(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7088433号
(P7088433)

(45)発行日　令和4年6月21日(2022.6.21)

(24)登録日　令和4年6月13日(2022.6.13)

(51)国際特許分類
C08J　5/24　(2006.01)

FI
C08J　5/24　CFC

請求項の数　9　（全26頁）

(21)出願番号　特願2022-502064(P2022-502064)
(86)(22)出願日　令和3年12月21日(2021.12.21)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/047257
審査請求日　令和4年3月15日(2022.3.15)
(31)優先権主張番号　特願2021-7774(P2021-7774)
(32)優先日　令和3年1月21日(2021.1.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　小野寺　美穂
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
(72)発明者　武部　佳樹
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
(72)発明者　内藤　悠太
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
(72)発明者　三角　潤
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　プリプレグ、成形体および一体化成形体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）強化繊維、（Ｂ）熱硬化性樹脂、および、（Ｃ）熱可塑性樹脂を含むプリプレグであって、（Ｂ）熱硬化性樹脂は（Ａ）強化繊維に含浸されており、かつ、プリプレグの表面の少なくとも一部に（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在しており、かつ、条件［Ｉ］を満たし、かつ、条件［ＩＩ］または条件［ＩＩＩ］を満たすプリプレグ。
［Ｉ］：（Ｂ）熱硬化性樹脂は、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等速昇温測定した損失正接ｔａｎδ曲線において１００℃を超え１８０℃以下の温度域にピークを有する。
［ＩＩ］：該プリプレグは、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等温測定して求められた損失角δ曲線において、当該損失角δ曲線は極大値を示す点を有し、かつ、当該極大値を示す点よりも短時間側に当該極大値より損失角δが５°以上小さな値を示す点を有する。
［ＩＩＩ］：該プリプレグは、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等温測定して求められた損失角δ曲線において、当該損失角δ曲線は、極大値を有したとしても当該極大値を示す点よりも短時間側に当該極大値より損失角δが５°以上小さな値を示す点を持たないか、極大値を示す点を持たず、損失角δが－１．４°／分以上の傾きでもって５°以上小さくなる降下挙動を示す区間を有する。
【請求項２】
（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域との境界面をまたいで存在する（Ａ）強化繊維を有している請求項１に記載のプリプレグ。
【請求項３】

用いられる（Ｂ）熱硬化性樹脂と（Ｃ）熱可塑性樹脂において、熱硬化済みの（Ｂ）熱硬化性樹脂と、（Ｃ）熱可塑性樹脂とが接着剤を介さずに接合された試験片を用いての、ＪＩＳ　Ｋ６８５０（１９９４）に基づき室温（２３℃）の雰囲気下で測定された前記試験片の引張せん断強度が１０ＭＰａ以上を示す、請求項１または２に記載のプリプレグ。
【請求項４】
ドレープ性が３°以上である請求項１から３のいずれかに記載のプリプレグ。
【請求項５】
プリプレグの平均厚みが５０μｍ以上４００μｍ以下であり、前記平均厚みを１００％としたとき、（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域の平均厚みが２％以上５５％以下である請求項１から４のいずれかに記載のプリプレグ。
【請求項６】
（Ａ）強化繊維が一方向に配列されている請求項１から５のいずれかに記載のプリプレグ。
【請求項７】
（Ａ）強化繊維の配列する方向に対して直交し、プリプレグシートの表面に平行な方向における引張強度が０．３ＭＰａ以上である請求項６に記載のプリプレグ。
【請求項８】
請求項１から７のいずれかに記載のプリプレグを用い、（Ｂ）熱硬化性樹脂を加熱硬化させた成形体。
【請求項９】
請求項１から７のいずれかに記載のプリプレグの（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在する側の面に、熱可塑性樹脂による成形物が一体化された一体化成形体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、熱硬化性樹脂が強化繊維に含浸されて存在するとともに、熱可塑性樹脂がその表面の少なくとも一部に存在するプリプレグに関する。
【背景技術】
【０００２】
熱硬化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や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る。そのため、上記した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となることが多い。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、予め穴あけなど接合部分を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ることや、穴をあけるために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。
【０００３】
こうした課題に対し、特許文献１には強化繊維と熱硬化性樹脂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開示されている。また、特許文献２では強化繊維と熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料の表面に熱可塑性樹脂を備え、熱可塑性樹脂で形成される部材を射出成形で一体化する手法が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】

【文献】特開２０１８－１６１８０１号公報
特開平１０－１３８３５４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
一般的に、特許文献１に記載されているような接着剤により部材同士を接着する方法は、接着剤の硬化に時間を要する他、接合強度も接着剤自体の強度に依存する場合があった。
【０００６】
特許文献２には、強化繊維と熱硬化性樹脂からなるプリプレグの表面に、熱可塑性樹脂フィルムを積層した後に、加熱・加圧硬化によりプリプレグと熱可塑性樹脂層を一体化させた繊維強化複合材料にその表面の熱可塑性樹脂層へ射出成形により熱可塑性樹脂を含む部材を一体化成形させる手法が開示されている。しかしながら、この手法によって得られた繊維強化複合材料は、熱硬化性樹脂が硬化しているために剛直であり、複雑な表面形状を有する金型を用いて賦形することが困難である。また、硬化した熱硬化性樹脂は表面の粘着性を失うことから、金型内の所望する箇所に正確に固定することできないため効率の良い補強・補剛するために配置精度が劣ることができない。このため、特許文献２に記載の技術は、簡単な平面形状を有する金型内への適用に限定されると考えられる。
【０００７】
本発明の課題は、適度な柔軟性と粘着性を有し、複雑な金型表面への賦形性と金型表面への密着性に優れた、表面に熱可塑性樹脂を有するプリプレグを提供することである。また、本発明のさらなる課題は、当該プリプレグを用いて優れた品位の繊維強化複合材料の成形体、とりわけ複雑な形状でも困難性なく成形体を作製することである。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
前記した課題は、（Ａ）強化繊維、（Ｂ）熱硬化性樹脂、および、（Ｃ）熱可塑性樹脂を含むプリプレグであって、（Ｂ）熱硬化性樹脂は（Ａ）強化繊維に含浸されており、かつ、プリプレグの表面の少なくとも一部に（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在しており、かつ、条件［Ｉ］を満たし、かつ、条件［ＩＩ］または条件［ＩＩＩ］を満たすプリプレグによって解決することができる。
［Ｉ］：（Ｂ）熱硬化性樹脂は、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等速昇温測定した損失正接ｔａｎδ曲線において１００℃を超え１８０℃以下の温度域にピークを有する。
［ＩＩ］：該プリプレグは、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等温測定して求められた損失角δ曲線において、当該損失角δ曲線は極大値を示す点を有し、かつ、当該極大値を示す点よりも短時間側に当該極大値より損失角δが５°以上小さな値を示す点を有する。
［ＩＩＩ］：該プリプレグは、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等温測定して求められた損失角δ曲線において、当該損失角δ曲線は、極大値を有したとしても当該極大値を示す点よりも短時間側に当該極大値より損失角δが５°以上小さな値を示す点を持たないか、極大値を示す点を持たず、損失角δが－１．４°／分以上の傾きでもって５°以上小さくなる降下挙動を示す区間を有する。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、適度な柔軟性と粘着性を有し、複雑な金型表面への賦形性と金型表面への密着性に優れた、表面に熱可塑性樹脂を有するプリプレグを得ることができる。また、本発明のプリプレグを用いることによって、優れた品位の繊維強化複合材料の成形体を得ることができる。さらに、補強・補剛に適用する場合にも、本発明のプリプレグは位置ズレが生じ難く、目的箇所へ効率良く配置することが可能となる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】本発明に係るプリプレグの一実施態様である、（Ａ）強化繊維に（Ｂ）熱硬化性樹脂が含浸された層の全面に（Ｃ）熱可塑性樹脂の層が設けられたプリプレグの模式図（

透視図）である。
【図２】（Ａ）強化繊維に（Ｂ）熱硬化性樹脂が含浸された領域を対象として測定される損失角δ曲線を説明するための図である。
【図３】本発明に係るプリプレグの一実施態様の断面模式図である。
【図４】ドレープ性の評価方法を説明するための模式図である。
【図５】実施例の項で用いた、引張せん断強度評価用サンプルの作製手順を説明するための模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下に本発明について具体的に例を挙げつつ、詳細に説明する。
【００１２】
図１は本発明のプリプレグの一実施態様を示している。図１に示すプリプレグにあっては、（Ｂ）熱硬化性樹脂は（Ａ）強化繊維に含浸されており、また、シート状の形状をしたプリプレグの一方の表面には（Ｃ）熱可塑性樹脂が設けられている。（Ｃ）熱可塑性樹脂は熱溶着性を有するので、表面に存在させることによって、他の部材、特に熱可塑性樹脂が表面に存在する部材との間で短時間かつ良好に溶着接合が可能となる。ここで、（Ｃ）熱可塑性樹脂の存在する形態には特に制限は無く、プリプレグの表面の全てを覆っていても、一部を覆っていても構わない。また、複数の熱可塑性樹脂の領域を島状に設けるような態様であっても構わない。（Ｃ）熱可塑性樹脂が表面に存在する割合としては、安定的な熱溶着性を確保する観点から、（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在する側のプリプレグ表面の面積を１００％として、５０％以上とすることが好ましく、８０％以上とすることがさらに好ましい。この中でもプリプレグの一方の表面を１００％覆う、すなわち表面に層状に設けられる態様が一層好ましい。なお、図１の描画においては、発明の理解を助けるために（Ａ）強化繊維や、斜視からでは実際見えていない辺も実線で示されているが、実際はプリプレグ中に存在する。なお、図１は透視図である。
【００１３】
図１に示すプリプレグは、（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在する面とは反対側の表面においては、（Ｃ）熱可塑性樹脂は存在しない。すなわち、（Ｃ）熱可塑性樹脂はプリプレグの一方の表面にのみ存在し、他方の表面は（Ａ）強化繊維に（Ｂ）熱硬化性樹脂が含浸された層によって形成されている。このような態様とすることで、射出成形やプレス成形の一般的な金型温度（６０～１６０℃）で適度な粘着性を発現し、プリプレグの金型内の位置ズレを抑制することができる。
【００１４】
本発明のプリプレグは、条件［Ｉ］として、（Ｂ）熱硬化性樹脂は動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等速昇温測定した損失正接ｔａｎδ曲線において１００℃を超え１８０℃以下にピークを有する。本発明において動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により測定される（Ｂ）熱硬化性樹脂の損失正接ｔａｎδ曲線は、次のとおりの方法によって求められるものである。すなわち、
ｉ）プリプレグから熱可塑性樹脂の部分を取り除き、熱硬化性樹脂と強化繊維のみからなる一片の試料を調製する。サンプル量は１ｇ程度とする。
【００１５】
ｉｉ）動的粘弾性分析装置を用い、ＪＩＳ　Ｃ６４８１に準拠して、等速昇温測定によりｔａｎδ曲線のピーク温度を求める。ピーク温度は、横軸に温度、縦軸にプリプレグの貯蔵弾性率Ｇ’および損失弾性率Ｇ”の比（Ｇ”／Ｇ’）として求められるｔａｎδをおき、曲線を描く。
測定条件は、次のとおりである。
【００１６】
昇温速度：５℃／分
周波数　：１Ｈｚ　　。
【００１７】

