シートの両面に、フィルム目付５０ｇ／ｍ^{2}のポリアミド６（“アミラン”（登録商標）ＣＭ１００７（東レ（株）製））のフィルムを貼り付け、２５０℃で加熱加圧して、強化炭素繊維目付１９３ｇ／ｍ^{2}のプリプレグを得た。得られたプリプレグを、所定のサイズにカットし、それぞれ、接合強度評価用および平面度評価用に、［０°／９０°］$_{2s}$または同一方向に８枚積層した後、プレス機で３ＭＰａの圧力をかけ、２５０℃で１０分間加温することで、それぞれ積層体を得た。得られた積層体より、実施例に記載の方法で接合強度と平面度を測定した。

実施例１６では、上記プリプレグ［Ｉ］を所定の大きさにカットし、同一の強化繊維方向となるよう、計２０枚積層し、中央の１０枚目と１１枚目の間の位置に予備亀裂導入のための離型フィルムを挟み込み、プリフォームを作製した。

比較例３では、プリプレグ［ＩＩ］（構成要素［Ｃ］非含有）を所定の大きさにカットし、実施例16と同じ方法で積層し、離型フィルムを挟み込み、プリフォームを得た。

比較例４では、所定の大きさにカットしたプリプレグ［ＩＩ］（構成要素

［Ｃ］非含有）の片側表面に、ポリアミド粒子（ＳＰ－５００、東レ（株）製）を、プリプレグ単位面積あたりの粒子量が７ｇ／ｍ^{2}となるよう均一に散布したのち、実施例５と同じ方法で積層し、離型フィルムを挟み込み、プリフォームを得た。実施例１６、比較例３，４とも、得られたプリフォームを、プレス機で０．６ＭＰａの圧力をかけ、１８０℃で１２０分間加温することで、積層体を得た後、上記実施例に記載の方法で、層間破壊靭性値（G_{IIC}）を評価した。

[0066]

[表1]

（表1）

		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
[B]熱硬化性樹脂	熱硬化性樹脂種							
	[b1]第1の硬化剤	エポキシ樹脂						
		ビスフェノールA型エポキシ(“jER®”825)	100	100	100	50	50	100
		テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (“アラルダイト®”MY721)				50	50	
		4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュアS)	28.3	23	37.5	42	13.9	35.4
	[b2]第2の硬化剤	芳香族アミン						
		カルボン酸ヒドラジド						
		イソフタル酸ジヒドラジド	5.4		4.8	1.4	23.2	
		カルボニル基またはスルフィニル基を有する芳香族アミン						
		4,4'-ジアミノジフェニルケトン		10.4				
		4,4'-ジアミノジフェニルスルホキシド						
	粘度調整剤							
		ポリエーテルスルホン (“スミカエクセル®”PES5003P)	7	7	7	7	7	7
	[b2]のモル数/[b1]のモル数		0.24	0.53	0.43	0.16	0.04	2.13	0.00
熱硬化性樹脂硬化物特性	ガラス転移温度(℃)		178	183	181	194	196	168	178

[0067]

[0068]

[表2]

(表2)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
構成要素[A]:強化繊維		CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1
構成要素[B]:熱硬化性樹脂		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-4	B-4	B-4	B-4
構成要素[C]:熱可塑性樹脂		PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PPS	PEKK1	PEKK2	PEEK
示差走査熱量分析	発熱ピーク半値幅(℃)	82	73	68	87	53	91	87	87	87	87
	第1のピーク温度(℃)	167	203	204	168	195	153	168	168	168	168
	第2のピーク温度(℃)	199	-	-	204	-	197	204	204	204	204
	ピーク温度差(℃)	32	-	-	36	-	44	36	36	36	36
プリプレグ	境界面をまたいで両樹脂領域と接する強化繊維	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在
	境界面の粗さ平均長さRSm(μm)	46	45	45	47	43	44	55	47	52	50
	境界面の粗さ平均高さRc(μm)	21	22	22	22	24	23	20	22	21	22
積層体	境界面をまたいで両樹脂領域と接する強化繊維	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在
	境界面の粗さ平均長さRSm(μm)	44	45	48	45	46	45	54	44	52	50
	境界面の粗さ平均高さRc(μm)	23	24	19	24	26	25	20	23	19	19
プリプレグ速硬化性	ゲルタイム(min.)	A 77	B 81	B 82	A 79	C 94	A 62	A 79	A 79	A 79	A 79
積層体特性	23℃での引張せん断接合強度(MPa)	A 29.1	A 29.2	A 29.2	A 29.8	B 27.6	A 30.8	B 27.4	A 28.5	A 29.2	A 29.2
積層体寸法精度	平面度(mm)	A 4.8	B 6.2	B 6.8	A 4.1	C 10.5	C 12.3	A 4.2	A 4.0	A 4.1	A 4.3

