

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7173124号
(P7173124)

(45)発行日 令和4年11月16日(2022.11.16)

(24)登録日 令和4年11月8日(2022.11.8)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 8 J 5/04 (2006.01)	C 0 8 J 5/04	C E Z	
C 0 8 K 7/06 (2006.01)	C 0 8 J 5/04	C F G	
C 0 8 L 71/10 (2006.01)	C 0 8 K 7/06		
C 0 8 L 79/08 (2006.01)	C 0 8 L 71/10		
	C 0 8 L 79/08	B	
請求項の数 12 (全16頁)			

(21)出願番号	特願2020-503559(P2020-503559)	(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内1-1-1
(86)(22)出願日	平成31年2月27日(2019.2.27)	(74)代理人	100165179 弁理士 田崎 聡
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/007509	(74)代理人	100152146 弁理士 伏見 俊介
(87)国際公開番号	WO2019/168009	(74)代理人	100140774 弁理士 大浪 一徳
(87)国際公開日	令和1年9月6日(2019.9.6)	(72)発明者	林 崇寛 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
審査請求日	令和3年8月20日(2021.8.20)	(72)発明者	石川 健 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2018-32768(P2018-32768)		
(32)優先日	平成30年2月27日(2018.2.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグおよび成形体

(57)【特許請求の範囲】

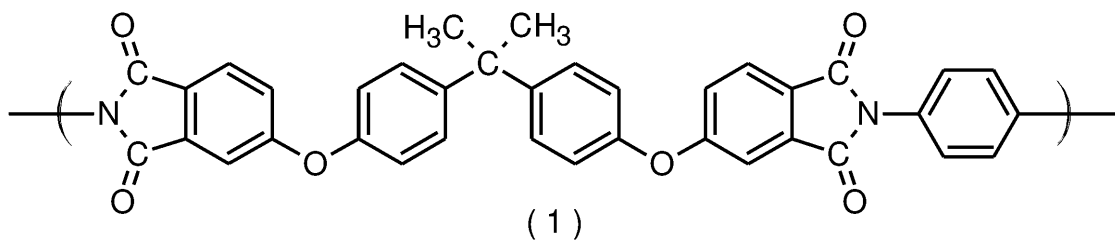
【請求項1】

ポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂とを含むマトリックス樹脂と、炭素繊維とを含み、

前記マトリックス樹脂中の前記ポリエーテルイミド樹脂が、下記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂を含み、

前記マトリックス樹脂(100質量%)における前記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂の含有割合が3~25質量%であり、前記マトリックス樹脂(100質量%)における前記ポリアリールケトン樹脂の含有割合が75質量%以上である、繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【化1】



【請求項2】

前記マトリックス樹脂（１００質量％）における前記式（１）で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂の含有割合が３～１５質量％であり、前記マトリックス樹脂（１００質量％）における前記ポリアリールケトン樹脂の含有割合が８５質量％以上である、請求項１に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【請求項３】

前記炭素繊維が連続した炭素繊維である、請求項１または２に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【請求項４】

前記式（１）で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂のＩＳＯ１１３３に準じて測定されたメルトポリウムレート（ＭＶＲ；設定温度：３６０、荷重：５ｋｇ）が１５～３０ｃｍ^３/１０分である、請求項１～３のいずれか一項に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

10

【請求項５】

前記式（１）で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂のＩＳＯ１１３３に準じて測定されたメルトポリウムレート（ＭＶＲ；設定温度：３６０、荷重：５ｋｇ）が１～１０ｃｍ^３/１０分である、請求項１～３のいずれか一項に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【請求項６】

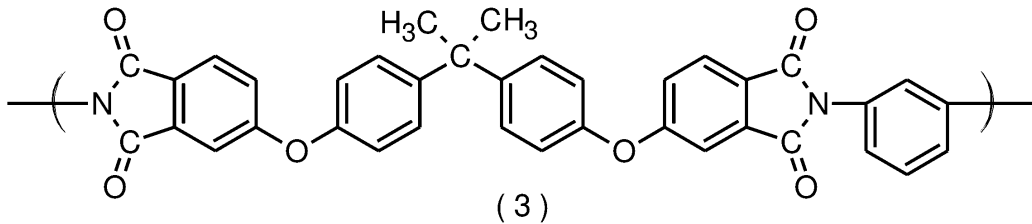
前記マトリックス樹脂中のポリエーテルイミド樹脂として、前記式（１）で表される構造単位とは異なる構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂をさらに含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

20

【請求項７】

前記式（１）で表される構造単位とは異なる構造単位が下記式（３）で表される構造単位である、請求項６に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【化２】