本発明のプリプレグは、温度とｔａｎδの関係から得られるｔａｎδ曲線のピーク温度を１００℃より高くすることで、熱硬化性樹脂の粘着性を抑制して取り扱い性が良好となることから、成形用金型内での配置が容易となる。一方、ｔａｎδ曲線のピーク温度が１００℃以下であると、該プリプレグが室温環境下（２３℃）において粘着性を発現するため取り扱い性が不良となり、成形用金型内への配置が困難となる。また、ｔａｎδ曲線のピーク温度を１８０℃以下とすることで、一般的な金型温度（６０～１６０℃）で適度な柔軟性と粘着性を発現し、複雑な金型表面への賦形性が容易、且つ、プリプレグの金型内の位置ズレを抑制することができる。一方、ｔａｎδ曲線のピーク温度が１８０℃を超えるとプリプレグの固化が進み、一般的な金型の表面温度（６０～１６０℃）で適度な柔軟性と粘着性を発現せず、複雑形状の金型表面への賦形性が困難、且つ、プリプレグの金型内配置において位置ズレを発生させる。すなわち、高耐熱性樹脂をマトリックスとするプリプレグにおいて、熱硬化性樹脂のｔａｎδ曲線のピーク温度が１００℃を超え、１８０℃以下の範囲から外れる場合は、熱可塑性樹脂を含む部材を効率良く補強・補剛し、且つ、優れた外観特性を有する一体化成形体を得ることができない。熱硬化性樹脂のｔａｎδ曲線のピーク温度の好ましい範囲は、１０５℃を超え１６０℃以下、さらに好ましくは１１０℃を超え１４０℃以下である。

【００１８】

なお、熱硬化性樹脂のｔａｎδ曲線のピーク温度は熱硬化性樹脂の硬化度に依存することが知られている。条件［Ｉ］を満たすプリプレグは、例えば、用いる熱硬化性樹脂の硬化温度と時間とを調整してプリプレグ中の熱硬化性樹脂の硬化度を調整することによって得ることができる。

【００１９】

さらに、本発明のプリプレグは、条件［ＩＩ］または条件［ＩＩＩ］を満たす。ここで、条件［ＩＩ］または条件［ＩＩＩ］の充足は、（Ａ）強化繊維に（Ｂ）熱硬化性樹脂が含浸された領域を対象とした測定によって判断される。

【００２０】

条件［ＩＩ］は、（Ａ）強化繊維に（Ｂ）熱硬化性樹脂が含浸された領域が、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等温測定して求められた損失角δ曲線において、当該損失角δ曲線は極大値を示す点を有し、かつ、当該極大値を示す点よりも短時間側に当該極大値より損失角δが５°以上小さな値を示す点を有するというものである。本発明において、前記した損失角δ曲線は、次のとおりの方法によって求められるものである。すなわち、

ｉ）プリプレグに存在する熱可塑性樹脂は取り除き、熱硬化性樹脂と強化繊維のみからなる一片の試料を調製する。さらに、厚みが０．５～３ｍｍ程度、典型的には厚み１ｍｍ程度、となるように積層してサンプルとする。なお、サンプルが一方向材の場合は対称積層とする。

【００２１】

ｉｉ）動的粘弾性分析装置を用い、ＪＩＳ　Ｋ７２４４－１０に準拠して、等温条件で測定する。横軸に経過時間、縦軸にプリプレグの貯蔵弾性率Ｇ’および損失弾性率Ｇ”を用いて求められる損失角δ（°）＝ｔａｎ$^{-1}$（Ｇ”／Ｇ’）をおき、曲線を描く。

【００２２】

測定条件は次のとおりである。なお、測定温度としては下記する３つの測定温度で測定を行い、得られた損失角δ曲線の何れか１つが前記した、あるいは、後述する好ましい損失角δ曲線の条件を充足していれば良い。なお、成形時に採用する金型温度はこの条件が充足される温度あるいはその近傍の温度が選択されるべきである。ちなみに、実施例に用いた熱硬化性樹脂では、射出成形用金型温度１４０℃で一体化成形できることから、測定温度を１４０℃として求めた結果を示している。また、金型温度は低い方がエネルギー効率的に好ましいことから、測定温度１４０℃で前記したあるいは後述する好ましい損失角δ曲線を与えるプリプレグであることが好ましい。

【００２３】

昇温速度：５℃／分

開始速度：３０℃
測定温度：８０℃、１１０℃、または、１４０℃
周波数　：１０Ｈｚ　　。
【００２４】
損失角δ曲線において、短時間側からみて高さ、すなわち正の損失角の変化量が５°以上あるピークを一つ有することにより、射出成形やプレス成形の一般的な金型の表面温度（６０～１６０℃）で適度な柔軟性と粘着性を発現できる。そのため、曲率半径の小さな金型曲面に対しても賦形し易い。また、横型射出成形装置を用いる成形では、垂直に立つ金型面に対してもプリプレグを容易に貼り付けることができるため、型閉時の振動や樹脂充填時の圧力の影響による位置ズレをおこすことなく一体化成形が可能となる。ピークを有する損失角δ曲線の形状としては、傾きが緩くて起伏のない領域６から極大値が発現する図２（ａ）に示す形状（形状１）、および、１．４°／分以上で上昇する正の傾きの曲線から極大値が発現する図２（ｂ）に示す形状（形状２）があり、その中では、形状２であることがより好ましい。これにより、室温環境下（２３℃）におけるプリプレグ表面の粘着性がないため、より一層取り扱い性に優れる。
【００２５】
条件［ＩＩＩ］は、（Ａ）強化繊維に（Ｂ）熱硬化性樹脂が含浸された領域が、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等温測定して求められた損失角δ曲線において、当該損失角δ曲線が図２（ｃ）に示されるような、極大値を有したとしても当該極大値を示す点よりも短時間側に当該極大値より損失角δが５°以上小さな値を示す点を持たないか、極大値を示す点を持たず、損失角δが－１．４°／分以上の傾きで５°以上小さくなる降下挙動を示す区間を有するというものである。この区間の有無は損失角δ曲線が経過時間とともに減少してゆく領域において、５°の低下幅をもつ区間としてその区間における傾きが－１．４°／分以上であるものがあるか否かで判断される。これにより、室温環境下（２３℃）における取り扱い性に優れ、且つ、射出成形やプレス成形の一般的な金型の表面温度（６０～１６０℃）で柔軟性と粘着性を発現する。そのため、平板や曲率半径の大きな金型曲面への賦形が可能である。特に、大面積の高圧成形時には、高い圧力でも耐え得る形状保持性に優れる。
【００２６】
すなわち、損失角δ曲線において、短時間側からみて高さが５°以上あるピークを有するプリプレグは、射出成形やプレス成形の一般的な金型の表面温度（６０～１６０℃）で適度な柔軟性と粘着性を発現するために形状賦形し易いことから、曲率半径の小さい金型曲面に対して好適に用いられる。ピークのないプリプレグは、ピークを有するプリプレグと対比してわずかに剛直である一方で、高い圧力でも耐え得る形状保持性に優れることから、平板や曲率半径の大きな金型曲面の高圧成形に対して好適に用いられる。
【００２７】
また、本発明のプリプレグは、図３に示すように、（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域との境界面をまたいで存在する（Ａ）強化繊維を有していることが好ましい。ここで、「（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域との境界面をまたいで存在する（Ａ）強化繊維」とは、繊維断面のある部分において全周に（Ｂ）熱硬化性樹脂と（Ｃ）熱可塑性樹脂の両方が接している状態、および／または、繊維断面のある部分では全周の全てが（Ｂ）熱硬化性樹脂に接し、且つ、繊維断面の別の部分では全周の全てが（Ｃ）熱可塑性樹脂に接している状態の（Ａ）強化繊維をいう。
【００２８】
このようなプリプレグとすることによって、（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域との両方に（Ａ）強化繊維を介しての結合がなされるので、（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域との接合力が向上し、両者が剥離しがたくなる。そのため、（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域を利用して別の熱可塑樹脂製の部材と一体化させて成形品としても、本発明のプリプレグの（Ｂ

）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域の境界面での剥離が抑制されていることで、成形品の剪断応力による境界面での破壊に強く抗することができる。なお、このような態様においては（Ｃ）熱可塑性樹脂もまた（Ａ）強化繊維に含浸されているといえる。

【００２９】

（Ａ）強化繊維が（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域との境界面をまたいで存在する状態を形成する方法として、（Ａ）強化繊維に（Ｃ）熱可塑性樹脂を溶融させて片側の面から被覆させた後、その反対面から（Ｂ）熱硬化性樹脂を含浸させる方法と、（Ａ）強化繊維に（Ｂ）熱硬化性樹脂を含浸させた後、その表面に（Ｃ）熱可塑性樹脂をシート状、不織布状、あるいは、粒子状の形態で付着させ、加熱・加圧成形することによって、（Ｂ）熱硬化性樹脂と（Ｃ）熱可塑性樹脂の境界面において、両樹脂を共に流動せしめて前記状態を形成する方法が例示できる。この場合の加熱温度は（Ｃ）熱可塑性樹脂が結晶性の場合にはその融点＋３０℃以上、非晶性の場合には（Ｂ）熱硬化性樹脂のガラス転移温度＋３０℃以上の温度を例示できる。（Ｃ）熱可塑性樹脂として耐熱性に優れる樹脂を用いる場合には、熱可塑性樹脂の融点が高いため、先に（Ｃ）熱可塑性樹脂を片側の面から被覆させる方法が好ましい。