符号の説明

[表3]

(表3)

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
構成要素[A]:強化繊維		CF1	CF1	CF1	CF2	CF3	CF-1	CF-1	CF-1	CF-1	CF-1
構成要素[B]:熱硬化性樹脂		B-4	B-4	B-4	B-4	B-4	B-1	B-7	-	B-1	B-1
構成要素[C]:熱可塑性樹脂		半芳香族PA	PEI	PEs	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	-	PA6粒子
示差走査熱量分析	発熱ピーク半値幅(℃)	87	87	87	87	87	82	48	-	82	82
	第1のピーク温度(℃)	168	168	168	168	168	167	208	-	167	167
	第2のピーク温度(℃)	204	204	204	204	204	199	-	-	199	199
	ピーク温度差(℃)	36	36	36	36	36	32	-	-	32	32
プリプレグ	境界面をまたいで両樹脂領域と接する強化繊維	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在	無	無	無
	境界面の粗さ平均長さRSm(μm)	49	55	47	46	47	46	46	-	-	-
	境界面の粗さ平均高さRc(μm)	23	20	21	20	22	21	22	-	-	-
積層体	境界面をまたいで両樹脂領域と接する強化繊維	存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在	無	無	無
	境界面の粗さ平均長さRSm(μm)	52	56	45	47	49	45	47	-	-	-
	境界面の粗さ平均高さRc(μm)	21	23	18	23	21	23	21	-	-	-
プリプレグ速硬化性	ゲルタイム(min.)	A 79	A 79	A 79	A 79	A 79		D 105	- -		
積層体特性	23℃での引張せん断接合強度(MPa)	A 28.6	A 29.0	C 24.6	C 24.5	A 30.3		B 27.1	B 26.9		
積層体寸法精度	平面度(mm)	A 4.4	A 4.4	A 4.4	A 4.2	A 4.1		C 11.3	D 16.4		
積層体特性	層間破壊靭性 G_{IIC}(KJ／m^2)	-	-	-	-	-	3.9	-	-	0.9	2.5

[0069] １：プリプレグまたは積層体

２：構成要素［Ａ］

３：構成要素［Ｃ］および構成要素［Ｂ］または構成要素［Ｄ］

４：任意の繊維束の軸方向

５：観察断面

６：構成要素［Ａ］

７：構成要素［Ｃ］を含む樹脂領域

８：構成要素［Ｂ］または構成要素［Ｄ］を含む樹脂領域

９：観察画像

１０：境界面

１１：基準線

１２：垂基線

１３：断面曲線

１４：示差走査熱量分析によるチャート

１５：第1の小発熱ピーク

１６：第1の小発熱ピークの頂点

１７：第２の小発熱ピーク

１８：第２の小発熱ピークの頂点

請求の範囲

[請求項1] 次の構成要素［Ａ］、［Ｂ］、及び［Ｃ］を含むプリプレグであって、

プリプレグの表面に［Ｃ］が存在しており、［Ｂ］は第１の硬化剤［ｂ１］と第２の硬化剤［ｂ２］を含み、［Ｂ］を含む樹脂領域と［Ｃ］を含む樹脂領域との境界面をまたいで両樹脂領域と接する［Ａ］の強化繊維が存在するプリプレグ。

［Ａ］強化繊維

［Ｂ］熱硬化性樹脂

［Ｃ］熱可塑性樹脂

[請求項2] 前記プリプレグの平面視において、前記両樹脂領域と接する任意の［Ａ］の繊維方向に対し４５度異なる角度の方向から、前記［Ａ］を含むプリプレグ平面に垂直な断面を得た場合に、前記断面における、両樹脂領域の密着する境界面が形成する断面曲線の、ＪＩＳ　Ｂ０６０１（２００１）で定義される粗さ平均長さＲＳｍが１００μｍ以下であり、粗さ平均高さＲｃが３．５μｍ以上である、請求項１に記載のプリプレグ。

