(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月22日(22.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/213406 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 71/00 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/015130

(22) 国際出願日： 2020年4月2日(02.04.2020)

(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 2019-080026 2019年4月19日(19.04.2019) JP
特願 2019-080027 2019年4月19日(19.04.2019) JP
特願 2019-080028 2019年4月19日(19.04.2019) JP

(71) 出願人：帝人株式会社(**TEIJIN LIMITED**) [JP/JP]；〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者：小田 顕通(**ODA Akimichi**)；〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 桑原 広明(**KUWAHARA Hiroaki**)；〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人：為 山 太 郎 (**TAMEYAMA Taro**)；〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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)）

(54) **Title:** THERMOPLASTIC RESIN PREPREG, PRODUCTION METHOD THEREOF, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称： 熱可塑性樹脂プリプレグ、その製造方法及び繊維強化複合材料

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a thermoplastic resin prepreg from which a fiber-reinforced composite material having excellent mechanical strength is obtained even when formed at a low temperature in a short period of time. The thermoplastic resin prepreg according to the present invention comprises at least: a fiber-reinforced base material; and a thermoplastic resin composition, the entirety or a part of which is impregnated into the fiber-reinforced base material, wherein the thermoplastic resin composition contains 50 mass% or more of polyetherketoneketone (PEKK) with respect to the whole thermoplastic resin composition, and has a crystallization enthalpy of 22 J/g or more as measured at a temperature decrease rate of 50 °C/min from 400 °C by using a differential scanning calorimeter (DSC).

(57) 要約：発明の目的は、低温、短時間で成形した場合でも、機械強度に優れた繊維強化複合材料を与える熱可塑性樹脂プリプレグを提供することである。 本発明の熱可塑性樹脂プリプレグは、少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を全熱可塑性樹脂組成物に対して５０質量％以上含有し、且つ、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて、４００℃から降温速度５０℃／分で測定した際の結晶化エンタルピーが２２Ｊ／ｇ以上の熱可塑性樹脂組成物である熱可塑性樹脂プリプレグである。

WO 2020/213406 A1

明　細　書

発明の名称 ：

熱可塑性樹脂プリプレグ、その製造方法及び繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、強化繊維基材とこれに含浸した熱可塑性樹脂組成物とからなるプリプレグ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等の強化繊維材料と、各種のマトリクス樹脂とを複合化して得られる繊維強化複合材料は、種々の分野・用途に広く利用されている。従来、高度の機械的特性や耐熱性等を要求される航空・宇宙分野や、産業分野などでは、マトリクス樹脂として、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂が主に使用されている。

[0003] しかし、これらの熱硬化性樹脂は、脆く、耐衝撃性に劣るという欠点を有する。そのため、特に航空・宇宙分野では、得られる複合材料の耐衝撃性や、成形コストの観点から、熱可塑性樹脂が、マトリクス樹脂として検討されている。

[0004] 熱可塑性樹脂の中でも、航空・宇宙分野においては、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）やポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）などのポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ）が、耐熱性、耐薬品性、機械強度に優れるため、期待されている。特にＰＥＫＫは、その構造中に含まれるテレフタロイル基（Ｔ）とイソフタロイル基（Ｉ）の含有比率を変化させることにより、その特性を変化させることができるため、部材ごとに求められる特性や成形条件に応じて特性を調整できる等の理由から、近年開発が加速している。

[0005] しかし、成形コストを抑制するために、より低温、短時間の成形条件で繊維強化複合材料を成形使用すると、得られる繊維強化複合材料中でのＰＥＫ

Ｋの結晶性が低下し、耐衝撃性や靭性などの機械物性や耐薬品性などに悪影響を及ぼすことが問題となっている。

[0006] ＰＥＫＫをマトリクス樹脂とする複合材料の機械物性を向上させる方法として、例えば、特許文献１では、ＰＥＫＫに特定のポリエーテルサルホン樹脂を混合する方法が提案されている。しかし、この方法では、耐熱性や耐衝撃性などの一部の物性は若干向上するものの、樹脂の引張弾性率など別の物性が低下してしまう。また、低温、短時間の成形では、十分な効果が得られるものではなかった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、低温、短時間で成形した場合でも、機械強度に優れた繊維強化複合材料を与える熱可塑性樹脂プリプレグを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討した結果、示差走査熱量計（ＤＳＣ）で測定される熱特性が特定の条件を満たす熱可塑性樹脂組成物を用いると、低温、短時間で成形をした場合においても、得られる繊維強化複合材料の機械物性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 上記課題を解決する本発明の熱可塑性樹脂プリプレグは、少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、且つ、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて、４００℃から降温速度５０℃／分で測定した際の結晶化エンタルピーが２２Ｊ／ｇ以上の熱可塑性樹脂組成物である熱可塑性樹脂プリプレグである。

[0010] 本発明のもう一つの態様は、少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケト

ンケトン（ＰＥＫＫ）を全熱可塑性樹脂組成物に対して５０質量％以上含有し、且つ、第一のＰＥＫＫと、第一のＰＥＫＫよりも還元粘度の小さい第二のＰＥＫＫを含有する熱可塑性樹脂プリプレグである。本発明において、第一のＰＥＫＫと第二のＰＥＫＫの還元粘度が下記式（１）および（２）を満たすことが好ましい。

５０ｃｍ^3／ｇ≦第一のＰＥＫＫの還元粘度≦２００ｃｍ^3／ｇ　・・・式（１）

２ｃｍ^3／ｇ≦第二のＰＥＫＫの還元粘度≦１００ｃｍ^3／ｇ　・・・式（２）

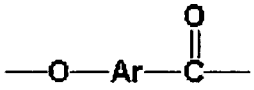
また、第一のＰＥＫＫと第二のＰＥＫＫの質量比率は、９９．９９９５／０．０００５～５０／５０であることが好ましい。

[0011] 本発明のもう一つの様態は、少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、前記熱可塑性樹脂組成物が、ＰＥＫＫを樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、前記ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウム、リン、ナトリウムの合計量が１００ｐｐｍ以下の熱可塑性樹脂プリプレグである。ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウムの量は４５ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0012] 本発明の更なる様態は、熱可塑性樹脂プリプレグは、少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、前記ＰＥＫＫ中に含まれる下記化学式（Ｉ）で表される全アリーレンエーテルケトン構造単位のうち、エーテル基がケトン基に対するオルト位でＡｒに結合している構造異性体の比率が１．６％以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂プリプレグである。

[0013]

[化1]



・・・（Ｉ）

[0014] （ただし、Ａｒは置換基を有していても良いアリーレン基を表す。）

本発明は、強化繊維基材に、熱可塑性樹脂組成物を含浸させる熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法および、少なくとも、強化繊維基材と、熱可塑性樹脂組成物と、から成る繊維強化複合材料を包含する。

発明の効果

[0015] 本発明の熱可塑性樹脂プリプレグを用いると、低温、短時間で成形した場合でも、機械強度に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

[0016] 本発明の繊維強化複合材料は、低コストで成形でき、かつ、機械強度に優れるため、航空・宇宙分野等の部材に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0017] １．プリプレグ

以下、本発明の熱可塑性樹脂プリプレグの詳細について説明する。

[0018] 本発明の熱可塑性樹脂プリプレグは、少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材内に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る。本発明で用いる熱可塑性樹脂組成物は、少なくともポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含んで成る。ＰＥＫＫの含有率がこの範囲であると、ＰＥＫＫ樹脂本来の特性が発揮され、優れた機械物性を有する繊維強化複合材料を得ることができる。ＰＥＫＫの含有率が少なすぎる場合、ＰＥＫＫ以外の樹脂が共存することによりＰＥＫＫ本来の特性が損なわれ、得られる繊維強化複合材料の機械物性を低下させる場合がある。ＰＥＫＫの含有率は、好ましくは７０質量％以上であり、より好ましくは９０質量％以上である。ＰＥＫＫの含有率の上限は特に限定されず１００質量％であってもよく、９９．９９質量％以下であることが好ましい。本発明で用いる熱可塑性樹脂組成物は、

ＰＥＫＫ樹脂以外の熱可塑性樹脂や、その他の添加剤を含んでいても良い。

[0019] 本発明の熱可塑性樹脂プリプレグで用いる熱可塑性樹脂組成物は、さらに、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて、４００℃から降温速度５０℃／分で測定した際の結晶化エンタルピー（ΔＨｃｄ）が２２Ｊ／ｇ以上の熱可塑性樹脂組成物である。熱可塑性樹脂組成物の結晶化エンタルピーが２２Ｊ／ｇ以上であると繊維強化複合材料を短時間で成形した場合でも、熱可塑性樹脂組成物が十分に結晶化するため、機械強度に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。熱可塑性樹脂組成物の結晶化エンタルピーが低すぎると、繊維強化複合材料を成形する工程の時間枠内で熱可塑性樹脂組成物が十分な結晶化度に到達せず、得られる繊維強化複合材料の機械物性を低下させる場合があるため好ましくない。本発明に用いる熱可塑性樹脂組成物の結晶化エンタルピーは好ましくは２５Ｊ／ｇ以上、より好ましくは３０Ｊ／ｇ以上であり、特に好ましくは３２Ｊ／ｇ以上である。結晶化エンタルピーの上限は特に限定されないが、１３０J／ｇもあれば十分である。