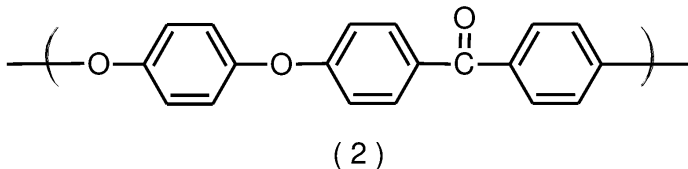


30

【請求項８】

前記マトリックス樹脂中の前記ポリアリールケトン樹脂として、下記式（２）で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂を含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【化３】



40

【請求項９】

前記マトリックス樹脂中の前記ポリアリールケトン樹脂のＩＳＯ１１３３に準じて測定されたメルトポリウムレート（ＭＶＲ；設定温度：３８０、荷重：５ｋｇ）が１～８０ｃｍ^３/１０分である請求項１～８のいずれか一項に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【請求項１０】

前記マトリックス樹脂中の前記ポリアリールケトン樹脂として、粘度が異なる２種以上

50

のポリエーテルエーテルケトン樹脂を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【請求項 1 1】

前記マトリックス樹脂中の前記ポリアリールケトン樹脂として、ISO 1133 に準じて測定されたメルトポリウムレート (MVR; 設定温度: 380、荷重: 5 kg) が $1 \sim 80 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ である前記式 (2) で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂、および ISO 1133 に準じて測定されたメルトポリウムレート (MVR; 設定温度: 380、荷重: 5 kg) が $100 \sim 200 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ である前記式 (2) で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂を含む、請求項 8 に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

10

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグおよび成形体に関する。

本願は、2018年2月27日に日本に出願された特願2018-032768号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

20

【0002】

ポリエーテルエーテルケトン樹脂に代表されるポリアリールケトン樹脂は、耐熱性、難燃性、耐加水分解性、耐薬品性などに優れているため、航空機部品、電気電子部品を中心に多く採用されている。しかしながら、ポリアリールケトン樹脂は原料が非常に高価な上、樹脂自体のガラス転移温度が約 $140 \sim 170$ 程度と比較的低いことから、耐熱性の改良検討が種々行われてきた。その中でも良好な相溶性を示す系として、ポリエーテルイミド樹脂とのブレンドが注目されてきた。

【0003】

特許文献 1 や特許文献 2 ではポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂との混合組成物が開示されているが、主に耐薬品性の効果について議論されている。

30

特許文献 3 ではポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂とのブレンド樹脂と繊維状充填材と非繊維状充填材の組み合わせにより耐磨耗性の向上が報告されている。

特許文献 4 ではポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂との連続繊維から成る炭素繊維複合材料について報告されている。しかし、マトリックス樹脂中のポリエーテルイミドの含有割合が 30 質量% 以上の場合、耐熱性は向上するものの、機械特性が低下することが報告されている。

本発明者らも特許文献 5 ~ 7 において耐熱性樹脂の処方やそのフィルム、積層板を提案しているが、マトリックス樹脂中のポリエーテルイミドの含有割合は 30 質量% 以上であった。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【文献】日本国特開昭 59 - 187054 号公報

日本国特表昭 61 - 500023 号公報

国際公開第 2015 / 059216 号

日本国特開昭 63 - 80411 号公報

日本国特許 3714876 号公報

日本国特許 4094211 号公報

日本国特許 4201965 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

これらの特許文献中での無機充填物は、射出成形体として使用される数mm以下の短い強化繊維であり、プリプレグ用で使用される繊維長さ数mm以上の強化繊維とマトリックス樹脂の界面接着性については議論されていなかった。また、マトリックス樹脂中のポリエーテルイミド樹脂の含有割合は30質量%以上であった。連続繊維から構成される複合材料の場合は、マトリックス樹脂中のポリエーテルイミド樹脂の含有割合を30質量%以上とすることで、耐熱性は向上するものの、機械特性は低下する報告しかなくされていた。

【0006】

強化繊維とポリアリールケトン樹脂との界面接着性はエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂と比較すると十分ではなかった。それゆえ、衝撃や繰り返し荷重によって発生する繊維強化熱可塑性樹脂成形体の層間破壊を抑制するには、従来の強化繊維とポリアリールケトン樹脂の界面接着性より、高い界面接着性が必要であった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリアリールケトン樹脂にポリエーテルイミド樹脂を特定の含有割合で混合することにより当該課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の要旨は、以下に存する。

【0008】

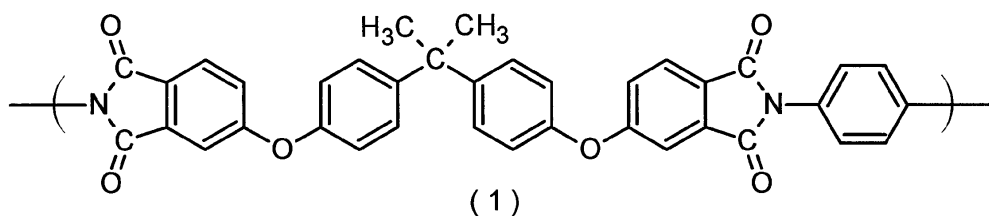
[1]ポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂とを含むマトリックス樹脂と、炭素繊維とを含み、