[請求項3] 前記［Ｂ］を含む樹脂領域と［Ｃ］を含む樹脂領域がそれぞれ層状をなして隣接することにより前記境界面を形成している、請求項１または２に記載のプリプレグ。

[請求項4] 第１の硬化剤［ｂ１］は、カルボニル基もスルフィニル基も有しないアミン化合物であり、第２の硬化剤［ｂ２］は、カルボン酸ヒドラジド、または、カルボニル基もしくはスルフィニル基を有する芳香族アミンである、請求項１から３のいずれか１つに記載のプリプレグ。

[請求項5] 昇温速度５℃/minでの示差走査熱量分析によるチャートが、以下の［１］または［２］の少なくとも一方を満たす、請求項１から４のいずれか１つに記載のプリプレグ。

［１］発熱ピークの半値幅が５０℃以上１００℃以下である。

［２］発熱ピークは、二つ以上の小発熱ピークを有し、第１の小発熱ピークはその頂点が１５０℃以上１８０℃以下に存在し、第２の小発熱ピークはその頂点が１８５℃以上２２０℃以下に存在し、両の小発熱ピーク温度の頂点間の差は、２０℃以上５０℃以下である。

[請求項6] 次の構成要素［Ａ］、［Ｃ］及び［Ｄ］を含む層が含まれる積層体であって、

［Ｃ］を含む樹脂領域と［Ｄ］を含む樹脂領域との境界面をまたいで両樹脂領域と接する［Ａ］の強化繊維が存在する積層体。

［Ａ］強化繊維

［Ｃ］熱可塑性樹脂

［Ｄ］第１の硬化剤［ｂ１］および第２の硬化剤［ｂ２］を含む熱硬化性樹脂を硬化してなる、熱硬化性樹脂硬化物

[請求項7] 前記積層体の平面視において、前記両樹脂領域と接する任意の［Ａ］の繊維方向に対し４５度異なる角度の方向から、前記［Ａ］を含む積層体の平面に垂直な断面を得た場合に、前記断面における両樹脂領域の密着する境界面が形成する断面曲線の、ＪＩＳ　Ｂ０６０１（２００１）で定義される粗さ平均長さＲＳｍが１００μｍ以下であり、粗さ平均高さＲｃが３．５μｍ以上である、請求項６に記載の積層体。

[請求項8] 前記［Ｃ］を含む樹脂領域と［Ｄ］を含む樹脂領域がそれぞれ層状をなして隣接することにより前記境界面を形成している、請求項６または７に記載の積層体。

[請求項9] 表面または層間の少なくとも一方に、構成要素［Ｃ］が存在する、請求項６から８のいずれか１つに記載の積層体。

[請求項10] 第１の硬化剤［ｂ１］は、カルボニル基もスルフィニル基も有しないアミン化合物であり、第２の硬化剤［ｂ２］は、カルボン酸ヒドラジド、または、カルボニル基もしくはスルフィニル基を有する芳香族アミンである、請求項６から９のいずれか１つに記載の積層体。