[0020] 本発明においては、示差走査熱量計（ＤＳＣ）で測定される熱特性が下記（Ａ）および（Ｂ）の要件を満たす熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。

（Ａ）示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて、３０～４００℃の温度範囲で、昇温速度１０℃／分で測定した際の融点が３５０℃以下

（Ｂ）示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて、４００℃から降温速度５０℃／分で測定した際の結晶化エンタルピーが２２Ｊ／ｇ以上、かつ降温結晶化温度が２３０℃以上

なお、上記（Ａ）における融点（Ｔｍ）とは３０℃から４００℃における昇温過程中にＤＳＣチャートに現れる吸熱ピークのピークトップの値であり、２個以上のピークが存在する場合には、それらのうち、ベースラインからの高さが最も高いピークトップの値を意味する。また、上記（Ｂ）における降温結晶化温度（Ｔｃｄ）とは、４００℃で１分保持した後の３０℃までの降温過程中にＤＳＣチャートで観測される吸熱ピークのピークトップの値で

あり、２個以上のピークが存在する場合には、それらのうち、ベースラインからの高さが最も高いピークトップの値を意味する。さらに結晶化エンタルピー（ΔＨｃｄ）は上記降温過程で観測される、最も高いピークトップ値を有するピークを積分することにより得られる。

[0021] 熱可塑性樹脂組成物の融点がこの範囲であると、成形性に優れたプリプレグとすることができる。熱可塑性樹脂組成物の融点が高すぎると、プリプレグを構成する熱可塑性樹脂や含まれる添加剤等が熱分解を引き起こし、得られる複合材料の物性が低下する場合がある。熱可塑性樹脂組成物の融点は３４５℃以下であることがより好ましく、３４０℃以下であることがさらに好ましい。熱可塑性樹脂組成物の融点の下限は、特に制限はないが、耐熱性の観点から、２５０℃以上であることが好ましく、２８０℃以上であることがより好ましく、３００℃以上であることがさらに好ましい。

[0022] また、降温結晶化温度が、２３０℃以上であると、繊維強化複合材料を低温、短時間で成形した場合でも、熱可塑性樹脂組成物が結晶化しやすいため、機械強度に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。降温結晶化温度が低すぎる場合、熱可塑性樹脂組成物の結晶化が進みにくくなりやすく、得られる繊維強化複合材料の機械物性を低下させる場合がある。降温結晶化温度は、２４０℃以上であることがより好ましく、２５０℃以上であることがさらに好ましい。熱可塑性樹脂組成物の降温結晶化温度の上限は、特に制限はないが、３４０℃以下であることが好ましく、３２０℃以下であることがより好ましい。

[0023] 本発明のもう一つの態様は、少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、且つ、第一のＰＥＫＫと、第一のＰＥＫＫよりも還元粘度の小さい第二のＰＥＫＫを含有する熱可塑性樹脂プリプレグである。上記二種類のＰＥＫＫを混合することにより、熱可塑性樹脂組成物の結晶性を

高めることができ、低温、短時間で成形した場合でも、機械強度に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

[0024] 本発明においては、第一のＰＥＫＫと第二のＰＥＫＫの還元粘度が下記式（１）および（２）を満たすことが、熱可塑性樹脂組成物の結晶性を高めるために好ましい。

５０ｃｍ^3／ｇ≦第一のＰＥＫＫの還元粘度≦２００ｃｍ^3／ｇ　・・・式（１）

２ｃｍ^3／ｇ≦第二のＰＥＫＫの還元粘度≦１００ｃｍ^3／ｇ　・・・式（２）

第一のＰＥＫＫの還元粘度がこの範囲内にあると、成形性と得られる複合材料の機械物性を両立した、熱可塑性樹脂プリプレグとすることができる。第一のＰＥＫＫの還元粘度が小さすぎると得られる繊維強化複合材料の機械物性を低下させる場合があり、一方、大きすぎると溶融時の粘度が著しく高くなり含浸性を低下させる場合がある。第一のＰＥＫＫの還元粘度は、６０～１８０ｃｍ^3／ｇであることがより好ましく、７０～１６０ｃｍ^3／ｇがさらに好ましい。

[0025] また、上記第二のＰＥＫＫの還元粘度がこの範囲にあると、熱可塑性樹脂の結晶性をより向上させることができる。第二のＰＥＫＫの還元粘度は、２．５～９０ｃｍ^3／ｇであることがより好ましく、３～８０ｃｍ^3／ｇであることがさらに好ましく、１０～６０ｃｍ^3／ｇであることが特に好ましい。

[0026] 本発明で用いる第二のＰＥＫＫの融点は、第一のＰＥＫＫよりも２０℃以上の高いことが好ましい。

[0027] また、第一のＰＥＫＫと第二のＰＥＫＫの質量比率は、９９．９９９５／０．０００５～５０／５０であることが好ましい。二種類のＰＥＫＫの混合比率をこの範囲とすることで、熱可塑性樹脂組成物の結晶性をさらに高めることが可能となる。第一のＰＥＫＫと第二のＰＥＫＫの質量比率は、９９．９９５／０．００５～６０／４０であることがより好ましく、９９．９５／０．０５～８０／２０であることがさらに好ましく、９９．９／０．１～９

０／１０であることが特に好ましい。

[0028] 第一のＰＥＫＫおよび第二のＰＥＫＫは、いずれも直鎖状、環状、もしくは分岐構造を有していてもよいが、特に、第一のＰＥＫＫは、直鎖状の高分子構造を有することが好ましい。

[0029] 本発明のもう一つの様態の熱可塑性樹脂プリプレグは、ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウム、リン、ナトリウムの合計量が１００ｐｐｍ以下の熱可塑性樹脂プリプレグである。ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウム、リン、ナトリウムの合計量が１００ｐｐｍ以下であると、ＰＥＫＫの結晶性および溶融安定性に優れるため、機械物性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

[0030] ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウム、リン、ナトリウムの合計量は８０ｐｐｍ以下であることが好ましく、５０ｐｐｍ以下であることがより好ましい。また、ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウムの量は、３０ｐｐｍ以下であることがより好ましく、２０ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。アルミニウム、リン、ナトリウムの合計量の下限は特に限定されないが、０．０１ｐｐｍであれば十分である。

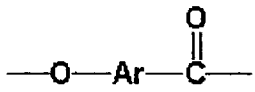
[0031] また、ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウムの量は４５ｐｐｍ以下であることが好ましい。ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウムの量が４５ｐｐｍ以下であると、ＰＥＫＫの結晶性および溶融安定性をより向上させることができるため、機械物性により優れた繊維強化複合材料を得ることができる。アルミニウムの量の下限は特に限定されないが、０．００１ｐｐｍであれば十分である。

[0032] 本発明において、ＰＥＫＫ中のアルミニウム、リン、ナトリウムの合計量、または／および、アルミニウムの量は、特に限定されないが、ＰＥＫＫ樹脂を洗浄、精製することで低減させることができる。具体的には、再沈殿精製法、ソックスレー抽出法、溶媒を用いた分散系での撹拌洗浄法などをとることができる。このうち、アルミニウム、リン、ナトリウムの除去効果の高さから、再沈殿精製法が好適に用いられる。再沈殿精製法において使用され

るＰＥＫＫの良溶媒としては、ＰＥＫＫを溶解させることができる溶媒であれば特に限定されないが、その溶解力の高さや入手の容易性から、濃硫酸が好ましく用いられる。また、再沈殿精製法において使用されるＰＥＫＫの貧溶媒は、良溶媒に比べてＰＥＫＫの溶解性が低いものであれば特に限定されないが、取り扱いや入手の容易性、精製後ＰＥＫＫの回収率の高さなどから、水やアルコール類を使用するのが好ましい。

[0033] 本発明のさらなる様態の熱可塑性樹脂プリプレグは、ＰＥＫＫ中に含まれる下記化学式（Ｉ）で表される全アリーレンエーテルケトン構造単位のうち、エーテル基がケトン基に対するオルト位でＡｒに結合している構造異性体の比率が１．６％以下である熱可塑性樹脂プリプレグである。

[0034] [化2]



・・・（Ｉ）

[0035] （ただし、Ａｒは置換基を有していても良いアリーレン基を表す。）

オルト結合を有する構造異性体の含有率が１．６％以下であると、ＰＥＫＫの結晶性に優れるため、機械物性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。オルト結合を有する構造異性体の含有率は１．５％以下であることがより好ましい。オルト結合を有する構造異性体の含有率の下限は特に限定されないが、０．０１％であれば充分である。

[0036] 本発明において、ＰＥＫＫ中のオルト結合を有する構造異性体の含有率を低減する方法は特に限定されないが、ＰＥＫＫ樹脂を洗浄、精製することで低減することができる。具体的には、再沈殿精製法、ソックスレー抽出法、溶媒を用いた分散系での撹拌洗浄法などをとることができる。このうち、オルト結合を有する構造異性体の除去効果の高さや、操作の簡便性、スケールアップの容易さなどの観点から、溶媒を用いた分散系での撹拌洗浄法が好適に用いられる。使用される溶媒は特に限定されないが、その洗浄力の高さや入手の容易性から、アルコール類、ハロゲン化炭素類から選ばれる溶媒が好

ましく用いられる。好適なアルコール類としては、メタノール、エタノール、２－プロパノールが例示される。また、好適に使用されるハロゲン化炭素類としては、ジクロロメタン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタンが挙げられる。