前記マトリックス樹脂中の前記ポリエーテルイミド樹脂が、下記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂を含み、

前記マトリックス樹脂(100質量%)における前記ポリエーテルイミド樹脂の含有割合が3~25質量%であり、前記マトリックス樹脂(100質量%)における前記ポリアリールケトン樹脂の含有割合が75質量%以上である、繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【0009】

【化1】



【0010】

[2]前記マトリックス樹脂(100質量%)における前記ポリエーテルイミド樹脂の含有割合が3~15質量%であり、前記マトリックス樹脂(100質量%)における前記ポリアリールケトン樹脂の含有割合が85質量%以上である、[1]に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[3]前記炭素繊維が連続した炭素繊維である、[1]または[2]に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[4]前記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂のISO1133に準じて測定されたメルトポリユームレート(MVR;設定温度:360、荷重:5kg)が15~30cm³/10分である、[1]~[3]のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[5]前記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂のISO113

10

20

30

40

50

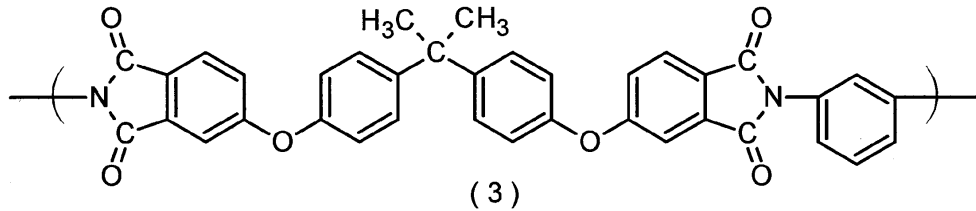
3 に準じて測定されたメルトボリュームレート (MVR ; 設定温度 : 360 、荷重 : 5 kg) が $1 \sim 10 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[6] 前記マトリックス樹脂中のポリアーテルイミド樹脂として、前記式 (1) で表される構造単位とは異なる構造単位を有するポリアーテルイミド樹脂をさらに含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[7] 前記式 (1) で表される構造単位とは異なる構造単位が下記式 (3) で表される構造単位である、[6] に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



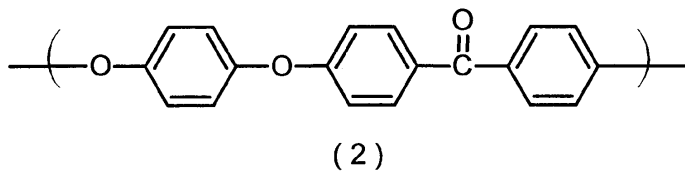
10

【 0 0 1 2 】

[8] 前記マトリックス樹脂中の前記ポリアリールケトン樹脂として、下記式 (2) で表される構造単位を有するポリアーテルエーテルケトン樹脂を含む、[1] ~ [7] のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



20

30

【 0 0 1 4 】

[9] 前記マトリックス樹脂中の前記ポリアリールケトン樹脂の ISO 1133 に準じて測定されたメルトボリュームレート (MVR ; 設定温度 : 380 、荷重 : 5 kg) が $1 \sim 80 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ である [1] ~ [8] のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[10] 前記マトリックス樹脂中の前記ポリアリールケトン樹脂として、粘度が異なる 2 種以上のポリアーテルエーテルケトン樹脂を含む、[1] ~ [9] のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[11] 前記マトリックス樹脂中の前記ポリアリールケトン樹脂として、ISO 1133 に準じて測定されたメルトボリュームレート (MVR ; 設定温度 : 380 、荷重 : 5 kg) が $1 \sim 80 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ である前記式 (2) で表される構造単位を有するポリアーテルエーテルケトン樹脂、および ISO 1133 に準じて測定されたメルトボリュームレート (MVR ; 設定温度 : 380 、荷重 : 5 kg) が $100 \sim 200 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ である前記式 (2) で表される構造単位を有するポリアーテルエーテルケトン樹脂を含む、[1] ~ [10] のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[12] [1] ~ [11] のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを成形してなる成形体。

[13] ポリアリールケトン樹脂とポリアーテルイミド樹脂とを含むマトリックス樹脂と、

40

50

炭素繊維とを含み、

前記マトリックス樹脂（100質量%）における前記ポリアーテルイミド樹脂の含有割合が25質量%以下である、繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

【発明の効果】

【0015】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグは、強化繊維とマトリックス樹脂との高い界面接着性を有し、耐衝撃特性、特に耐層間破壊に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

（繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ）

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグは、マトリックス樹脂と炭素繊維とを含み、マトリックス樹脂は、ポリアリールケトン樹脂とポリアーテルイミド樹脂とを含む。