[請求項11] 第１の硬化剤［ｂ１］と第２の硬化剤［ｂ２］の配合比率が、以下を満たす、請求項４に記載のプリプレグ、または、請求項１０に記載の積層体。

０．０５≦［ｂ２］のモル数／［ｂ１］のモル数≦２．０

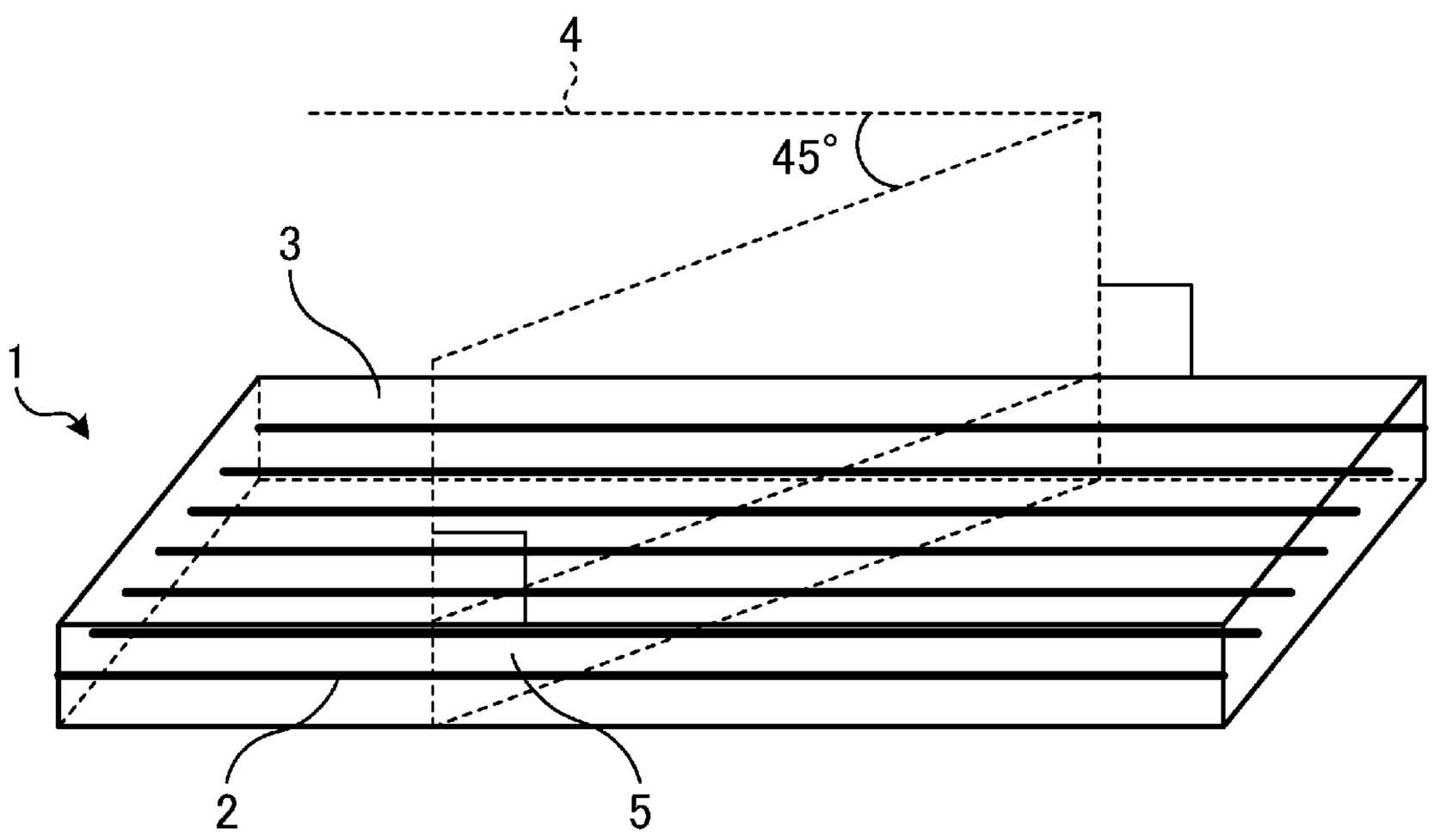
[請求項12] 構成要素［Ｃ］はアミド基、カルボニル基、イミド基、スルフィド基、スルホニル基およびエステル結合のいずれかから選ばれる官能基を、一つ以上有する熱可塑性樹脂である、請求項１から５のいずれか１つに記載のプリプレグ、または、請求項６から１１のいずれか１つに記載の積層体。

[請求項13] 構成要素［Ａ］として、ウィルヘルミー法によって測定される表面自由エネルギーが１０～５０ｍＪ／ｍ^{2}である強化繊維を用いる、請求項１から５のいずれか１つに記載のプリプレグ、または、請求項６から１２のいずれか１つに記載の積層体。