[0037] 本発明の熱可塑性樹脂プリプレグは、強化繊維基材の一部又は全体に上記熱可塑性樹脂組成物が含浸されたプリプレグである。プリプレグ全体における熱可塑性樹脂組成物の含有率は、プリプレグの全質量を基準として、１５～６０質量％であることが好ましい。樹脂含有率がこの範囲であると、機械物性により優れた繊維強化複合材料を得ることができる。樹脂含有率は、２０～５５質量％であることが好ましく、２５～５０質量％であることがより好ましい。樹脂含有率が低すぎる場合、得られる繊維強化複合材料に空隙などが発生し、機械物性を低下させる場合がある。樹脂含有率が高すぎる場合、強化繊維による補強効果が不十分となり、実質的に質量対比機械物性が低いものになる場合がある。

[0038] 上記のような本発明の熱可塑性樹脂プリプレグを用いると、低温、短時間で成形した場合でも、機械強度に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

[0039] 以下に、本発明のプリプレグをさらに詳細に説明する。

（１－１） 強化繊維基材

本発明の強化繊維基材として用いる強化繊維は、特に制限はなく、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエステル繊維、セラミック繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、金属繊維、鉱物繊維、岩石繊維及びスラッグ繊維などが挙げられる。

[0040] これらの強化繊維の中でも、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましい。比強度、比弾性率が良好で、軽量かつ高強度の繊維強化複合材料が得られる点で、炭素繊維がより好ましい。引張強度に優れる点でポリアクリロニトリル(ＰＡＮ)系炭素繊維が特に好ましい。

[0041] 強化繊維にＰＡＮ系炭素繊維を用いる場合、その引張弾性率は、１００～

６００ＧＰａであることが好ましく、２００～５００ＧＰａであることがより好ましく、２３０～４５０ＧＰａであることが特に好ましい。また、引張強度は、２０００ＭＰａ～１００００ＭＰａであることが好ましく、３０００～８０００ＭＰａであることがより好ましい。炭素繊維の直径は、４～２０μｍが好ましく、５～１０μｍがより好ましい。このような炭素繊維を用いることにより、得られる繊維強化複合材料の機械的性質を向上できる。

[0042] 本発明において強化繊維基材は、強化繊維束であってもよく、強化繊維をシート状に形成した強化繊維シートとして用いてもよい。強化繊維をシート状に形成した強化繊維シートを用いることがより好ましい。強化繊維シートとしては、例えば、多数本の強化繊維を一方向に引き揃えたシート（ＵＤシート）や、ＵＤシートを複数、繊維方向を揃えて、または、繊維方向を変えて積層した積層シート、平織や綾織などの二方向織物、多軸織物、不織布、マット、ニット、組紐、強化繊維を抄紙した紙を挙げることができる。これらの中でも、強化繊維を連続繊維としてシート状に形成した、ＵＤシートや、積層シート、二方向織物、多軸織物基材を用いると、より機械物性に優れた繊維強化複合材料が得られるため好ましい。シート状の強化繊維基材の厚さは、０．０１～３ｍｍが好ましく、０．１～１．５ｍｍがより好ましい。

[0043] （１－２） 熱可塑性樹脂組成物

本発明で用いる熱可塑性樹脂組成物は、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有する。

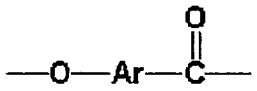
[0044] ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）は、公知の方法、例えば、ジハロゲン化アシル芳香族化合物とジアリールエーテルの組み合わせによる共重合反応などにより製造することができる（例えば、米国特許第３，０６５，２０５号明細書、米国特許第３，４４１，５３８号明細書、米国特許第３，４４２，８５７号明細書、米国特許第３，５１６，９６６号明細書、米国特許第４，７０４，４４８号明細書、米国特許第４，８１６，５５６号明細書、および米国特許第６，１７７，５１８号明細書等参照）。また、市販品を用

いることもできる。市販のＰＥＫＫ樹脂としては、例えば、アルケマ社製の「ケプスタン」や、Ｇｈａｒｄａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社製の「ＧＡＰＥＫＫ」などが挙げられる。

[0045] 本発明に用いるＰＥＫＫ樹脂は、その構造中に含まれるテレフタロイル基（Ｔ）とイソフタロイル基（Ｉ）の含有比率（Ｔ／Ｉ比）が、６０／４０～１００／０であることが好ましい。Ｔ／Ｉ比がこの範囲にあるときにはＰＥＫＫが結晶化することが可能であり、より機械物性に優れた繊維強化複合材料が得られるため好ましい。Ｔ／Ｉ比は６５／３５～７５／２５であることがより好ましい。Ｔ／Ｉ比は、例えば、製造時の共重合反応に供するジハロゲン化テレフタロイルおよびジハロゲン化イソフタロイルの相対量により調節することができる。

[0046] また、本発明で用いるＰＥＫＫ樹脂は、上記の通り、下記化学式（Ｉ）で表される全アリーレンエーテルケトン構造単位のうち、エーテル基がケトン基に対するオルト位でＡｒに結合している構造異性体の比率が１．６％以下のＰＥＫＫ樹脂である。

[0047] [化3]



・・・（Ｉ）

[0048] （ただし、Ａｒは置換基を有していても良いアリーレン基を表す。）

また、化学式（Ｉ）で表される全アリーレンエーテルケトン構造単位のうち、エーテル基がケトン基に対するパラ位でＡｒに結合している構造異性体の比率が９０％以上のＰＥＫＫ樹脂であることが好ましく、９５％以上であることがより好ましい。化学式（Ｉ）で表される全アリーレンエーテルケトン構造単位のうち、エーテル基がケトン基に対するメタ位でＡｒに結合している構造異性体の比率は、特に制限はないが、５％以下であることが好ましく、０．０１～３％であることがより好ましい。

[0049] 本発明において、熱可塑性樹脂組成物は、ＰＥＫＫを樹脂組成物に含まれ

る全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有していればよく、ＰＥＫＫ樹脂以外の熱可塑性樹脂を含んでいても良い。本発明において用いられるＰＥＫＫ以外の熱可塑性樹脂は、特に制限されないが、融点又はガラス転移温度が、１５０℃以上の結晶性又は非晶性の熱可塑性樹脂が好ましい。好ましい樹脂の具体例としては、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）やポリエーテルケトン（ＰＥＫ）などのポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ）、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族又は脂肪族ポリアミド、芳香族ポリエステル、芳香族ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリアリーレンオキシド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いてもよいし、２種以上併用しても良い。また、これらの共重合体を用いることもできる。

[0050] （１－３） その他の添加剤

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、所望物性を付与するための添加剤を任意に配合することができる。

[0051] 本発明で用いる熱可塑性樹脂組成物は、全熱可塑性樹脂組成物に対して０．００１～２０質量％の炭素材料を含有することが好ましい。全熱可塑性樹脂組成物に対して、炭素材料をこの範囲で含有すると、熱可塑性樹脂の結晶性がより向上し、優れた機械物性を有する繊維強化複合材料を得ることができる。炭素材料の含有量が少なすぎる場合は熱可塑性樹脂の結晶性を向上させる効果が得られない場合があり、また、多すぎる場合は、溶融時の粘度が著しく高くなり、強化繊維基材への樹脂組成物の含浸性を低下させる場合がある。全熱可塑性樹脂組成物に対する炭素材料の含有量は０．０１～１５質量％であることがより好ましく、０．１～１０質量％であることがさらに好ましく、０．３～７質量％であることが特に好ましく、０．６～５質量％であることが最も好ましい。

[0052] 炭素材料としては、フラーレン、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノリボン、カーボンナノファイバー、

炭素繊維、活性炭などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、活性炭を好適に用いることができる。

また、炭素材料の他に添加剤として、例えば、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、窒化ホウ素などの無機系充填剤や、導電性粒子、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、可塑剤、無機系充填剤、内部離型剤などを含んでいてもよい。

[0053] ２．プリプレグの製造方法

本発明の熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法は、強化繊維基材に、上記の熱可塑性樹脂組成物を含浸させるプリプレグの製造方法である。以下に、熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法を詳細に説明する。

（２－１） 熱可塑性樹脂組成物の製造方法

本発明に用いる熱可塑性樹脂成物は、ＰＥＫＫと、必要に応じてその他の成分とを混合することにより製造できる。これらの混合の順序は問わない。

[0054] 本発明において、ＰＥＫＫと、必要に応じてその他の成分とを混合する方法は特に限定なく、従来公知の方法、例えば、粉体混合法、溶液法、融液法あるいはマスターバッチ法などをとることができる。混練に際しては、溶液状態での混練法あるいは溶融状態での混練法が、均一混練性の観点より好ましい。ＰＥＫＫと、その他の成分との混合操作は、従来公知の混練装置を使用することができる。混練装置としては、特に限定なく、従来公知の縦型の反応容器、混合槽、混練槽あるいは一軸または多軸の横型混練装置、例えば一軸あるいは多軸のエクストルーダー、ニーダーなどが例示される。

[0055] 溶融温度は、樹脂の種類や混合比率、添加剤の有無や種類に応じて適宜調整されるが、生産性等の観点から、３２０℃以上であることが好ましく、より好ましくは３３０℃以上である。また、３８０℃以下であることが好ましく、より好ましくは３６０℃以下である。