【0017】

（炭素繊維）

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグに含まれる炭素繊維の形態は、繊維を一方向に引き揃えた繊維形態や平織、綾織、朱子織などの繊維形態が適している。特に好ましくは繊維を一方向に引き揃えた繊維形態である。

また、成形時の残留応力の観点から、繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグの厚さは0.04~0.7mmであることが好ましく、より好ましくは0.07~0.4mmである。

【0018】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ中における炭素繊維の体積含有率（Vf）は、高い弾性率または強度の観点から20~70%であることが好ましく、40~60%であることがより好ましい。

【0019】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグは、炭素繊維以外の強化繊維を含んでいてもよい。

強化繊維としては、無機繊維、金属繊維またはそれらの混合からなる繊維を使用することができる。無機繊維としては、炭素繊維、黒鉛繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、タングステンカーバイド繊維、ボロン繊維、ガラス繊維などが挙げられる。金属繊維としては、ステンレス、鉄等の繊維が使用可能であり、また金属を被覆した炭素繊維等もある。

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグに含まれる炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル（PAN）系、石油・石炭ピッチ系、レーヨン系、リグニン系などが挙げられるが、何れの炭素繊維も使用することができる。特に、PANを原料としたPAN系炭素繊維で、12,000~48,000フィラメントのストランドまたはトウが、工業的規模における生産性および機械的特性に優れており好ましい。

【0020】

特に、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグに含まれる炭素繊維としては、連続した炭素繊維が好ましい。

本明細書において、連続した炭素繊維とは、炭素繊維が一方向に並んだ形態や織物形態（例えば平織、綾織、朱子織）が挙げられる。

【0021】

（マトリックス樹脂）

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグは、ポリアリールケトン樹脂とポリアーテルイミド樹脂とを含むマトリックス樹脂を含む。

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ中におけるマトリックス樹脂の体積含有率（Vf）は、高い弾性率または強度の観点から30~80%であることが好ましく、40~60%であることがより好ましい。

【0022】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグに含まれるマトリックス樹脂において、ポリアリールケトン樹脂とポリアーテルイミド樹脂の混合割合は、ポリアリールケトン樹脂：

10

20

30

40

50

ポリエーテルイミドが樹脂質量比で97：3～75：25であることが好ましく、90：10～80：20であることがより好ましく、97：3～85：15であることがさらに好ましい。

マトリックス樹脂におけるポリアリールケトン樹脂の混合割合が前記下限値以上であれば、耐溶剤性が低下しにくく、ポリアリールケトン樹脂の混合割合が前記上限値以下であれば、十分な炭素繊維との接着性を得やすい。

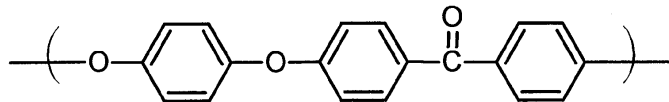
【0023】

(ポリアリールケトン樹脂)

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリアリールケトン樹脂は、その構造単位に芳香核結合、エーテル結合およびケトン結合を含む熱可塑性樹脂であり、その代表例としては、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が挙げられるが、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグにおいては、式(2)で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトンが好適に使用される。

【0024】

【化4】



(2)

【0025】

このようなポリエーテルエーテルケトンとしては、市販のものを用いることができ、たとえば、ダイセルエポニック社製、商品名「ベスタキープ(登録商標。以下同様。)3300G」、「ベスタキープ」ZV7402、「ベスタキープ1000G」等を挙げるができる。

【0026】

式(2)で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトン(100質量%)に占める、式(2)で表される構造単位の割合は、70質量%～100質量%が好ましく、80質量%～100質量%がより好ましく、90質量%～100質量%が特に好ましい。

【0027】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグに含まれるマトリックス樹脂(100質量%)におけるポリアリールケトン樹脂の含有割合は、75質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましい。

【0028】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリアリールケトン樹脂は結晶融解ピーク温度が260以上であることが耐熱性の点から好ましい。

結晶融解ピーク温度は示差走査熱量計(DSC)により測定することができる。

【0029】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリアリールケトン樹脂は、上記式(2)で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトン以外のポリアリールケトン樹脂を含んでいてもよい。

このようなポリアリールケトン樹脂としては、ポリエーテルケトンケトン樹脂が挙げられる。

たとえば、アルケマ社製、「Kepstan(登録商標)7002」等を挙げるができる。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリアリールケトン樹脂としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリアリールケトン樹脂としては、粘度が異なる2種以上のポリエーテルエーテルケトン樹脂を含むことが好ましい。

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリアリールケトン樹脂として、粘度が異なる2種以上のポリエーテルエーテルケトン樹脂を含む場合、粘度が異なる2種のポリエーテルエーテルケトン樹脂の含有割合は、質量比（粘度の高い樹脂：粘度の低い樹脂）で90：10～10：90であることが好ましく、70：30～20：80がより好ましい。特に、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリアリールケトン樹脂としては、粘度が異なる2種以上の、上記式(2)で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂を含むことが好ましい。