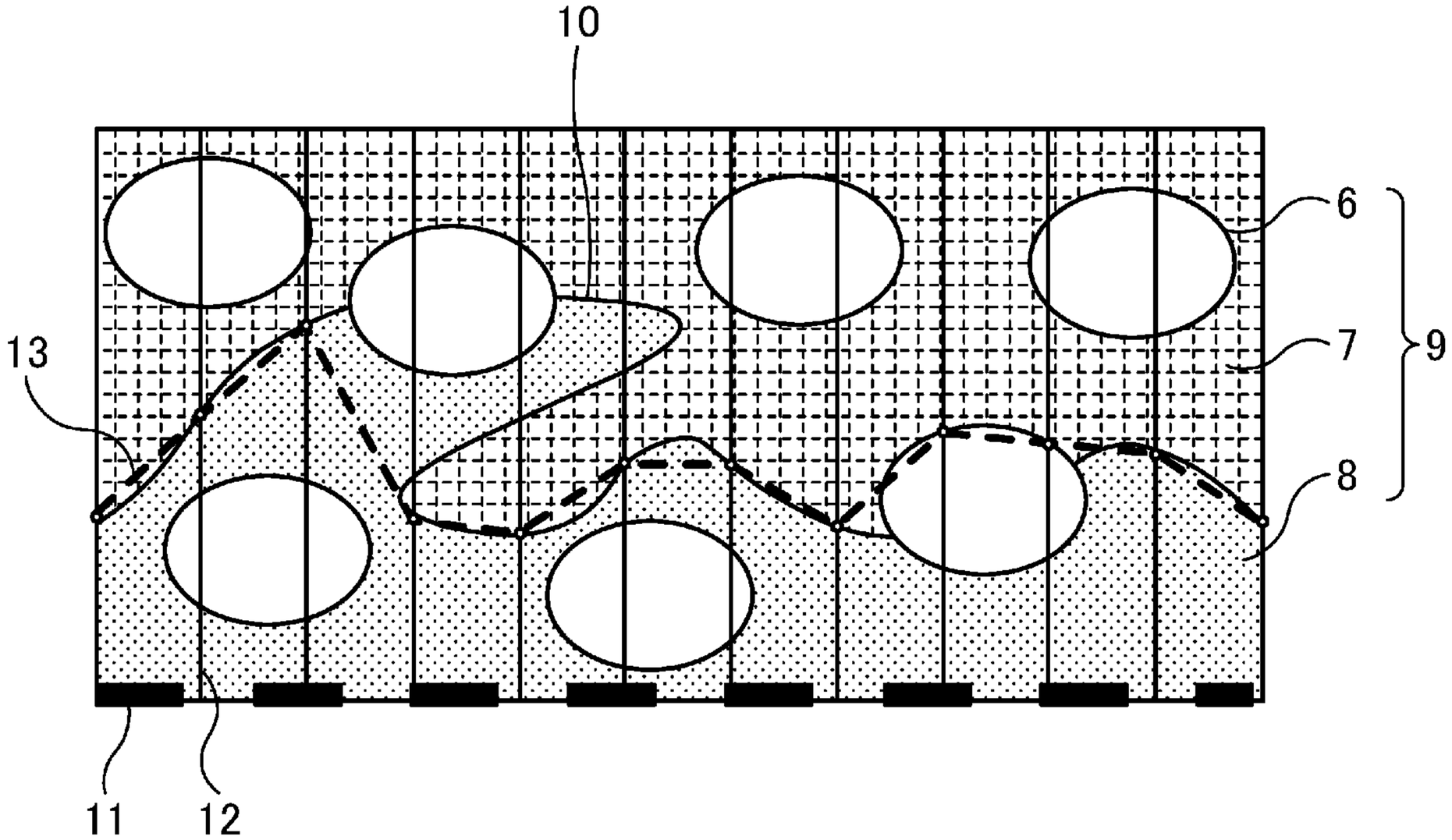
[請求項14] 請求項１から５のいずれか１つに記載のプリプレグの硬化物が少なくとも一部の層を構成する積層体。