【００３０】

本発明のプリプレグは、ＪＩＳ　Ｋ６８５０（１９９４）に基づく試験により得られる、熱硬化済みの（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域との境界面における引張せん断強度が、室温（２３℃）において１０ＭＰａ以上であることが好ましい。このような引張せん断強度を有することによって、他の熱可塑性樹脂製の部材との一体成形において、射出成形やプレス成形のような異なる成形手法を用いても、本発明のプリプレグ中の（Ｂ）熱硬化性樹脂と（Ｃ）熱硬化性樹脂との境界面を基点とした破壊を抑制される。（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域との境界面における引張せん断強度は、より好ましくは２０ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは３０ＭＰａ以上である。該引張せん断強度の上限値は特に限定されないが、１００ＭＰａ以下とすることで実用上は十分である。

【００３１】

本発明のプリプレグは、以下に定義するドレープ性が３°以上であることが好ましい。これにより、射出成形やプレス成形の湾曲面や角部を有する複雑な形状を有する金型へ配置する際の良好な賦形性が得られる。ドレープ性は、より好ましくは１０°以上である。上限値については特に制限はないが、湾曲の度合いが大きくても取り扱い性には劣ることがあるため、９０°以下とすることが好ましい。

【００３２】

ドレープ性とは、プリプレグの柔軟性、すなわち、金型への賦形のしやすさを表す一つの指標である。測定方法は、幅２５ｍｍ、長さ３００ｍｍに切り出し、評価用サンプルを得る。これを室温環境下（２３℃）において、図４に示すように、当該サンプルの端部から１００ｍｍを水平な試験台の上面に粘着テープで固定し、更にその上からセロハンテープで固定する。残りの２００ｍｍの部分は試験台から空中に突き出るように配し、水平になるようにサンプルを保持した後、保持を外して垂下させ、サンプルの保持を開放してから５分後における、自重で撓んだサンプルの先端と試験台の水平面とを基にドレープ角度として評価する。このとき、ドレープ角度は、図４に示すように自重で撓んだサンプル先端の最下点を点ａ、空中に突き出した根元を点ｂとして、点ａから鉛直方向に、点ｂから水平方向に伸ばした際の交点を点ｃとすると、ドレープ角度（θ。図４中符号２１）は以下の式によって示される。この測定を５点行い、その算術平均値をトレープ性とする。なお、図４ではサンプルの撓みが点ｂでのみ生じているが、実際のサンプルではサンプルは弧を描くことが通常である。

【００３３】

ドレープ角度θ（°）＝｛ｔａｎ$^{-1}$（ｌａｃ／ｌｂｃ）｝・（１８０／π）

ここで、ｌａｃは点ａと点ｃ間の距離、ｌｂｃは点ｂと点ｃ間の距離である。

【００３４】
本発明のプリプレグは、プリプレグ全体の平均厚みが５０μｍ以上４００μｍ以下であって、前記平均厚みを１００％としたとき、（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域の平均厚みが２％以上５５％以下であることが好ましい。プリプレグ全体の平均厚みに占める（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域の平均厚みの割合を前記範囲とすることにより、ドレープ性が良好となり、金型への賦形が容易となる。この割合は、より好ましくは１０％以上４０％以下であり、さらに好ましくは１０％以上２５％以下であり、この範囲とすることでさらに、賦形性に加えて、プリプレグの巻取り性、および、解舒性に優れたプリプレグを得ることができる。なお、プリプレグ全体の平均厚み、および、（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域の平均厚みは、光学顕微鏡を用いたプリプレグの断面観察によって以下のとおり測定することができる。
【００３５】
すなわち、プリプレグから縦２０ｍｍ×横２５ｍｍを採取してサンプルとし、以下のように各部の厚みを測定した。前記サンプルの断面をレーザー顕微鏡（キーエンス（株）製、ＶＫ－９５１０）で２００倍に拡大し、熱可塑性樹脂の厚みが０ｍｍの部分を除いて無作為に選定し、且つ、互いの視野が重複しない１０カ所について、撮影をおこなった（例えば、図３に示されるように観察される）。撮影した各画像において、等間隔となるように１０点の測定位置を定め、プリプレグ全体の厚み、熱可塑性樹脂の厚みを測定した。計１００点分の測定データの平均値を代表的なプリプレグ全体の平均厚みＴ、熱可塑性樹脂を含む樹脂領域の平均厚みＴｐとして求めた。なお、その差は熱硬化性樹脂の平均厚みＴｓとした。
【００３６】
本発明のプリプレグは、（Ａ）強化繊維が一方向に配列されていることが好ましい。（Ａ）強化繊維を一方向に配列させることで、熱可塑性樹脂を含む部位を効率良く補強・補剛できる。この場合、（Ａ）強化繊維の配列する方向に対して直交し、シート表面に平行な方向における引張強度（繊維直角方向引張強度）が０．３ＭＰａ以上であることが好ましい。この範囲にすることで、後の工程で熱可塑性樹脂の部材を積層あるいは接合する方法として、射出成形やプレス成形を採用したとき、射出圧力およびプレス圧力による繊維乱れを抑制することができる。前記の引張強度は、より好ましくは１．２ＭＰａ以上であり、この範囲とすることで、とりわけ樹脂の流動性を伴い、高い圧力を発生する射出成形時の射出圧に耐え得ることができる。なお、上限としては特に制限は無く、高いほど好ましいが、１．５ＭＰａ程度とすることが好ましい。
【００３７】
なおここで、繊維直角方向引張強度は以下に記載の方法で測定される。
【００３８】
（Ａ）強化繊維が一方向に配列されたプリプレグを、繊維直角方向を長手方向として幅５０ｍｍ、長さ１５０ｍｍに切り出し、評価用サンプルとする。評価用サンプルを、つかみ治具間の距離が１００ｍｍになるように卓上型精密万能試験機（オートグラフＡＧＳ：島津製作所製）にセットし、室温環境下（２３℃）で１００ｍｍ／分の速度で引張試験を行う。サンプルが破断するまでの最大荷重をＰｍａｘ、サンプルの長手方向に垂直に交わる水平断面積をＡとして、以下の式から繊維直角方向引張強度（ＭＰａ）を計算することで、得ることができる。なお、評価サンプル数は５以上とし、その算術平均値を採用する。なお、引張強度は、引張試験時の降伏応力として求められる値である。
【００３９】
繊維直角方向引張強度（ＭＰａ）＝ Ｐｍａｘ／Ａ 。
【００４０】
本発明の成形体は、前記したプリプレグを金型上で加熱硬化して得た成形体である。既存パーツに対して、所望の補強・補剛箇所と等しい形状となるように金型上で加熱硬化させた成形体は、既存パーツ表面から剥離することなく、優れた補強・補剛効果を発揮する。特に、金型へ再挿入困難な大型パーツに対して効率的に補強・補剛することができる成

形体である。なお、得られた成形体のｔａｎδ曲線のピーク温度１９５℃以上を有する。
【００４１】
本発明の一体化成形体は、前記プリプレグに、熱可塑性樹脂を射出成形またはプレス成形して一体化させた成形体である。前記プリプレグを用いることで熱可塑性樹脂部材の目的箇所へ効率良く補強・補剛することができる。
【００４２】
次に、本発明に好適に用いることができる、（Ａ）強化繊維、（Ｂ）熱硬化性樹脂、および、（Ｃ）熱可塑性樹脂の各々について説明する。
【００４３】
＜（Ａ）強化繊維＞
（Ａ）強化繊維種としては、炭素繊維、ガラス繊維、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、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。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、比重が小さく、高強度、高弾性率であることから炭素繊維が好ましく使用される。
【００４４】
（Ａ）強化繊維の形態としては、図１では、（Ａ）強化繊維は一方向に配列しているが、補強効果が得られる形態であれば特に制限は無く、強化繊維が一方向に引き揃えた長繊維（繊維束）や織物など連続繊維でも、マットや不織布のような不連続繊維でも良い。なお、本明細書において、強化繊維とはこのような強化繊維の集合体の意味で用いられることがある。
【００４５】
さらに、（Ａ）強化繊維は、同一の形態の複数本の繊維から構成されていても、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の単糸数は、通常、３００～６０，０００本であるが、基材の製造を考慮すると、好ましくは、３００～４８，０００本であり、より好ましくは、１，０００～２４，０００本である。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。
【００４６】
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。
【００４７】
＜（Ｂ）熱硬化性樹脂＞
（Ｂ）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。

【００４８】

エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、芳香族ウレア化合物、芳香族アミン化合物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリメルカプタンなどが挙げられる。中でも、アミン化合物として芳香族アミン化合物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。

【００４９】

さらに、エポキシ樹脂には、エポキシ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、エポキシ樹脂に溶解して全体として熱硬化性を呈するので（Ｂ）熱硬化性樹脂の一成分であるとみなされる。ここで「エポキシ樹脂に可溶」とは、熱可塑性樹脂成分をエポキシ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エポキシ樹脂を、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。

【００５０】

エポキシ樹脂に可溶な前記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、１８０℃を超えるガラス転移温度を有することが好ましく、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。