10

【0032】

ポリアリールケトン樹脂の粘度としては、ある態様としては、ISO1133に準じて測定されたメルトポリウムレート(MVR；設定温度：380、荷重：5kg)が1～80cm³/10分であることが好ましく、別の態様としては、ISO1133に準じて測定されたメルトポリウムレート(MVR；設定温度：380、荷重：5kg)が100～200cm³/10分であることが好ましい。

20

また、ISO1133に準じて測定されたメルトポリウムレート(MVR；設定温度：380、荷重：5kg)が1～80cm³/10分であるポリエーテルエーテルケトン樹脂と、ISO1133に準じて測定されたメルトポリウムレート(MVR；設定温度：380、荷重：5kg)が100～200cm³/10分であるポリエーテルエーテルケトン樹脂とを併用することが好ましく、ISO1133に準じて測定されたメルトポリウムレート(MVR；設定温度：380、荷重：5kg)が1～80cm³/10分である、上記式(2)で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂と、ISO1133に準じて測定されたメルトポリウムレート(MVR；設定温度：380、荷重：5kg)が100～200cm³/10分である、上記式(2)で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂とを併用することが好ましい。

30

【0033】

(ポリエーテルイミド樹脂)

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリエーテルイミド樹脂としては、特に限定はなく、下記式(3)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂(たとえば、サビック社製、商品名「Ultem(登録商標。以下同様。)1000」、「Ultem1010」)や、下記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂(たとえば、サビック社製、商品名「UltemCRS5011」、「UltemCRS5001」)の市販のポリエーテルイミド樹脂を用いることができる。一つの態様として、高い耐熱性の観点から、下記式(3)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂を用いることが好ましく、別の態様として、高い結晶性の観点から、下記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂を用いることが好ましい。繊維直角方向の強度の観点では、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグに含まれるマトリックス樹脂(100質量%)におけるポリエーテルイミド樹脂の含有割合が25質量%以下であることが好ましい。層間破壊靱性の観点では、前記マトリックス樹脂(100質量%)における前記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂の含有割合が3～25質量%であることが好ましく、3～15質量%であることがより好ましい。

40

【0034】

また、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリエ

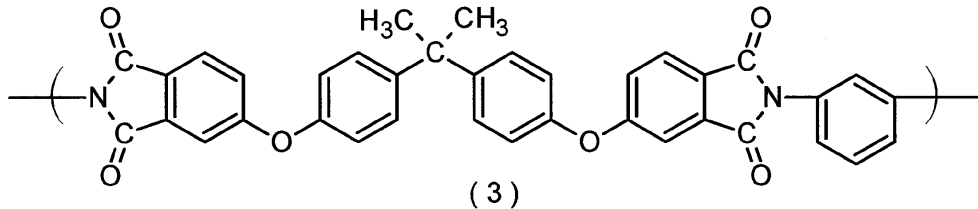
50

ーテルイミド樹脂としては、下記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂と、下記式(3)で表される構造単位とは異なる構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂を併用することが好ましい。

下記式(1)で表される構造単位とは異なる構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂としては、下記式(3)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂が好ましい。

【0035】

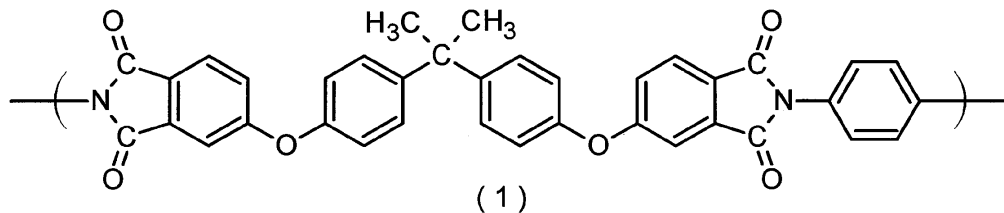
【化5】



10

【0036】

【化6】



20

【0037】

式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂(100質量%)に占める、式(1)で表される構造単位の割合は、50質量%~100質量%が好ましく、70質量%~100質量%がより好ましく、95質量%~100質量%が特に好ましい。

式(3)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂(100質量%)に占める、式(3)で表される構造単位の割合は、10質量%~100質量%が好ましく、30質量%~100質量%がより好ましく、50質量%~100質量%が特に好ましい。

30

【0038】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリエーテルイミド樹脂として、式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂と、式(3)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂とを併用する場合、式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂と式(3)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂の混合割合は、式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂：式(3)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂が樹脂質量比で20：80~100：0であることが好ましく、40：60~100：0がより好ましく、50：50~100：0がさらに好ましい。