[0056] 本発明の熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法では、ＰＥＫＫを混合する前に、ＰＥＫＫ樹脂を洗浄、精製することが好ましい。洗浄、精製方法は、特

に限定されるものではないが、例えば、再沈殿精製法、ソックスレー抽出法、溶媒を用いた分散系での撹拌洗浄法、などが挙げられる。このうち、アルミニウム、リン、ナトリウムの除去効果の高さから、再沈殿精製法を用いることがより好ましい。

[0057] 再沈殿精製法において使用されるＰＥＫＫの良溶媒としては、ＰＥＫＫを溶解させることができる溶媒であれば特に限定されないが、その溶解力の高さや入手の容易性から、濃硫酸が好ましく用いられる。また、再沈殿精製法において使用されるＰＥＫＫの貧溶媒は、良溶媒に比べてＰＥＫＫの溶解性が低いものであれば特に限定されないが、取り扱いや入手の容易性、精製後ＰＥＫＫの回収率の高さなどから、水やアルコール類を使用するのが好ましい。

[0058] 本発明の熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法では、ＰＥＫＫを混合する前に、ＰＥＫＫ樹脂を洗浄、精製することが好ましい。洗浄、精製方法は、特に限定されるものではないが、具体的には、再沈殿精製法、ソックスレー抽出法、溶媒を用いた分散系での撹拌洗浄法、などが挙げられる。このうち、オルト結合を有する構造異性体の除去効果の高さや、操作の簡便性、スケールアップの容易さなどの観点から、溶媒を用いた分散系での撹拌洗浄法が好適に用いられる。使用される溶媒は特に限定されないが、その洗浄力の高さや入手の容易性から、アルコール類、ハロゲン化炭素類から選ばれる溶媒が好ましく用いられる。好適なアルコール類としては、メタノール、エタノール、２－プロパノールが例示される。また、好適に使用されるハロゲン化炭素類としては、ジクロロメタン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタンが挙げられる。

[0059] （２－２） プリプレグの製造方法

本発明のプリプレグの製造方法は、特に制限がなく、従来公知のいかなる方法も採用できる。具体的には、熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムに強化繊維基材を熱融着させる方法（ホットメルト法）、熱可塑性樹脂の溶液またはエマルジョンに強化繊維基材を浸漬、乾燥後に溶融させる方法、熱可塑

性樹脂粉末の床中に強化繊維基材を通し付着させた後、加熱融着させる方法、熱可塑性樹脂粉末のサスペンジョン溶液（懸濁溶液）に強化繊維基材を浸漬して、熱可塑性樹脂粉末を基材に付着させた後、加熱溶融させる方法（パウダーサスペンジョン法）などが例示される。この中でも熱可塑性樹脂を強化繊維の内部まで且つ均一に含浸させることができることから、パウダーサスペンジョン法が好ましく用いられる。

[0060] ホットメルト法を用いる場合、熱可塑性樹脂組成物を樹脂組成物フィルムにする方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知のいずれの方法を用いることもできる。具体的には、ダイ押し出し、アプリケーター、リバースロールコーター、コンマコーターなどを用いて、離型紙やフィルムなどの支持体上に樹脂組成物を流延、キャストをすることにより樹脂組成物フィルムを得ることができる。フィルムを製造する際の樹脂温度は、樹脂組成物の組成や粘度に応じて適宜決定する。樹脂組成物の強化繊維基材への熱融着、繊維層内への含浸は１回で行ってもよいし、複数回に分けて行ってもよい。

[0061] パウダーサスペンジョン法では、粉末状の熱可塑性樹脂組成物を用いる。強化繊維基材への良好な沈着(繊維間あるいは繊維表面に樹脂粉末が保持された状態)を考慮すると、熱可塑性樹脂粉末の粒子径は５０μｍ以下で、取扱性の点からは１μｍを下回らないのが良く、平均粒子径が５～５０μｍの範囲のものがより好ましい。上記粒度範囲の熱可塑性樹脂粉末は、下述の液体に分散させたとき、その分散性(サスペンジョン中の樹脂粉末の分散性)が安定しており、長時間生産においても、強化繊維基材に樹脂粉末を安定的に沈着できる。なお、上記の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法を用いて測定される粒度分布の累積５０体積%粒子径(D_{50})の値を言う。

[0062] パウダーサスペンジョン法においは、熱可塑性樹脂粉末を分散させるため液体を用いることが好ましい。用いられる液体としては、水、アルコール類、ケトン類、ハロゲン化炭素水素類から選ばれた１種若しくは２種以上の溶媒又は混合溶媒が好ましい。アルコール類としては、メタノール、エタノー

ル、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ等が、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン等が、ハロゲン化炭化水素類としては、塩化メチレン、ジクロロエタン等が挙げられる。中でも好ましいのは、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトンあるいはそれらと水との混合溶媒、又は水である。また、上記溶媒を含有し、好適な溶媒組成を有する市販品を使用することもでき、そのような市販品としてソルミックス（製品名、日本アルコール販売（株）製）が例示される。かかる液体は、強化繊維基材を適度に開繊させるという作用もあるので、サスペンジョン中の樹脂粉末が繊維基材に均一に沈着するのに効果的である。

[0063] 熱可塑性樹脂粉末とそれを分散させるための液体(溶媒)との組み合わせは、溶媒が、熱可塑性樹脂に対して貧溶媒であることが好ましく、溶解しないものであることが好ましい。

[0064] サスペンジョン中の熱可塑性樹脂の濃度[熱可塑性樹脂質量／(液体質量＋熱可塑性樹脂質量)×１００]は、１～５０質量％であることが好ましく、１～３０質量％がより好ましく、１～１５質量％がさらに好ましい。

[0065] 強化繊維基材を浸漬させるときのサスペンジョンの温度は、樹脂の分散状態が良好に保たれる限り特に制限はなく、また、用いられる熱可塑性樹脂や液体の種類、濃度によって異なるが、通常は５～５０℃、好ましくは５～３０℃、さらに好ましくは１５～３０℃である。

[0066] 強化繊維基材に付着させる熱可塑性樹脂粉末の量は、強化繊維と熱可塑性樹脂粉末との合計量に対して１０～７０質量％であることが好ましく、プリプレグの製造上は２０～５０質量％がより好ましい。

[0067] このように熱可塑性樹脂粉末を付着させた強化繊維基材は、通常、熱可塑性樹脂が分解または反応しない温度で乾燥される。乾燥温度は、８０～２００℃であることが好ましく、乾燥時間は１～２０分間であることが製造上好ましい。

[0068] 熱可塑性樹脂粉末の付着した強化繊維基材は、熱可塑性樹脂組成物のガラス転移温度または融点よりも低くない温度で加熱される。この処理により、

熱可塑性樹脂粉末が、軟化または溶融し、強化繊維と熱可塑性樹脂組成物が一体化することにより、熱可塑性樹脂プリプレグが得られる。熱可塑性樹脂粉末の付着した強化繊維基材の加熱方法は、特に制限はなく、加熱ローラー、加熱スリット、熱プレス装置、乾燥機などを用いることができる。

[0069] 上記のような本発明の熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法によれば、低温、短時間で成形した場合でも、機械強度に優れた繊維強化複合材料を与える熱可塑性樹脂プリプレグを得ることができる。

[0070] ３．繊維強化複合材料

本発明の繊維強化複合材料は、少なくとも、強化繊維基材と、上記の熱可塑性樹脂組成物と、から成る繊維強化複合材料である。本発明の繊維強化複合材料の成形方法としては、特に限定しないが、例えば、射出成形、オートクレーブ成形、プレス成形、フィラメントワインディング成形、スタンピング成形などの生産性に優れた成形方法が挙げられ、これらを組み合わせて用いることができる。本発明のプリプレグを用いて繊維強化複合材料を成形することが好ましい。

[0071] 本発明の繊維強化複合材料は、低コストで成形でき、かつ、機械強度に優れるため、自動車、航空機、電気・電子機器、スポーツ・レジャー用品などの用途に好適に適用できる。これらの中でも、本発明の繊維強化複合材料は航空・宇宙分野等の部材に特に好適に用いることができる。

[0072] 上記のような本発明の熱可塑性樹脂プリプレグを用いると、低温、短時間で成形した場合でも、機械強度に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

実施例

[0073] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本実施例、比較例において使用する樹脂組成物の各成分や評価方法を以下に記載する。

〔成分〕

（ＰＥＫＫ樹脂）

・ＰＥＫＫ－１Ａ：ＰＥＫＫ樹脂粒子、Ｋｅｐｓｔａｎ　ＰＴ７００２（製品名）、Ｔｍ＝３３４．０℃、還元粘度＝１００．２ｃｍ^3／ｇ、Ｔ／Ｉ比率＝７０／３０、アルケマ社製