【００５１】

＜（Ｃ）熱可塑性樹脂＞
（Ｃ）熱可塑性樹脂としては、加熱することにより溶融できる樹脂であれば、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であっても良く、また、上述の樹脂およびその共重合体や変性体から選ばれる２種類以上がブレンドされたものであってもよい。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、（Ｃ）熱可塑性樹脂中に６０重量％以上含まれた樹脂あるいは樹脂組成物とすることが好ましい。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。
【００５２】
また、（Ｃ）熱可塑性樹脂を、予め（Ａ）強化繊維に（Ｂ）熱硬化性樹脂を含浸したシート状物に付与するに際しては、様々な付与形態を採用することができる。例えば、（Ｃ）熱可塑性樹脂をシート状あるいは不織布状に成形して積層する方法や、粒子状の（Ｃ）熱可塑性樹脂を前記のシート状物上に散布し、熱を印可して一体化させる方法を挙げることができる。
【００５３】
＜用途＞
本発明の一体化成形体は、プリプレグを射出成形またはプレス成形の金型内に配置して、インサート成形により熱可塑性樹脂を含む部材と一体化することによって得ることができる。本発明の一体化成形体は、航空機構造部材、風車羽、自動車外板やシート、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】
【００５４】
以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲はこれらの実施例に限定して解釈されるものではない。
【００５５】
（１）使用材料
（Ａ）強化繊維
・Ａ－１：炭素繊維（“トレカ（登録商標）”Ｔ７００Ｓ－２４Ｋ、東レ（株）製、ストランド引張強度：４．９ＧＰａ）を等間隔で平行に配列したもの。
・Ａ－２：炭素繊維（目付１９３ｇ／ｍ^2）を平織りした織物。
【００５６】
（Ｂ）熱硬化性樹脂
次の材料を用いて調整した。
・エポキシ樹脂の主剤：
ａ）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）ＭＹ７２

１、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）。
ｂ）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．））。
ｃ）ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（“Ｅｐｃ”（登録商標）８３０、ＤＩＣ（株）製）エポキシ当量：１７０（ｇ／ｅｑ．））。
・エポキシ樹脂の硬化剤：
ｄ）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、活性水素当量：６２（ｇ／ｅｑ．））。
・粘度調整剤：
ｅ）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）。

【００５７】
前記材料を用い、下記方法に従って熱硬化性樹脂Ｂ－１およびＢ－２を作製した。
・Ｂ－１：ａ）テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（６０質量部）、ｂ）ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（４０質量部）、ｅ）ポリエーテルスルホン（１０質量部）を混練装置中に投入し、加熱混練を行って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、ｄ）４，４’－ジアミノジフェニルスルホン（４５質量部）を加えて撹拌することにより、熱硬化性樹脂Ｂ－１を得た。
・Ｂ－２：ａ）テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（６０質量部）、ｃ）ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（４０質量部）、ｅ）ポリエーテルスルホン（１０質量部）を混練装置中に投入し、加熱混練を行って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、ｄ）４，４’－ジアミノジフェニルスルホン（４５質量部）を加えて撹拌することにより、熱硬化性樹脂Ｂ－２を得た。

【００５８】
（Ｃ）熱可塑性樹脂
・Ｃ－１：ポリアミド６（“アミラン”（登録商標）ＣＭ１００７（東レ（株）製、融点２２５℃））からなる目付１０ｇ／ｍ^{2}のフィルムを用いた。
・Ｃ－２：ポリアミド６（“アミラン”（登録商標）ＣＭ１００７（東レ（株）製、融点２２５℃））からなる目付３０ｇ／ｍ^{2}のフィルムを用いた。
・Ｃ－３：ポリアミド６（“アミラン”（登録商標）ＣＭ１００７（東レ（株）製、融点２２５℃））からなる目付８５ｇ／ｍ^{2}のフィルムを用いた。
・Ｃ－４：酸変性ポリプロピレン（“アドマー”（登録商標）ＱＢ５１０（三井化学（株）性、融点１６５℃））からなる目付３０ｇ／ｍ^{2}のフィルムを用いた。
・Ｃ－５：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℃））からなる目付３０ｇ／ｍ^{2}のフィルムを用いた。

【００５９】
（Ｄ）射出成形材料
・Ｄ－１：二軸押出機中に、ポリアミド６を８０部および前記Ｔ７００Ｓを２０部投入し、２５０℃の加熱混練を行い、射出成形用のペレットを得た。ペレット中のＴ７００Ｓの平均繊維長は０．１ｍｍであった。
・Ｄ－２：二軸押出機中に、酸変性ポリプロピレンを８０部および前記Ｔ７００Ｓを２０部投入し、２５０℃の加熱混練を行い、射出成形用のペレットを得た。ペレット中のＴ７００Ｓの平均繊維長は０．１ｍｍであった。
・Ｄ－３：二軸押出機中に、ポリエーテルケトンケトンを８０部および前記Ｔ７００Ｓを２０部投入し、３６０℃の加熱混練を行い、射出成形用のペレットを得た。ペレット中のＴ７００Ｓの平均繊維長は０．１ｍｍであった。

【００６０】
（Ｅ）熱可塑性板材
・Ｅ－１：ポリアミド６を８０部および前記Ｔ７００Ｓを２０部からなるランダム配向繊

維強化熱可塑性樹脂を用いた。板厚は５ｍｍであった。
・Ｅ－２：酸変性ポリプロピレンを８０部および前記Ｔ７００Ｓを２０部からなるランダム配向繊維強化熱可塑性樹脂を用いた。板厚は５ｍｍであった。
・Ｅ－３：ポリエーテルケトンケトンを８０部および前記Ｔ７００Ｓを２０部からなるランダム配向繊維強化熱可塑性樹脂を用いた。板厚は５ｍｍであった。
【００６１】
（２）プリプレグの作製方法
以下に、本実施例の項で用いたプリプレグの作製方法を示す。
【００６２】
[第Ｉの方法]
（Ａ）強化繊維（各実施例・比較例の項に記載。第ＩＩ、第ＩＩＩの方法において同様）からなる目付１９３ｇ／ｍ^{2}の強化繊維シートを引き出し、該強化繊維シートを走行させつつ、所定の（Ｃ）熱可塑性樹脂のフィルム（各実施例・比較例の項に記載。第ＩＩ、第ＩＩＩの方法において同様）を前記強化繊維シート上に配置して、ＩＲヒータで加熱して（Ｃ）熱可塑性樹脂を溶融し、前記強化繊維シート片面の全面に付着させ、（Ｃ）熱可塑性樹脂の溶融温度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。次いで、所定の（Ｂ）熱硬化性樹脂（各実施例・比較例の項に記載。第ＩＩ、第ＩＩＩの方法において同様）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、上記中間体の（Ｃ）熱可塑性樹脂の含浸を行った面とは反対側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繊維強化樹脂中間体に含浸させ、プリプレグを得た。このとき、当該プリプレグのｔａｎδ曲線のピーク温度は、ヒートロールを通る繊維束／ロール間の接触時間とロール温度によって調整される。なお、繊維束／ロール間の接触時間は、ロール段数ならびに繊維束の通過速度によって調整を行った。なお、含浸時の強化繊維シートの走行方向は、強化繊維が一方向に配列されているプリプレグの場合は強化繊維に対して長手方向であり、強化繊維織物によるプリプレグの場合は織物の長尺方向である。
【００６３】
[第ＩＩの方法]
（Ｂ）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、熱硬化性樹脂のフィルムを作製した。この樹脂フィルムを、（Ａ）強化繊維からなる目付１９３ｇ／ｍ^{2}の強化繊維シート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強化繊維シートに含浸させて繊維強化樹脂中間体を得た。前記繊維強化樹脂中間体の表面に（Ｃ）熱可塑性樹脂のフィルムを配置して、加熱加圧しながら（Ｃ）熱可塑性樹脂を含浸させ、プリプレグを得た。当該プリプレグのｔａｎδ曲線のピーク温度は、上記記載の方法と同様にして、ヒートロールを通る繊維束／ロール間の接触時間とロール温度によって調整した。
【００６４】
[第ＩＩＩの方法]
（Ｂ）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、熱硬化性樹脂のフィルムを作製した。この樹脂フィルムを、（Ａ）強化繊維からなる目付１９３ｇ／ｍ^{2}の強化繊維シート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強化繊維シートに含浸させ、プリプレグを得た。当該プリプレグのｔａｎδ曲線のピーク温度は、上記記載の方法と同様にして、ヒートロールを通る繊維束／ロール間の接触時間とロール温度によって調整した。
【００６５】
（３）動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）による損失正接ｔａｎδピーク温度の測定
プリプレグから（Ｂ）熱硬化性樹脂が（Ａ）強化繊維に含浸された領域のみの一片を１ｇ程度採取してサンプルとし、同サンプルに対して、ＪＩＳ　Ｃ６４８１に準拠し、動的粘弾性分析装置（ＡＲＥＳレオメーター：ＴＡインスツルメント社製）を用いてＤＭＡ法に

より、ｔａｎδ曲線のピーク温度を求めた。各プリプレグの貯蔵弾性率Ｇ’および損失弾性率Ｇ”の比から得られるｔａｎδ＝Ｇ”／Ｇ’曲線において、そのピークに対応する温度を評価した。昇温速度は５℃／分、周波数ｆは１Ｈｚで等速昇温測定した。

【００６６】

（４）動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）による損失角δ曲線の測定

プリプレグから（Ｂ）熱硬化性樹脂が（Ａ）強化繊維に含浸された領域のみを採取し、測定に供した。ただし、試料の厚みが１mmに充たないときは、１mm程度の厚みとなるよう積層を行い、また、一軸方向材にあっては（Ａ）強化繊維の繊維方向を０°とし、繊維直角方向を９０°と定義して、［０°／９０°］Ｓ（記号Ｓは鏡面対象を示す）で積層してサンプルとした。同サンプルに対して、ＪＩＳ　Ｋ７２４４－１０に準拠し、動的粘弾性分析装置（ＡＲＥＳレオメーター：ＴＡインスツルメント社製）を用いてＤＭＡ法により、損失角δ（＝ｔａｎ－１（Ｇ”／Ｇ’））を等温測定した。３０℃から１４０℃まで昇温速度５℃／分で等速昇温した後、１４０℃で等温測定を開始した。周波数は１０Ｈｚで測定した。ちなみに、１４０℃は一体化成形において良く用いられる金型温度として採用した。