40

【0039】

ポリエーテルイミド樹脂の粘度としては、ISO1133に準じて測定されたメルトポリリュームレート(MVR；設定温度：360、荷重：5kg)が、1~30cm³/10分であることが好ましい。

式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂の粘度としては、プリプレグ製造の観点からは、ISO1133に準じて測定されたメルトポリリュームレート(MVR；設定温度：360、荷重：5kg)が、15~30cm³/10分が好ましい。また、式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂の粘度としては、機械特性の観点からは、1~10cm³/10分が好ましい。

50

式(3)で表される構造単位を有するm-ポリエーテルイミド樹脂の粘度としては、プリプレグ製造の観点から、ISO 1133に準じて測定されたメルトポリュームレート(MVR; 設定温度: 360、荷重: 5 kg)が、 $10 \sim 30 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ がより好ましく、 $20 \sim 30 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ がより好ましい。

【0040】

(その他の添加剤)

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂は、その性質を損なわない程度に、ポリアリールケトン樹脂およびポリエーテルイミド樹脂以外の樹脂や、炭素繊維以外の各種添加剤を含んでいてもよい。

炭素繊維以外の各種添加剤としては、例えば、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、核剤、着色剤、滑剤、難燃剤等を挙げることができ、各種添加剤は、公知の方法を用いてマトリックス樹脂中に混合することができる。

【0041】

(繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法)

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグは、ポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂とを含むマトリックス樹脂を、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 厚さのフィルム状、もしくは繊維径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の繊維状、もしくは平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ パウダー状に加工して強化繊維に付着させた後、強化繊維間の空気を除去しながらマトリックス樹脂を加熱溶融する方法や、その他の公知方法により製造できる。

【0042】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂の粘度は、樹脂の加工形態やプリプレグの製造方法、求める物性によって適切に選択することができる。

一般的に熱可塑性樹脂の平均分子量が低く相対的に粘度が低い場合、具体的にはポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂であればISO 1133に準じて測定したメルトポリュームレート(MVR; 設定温度: 380、荷重: 5 kg)が $10 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ 以上である樹脂であれば、プリプレグが製造しやすい。

一方で平均分子量が高く相対的に粘度が高い場合、具体的にはPEEK樹脂であればISO 1133に準じて測定したMVR; 設定温度: 380、荷重: 5 kg)が $150 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ 以下である樹脂であれば、繊維強化熱可塑性樹脂成形品の特性が優れる。

【0043】

本発明により得られた繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグは、様々な繊維強化熱可塑性樹脂成形品を製造するため、用途に応じて様々な角度に積層した材料として用いることができ、例えば一方向性材料、直交積層、擬似等方積層材料が挙げられる。また、成形性を向上させるため、繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグに切込み加工を施した切込みプリプレグとしたり、長方形もしくは平行四辺形のチョップドストランドとし、チョップドストランドを等方的もしくは異方的にランダムに分散させたランダムシートとしたりすることができる。

【0044】

(成形体)

本発明の成形体は、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを成形してなる成形体である。したがって、本発明の成形体は、マトリックス樹脂と炭素繊維とを含み、マトリックス樹脂は、ポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂とを含む。

【0045】

(繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグの成形方法)

本発明の成形品を得るための、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグの成形方法は、特に限定されるものではなく、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを一枚または複数枚積層し、金型プレス法、オートクレーブ法、熱間・冷間プレス法、ロボットを活用した自動積層法等の公知の成形方法で成形することができる。

【実施例】

【 0 0 4 6 】

以下、実施例により本発明を詳述するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。

【 0 0 4 7 】

[実施例 1]

(プリプレグ作製)

上記式(2)の構造単位を有するポリアリールケトン樹脂であるPEEK樹脂1(ダイセルエポニック社製、商品名「ベスタキープ(登録商標)3300G」、MVR:20cm³/10分;設定温度:380、荷重:5kg)と、上記式(1)の構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂であるp-PEI樹脂1(サビック社製、商品名「Ultem(登録商標)CRS5011」、MVR:20cm³/10;設定温度:360、荷重:5kg)を90対10の質量比となるように混合し、Tダイを備えた押出機を用いて、厚さ25μmのフィルムを得た。

10

炭素繊維(三菱ケミカル社製、商品名「MR50R」、570tex、12,000本のストランド)を使用し、連続した炭素繊維を一方に配向した炭素繊維目付190g/m²の炭素繊維シート状物の両面に上記で作成したフィルムを重ね、フィルムを炭素繊維シート状物に加熱溶解含浸させ繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを作製した。得られた繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグの厚さは0.18~0.19mmであった。繊維体積分率は58%であった。

【 0 0 4 8 】

(成形板の作製)

得られた繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを所定の大きさにカットした後、各試験に応じた積層体を鋼材製の金型の中へ配置した。その積層体を含む金型を加熱冷却二段プレス(神藤金属工業所製、50トンプレス)にて380、5MPaの成形条件で30分間圧縮後、数分で200まで降温し、空隙や欠陥等が極めて少ない繊維強化熱可塑性樹脂成形板を得た。