・ＰＥＫＫ－１Ｂ：ＰＥＫＫ樹脂粒子、Ｋｅｐｓｔａｎ　７００３（製品名）、Ｔｍ＝３３１．０℃、還元粘度：８３．９ｃｍ^3／ｇ、Ｔ／Ｉ比率＝７０／３０、アルケマ社製

・ＰＥＫＫ－２Ａ：下記製造例１により得られたＰＥＫＫ樹脂、Ｔｍ＝３９９．７℃、還元粘度：４３．４ｃｍ^3／ｇ、Ｔ／Ｉ比率＝１００／０

・ＰＥＫＫ－２Ｂ：下記製造例２により得られたＰＥＫＫ樹脂、Ｔｍ＝２１４．３℃、還元粘度：３．６ｃｍ^3／ｇ、Ｔ／Ｉ比率＝１００／０

・ＰＥＫＫ－２Ｃ：ＰＥＫＫ樹脂粒子、ＧＡＰＥＫＫ　８－３２００Ｐ（製品名）、Ｔｍ＝３６７．０℃、還元粘度：１２１．８ｃｍ^3／ｇ、Ｔ／Ｉ比率＝８０／２０、Ｇｈａｒｄａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社製

[0074]〔製造例１〕ＰＥＫＫ－２Ａの製造

撹拌機を備えた反応容器に、１，２－ジクロロエタン１２５ｍｌ、ジフェニルエーテル１．７０ｇ（０．０１０ｍｏｌ）、テレフタル酸クロリド２．０３ｇ（０．０１０ｍｏｌ）を仕込み、撹拌しながら均一な溶液とし、氷浴中で内温が－５℃以下になるまで冷却した。－５℃以下に冷却後、この溶液に塩化アルミニウム３．７２ｇ（０．０２８ｍｏｌ）を加え、約２時間かけて内温が室温（約２０℃）になるまで昇温し、内温が室温に到達してから６時間撹拌を継続した。得られた反応液を氷水に加え、生成した固体をろ過、回収した。得られた固体をメタノールで終夜還流洗浄、およびろ過することにより目的とするＰＥＫＫ－２Ａを得た。

[0075]〔製造例２〕ＰＥＫＫ－２Ｂの製造

撹拌機を備えた反応容器に、１，２－ジクロロエタン６００ｍｌおよびジフェニルエーテル２０．３ｇ（０．１２ｍｏｌ）を仕込み、撹拌しながら均一な溶液とし、氷浴中で内温が－５℃以下になるまで冷却した。－５℃以下に冷却後、この溶液に塩化アルミニウム１７．８ｇ（０．１３ｍｏｌ）およ

びテレフタル酸クロリド９．７０ｇ（０．０４８ｍｏｌ）を加え、約２時間かけて内温が室温（約２０℃）になるまで昇温し、内温が室温に到達してから６時間撹拌を継続した。得られた反応液を氷水に加え、生成した固体をろ過、回収した。得られた固体をメタノールで終夜還流洗浄、およびろ過することにより目的とするＰＥＫＫ－２Ｂを得た。

[0076]（その他ＰＡＥＫ樹脂）

・ＰＥＥＫ－１：ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）樹脂、ＶＥＳＴＡＫＥＥＰ１０００Ｇ（製品名）、Ｔｍ＝３４５．６℃、還元粘度：６４．７ｃｍ^3／ｇ、ダイセル・エボニック株式会社製

・ＰＥＥＫ－２：ＰＥＥＫ樹脂、ＶＥＳＴＡＫＥＥＰ２０００Ｇ（製品名）、Ｔｍ＝３４３．８℃、還元粘度：７１．４ｃｍ^3／ｇ、ダイセル・エボニック株式会社製

[0077]（強化繊維）

・炭素繊維：テナックス（登録商標）　ＨＴＳ４５　Ｐ１２　１２Ｋ　８００ｔｅｘ、フィラメント数１２，０００本、引張強度４５００ＭＰａ、引張弾性率２４０ＧＰａ、帝人株式会社製

[0078]［評価方法］

（１）融点、結晶化エンタルピー、降温結晶化温度

得られた樹脂組成物からサンプルを採取し、示唆捜査熱量計（ＤＳＣ）として、ＴＡインスツルメント社製　示唆捜査熱量計　Ｑ２０００を用い、以下の条件にてＤＳＣ測定を実施した。

[0079]　融点（Ｔｍ）は、下記測定条件における昇温過程中にＤＳＣチャートに現れる吸熱ピークのピークトップの値を読み取った。２個以上のピークが存在する場合には、それらのうち、ベースラインからの高さが最も高いピークトップの値を融点とした。

[0080]　降温結晶化温度（Ｔｃｄ）は、下記測定条件における降温過程中に観測される吸熱ピークのピークトップの値を読み取った。２個以上のピークが存在する場合には、それらのうち、ベースラインからの高さが最も高いピークト

ップの値を降温結晶化温度とした。

[0081] 結晶化エンタルピー（ΔＨｃｄ）は降温過程で観測される、最も高いピークトップ値を有するピークを積分し算出した。

測定条件

雰囲気：窒素雰囲気

昇温条件

昇温速度：１０℃／分

温度範囲：３０℃から４００℃

降温条件

降温速度：５０℃／分

温度範囲：４００℃から３０℃

昇温後（４００℃到達後）１分間保持した後、降温を開始した。

[0082] （２）還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）

各成分の還元粘度を下記条件にて測定、算出した。

粘度計：オストワルド型粘度計

溶媒：硫酸（富士フイルム和光純薬株式会社製、精密分析用）

サンプル濃度：０．００１ｇ／ｃｍ^3（サンプル質量／硫酸容量）

測定温度：３０℃

ηｓｐ／Ｃ計算式：ηｓｐ／Ｃ＝［（ｔ／ｔ$_0$）－１］／Ｃ

ｔ：サンプル溶液の通過時間（秒）

ｔ$_0$：溶媒の通過時間（秒）

Ｃ：溶液濃度（ｇ／ｃｍ^3）

[0083] （３）元素含有量

ＰＥＫＫ樹脂中のアルミニウム、リン、ナトリウム含有量は、ＩＣＰ発光分光分析法による元素分析により測定した。

[0084] ＰＥＫＫサンプル０．５ｇを電熱器で炭化した後、７５０℃の電気炉で灰化させた。灰化させたサンプルを塩酸で乾固した後、塩酸に溶解させた。つ

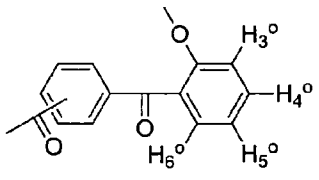
いで、５０ｍｌメスフラスコを用いて、得られた溶液を純水で希釈したものを検液として使用し、ＩＣＰ発光分光分析法にて各成分の含有量を測定した。ＩＣＰ発光分析の装置としては、アジレント・テクノロジー株式会社製マルチ型ＩＣＰ発行分析装置Ａｇｉｌｅｎｔ５１００　ＩＣＰ－ＯＥＳを用いた。

[0085] （４）アリーレンエーテルケトンの構造異性体比率

ＰＥＫＫ樹脂中のアリーレンエーテルケトン構造の構造異性体の比率は、プロトン核磁気共鳴（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）測定により算出した。測定装置として、ＮＭＲ装置（日本電子株式会社製　ＪＮＭ－ＥＣＡ６００）を用い、ＰＥＫＫサンプル１０ｍｇを重水素化トリフルオロ酢酸：重水素化クロロホルム＝１：１の混合溶媒０．６ｍｌに溶解し、室温で^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定した。

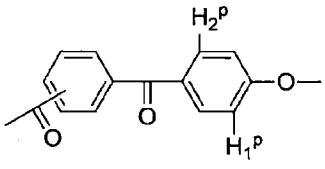
[0086] 得られたスペクトルから、下記算出法に従い構造異性体比率を算出した。なお、得られたスペクトルから、以下の化学式（ＩＩ）～（ＩＶ）に記載の各水素に由来するピークの帰属を、「Ｐｏｌｙｍｅｒ、ｖｏｌ．３８、Ｎｏ．１４、ｐ．３４４１、１９９７」を参照して行った。

[0087] [化4]



・・・（ＩＩ）

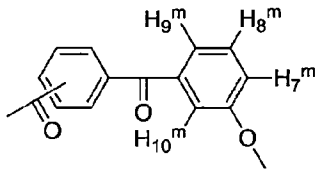
[0088] [化5]



・・・（ＩＩＩ）

[0089]

[化6]



・・・(ＩＶ)

[0090] オルト結合を有する構造異性体の比率＝Ｓ$_{o}$／（Ｓ$_{o}$＋Ｓ$_{p}$＋Ｓ$_{m}$）

メタ結合を有する構造異性体の比率＝Ｓ$_{m}$／（Ｓ$_{o}$＋Ｓ$_{p}$＋Ｓ$_{m}$）

パラ結合を有する構造異性体の比率＝Ｓ$_{p}$／（Ｓ$_{o}$＋Ｓ$_{p}$＋Ｓ$_{m}$）

Ｓ$_{o}$：ケミカルシフト７．２ｐｐｍのＨ$_{4}$$_{o}$に帰属されるピークの積分値と７．５ｐｐｍのＨ$_{5}$$_{o}$に帰属されるピークの積分値の和を２で除した値

Ｓ$_{p}$：ケミカルシフト７．３～７．４ｐｐｍのピークからクロロホルムとＨ$_{3}$$_{o}$の積分値を引いた、Ｈ$_{1}$$_{p}$に帰属される積分値を２で除した値

Ｓ$_{m}$：ケミカルシフト７．０ｐｐｍのＨ$_{7}$$_{m}$に帰属されるピークの積分値

[0091] （５）平均粒子径

平均粒子径は、日機装株式会社製 レーザー回折・散乱式の粒度分析計マイクロトラックを用いて、粒度分布[累積１０体積%粒径(Ｄ$_{10}$)、累積５０体積%粒径(Ｄ$_{50}$)、累積９０体積%粒径(Ｄ$_{90}$)]の測定を実施し、累積５０体積%粒径(Ｄ$_{50}$)を平均粒子径とした。