【００６７】

（５）境界面の繊維の確認方法

プリプレグから縦１０mm×横１０mmを採取してサンプルとし、以下の手順で（Ｂ）熱硬化性樹脂の樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂の樹脂領域の境界面をまたぐ（Ａ）強化繊維の存在を確認した。前記サンプルは無作為に選定した１０カ所から採取し、各サンプルをメチルアルコールで３０分間超音波洗浄を行い、（Ｃ）熱可塑性樹脂を除去した。得られたサンプルを走査型電子顕微鏡（ＶＫ－９５１０：キーエンス（株）製）にて観察した。１０カ所分のサンプル表面全てにおいて、各1本以上の繊維がむき出されている状態が観察された場合には、（Ｂ）熱硬化性樹脂と（Ｂ）熱硬化性樹脂の境界面をまたぐ（Ａ）強化繊維が存在すると判定した。

【００６８】

（６）ドレープ性

図４に示すように、プリプレグを、幅２５mm、長さ３００mmに切り出し、評価用サンプルとした。なお、強化繊維が一方向に配列されているプリプレグの場合は繊維長手方向を試料の長さ方向とし、強化繊維織物によるプリプレグの場合は織物の長尺を試料の長手方向とした。室内環境下（２３℃）において、当該サンプルの端部から１００mmを水平な試験台の上面に粘着テープで固定し、更にその上からセロハンテープで固定する。残りの２００mmの部分を空中に突き出し、水平になるようにサンプルを保持した後、保持を外して垂下させてから５分後における、サンプルの先端が自重で撓んだ角度をドレープ性として評価した。このとき、自重で撓んだサンプル先端の最下点を点ａ、空中に突き出した根元を点ｂとして、点ａから鉛直方向に、点ｂから水平方向に伸ばした際の交点を点ｃとし、ドレープ角度θは以下の式によって示される。この測定を５点行い、その算術平均値をトレープ性とする。

ドレープ角度θ（°）＝｛ｔａｎ－１（ｌａｃ／ｌｂｃ）｝・（１８０／π）

ここで、ｌａｃは点ａと点ｃ間の距離、ｌｂｃは点ｂと点ｃ間の距離である。

【００６９】

（７）プリプレグ、熱可塑性樹脂層、熱硬化性樹脂層の厚み

プリプレグから縦２０mm×横２５mmを採取してサンプルとし、以下のように各部の厚みを測定した。前記サンプルの断面をレーザー顕微鏡（ＶＫ－９５１０：キーエンス（株）製）で２００倍に拡大し、熱可塑性樹脂の厚みが０mmの部分を除いて無作為に選定し、且つ、互いの視野が重複しない１０カ所について、撮影をおこなった（例えば、図３に示されるように観察される）。撮影した各画像において、等間隔となるように１０点の測定位置（厚み測定用垂基線。１５）を定め、プリプレグの全体厚み、熱可塑性樹脂層の厚みを測定した。計１００点分の測定データの平均値を代表的なプリプレグ厚みＴ、熱可塑性樹脂層の厚みＴｐとし、その差を熱硬化性樹脂層の厚みＴｓとした。

【００７０】
（８）繊維直角方向引張強度
強化繊維が一方向に配列されているプリプレグについて、強化繊維の配向する方向に対して直角の方向を長手方向として幅５０ｍｍ、長さ１５０ｍｍに切り出し、評価用サンプルとした。評価用サンプルを、つかみ治具間の距離が１００ｍｍになるように卓上型精密万能試験機（オートグラフＡＧＳ：島津製作所製）にセットし、室温環境下（２３℃）で１００ｍｍ／分の速度で引張試験を行った。サンプルが破断するまでの最大荷重をＰｍａｘ、サンプルの長手方向に垂直に交わる水平断面積をＡとして、以下の式から繊維直角方向引張強度（ＭＰａ）を計算した。
【００７１】
繊維直角方向引張強度（ＭＰａ）＝ Ｐｍａｘ／Ａ 。
【００７２】
（９）取り扱い性
本発明のプリプレグを室温環境下（２３℃）で取り扱った際の作業手袋への貼り付き性の観点から、扱い易さについて以下の４段階で相対的に評価した。
◎ ：プリプレグを手に取った際に、作業手袋に貼り付かず、樹脂も付着しない。
〇：プリプレグを手に取った際に、作業手袋に貼り付かないが、わずかに樹脂が付着する。
△：プリプレグを手に取った際に、作業手袋に貼り付くが、プリプレグに含まれる（Ａ）強化繊維の配向は乱れない。
×：プリプレグを手に取った際に、作業手袋に貼り付き、プリプレグに含まれる（Ａ）強化繊維の配向が乱れる。
【００７３】
（１０）成形体の成形
プリプレグを（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在しない面と射出成形の金型面とが接するようにして、１４０℃に予備加熱された金型上に置き、完全硬化するまで保持することで、金型形状に即した成形体を得た。
【００７４】
（１１）一体化成形体の成形
以下に、射出成形およびプレス成形による方法をそれぞれ示す。
【００７５】
[射出成形による一体化]
プリプレグを（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在しない面と射出成形の金型面とが接するようにして、１４０℃に予備加熱された金型内に挿入し、（Ｄ）射出成形材料を金型内に射出充填することによって、プリプレグによって補強・補剛された一体化成形体を得た。ここで、（Ｄ）射出成形材料は加熱シリンダー内で射出成形材料の融点＋３０℃に加熱溶融し、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、射出速度９０ｍｍ／秒、射出圧力２００ＭＰａ、背圧０．５ＭＰａで射出成形した。
【００７６】
一体化成形に用いた射出成形用金型は、縦３００ｍｍ×横３００ｍｍの平面に、半径２５ｍｍ×高さ２８０ｍｍの円柱における弧の長さ３０２ｍｍの曲面を有するものである。
【００７７】
[プレス成形による一体化]
プリプレグの（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在する面と（Ｅ）熱可塑性板材を重ねた後、（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在しない面と１４０℃に予備加熱された平板金型面とが接するように配置し、プレス機で圧力を加え、（Ｅ）熱可塑性板材の融点＋３０℃まで昇温後、１分間保持してから降温し、一体化成形体を得た。なお、プレス機で加える圧力として、低圧力（０．５ＭＰａ）の場合と、高圧力（５．０ＭＰａ）の場合との２条件で評価を行った。
【００７８】
（１２）金型との密着性
上記一体化成形体の成形時において、プリプレグを射出成形用金型内に配置した際の金型

への密着性について、以下の４段階で相対的に評価した。
◎：プリプレグを金型に押し当ててから３秒未満で金型と密着し、金型上で位置ズレが発生しなかった。
〇：プリプレグを金型に押し当ててから３秒以上１０秒未満で金型と密着し、かつ、成形回数５回において５回とも金型上で位置ズレが発生しなかった。
△：プリプレグを金型に押し当ててから３秒以上１０秒未満で金型と密着したが、密着性は不安定であり、成形回数５回において２～４回の範囲で金型上での位置ズレが発生しなかった。
×：プリプレグを金型に押し当ててから１０秒以上経過しても金型と密着しにくく、成形回数５回において０～１回の範囲で金型上での位置ズレが発生しなかった。

【００７９】
（１３）金型曲面への賦形性
上記一体化成形体の成形時において、プリプレグを射出成形用金型へ配置した際の金型曲面への賦形性について、以下の４段階で相対的に評価した。
◎：プリプレグを金型に押し当ててから３秒未満で柔軟性を発現し、プリプレグが湾曲した金型表面に沿って賦形できた。
〇：プリプレグを金型に押し当ててから３秒以上１０秒未満で柔軟性を発現し、かつ、成形回数５回において５回とも湾曲した金型表面に沿って賦形できた。
△：プリプレグを金型に押し当ててから３秒以上１０秒未満で柔軟性を発現したが、柔軟性は不安定であり、成形回数５回において２～４回の範囲で湾曲した金型表面に沿った賦形ができた。
×：プリプレグを金型に押し当ててから１０秒以上経過しても柔軟性が低いために、成形回数５回において０～１回の範囲で湾曲した金型表面に沿った賦形ができた。

【００８０】
なお、金型との密着性ならびに金型曲面への賦形性を合わせて相対的に評価することで、本発明のプリプレグにおける成形性を表す。

【００８１】
（１４）一体化成形体の外観評価
上記一体化成形体の成形後において、プリプレグの成形品内部方向へのズレ、成形品側面方向へのズレ、繊維直進性の維持、および、プリプレグ内部に発生した隙間の有無の観点に基づき、次の４段階で評価した。
◎：いずれも良好なもの
〇：いずれか１点で劣るもの
△：いずれか２点で劣るもの
×：いずれか３点以上で劣るもの。

【００８２】
（１５）引張せん断強度評価
以下に、引張せん断評価用サンプルの作製手順および評価方法を示す。

【００８３】
対応する実施例または比較例で用いた（Ｂ）熱硬化性樹脂を用い、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、熱硬化性樹脂のフィルムを作製した。この樹脂フィルムを、対応する実施例または比較例で用いた（Ａ）強化繊維からなる目付１９３ｇ／ｍ^{2}の強化繊維シート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強化繊維に含浸させ、幅２００ｍｍ×長さ１５０ｍｍの大きさにカットし、プリプレグ（便宜上、下層プリプレグという）を得た。なお、当該下層プリプレグのｔａｎδ曲線のピーク温度は３０℃未満となるようヒートロールを通る繊維束／ロール間の接触時間とロール温度によって調整した。

【００８４】
次いで、（Ａ）強化繊維が一方向に配列されているプリプレグである場合は、実施例または比較例で作製したプリプレグ１枚を幅２００ｍｍ×長さ１５０ｍｍの大きさにカットし

、前記の下層プリプレグ７枚に、次いで、（Ａ）強化繊維の繊維方向を０°とし、繊維直角方向を９０°と定義して、（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む面が外に面した面として表れるように［０°／９０°］２Ｓ（記号Ｓは鏡面対象を示す）と積層し、積層体を得た。

【００８５】

また、（Ａ）強化繊維が平織りした織物からなる場合は、実施例または比較例で作製したプリプレグ１枚を幅２００ｍｍ×長さ１５０ｍｍの大きさにカットし、前記の下層プリプレグ７枚に、（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む面が外に面した面として表れるように積層し、積層体を得た。

【００８６】

なお、試料に（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む面が存在しない場合には、（Ａ）強化繊維が配向する方向を０°とし、当該方向に直交する方向を９０°として、表裏面を区別することなく［０°／９０°］２Ｓ（記号Ｓは鏡面対象を示す）と積層した。