20

【 0 0 4 9 】

(90°曲げ試験)

前記繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを積層し、繊維が一方に並び約2mm厚さの成形板を得た。ASTM D790に準拠した試験方法によって繊維直角方向(90°)曲げ試験を施し、90°曲げ強度(FS90)を測定した。

30

【 0 0 5 0 】

(層間破壊靱性試験)

前記繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを積層し、繊維が一方に並び、厚さ中央部分に約10μm厚さのポリイミドフィルムを部分的に挿入した約3mm厚さの成形板を得た。ASTM D5528に準拠した試験方法によって、モードI層間破壊靱性値(G_{Ic})を測定した。前記成形板からBMS8-276に準拠した試験方法によってモードII層間破壊靱性値(G_{IIc})を測定した。

G_{Ic}及びG_{IIc}はそれぞれ1.0kJ/m²以上が耐層間破壊に優れた材料として好ましい。

40

【 0 0 5 1 】

(衝撃後残留圧縮試験)

前記繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを疑似等方積層[+45°/0°/-45°/90°]_{3S}に積層し、得られた繊維強化熱可塑性樹脂成形板を、計装化落錘式衝撃試験機を用いて、SACMA SRM 2Rに準拠した衝撃エネルギー6.7J/mmの衝撃条件での試験を施した。衝撃試験後の圧縮強度(CAI強度)を測定した。

前記衝撃エネルギーを与えた場合のCAI強度は300MPa以上が好ましい。

実施例1のCAI強度は300MPa以上であった。

【 0 0 5 2 】

表1に樹脂組成、FS90、G_{Ic}、G_{IIc}の一覧を示す。

50

【 0 0 5 3 】

[比較例 1]

前記 P E E K 樹脂 1 から作製した厚さ 1 5 μ m のフィルムから炭素繊維目付 7 5 g / m² の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

C A I の場合の積層構成は [+ 4 5 ° / + 4 5 ° / 0 ° / 0 ° / - 4 5 ° / - 4 5 ° / 9 0 ° / 9 0 °]_{4 S} であり、C A I 強度は 3 0 0 M P a 以上であった。

また、A S T M D 7 0 2 8 記載の耐熱性を示すガラス転移温度 (D M A - T g) は 1 4 5 であった。1 4 0 以上で扱う用途としては耐熱性が不足となる可能性がある。

【 0 0 5 4 】

[実施例 2]

前記 P E E K 樹脂 1 と前記 p - P E I 樹脂 1 の質量比を 8 0 対 2 0 となるように混合し、比較例 1 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

C A I 強度は 3 0 0 M P a 以上であった。

G I C、G I I C 共に 1 . 0 k J / m² よりも高い値を示した。

【 0 0 5 5 】

[実施例 3]

前記 P E E K 樹脂 1 と、前記式 (1) の構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂である p - P E I 樹脂 2 (サビック社製、商品名「U l t e m (登録商標) C R S 5 0 0 1 」、M V R : 7 c m³ / 1 0 分 ; 設定温度 : 3 6 0 、荷重 : 5 k g) の質量比を 8 0 対 2 0 となるように混合し、実施例 1 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

C A I 強度は 3 0 0 M P a 以上であった。

G I C、G I I C 共に 1 . 0 k J / m² よりも高く、F S 9 0 及び G I C は、比較例 1 よりも高い値を示した。

【 0 0 5 6 】

[実施例 4]

前記 P E E K 樹脂 1 と、前記 p - P E I 樹脂 1 と、前記式 (3) の構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂である m - P E I 樹脂 1 (サビック社製、商品名「U l t e m (登録商標) 1 0 1 0 」、M V R : 2 5 c m³ / 1 0 分 ; 設定温度 : 3 6 0 、荷重 : 5 k g) の質量比を 9 0 対 5 対 5 となるように混合し、実施例 1 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

C A I 強度は 3 0 0 M P a 以上であった。

G I C、G I I C、F S 9 0 は、比較例 1 よりも高い値を示した。

【 0 0 5 7 】

[比較例 2]

前記 P E E K 樹脂 1 と前記 p - P E I 樹脂 1 の質量比を 6 0 対 4 0 となるように混合し、比較例 1 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

C A I 強度は 3 0 0 M P a 以上であった。

G I C、G I I C、F S 9 0 は、全て比較例 1 よりも低い値を示した。

【 0 0 5 8 】

[比較例 3]

前記 P E E K 樹脂 1 と、前記 p - P E I 樹脂 1 と、前記 m - P E I 樹脂 1 の質量比を 6 0 対 2 0 対 2 0 となるように混合し、比較例 1 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