[請求項15] 別の部材が、構成要素［Ｃ］が存在する面に接合することにより、請求項６から１４のいずれか１つに記載の積層体と一体化されてなる、一体化成形品。

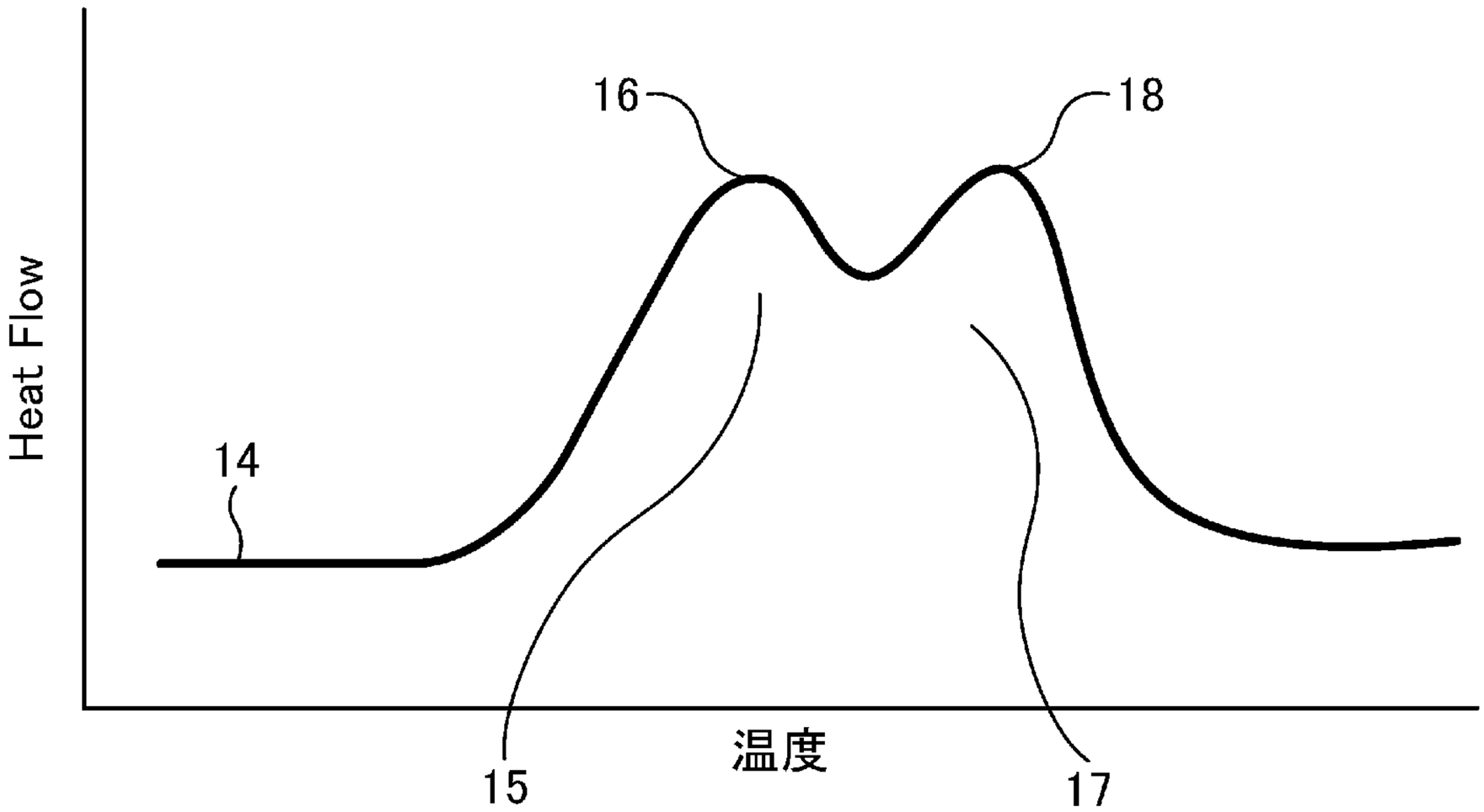
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/043339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08J5/24(2006.01)i, B32B5/00(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i
FI: C08J5/24 CFG, B32B5/00 A, B32B27/38, C08J5/04
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. C08J5/00-5/02, 5/12-5/22, B32B1/00-43/00, B29B7/00-11/14, 13/00-15/06, B29C43/00-43/34, 43/44-43/48, 43/52-43/58, 70/00-70/88

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	JP 2019-38939 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 14 March 2019, claims 1-10, paragraphs [0029], [0035], [0036], [0039], [0045], [0046], [0049], [0084], [0085], [0092]-[0096], examples	1-15
A	WO 2017/130659 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 August 2017, claims 1-3, 10, 13-15, paragraphs [0021], [0024]-[0030], [0038], [0039], [0044], [0045], [0079]-[0082], examples	1-15
A	WO 2018/173953 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27 September 2018, claims 1-7, paragraphs [0014], [0022], [0026], [0030], [0057], [0060]-[0065], [0075], examples	1-15

☒ 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
20.01.2021	02.02.2021

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/043339

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/003694 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 January 2018, claims 1-5, 9-10, paragraphs [0011], [0012], [0024], [0025], [0034], [0035], [0040]-[0043], [0047]-[0058], [0064]-[0067], examples	1-15
A	WO 2018/079475 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 May 2018, claims 1, 6, 9-10, paragraphs [0029]-[0033], [0037]-[0040], examples	1-15
A	JP 2017-183227 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 05 October 2017, claims 1, 9, paragraphs [0026], [0066], [0075], [0077], examples	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/043339