（６）層間せん断強度（ＩＬＳＳ）

得られたプリプレグを０°方向に１００ｍｍ、９０°方向に１００ｍｍの正方形にカットした後、繊維の配向方向が同じ方向になるようにして１０枚積層した。この積層体を３８５℃に設定したプレス機内に設置し、２ＭＰａの圧力下、５分間プレス成型し、その後室温下で放冷することにより、厚み２ｍｍの炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形板を作製した。作製した成形板から、０°方向に長さ１４ｍｍ、９０°方向に１０ｍｍの試験片を切り出すことで、ＩＬＳＳ測定用の試験片を得た。ＩＬＳＳ測定および算出はＪＩＳ　Ｋ７０７８に準拠し実施した。

[0092] 繊維強化複合材料の層間せん断強度（ＩＬＳＳ）は７５ＭＰａ以上である

ことが好ましく、８５ＭＰａ以上であることがより好ましく、９５～１５０ＭＰａであることが特に好ましい。

[0093]（実施例１）

ＰＥＫＫ－１Ａ（１００質量部）とＰＥＫＫ－２Ａ（１質量部）を３８０℃で溶融混練し、チップ状の熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物のＤＳＣ測定結果を表１に記載した。次いで、得られた熱可塑性樹脂組成物チップを粉砕し、平均粒子径が２０μｍの熱可塑性樹脂組成物粉末を得た。得られた粉末を混合溶剤ソルミックスＡＰ－７（製品名、エタノールを取材とする混合溶剤、日本アルコール販売株式会社製）に分散させ、５．５質量％濃度のサスペンジョン溶液を調製した。

[0094] 強化繊維基材として、炭素繊維を平行に５５本引き揃えてシート状にし、炭素繊維の目付が１９４ｇ／ｍ^{2}になるよう炭素繊維の引き揃えシートを調製した。得られた強化繊維基材２枚を、上記サスペンジョンを満たしたサスペンジョン浴槽中に導入し、１５秒間浸漬した後、２枚の基材を重ねて１枚の積層シートとしてサスペンジョン浴槽から導出した。得られた積層シートを１５０℃で５分間乾燥させた。

[0095] 引き続いて、積層シートを表面温度が３８０℃のローラーに通し樹脂を溶融させ含浸させることにより熱可塑性樹脂プリプレグを得た。得られたプリプレグ中の樹脂含有率は３５質量％であった。こうして得られたプリプレグを用いて複合材料を製造し、その層間せん断強度（ＩＬＳＳ）を測定した。測定結果を表１に記載した。

[0096] 実施例１で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが１１０ＭＰａであり、優れた物性を示した。

[0097]（実施例２～６）

ＰＥＫＫ樹脂として、表１に記載の成分組成に変更した以外は、実施例１と同様にして、熱可塑性樹脂組成物および熱可塑性樹脂プリプレグを得た。得られた熱可塑性樹脂組成物のＤＳＣ測定結果、および、プリプレグを用いて得られた複合材料のＩＬＳＳ測定結果を表１に示した。実施例２～６で得

られた複合材料は、どちらも優れた物性を示した。

[0098] （比較例１～５）

熱可塑性樹脂組成物の成分組成を表１に示す組成に変えた以外は実施例１と同様の操作で熱可塑樹脂組成物、および熱可塑性樹脂プリプレグを調製した。得られた熱可塑性樹脂組成物のＤＳＣ測定結果、および、プリプレグを用いて得られた複合材料のＩＬＳＳ測定結果を表１に示した。比較例１～５で得られた複合材料のＩＬＳＳは実施例と比べて低く、物性は不十分であった。

[0099]

[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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
樹脂組成物組成	成分		還元粘度	cm^3/g											
	第一のPEKK	PEKK-1A	100.2		100	100	-	-	100	100	100	-	100	100	100
		PEKK-1B	83.9		-	-	100	100	-	-	-	100	-	-	-
	第二のPEKK	PEKK-2A	43.4		1	-	1	0.1	0.01	0.001	-	-	-	-	-
		PEKK-2B	3.6		-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		PEKK-2C	121.8		-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
	その他のPAEK	PEEK-1	64.7		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
		PEEK-2	71.4		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
樹脂組成物物性	DSC	Tm	℃	-	334.0	333.1	335.0	333.4	333.7	332.3	331.1	331.0	333.6	333.6	333.4
		ΔHcd	J/g	-	36.2	27.9	35.9	32.5	33.0	28.9	12.7	21.5	11.8	19.5	18.2
		Tcd	℃	-	267.5	236.7	274.4	267.5	245.7	234.4	229.6	245.7	226.5	229.9	231.2
複合材料物性	ILSS		MPa	-	110	90	110	94	87	80	65	72	66	70	68

[0100] （実施例７）

１質量部のＰＥＫＫ－１Ａに対し、５０質量部の硫酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）を加え溶解させ、得られた均一溶液を７５０質量部の蒸留水（富士フイルム和光純薬株式会社製）にゆっくりと滴下した。ここで析出した固体を回収、乾燥することにより再沈殿精製したＰＥＫＫを得た。得られた精製済みＰＥＫＫは形状や大きさが不均一であった。精製後のＰＥＫＫ樹脂の還元粘度、アルミニウム、リン、ナトリウム含有量およびＤＳＣを測定した結果を、表２に示した。

[0101] 精製済みＰＥＫＫを３８０℃で溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物チップを作製し、さらに粉砕することにより、平均粒子径が２０μｍの熱可塑性樹脂組成物粉末を得た。得られた粉末を混合溶剤ソルミックスＡＰ－７（製品名、エタノールを取材とする混合溶剤、日本アルコール販売株式会社製）に分散させ、５．５質量％濃度のサスペンジョン溶液を調製した。

[0102] 強化繊維基材として、炭素繊維を平行に５５本引き揃えてシート状にし、炭素繊維の目付が１９４ｇ／ｍ^{2}になるよう炭素繊維の引き揃えシートを調製した。得られた強化繊維基材２枚を、サスペンジョン溶液を満たしたサスペンジョン浴槽中に導入し、１５秒間浸漬した後、２枚の基材を重ねて１枚の積層シートとしてサスペンジョン浴槽から導出した。得られた積層シートを１５０℃で５分間乾燥させた。

[0103] 引き続いて、積層シートを表面温度が３８０℃のローラーに通し樹脂を溶融させ含浸させることにより熱可塑性樹脂プリプレグを得た。得られたプリプレグ中の樹脂含有率は３５質量％であった。こうして得られたプリプレグを用いて複合材料を製造し、その層間せん断強度（ＩＬＳＳ）を測定した。測定結果を表２に記載した。

[0104] 実施例７で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが９７ＭＰａであり、優れた物性を示した。

[0105] （実施例８）

ＰＥＫＫ－１Ｂを使用した以外は実施例７と同様の操作を行い、熱可塑樹

脂組成物粉末、および熱可塑性樹脂プリプレグを調製した。精製後のＰＥＫＫ樹脂の還元粘度、アルミニウム、リン、ナトリウム含有量およびＤＳＣを測定した結果を、表２に示した。

[0106] 得られた熱可塑性樹脂プリプレグを用いて複合材料を製造し、そのＩＬＳＳを測定した。ＩＬＳＳの測定結果を表２に示した。実施例８で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが１０３ＭＰａであり、優れた物性を示した。

[0107]（比較例６）

ＰＥＫＫ樹脂の精製処理を行わなかった以外は、実施例７と同様の操作を行い、熱可塑樹脂組成物粉末、およびプリプレグを調製した。用いたＰＥＫＫ樹脂の還元粘度、アルミニウム、リン、ナトリウム含有量およびＤＳＣを測定した結果を、表２に示した。

[0108] 得られた熱可塑性樹脂プリプレグを用いて複合材料を製造し、そのＩＬＳＳを測定した。測定結果を表２に示した。比較例６で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが６５ＭＰａであり、物性が不十分であった。

[0109]（比較例７）

ＰＥＫＫ樹脂の精製処理を行わなかった以外は、実施例８と同様の操作を行い、熱可塑樹脂組成物粉末、および熱可塑性樹脂プリプレグを調製した。用いたＰＥＫＫ樹脂の還元粘度、アルミニウム、リン、ナトリウム含有量およびＤＳＣを測定した結果を、表２に示した。

[0110] 得られた熱可塑性樹脂プリプレグを用いて複合材料を製造し、そのＩＬＳＳを測定した。測定結果を表２に示した。比較例７で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが７２ＭＰａであり、物性が不十分であった。

[0111]

[表2]

				実施例7	実施例8	比較例6	比較例7
PEKK樹脂物性	樹脂			PEKK-1A	PEKK-1B	PEKK-1A	PEKK-1B
	精製処理			有	有	無	無
	還元粘度		cm^3/g	104.0	81.7	100.2	83.9
	元素含有量	Al	ppm	3.9	3.9	115.3	50.0
		Na	ppm	1.2	0.9	367.8	68.0
		P	ppm	0.5	7.3	536.9	<1
		Al、Na、Pの総量	ppm	5.6	12.1	1020.0	118.0
	DSC	Tm	℃	334.3	333.6	331.1	331.0
		ΔHcd	J/g	31.3	33.6	12.7	21.5
複合材料物性	ILSS		MPa	97	103	65	72