C A I 強度は 3 0 0 M P a 以上であった。

また F S 9 0 が低く、G I C は 1 . 0 k J / m² よりも低い値を示した。

【 0 0 5 9 】

[参考例 1]

10

20

30

40

50

前記 P E E K 樹脂 1 と前記 m - P E I 樹脂 1 の質量比を 9 0 対 1 0 となるように混合し、実施例 1 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

C A I 強度は 3 0 0 M P a 以上であったが、G I C と G I I C が共に 1 . 0 k J / m² よりも低い値を示した。

【 0 0 6 0 】

[参考例 2]

前記 P E E K 樹脂 1 と前記 m - P E I 樹脂 1 の質量比を 8 0 対 2 0 となるように混合し、実施例 1 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

C A I 強度は 3 0 0 M P a 以上であったが、G I C が 1 . 0 k J / m² よりも低い値を示した。

【 0 0 6 1 】

[比較例 4]

上記式 (2) の構造単位を有するポリアリールケトン樹脂である P E E K 樹脂 2 (ダイセルエポニック社製、商品名「ベスタキーブ (登録商標) J Z V 7 4 0 2 」、M V R : 6 5 c m³ / 1 0 分 ; 設定温度 : 3 8 0 、荷重 : 5 k g) と、P E E K 樹脂 3 (ダイセルエポニック社製、商品名「ベスタキーブ (登録商標) 1 0 0 0 G 」、M V R : 1 5 0 c m³ / 1 0 分 ; 設定温度 : 3 8 0 、荷重 : 5 k g) の質量比を 6 0 対 4 0 に混合し、比較例 1 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得た。繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製し、前記特性を取得した。

【 0 0 6 2 】

[実施例 5]

前記 P E E K 樹脂 2 と前記 P E E K 樹脂 3 と前記 p - P E I 樹脂 1 の質量比を 4 8 対 3 2 対 2 0 (前記 P E E K 樹脂 2 と前記 P E E K 樹脂 3 の質量比は 6 0 対 4 0) に混合し、比較例 6 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

p - P E I 樹脂 1 を含まない比較例 6 と比較して、F S 9 0 が高い値を示した。

【 0 0 6 3 】

[実施例 6]

前記 P E E K 樹脂 2 と前記 P E E K 樹脂 3 と前記 p - P E I 樹脂 1 と前記 m - P E I 樹脂 1 の質量比を 5 4 対 3 6 対 5 対 5 (前記 P E E K 樹脂 2 と前記 P E E K 樹脂 3 の質量比は 6 0 対 4 0) に混合し、比較例 6 と同様の方法で繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを得、繊維強化熱可塑性樹脂成形板を作製した。

p - P E I 樹脂 1 及び m - P E I 樹脂 1 を含まない比較例 6 と比較して、F S 9 0 が高い値を示した。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例				比較例			参考例		実施例		比較例
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	5	6	
炭素繊維	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R
	190	75	190	190	75	75	75	190	190	75	75	75
	繊維目付 (g/m ²)											
ポリアリールケトン樹脂	PEEK樹脂1	PEEK樹脂2	PEEK樹脂3							54	48	60
										36	32	40
ポリエーテルイミド樹脂	p-PEI樹脂1	p-PEI樹脂2	m-PEI樹脂1							5	20	
	10	20	20	5	40	20						
FS90(MPa)	138	107	143	152	133	105	99	136	120	133	70	
G _{IC} (kJ/m ²)	1.6	1.2	1.8	2.0	1.7	1.3	0.8	0.7	0.8	1.2	1.1	1.3
G _{IIC} (kJ/m ²)	1.7	1.5	1.4	2.1	1.5	1.1	1.5	0.8	1.3	1.5	1.3	1.7

【 0 0 6 5 】

表 1 により、ポリアリールケトン樹脂にポリエーテルイミド樹脂をブレンドしたマトリックス樹脂は、繊維強化熱可塑性樹脂成形板の強度が低い部分である繊維直角方向の強度（具体的には F S 9 0 ）や層間破壊靱性値（具体的には G I C 及び G I I C ）が向上した。これはポリエーテルイミド樹脂の添加により界面強度が向上したことを意味している。繊維強化熱可塑性樹脂成形板には、繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグの間に発生する層間破壊が少ないことが重要な要素である。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

本発明によれば、強化繊維とマトリックス樹脂との高い界面強度から、耐層間破壊に優れた成形品を得ることができる、繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを提供できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 谷口 浩一郎
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
- (72)発明者 田中 一也
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
- (72)発明者 蓮池 真保
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
- 審査官 石塚 寛和
- (56)参考文献 特開平06-042302(JP,A)
特開2012-246442(JP,A)
国際公開第2017/165805(WO,A1)
特開2012-092337(JP,A)
特表2010-517823(JP,A)
特表昭61-500023(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08J 5/04 - 5/10、5/24
B29B 11/16、15/08 - 15/14
C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08