【００８７】

射出成形による一体化成形体の引張せん断評価では、図５に示す引張せん断強度評価用サンプルを作製するための射出成形用金型内に、実施例または比較例で作製したプリプレグが金型の側の面とは反対側の面となるように前記積層体を配置した。次いで、射出成形機（Ｊ１５０ＥII－Ｐ：ＪＳＷ社製）を用いて、射出成形材料（各実施例・比較例の項に記載）を金型内に導入し、幅２００ｍｍ×長さ１２．５ｍｍの領域において射出成形材料と前記積層体とが接合した引張せん断強度評価用の一体化成形体を作製した。その後、該一体化成形体をオーブンの中に入れ、加熱処理により（Ｂ）熱硬化性樹脂を完全に硬化させた。ここで、（Ｄ）射出成形材料は加熱シリンダー内で融点＋３０℃に加熱溶融させ、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、射出速度９０ｍｍ／秒、射出圧力２００ＭＰａ、背圧０．５ＭＰａで射出成形した。得られた引張せん断強度評価用の一体化成形体を、表面の繊維方向がサンプルの長手方向となるようにして、幅１８０ｍｍ×長さ１７２．５ｍｍの大きさにカットした後、真空オーブン中で２４時間乾燥させ、ＩＳＯ４５８７：１９９５（ＪＩＳ　Ｋ６８５０（１９９４））に準拠してタブ接着し、幅２５ｍｍでカットすることで、引張せん断強度評価用サンプルを得た。

【００８８】

プレス成形による一体化成形体の引張せん断評価では、図５に示したと同じ凹凸形状を有する、引張せん断強度評価用サンプルを作製するためのプレス成形用金型内に、実施例または比較例で作製したプリプレグが金型の側の面とは反対側の面となるように前記積層体を配置した。次いで、プレス成形用金型内に配置できるように融点＋３０℃で加熱加圧成形して厚みを調整後、幅２００ｍｍ×長さ１５０ｍｍにカットした熱可塑板材（各実施例・比較例の項に記載）を用意した。幅２００ｍｍ×長さ１２．５ｍｍの領域において前記積層体と接合するように前記熱可塑板材をプレス成形用金型内に配置し、引張せん断強度評価用の一体化成形体を作製した。ここで、金型温度は予め１４０℃に予熱しており、前記積層体および熱可塑板材を金型内に配置後、熱可塑板材の融点＋３０℃まで昇温してから低圧力（０．５ＭＰａ）の場合と、高圧力（５．０ＭＰａ）の場合との２条件でそれぞれ加熱加圧成形を行った。１分加圧状態を保持後、降温して引張せん断強度評価用の一体化成形体を取り出し、表面の繊維方向がサンプルの長手方向となるようにして、幅１８０ｍｍ×長さ１７２．５ｍｍの大きさにカットした後、真空オーブン中で２４時間乾燥させ、ＩＳＯ４５８７：１９９５（ＪＩＳ　Ｋ６８５０（１９９４））に準拠してタブ接着し、幅２５ｍｍでカットすることで、引張せん断強度評価用サンプルを得た。

【００８９】

得られた引張せん断強度評価用サンプルを、ＩＳＯ４５８７：１９９５（ＪＩＳ　Ｋ６８５０（１９９４））に基づき、室温環境下（２３℃）にて測定した。

【００９０】

なお、この評価において、（Ａ）強化繊維が一方向に配列されているプリプレグの場合は強化繊維の長手方向に沿うように実施例および比較例のプリプレグを調製し、強化繊維織物によるプリプレグの場合は織物の長尺方向に沿うように実施例および比較例のプリプ

レグを調製した。

【００９１】

（比較例１）

（Ａ）強化繊維としてＡ－１、（Ｂ）熱硬化性樹脂としてＢ－１を用いて、第ＩＩＩの作製方法によって、表１に示すｔａｎδ曲線のピーク温度を有したプリプレグを作製した。その後、該プリプレグを射出成形用金型内に挿入し、射出成形材料としてＤ－１を用いてインサート射出成形を実施した。また別に前記の第ＩＩＩの作製方法で作製したプリプレグをプレス成形用金型内に挿入し、熱可塑板材としてＥ－１を用いてプレス成形を実施した。プリプレグの特性、成形性、得られた射出成形後の一体化成形体およびプレス成形後の一体化成形体の評価結果を表１にまとめた。

【００９２】

成形性は良好であったが、得られた一体化成形体の引張せん断強度は何れも極めて低かった。

【００９３】

（実施例１、実施例２）

（Ａ）強化繊維としてＡ－１、（Ｂ）熱硬化性樹脂としてＢ－１、（Ｃ）熱可塑性樹脂としてＣ－４を用いて、第ＩＩの作製方法によって、表１に示すｔａｎδ曲線のピーク温度を有したプリプレグを作製した。その後、該プリプレグを射出成形用金型内に挿入し、射出成形材料としてＤ－２を用いてインサート射出成形を実施した。また別に前記の第ＩＩの作製方法で作製したプリプレグをプレス成形用金型内に挿入し、熱可塑板材としてＥ－２を用いてプレス成形を実施した。プリプレグの特性、成形性、得られた射出成形後の一体化成形体およびプレス成形後の一体化成形体の評価結果を表１にまとめた。

【００９４】

成形性は良好で、何れも一体化成形体として満足する引張せん断強度を発現した。

【００９５】

（比較例２、比較例４、実施例５～８）

表１に示す（Ａ）強化繊維、（Ｂ）熱硬化性樹脂、（Ｃ）熱可塑性樹脂を用いて、第Ｉの作製方法によって、表１に示すｔａｎδ曲線のピーク温度を有したプリプレグを作製した。その後、該プリプレグを射出成形用金型内に挿入し、射出成形材料としてＤ－１を用いてインサート射出成形を実施した。また別に前記の第Ｉの作製方法で作製したプリプレグをプレス成形用金型内に挿入し、熱可塑板材としてＥ－１を用いてプレス成形を実施した。プリプレグの特性、成形性、得られた射出成形後の一体化成形体およびプレス成形後の一体化成形体の評価結果を表１にまとめた。

【００９６】

比較例２は一体化成形体の繊維直進性が大きく乱れており、比較例４はプリプレグが金型内で動き目的箇所へ配置することができなかった。一方で、実施例５～８は接合強度が高く、特に実施例６と７は、室温環境下での取り扱い性に加え、金型との密着性ならびに金型曲面への賦形性から表される成形性も良好でありながら極めて高い引張せん断強度を発現した。また、実施例８は、室温環境下（２３℃）での取扱い性に一層優れ、成形性は実施例５～７に対して劣ったが、高圧プレス成形による一体化成形体においても繊維直進性の乱れなく、外観は同条件でプレス成形した実施例６および実施例７よりも良好であった。

【００９７】

（比較例３）

（Ａ）強化繊維としてＡ－２、（Ｂ）熱硬化性樹脂としてＢ－１、（Ｃ）熱可塑性樹脂としてＣ－２を用いて、第Ｉの作製方法によってプリプレグを作製した。その後、該プリプレグを射出成形用金型内に挿入し、射出成形材料としてＤ－１を用いてインサート射出成形を実施した。また別に前記の第Ｉの作製方法で作製したプリプレグをプレス成形用金型内に挿入し、熱可塑板材としてＥ－１を用いてプレス成形を実施した。プリプレグの特性、成形性、得られた射出成形後の一体化成形体およびプレス成形後の一体化成形体の評価

結果を表１にまとめた。
【００９８】
一体化成形体は、何れも配置したプリプレグの端部から繊維が乱れるものだった。
【００９９】
（実施例３、実施例４）
表１に示す（Ａ）強化繊維、（Ｂ）熱硬化性樹脂、（Ｃ）熱可塑性樹脂を用いて、第Ｉの作製方法によって、表１に示すｔａｎδ曲線のピーク温度を有したプリプレグを作製した。その後、該プリプレグを射出成形用金型内に挿入し、射出成形材料としてＤ－１を用いてインサート射出成形を実施した。また別に前記の第Ｉの作製方法で作製したプリプレグをプレス成形用金型内に挿入し、熱可塑板材としてＥ－１を用いてプレス成形を実施した。プリプレグの特性、成形性、得られた射出成形後の一体化成形体およびプレス成形後一体化成形体の評価結果を表１にまとめた。
【０１００】
実施例４は、プリプレグの剛性が高かったものの金型への密着性は良く、一体化成形することが可能であった。実施例３および４は、それぞれ射出一体化成形体における繊維直進性はわずかに損なわれている箇所があったものの、優れた引張せん断強度を発現した。一方で、高圧プレス成形による一体化成形体は、樹脂流れに伴って繊維直進性が大きく乱れて拡がり、形状保持できなかった。
【０１０１】
（実施例９）
（Ａ）強化繊維としてＡ－２、（Ｂ）熱硬化性樹脂としてＢ－１、（Ｃ）熱可塑性樹脂としてＣ－２を用いて、第Ｉの作製方法によって、表１に示すｔａｎδ曲線のピーク温度を有したプリプレグを作製した。その後、該プリプレグを射出成形用金型内に挿入し、射出成形材料としてＤ－１を用いてインサート射出成形を実施した。また別に前記の第Ｉの作製方法で作製したプリプレグをプレス成形用金型内に挿入し、熱可塑板材としてＥ－１を用いてプレス成形を実施した。プリプレグの特性、成形性、得られた射出成形後の一体化成形体およびプレス成形後の一体化成形体の評価結果を表１にまとめた。
【０１０２】
射出一体化成形体は、比較例３よりも繊維直進性が保持できた外観に優れるものだったが、高圧プレス成形を行った一体化成形体の外観は、プリプレグ端部から繊維直進性が乱れた。
（実施例１０～１２）
（Ａ）強化繊維としてＡ－１、（Ｂ）熱硬化性樹脂としてＢ－２、（Ｃ）熱可塑性樹脂としてＣ－５を用いて、第Ｉの作製方法によって、表２に示すｔａｎδ曲線のピーク温度を調整したプリプレグを作製した。その後、該プリプレグを射出成形用金型内に挿入し、射出成形材料としてＤ－３を用いてインサート射出成形を実施した。また別に前記の第Ｉの作製方法で作製したプリプレグをプレス成形用金型内に挿入し、熱可塑板材としてＥ－３を用いてプレス成形を実施した。プリプレグの特性、成形性、得られた射出成形後の一体化成形体およびプレス成形後の一体化成形体の評価結果を表１にまとめた。
【０１０３】
何れの一体化成形体においても、金型との密着性ならびに金型曲面への賦形性から表される成形性は良好であり、良好な外観であった。特に、実施例１０は成形性に優れ、極めて高い引張せん断強度を発現した。一方で、高圧プレス成形においては、実施例１１および実施例１２の外観の方が実施例１０と対比して良好であった。
【０１０４】
（まとめ）
全ての実施例において、一体化成形体において測定された引張せん断強度は１０ＭＰａを上廻るものであったので、各実施例で作製されたプリプレグの硬化済の（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域と（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域との境界面における引張せん断強度は、１０ＭＰａを上廻る値であると推定される。