[0112] （実施例９）

１質量部のＰＥＫＫ－１Ａに対し、１００質量部のクロロホルム（富士フイルム和光純薬株式会社製）を加え、得られた分散液を還流条件下で約３時間撹拌した。冷却後、分散液を濾過することによりＰＥＫＫ粉末を得た。得られたＰＥＫＫ粉末について、再度上記と同様のクロロホルム洗浄を行い、次いで濾過、乾燥することにより、平均粒子径が２０μｍの精製済み熱可塑性樹脂組成物粉末を得た。精製後のＰＥＫＫ樹脂の還元粘度、構造異性体比率およびＤＳＣを測定した結果を、表３に示した。

[0113] 得られた熱可塑性樹脂粉末を混合溶剤ソルミックスＡＰ－７（製品名、エタノールを取材とする混合溶剤、日本アルコール販売株式会社製）に分散させ、５．５質量％濃度のサスペンジョン溶液を調製した。

[0114] ついで、強化繊維基材として、炭素繊維を平行に５５本引き揃えてシート状にし、炭素繊維の目付が１９４ｇ／ｍ^{2}になるよう炭素繊維の引き揃えシートを調製した。得られた強化繊維基材２枚を、上記サスペンジョン溶液を満たしたサスペンジョン浴槽中に導入し、１５秒間浸漬した後、２枚の基材を重ねて１枚の積層シートとしてサスペンジョン浴槽から導出した。得られた積層シートを１５０℃で５分間乾燥させた。

[0115] 引き続いて、積層シートを表面温度が３８０℃のローラーに通し樹脂を溶融させ含浸させることにより熱可塑性樹脂プリプレグを得た。得られたプリプレグ中の樹脂含有率は３５質量％であった。こうして得られたプリプレグを用いて複合材料を製造し、その層間せん断強度（ＩＬＳＳ）を測定した。測定結果を表３に記載した。

[0116] 実施例９で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが９０ＭＰａであり、優れた物性を示した。

[0117] （実施例１０）

ＰＥＫＫ－１Ｂを使用した以外は実施例９と同様の操作を行い、熱可塑樹脂組成物粉末、および熱可塑性樹脂プリプレグを調製した。精製後のＰＥＫＫ樹脂の還元粘度、構造異性体比率およびＤＳＣを測定した結果を、表３に

示した。

[0118] 得られた熱可塑性樹脂プリプレグを用いて複合材料を製造し、そのＩＬＳＳを測定した。ＩＬＳＳの測定結果を表３に示した。実施例１０で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが９２ＭＰａであり、優れた物性を示した。

[0119] （比較例８）

ＰＥＫＫ樹脂の精製処理を行わなかった以外は実施例９と同様の操作を行い、熱可塑樹脂組成物粉末、および熱可塑性樹脂プリプレグを調製した。精製後のＰＥＫＫ樹脂の還元粘度、構造異性体比率およびＤＳＣを測定した結果を、表３に示した。

[0120] 得られた熱可塑性樹脂プリプレグを用いて複合材料を製造し、そのＩＬＳＳを測定した。ＩＬＳＳの測定結果を表３に示した。比較例８で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが６５ＭＰａであり、物性が不十分であった。

[0121] （比較例９）

ＰＥＫＫ樹脂の精製処理を行わなかった以外は実施例１０と同様の操作を行い、熱可塑樹脂組成物粉末、および熱可塑性樹脂プリプレグを調製した。精製後のＰＥＫＫ樹脂の還元粘度、構造異性体比率およびＤＳＣを測定した結果を、表３に示した。

[0122] 得られた熱可塑性樹脂プリプレグを用いて複合材料を製造し、そのＩＬＳＳを測定した。ＩＬＳＳの測定結果を表３に示した。比較例９で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが７２ＭＰａであり、物性が不十分であった。

[0123]

[表3]

				実施例9	実施例10	比較例8	比較例9
PEKK樹脂物性	樹脂			PEKK-1A	PEKK-1B	PEKK-1A	PEKK-1B
	精製処理			有	有	無	無
	還元粘度		cm^3/g	106.1	82.6	100.2	83.9
	アリーレンエーテルケトン構造異性体比率	オルト	%	1.4	1.0	2.4	1.7
		メタ	%	1.0	1.0	1.0	1.1
		パラ	%	97.6	98.0	96.6	97.2
	DSC	Tm	℃	334.3	333.6	331.1	331.0
		ΔHcd	J/g	27.8	28.9	12.7	21.5
複合材料物性	ILSS		MPa	90	92	65	72

[0124] （実施例１１）

１質量部のＰＥＫＫ－１Ａに対し、５０質量部の硫酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）を加え溶解させ、得られた均一溶液を７５０質量部の蒸留水（富士フイルム和光純薬株式会社製）にゆっくりと滴下した。ここで析出した固体を回収、乾燥することにより再沈殿精製したＰＥＫＫを得た。ついで、硫酸精製後のＰＥＫＫ－１Ａ　１質量部に対し、１００質量部のクロロホルム（富士フイルム和光純薬株式会社製）を加え、得られた分散液を還流条件下で約３時間撹拌した。冷却後、分散液を濾過することによりＰＥＫＫ粉末を得た。得られたＰＥＫＫ粉末について、再度上記と同様のクロロホルム洗浄を行い、次いで濾過、乾燥し精製済みＰＥＫＫ－１Ａ粉末を得た。精製後のＰＥＫＫ樹脂の還元粘度は１０６．３ｃｍ^3／ｇであり、元素含有量はアルミニウム　４．０ｐｐｍ、リン　０．４ｐｐｍ、ナトリウム　１．３ｐｐｍであった。また、構造異性体比率は、オルト１．３％、メタ１．０％、パラ９７．７％であった。

[0125] 次いで、硫酸及びクロロホルムで精製したＰＥＫＫ－１Ａ（１００質量部）とＰＥＫＫ－２Ａ（１質量部）を３８０℃で溶融混練し、チップ状の熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物のＤＳＣ測定を行った結果、融点（Ｔｍ）が３３４．２℃、結晶化エンタルピー（ΔＨｃｄ）が３２．８Ｊ／ｇ、降温結晶化温度が２８５．４℃の熱可塑性樹脂組成物であった。

[0126] 次いで、得られた熱可塑性樹脂組成物チップを粉砕し、平均粒子径が２０μｍの熱可塑性樹脂組成物粉末を得た。得られた粉末を混合溶剤ソルミックスＡＰ－７（製品名、エタノールを取材とする混合溶剤、日本アルコール販売株式会社製）に分散させ、５．５質量％濃度のサスペンジョン溶液を調製した。

[0127] 強化繊維基材として、炭素繊維を平行に５５本引き揃えてシート状にし、炭素繊維の目付が１９４ｇ／ｍ^{2}になるよう炭素繊維の引き揃えシートを調製した。得られた強化繊維基材２枚を、上記サスペンジョンを満たしたサスペンジョン浴槽中に導入し、１５秒間浸漬した後、２枚の基材を重ねて１枚の

積層シートとしてサスペンジョン浴槽から導出した。得られた積層シートを１５０℃で５分間乾燥させた。

[0128] 引き続いて、積層シートを表面温度が３８０℃のローラーに通し樹脂を溶融させ含浸させることにより熱可塑性樹脂プリプレグを得た。得られたプリプレグ中の樹脂含有率は３５質量％であった。こうして得られたプリプレグを用いて複合材料を製造し、その層間せん断強度（ＩＬＳＳ）を測定した。実施例１１で得られた複合材料は、ＩＬＳＳが１１５ＭＰａであり、優れた物性を示した。

先行技術文献

特許文献

[0129] 特許文献1：特開２０１７－１４９８０４号公報

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、且つ、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて、４００℃から降温速度５０℃／分で測定した際の結晶化エンタルピーが２２Ｊ／ｇ以上の熱可塑性樹脂組成物であることを特徴とする熱可塑性樹脂プリプレグ。

[請求項2] 少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、且つ、第一のＰＥＫＫと、第一のＰＥＫＫよりも還元粘度の小さい第二のＰＥＫＫを含有することを特徴とする熱可塑性樹脂プリプレグ。

[請求項3] 第一のＰＥＫＫと第二のＰＥＫＫの還元粘度が下記式（１）および（２）を満たす請求項２に記載の熱可塑性樹脂プリプレグ。

５０ｃｍ^3／ｇ≦第一のＰＥＫＫの還元粘度≦２００ｃｍ^3／ｇ

・・・式（１）

２ｃｍ^3／ｇ≦第二のＰＥＫＫの還元粘度≦１００ｃｍ^3／ｇ

・・・式（２）

[請求項4] 第一のＰＥＫＫと第二のＰＥＫＫの質量比率が９９．９９９５／０．０００５～５０／５０である請求項２または３に記載の熱可塑性樹脂プリプレグ。

[請求項5] 少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が

含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を全熱可塑性樹脂組成物に対して５０質量％以上含有し、

前記ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウム、リン、ナトリウムの合計量が１００ｐｐｍ以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂プリプレグ。