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-38939 A	14.03.2019	(Family: none)	
WO 2017/130659 A1	03.08.2017	US 2019/0031847 A1 claims 1-3, 10, 13-15, paragraphs [0032]-[0042], [0045]-[0051], [0069], [0070], [0075], [0076], examples, tables 1-3 EP 3409706 A1 CN 108291010 A KR 10-2018-0104283 A	
WO 2018/173953 A1	27.09.2018	US 2020/0056005 A1 claims 1-7, paragraphs [0026], [0039], [0055], [0059], [0101], [0105]-[0108], [0110]-[0112], examples EP 3604407 A1 CN 110446745 A KR 10-2019-0125369 A	
WO 2018/003694 A1	04.01.2018	US 2019/0210301 A1 claims 1-5, 9-10, paragraphs [0015], [0016], [0028], [0029], [0038], [0039], [0044]-[0047], [0051]-[0062], [0068]-[0071], examples EP 3476886 A1 CN 109196026 A KR 10-2019-0022461 A	
WO 2018/079475 A1	03.05.2018	US 2019/0248107 A1 claims 18, 23, 26-27, paragraphs [0041]-[0046], [0049]-[0058], examples EP 3533575 A1 CN 109952182 A KR 10-2019-0071696 A	
JP 2017-183227 A	05.10.2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/043339

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 5/24(2006.01)i; B32B 5/00(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i
FI: C08J5/24 CFG; B32B5/00 A; B32B27/38; C08J5/04

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））

C08J5/00-5/02; 5/12-5/22; B32B1/00-43/00; B29B7/00-11/14; 13/00-15/06; B29C43/00-43/34; 43/44-43/48;43/52-43/58; 70/00-70/88

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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	JP 2019-38939 A (東レ株式会社) 14.03.2019 (2019-03-14) 請求項1-10, 段落0029,0035-0036,0039,0045-0046,0049,0084-0085,0092-0096, 実施例	1-15
A	WO 2017/130659 A1 (東レ株式会社) 03.08.2017 (2017-08-03) 請求項1-3,10,13-15, 段落0021,0024-0030,0038-0039,0044-0045,0079-0082, 実施例	1-15
A	WO 2018/173953 A1 (東レ株式会社) 27.09.2018 (2018-09-27) 請求項1-7, 段落0014,0022,0026,0030,0057,0060-0065,0075, 実施例	1-15
A	WO 2018/003694 A1 (東レ株式会社) 04.01.2018 (2018-01-04) 請求項1-5,9-10, 段落0011-0012,0024-0025,0034-0035,0040-0043,0047-0058, 0064-0067, 実施例	1-15
A	WO 2018/079475 A1 (東レ株式会社) 03.05.2018 (2018-05-03) 請求項1,6,9-10, 段落0029-0033,0037-0040, 実施例	1-15
A	JP 2017-183227 A (住友ベークライト株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05) 請求項1,9, 段落0026,0066,0075,0077, 実施例	1-15

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“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
20.01.2021	02.02.2021

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
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	河内　浩志 4F 1779 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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/JP2020/043339

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-38939 A	14.03.2019	（ファミリーなし）	
WO 2017/130659 A1	03.08.2017	US 2019/0031847 A1 請求項1-3,10,13-15，段落0032-0042,0045-0051,0069-0070,0075-0076，実施例，表1-3 EP 3409706 A1 CN 108291010 A KR 10-2018-0104283 A	
WO 2018/173953 A1	27.09.2018	US 2020/0056005 A1 請求項1-7，段落0026,0039,0055,0059,0101,0105-0108,0110-0112，実施例 EP 3604407 A1 CN 110446745 A KR 10-2019-0125369 A	
WO 2018/003694 A1	04.01.2018	US 2019/0210301 A1 請求項1-5,9-10，段落0015-0016,0028-0029,0038-0039,0044-0047,0051-00620068-0071，実施例 EP 3476886 A1 CN 109196026 A KR 10-2019-0022461 A	
WO 2018/079475 A1	03.05.2018	US 2019/0248107 A1 請求項18,23,26-27，段落0041-0046,0049-0058，実施例 EP 3533575 A1 CN 109952182 A KR 10-2019-0071696 A	
JP 2017-183227 A	05.10.2017	（ファミリーなし）	