【０１０５】
実施例１は比較例１と対比して、一体化成形体の引張せん断強度に優れる結果となった。これは、実施例１のプリプレグの表面には熱溶着性を有する（Ｃ）熱可塑性樹脂が被覆するため、射出材料との一体化ができたためである。一方、（Ｃ）熱可塑性樹脂を被覆しない比較例１のプリプレグは、見かけ上は射出材料と一体化できたものの、人力によって容易に剥がせるような極めて低い引張せん断強度であった。
【０１０６】
比較例２、４および実施例５～１２との対比により、ｔａｎδ曲線のピーク温度が１００℃を超え１８０℃以下であることによって、射出成形用金型上との密着性ならびに賦形性が良好となり成形性に優れることが確認された。これは、金型上で適度な粘着性と柔軟性を発現するためと考えられ、本効果によって外観ならびに引張せん断強度に優れる一体化成形体が得られた。特に、実施例６、７、１０は成形性と一体化成形体の外観のバランスに優れた。これは、ｔａｎδ曲線のピーク温度が１１０℃以上１４０℃以下程度であることによって、（Ａ）強化繊維の直進性を保持しながら、金型表面からの加熱により良好な密着性と柔軟性を得ることができたためと考えられた。
【０１０７】
比較例２と比較例３は概ね一致する結果であった。これは、当該プリプレグの（Ａ）強化繊維が織物であっても一方向に配列されたもの同様に、ｔａｎδ曲線のピーク温度が１００℃以下であることから、インサート射出成形時の射出圧によってプリプレグ端部の繊維直線性が損なわれるためであると考えられた。なお、（Ａ）強化繊維が織物と一方向に配列された何れの場合においても、同様の形状保持性を示すことは、実施例５と実施例９の対比によっても確認された。
【０１０８】
実施例９は比較例３と比較して、一体化成形体の外観に優れた。これは、（Ａ）強化繊維が織物である場合にも、（Ｂ）熱硬化性樹脂が特定のｔａｎδ曲線のピーク温度を有することによって繊維の直進性が保持され易くなったためであると考えられた。
【０１０９】
実施例３～１２の対比により、プリプレグの製造方法が異なる場合においても、ｔａｎδ曲線のピーク温度を調整することによって同程度の成形性と一体化成形体の外観を得られることが確認された。なお、実施例３と実施例４および実施例５との比較において、（Ｃ）熱可塑性樹脂の層の厚みが異なるものを使用した結果、厚みの薄い実施例３は、実施例４および実施例５と比較し、ドレープ性に優れるものの、引張せん断強度は若干劣るものとなった。
【０１１０】
実施例６は実施例１と比較して、一体化成形後の引張せん断強度にさらに優れる結果であり、（Ａ）強化繊維が（Ｂ）熱硬化性樹脂と（Ｃ）熱可塑性樹脂の境界面をまたぐことによって強固な接合力を発現できると考えられた。なお、本傾向は、実施例２と実施例７との対比によっても確認された。
【０１１１】
実施例８は実施例６よりも成形性が優れず、これは当該プリプレグの柔軟性が低く、剛直であることが起因すると考えられた。さらに、実施例４においても金型曲面への賦形性は実施例６に対して劣り、これは（Ｃ）熱可塑性樹脂の厚みが厚く柔軟性が低いためであると考えられた。
実施例３は金型曲面での密着性ならびに賦形性に優れるものの、一体成形品の外観は実施例６に対してわずかに劣った。これは、当該プリプレグの繊維直角方向引張強度が低いために、加熱加圧成形時の圧力や樹脂流動によって繊維直進性が損なわれるためであると考えられた。実施例１１と実施例１２の比較において、柔軟性の差異は見られたものの、いずれも適切な条件［ＩＩ］の範囲内であったため、使用に適したプリプレグとなることを確認できた。
【０１１２】

実施例６と実施例１０、実施例８と実施例１１をそれぞれ対比することにより、使用材料が異なる何れのプリプレグにおいても、ｔａｎδ曲線のピーク温度を調整することによって、同程度の成形性と一体化成形の外観を得られることが確認された。また、損失角δ曲線において、高さ５°以上のピークを持たないプリプレグは、室温環境下（２３℃）での取り扱い性に一層優れることも確認された。一方で、金型との密着性と金型曲面への賦形性から表される成形性が劣るものの、高圧プレス成形ときにも繊維直進性の乱れが少なく、形状保持性に優れることが示唆された。

【０１１３】

【表１－１】

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	実施例７	実施例８
プリプレグの構成	（Ａ）強化繊維			Ａ－１	Ａ－１	Ａ－１	Ａ－１	Ａ－１	Ａ－１	Ａ－１	Ａ－１
	（Ｂ）熱硬化性樹脂			Ｂ－１	Ｂ－１	Ｂ－２	Ｂ－２	Ｂ－１	Ｂ－１	Ｂ－１	Ｂ－１
	（Ｃ）熱可塑性樹脂			Ｃ－４	Ｃ－４	Ｃ－１	Ｃ－３	Ｃ－２	Ｃ－２	Ｃ－２	Ｃ－２
プリプレグの製造方法				Ⅱ	Ⅱ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ
プリプレグの特性	熱硬化性樹脂の損失正接tanδ曲線のピーク温度		℃	112	150	102	101	101	112	138	178
	熱硬化性樹脂／熱可塑性樹脂の境界面をまたぐ強化繊維の有無		－	無	無	有	有	有	有	有	有
	ドレープ性		°	5.5	3.4	9.9	4.2	8.9	5.5	3.8	2.9
	損失角δ曲線が、極大値を有するか否か		－	有	無	有	有	有	有	無	無
	前記極大値を示す点から短時間側に損失角δが極大値よりも5°以上小さい点を有するか否か		－	有	－	有	有	有	有	－	－
	損失角δ曲線において、損失角δが－１．４°／分以上の傾きで5°以上小さくなる区間を有するか否か		－	無	有	無	無	無	無	有	有
	プリプレグ全体の厚みＴ		μｍ	125	125	125	125	125	125	125	125
	熱硬化性樹脂層の厚みＴｓ		μｍ	100	100	115	55	100	100	100	100
	熱可塑性樹脂層の厚みＴｐ		μｍ	25	25	10	70	25	25	25	25
	Ｔｐ／Ｔ		%	20	20	8	56	20	20	20	20
	繊維直角方向引張強度		MPa	2.3	3.0	1.5	1.6	1.4	2.2	2.5	3.6
取り扱い性			－	○	◎	△	△	△	○	◎	◎
成形性	金型との密着性		－	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	△
	金型曲面への賦形性		－	◎	○	◎	△	◎	◎	○	△
一体化成形体	射出成形	（Ｄ）射出成形材料		Ｄ－２	Ｄ－２	Ｄ－１	Ｄ－１	Ｄ－１	Ｄ－１	Ｄ－１	Ｄ－１
		外観	－	◎	◎	△	○	○	◎	◎	◎
		引張せん断強度	MPa	15.2	15.0	24.2	26.6	27.4	30.6	29.9	29.7
	プレス成形	（Ｅ）熱可塑性板材		Ｅ－２	Ｅ－２	Ｅ－１	Ｅ－１	Ｅ－１	Ｅ－１	Ｅ－１	Ｅ－１
		成形圧力０．５MPa 外観	－	◎	◎	△	○	○	◎	◎	◎
		成形圧力０．５MPa 引張せん断強度	MPa	14.9	14.9	24.1	26.5	27.0	30.2	29.7	29.1
		成形圧力５．０MPa 外観	－	○	◎	△	△	△	○	○	◎
		成形圧力５．０MPa 引張せん断強度	MPa	15.0	15.0	22.3	23.5	24.5	29.4	29.3	29.5