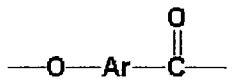
[請求項6] ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウムの量が４５ｐｐｍ以下である請求項５に記載のプリプレグ。

[請求項7] 少なくとも、強化繊維基材と、前記強化繊維基材に一部又は全部が含浸している熱可塑性樹脂組成物と、から成る熱可塑性樹脂プリプレグであって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を全熱可塑性樹脂組成物に対して５０質量％以上含有し、

前記ＰＥＫＫ中に含まれる下記化学式（Ｉ）で表される全アリーレンエーテルケトン構造単位のうち、エーテル基がケトン基に対するオルト位でＡｒに結合している構造異性体の比率が１．６％以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂プリプレグ。

[化1]



・・・（Ｉ）

（ただし、Ａｒは置換基を有していても良いアリーレン基を表す。）

[請求項8] 前記熱可塑性樹脂組成物が、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて、４００℃から降温速度５０℃／分で測定した際の結晶化エンタルピーが２２Ｊ／ｇ以上の熱可塑性樹脂組成物である請求項２～７のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂プリプレグ。

[請求項9] 強化繊維基材に、熱可塑性樹脂組成物を含浸させる熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法であって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、且つ、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて、４００℃から降温速度５０℃／分で測定した際の結晶化エンタルピーが２２Ｊ／ｇ以上の熱可塑性樹脂組成物であることを特徴とするプリプレグの製造方法。

[請求項10] 強化繊維基材に熱可塑性樹脂組成物を含浸させる熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法であって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、且つ、第一のＰＥＫＫと、第一のＰＥＫＫよりも還元粘度の小さい第二のＰＥＫＫを含有することを特徴とする熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法。

[請求項11] 強化繊維基材に熱可塑性樹脂組成物を含浸させる熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法であって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を全熱可塑性樹脂組成物に対して５０質量％以上含有し、

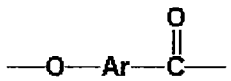
前記ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウム、リン、ナトリウムの合計量が１００ｐｐｍ以下の熱可塑性樹脂組成物であることを特徴とする熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法。

[請求項12] 強化繊維基材に熱可塑性樹脂組成物を一部又は全部が含浸させる熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法であって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を全熱可塑性樹脂組成物に対して５０質量％以上含有し、

前記ＰＥＫＫ中に含まれる下記化学式（Ｉ）で表される全アリーレンエーテルケトン構造単位のうち、エーテル基がケトン基に対するオルト位でＡｒに結合している構造異性体の比率が１．６％以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法。

[化2]



・・・(I)

（ただし、Ａｒは置換基を有していても良いアリーレン基を表す。）

[請求項13] 少なくとも、強化繊維基材と、熱可塑性樹脂組成物と、から成る繊維強化複合材料であって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、且つ、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて、４００℃から降温速度５０℃／分で測定した際の結晶化エンタルピーが２２Ｊ／ｇ以上の熱可塑性樹脂組成物であることを特徴とする繊維強化複合材料。

[請求項14] 少なくとも、強化繊維基材と、熱可塑性樹脂組成物と、から成る繊維強化複合材料であって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を、樹脂組成物に含まれる全熱可塑性樹脂に対して５０質量％以上含有し、且つ、第一のＰＥＫＫと、第一のＰＥＫＫよりも還元粘度の小さい第二のＰＥＫＫを含有することを特徴とする繊維強化複合材料。

[請求項15] 少なくとも、強化繊維基材と、熱可塑性樹脂組成物と、から成る繊維強化複合材料であって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を全熱可塑性樹脂組成物に対して５０質量％以上含有し、

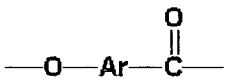
前記ＰＥＫＫ中に含まれるアルミニウム、リン、ナトリウムの合計量が１００ｐｐｍ以下であることを特徴とする繊維強化複合材料。

[請求項16] 少なくとも、強化繊維基材と、熱可塑性樹脂組成物と、から成る繊維強化複合材料であって、

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）を全熱可塑性樹脂組成物に対して５０質量％以上含有し、

前記ＰＥＫＫ中に含まれる下記化学式（Ｉ）で表される全アリーレンエーテルケトン構造単位のうち、エーテル基がケトン基に対するオルト位でＡｒに結合している構造異性体の比率が１．６％以下であることを特徴とする繊維強化複合材料。

[化3]



・・・(I)

（ただし、Ａｒは置換基を有していても良いアリーレン基を表す。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/015130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L 71/00(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i
FI: C08J5/04 CEZ; C08L71/00
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)
C08L71/00; C08J5/04

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2018/115490 A1 (ARKEMA FRANCE) 28.06.2018 (2018-06-28) claims, paragraphs [0044]-[0047], examples 1-5	13, 16 1, 7-9, 12
Y	JP 2018-138383 A (THE BOEING CO.) 06.09.2018 (2018-09-06) paragraphs [0100]-[0101]	1, 7-9, 12
Y	JP 2017-523256 A (CYTEC INDUSTRIES INC.) 17.08.2017 (2017-08-17) claims	1, 7-9, 12
Y	JP 2011-513529 A (VICTREX MANUFACTURING LIMITED) 28.04.2011 (2011-04-28) paragraphs [0071]-[0072]	1, 7-9, 12
A	WO 2012/176788 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27.12.2012 (2012-12-27) entire text	1-16
A	WO 2018/115739 A1 (ARKEMA FRANCE) 28.06.2018 (2018-06-28) entire text	1-16

☒ 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
10 June 2020 (10.06.2020)	23 June 2020 (23.06.2020)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/015130

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 2017/056693 A1 (TEIJIN LTD.) 06.04.2017 (2017-04-06) entire text	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2020/015130

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/115490 A1	28 Jun. 2018	EP 3339386 A1 CN 110099973 A KR 10-2019-0097044 A	
JP 2018-138383 A	06 Sep. 2018	US 2018/0162101 A1 paragraphs [0116]-[0117] EP 3335870 A1 CN 108215395 A	
JP 2017-523256 A	17 Aug. 2017	US 2015/0337183 A1 claims EP 3145985 A1 CA 2949691 A CN 106459560 A	
JP 2011-513529 A	28 Apr. 2011	US 2011/0003163 A1 paragraphs [0068]-[0069] WO 2009/106868 A1 EP 2254748 A1 AU 2009219946 A CA 2715316 A CN 101965259 A KR 10-2010-0132019 A RU 2010137745 A	
WO 2012/176788 A1	27 Dec. 2012	JP 2013-6352 A US 2014/0155540 A1 EP 2725055 A1 CN 103608386 A KR 10-2014-0024870 A TW 201307449 A	
WO 2018/115739 A1	28 Jun. 2018	EP 3558614 A1 FR 3061067 A CN 110087847 A KR 10-2019-0095293 A	
WO 2017/056693 A1	06 Apr. 2017	US 2018/0134856 A1 EP 3281969 A1 CN 107531914 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/015130

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
C08L 71/00(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i
FI: C08J5/04 CEZ; C08L71/00

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））
C08L71/00; C08J5/04

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　１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2018/115490 A1 (ARKEMA FRANCE) 28.06.2018 (2018-06-28) Claims, [0044]-[0047], Examples.1-5	13,16
Y		1,7-9,12
Y	JP 2018-138383 A (ザ・ボーイング・カンパニー) 06.09.2018 (2018-09-06) 段落［０１００］－［０１０１］	1,7-9,12
Y	JP 2017-523256 A (サイテック　インダストリーズ　インコーポレイテッド) 17.08.2017 (2017-08-17) 特許請求の範囲	1,7-9,12
Y	JP 2011-513529 A (ビクトレックス　マニュファクチャリング　リミテッド) 28.04.2011 (2011-04-28) 段落［００７１］－［００７２］	1,7-9,12
A	WO 2012/176788 A1 (東レ株式会社) 27.12.2012 (2012-12-27) 全文	1-16
A	WO 2018/115739 A1 (ARKEMA FRANCE) 28.06.2018 (2018-06-28) 全文	1-16

☑ 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
10.06.2020	23.06.2020

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）
増永　淳司 4F 4511
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/015130

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 2017/056693 A1 (帝人株式会社) 06.04.2017 (2017-04-06) 全文	1-16

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/JP2020/015130

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/115490 A1	28.06.2018	EP 3339386 A1 CN 110099973 A KR 10-2019-0097044 A	
JP 2018-138383 A	06.09.2018	US 2018/0162101 A1 [0116]-[0117] EP 3335870 A1 CN 108215395 A	
JP 2017-523256 A	17.08.2017	US 2015/0337183 A1 Claims EP 3145985 A1 CA 2949691 A CN 106459560 A	
JP 2011-513529 A	28.04.2011	US 2011/0003163 A1 [0068]-[0069] WO 2009/106868 A1 EP 2254748 A1 AU 2009219946 A CA 2715316 A CN 101965259 A KR 10-2010-0132019 A RU 2010137745 A	
WO 2012/176788 A1	27.12.2012	JP 2013-6352 A US 2014/0155540 A1 EP 2725055 A1 CN 103608386 A KR 10-2014-0024870 A TW 201307449 A	
WO 2018/115739 A1	28.06.2018	EP 3558614 A1 FR 3061067 A CN 110087847 A KR 10-2019-0095293 A	
WO 2017/056693 A1	06.04.2017	US 2018/0134856 A1 EP 3281969 A1 CN 107531914 A	