【０１１４】

【表１－２】

表１（つづき）

				実施例９	実施例１０	実施例１１	実施例１２	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４
プリプレグの構成	（Ａ）強化繊維			Ａ－２	Ａ－１	Ａ－１	Ａ－１	Ａ－１	Ａ－１	Ａ－２	Ａ－１
	（Ｂ）熱硬化性樹脂			Ｂ－１	Ｂ－２	Ｂ－２	Ｂ－２	Ｂ－１	Ｂ－１	Ｂ－１	Ｂ－１
	（Ｃ）熱可塑性樹脂			Ｃ－２	Ｃ－５	Ｃ－５	Ｃ－５	無	Ｃ－２	Ｃ－２	Ｃ－２
プリプレグの製造方法				Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅲ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ
プリプレグの特性	熱硬化性樹脂の損失正接tanδ曲線のピーク温度		℃	106	110	151	141	110	25	25	205
	熱硬化性樹脂／熱可塑性樹脂の境界面をまたぐ強化繊維の有無		－	有	有	有	有	無	有	有	有
	ドレープ性		°	5.7	5.4	3.3	4.0	6.8	18.5	19.1	1.7
	損失角δ曲線が、極大値を有するか否か		－	有	有	無	有	有	有	有	無
	前記極大値を示す点から短時間側に損失角δが極大値よりも5°以上小さい点を有するか否か		－	有	有	ー	無	有	有	有	ー
	損失角δ曲線において、損失角δが－1．4°／分以上の傾きで5°以上小さくなる区間を有するか否か		－	無	無	有	無	無	無	無	有
	プリプレグ全体の厚みＴ		μｍ	125	125	125	125	125	125	125	125
	熱硬化性樹脂層の厚みＴｓ		μｍ	100	100	100	100	125	100	100	100
	熱可塑性樹脂層の厚みＴｐ		μｍ	25	25	25	25	0	25	25	25
	Ｔｐ／Ｔ		%	20	20	20	20	0	20	20	20
	繊維直角方向引張強度		MPa	ー	2.1	3.1	2.8	2.2	0.2	ー	5.5
取り扱い性			－	△	○	◎	◎	○	×	×	◎
成形性	金型との密着性		－	○	◎	△	△	◎	◎	◎	×
	金型曲面への賦形性		－	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×
一体化成形体	射出成形	（Ｄ）射出成形材料		Ｄ－１	Ｄ－３	Ｄ－３	Ｄ－３	Ｄ－１	Ｄ－１	Ｄ－１	Ｄ－１
		外観	－	○	◎	◎	◎	◎	×	×	評価不可
		引張せん断強度	MPa	27.7	32.4	32.3	32.3	0.9	評価不可	評価不可	評価不可
	プレス成形	（Ｅ）熱可塑性板材		Ｅ－１	Ｅ－３	Ｅ－３	Ｅ－３	Ｅ－１	Ｅ－１	Ｅ－１	Ｅ－１
		成形圧力０．５MPa 外観	－	○	◎	◎	◎	◎	×	×	評価不可
		成形圧力０．５MPa 引張せん断強度	MPa	27.6	32.9	32.9	32.9	1.0	評価不可	評価不可	評価不可
		成形圧力５．０MPa 外観	－	△	○	◎	◎	○	×	×	評価不可
		成形圧力５．０MPa 引張せん断強度	MPa	25.1	32.2	32.1	32.1	1.1	評価不可	評価不可	評価不可

【産業上の利用可能性】

【０１１５】

本発明の一体化成形体は、航空機構造部材、風車羽、自動車外板やシート、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。

【符号の説明】

【０１１６】

１　：プリプレグ

２　：（Ａ）強化繊維

３　：（Ｂ）熱硬化性樹脂

４　：（Ｃ）熱可塑性樹脂

５　：（Ａ）強化繊維に（Ｂ）熱硬化性樹脂が含浸した層

６　：傾きが緩くて起伏のない領域
７　：ピークの位置
８　：損失角δ曲線（ピーク有り、形状１）
９　：損失角δ曲線（ピーク有り、形状２）
１０：損失角δ曲線（ピーク無し）
１１：（Ａ）強化繊維
１２：（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む樹脂領域
１３：（Ｃ）熱可塑性樹脂を含む樹脂領域
１４：境界面
１５：厚み測定用垂基線
１６：プリプレグ
１７：試験台
１８：点ａ
１９：点ｂ
２０：点ｃ
２１：ドレープ角度（°）
２２：積層体
２３：金型（可動側）
２４：金型（固定側）
２５：射出成形機
２６：射出成形材料
２７：引張せん断強度評価用サンプル

【要約】
本発明は、適度な柔軟性と粘着性を発現し、複雑な金型表面への賦形性と、金型表面への密着性に優れ、プリプレグの位置ズレがなく、目的箇所へ効率良く補強・補剛することが可能なプリプレグ、および一体化成形体を提供することを課題とし、（Ａ）強化繊維、（Ｂ）熱硬化性樹脂、および、（Ｃ）熱可塑性樹脂を含むプリプレグであって、かつ、プリプレグの表面の少なくとも一部に（Ｃ）熱可塑性樹脂が存在しており、かつ、条件［Ｉ］を満たし、かつ、条件［ＩＩ］等を満たすプリプレグとすることを本旨とする。
［Ｉ］：（Ｂ）熱硬化性樹脂は、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等速昇温測定した損失正接ｔａｎδ曲線において１００℃を超え１８０℃以下の温度域にピークを有する。
［ＩＩ］：該プリプレグは、動的粘弾性測定法（ＤＭＡ法）により等温測定して求められた損失角δ曲線において、当該損失角δ曲線は極大値を示す点を有し、かつ、当該極大値を示す点よりも短時間側に当該極大値より損失角δが５°以上小さな値を示す点を有する。

【図面】

【図１】

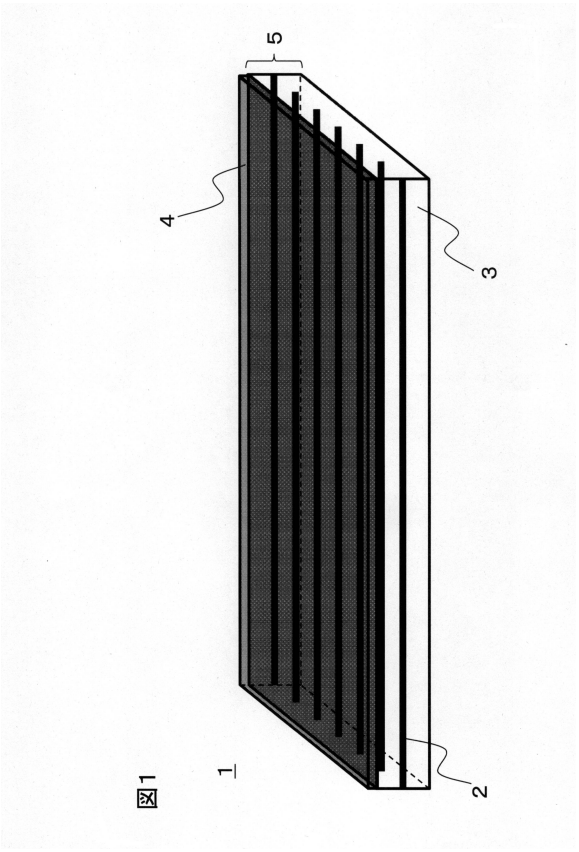


図1

【図２】

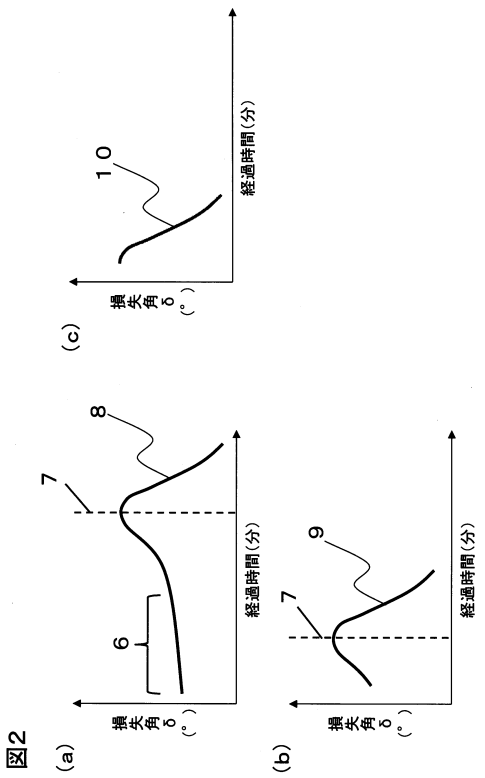


図2

【図３】

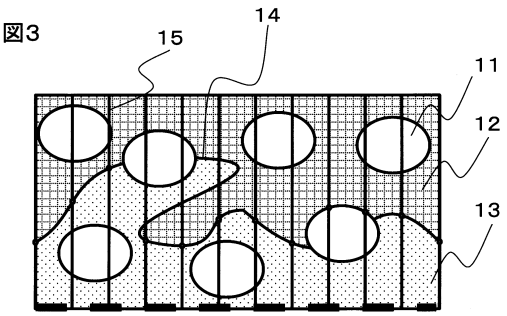


図3

【図４】

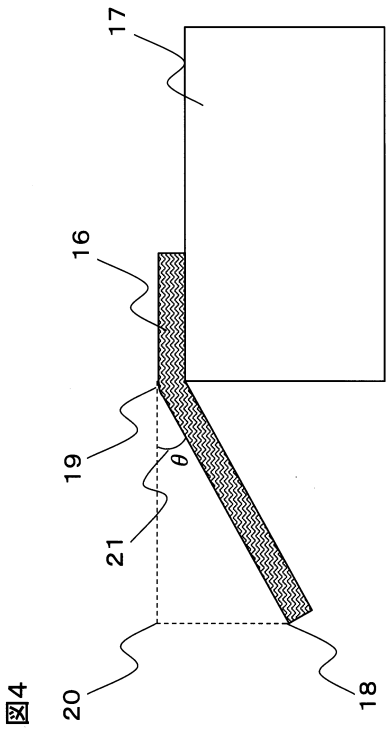
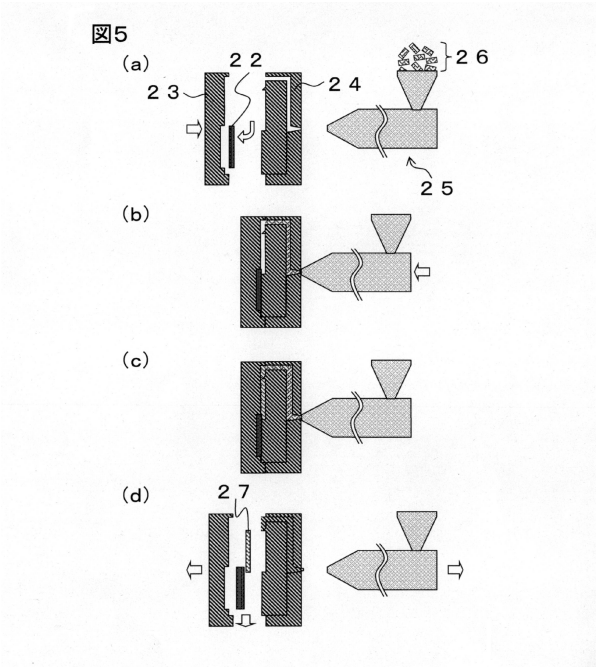


図4

【図５】



フロントページの続き

(72)発明者　中山 義文
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
(72)発明者　本間 雅登
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
審査官　磯部 洋一郎
(56)参考文献　国際公開第２０２０／２３５４８７（WO，Ａ１）
特開２０１２－８６５７８（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３１５７４３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－１１３４７２（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ　５／２４