

(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  
2019年9月6日(06.09.2019)



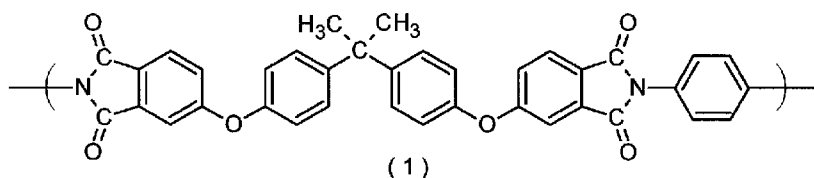
(10) 国際公開番号

WO 2019/168009 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 5/04 (2006.01) C08L 71/08 (2006.01)  
C08K 7/06 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/007509
- (22) 国際出願日: 2019年2月27日(27.02.2019)
- (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 2018-032768 2018年2月27日(27.02.2018) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 林 崇 寛 (HAYASHI Takahiro);  
〒1008251 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 Tokyo (JP).  
石川 健 (ISHIKAWA Takeshi); 〒1008251 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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,

(54) Title: FIBER-REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN PREPREG AND MOLDED BODY

(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) Abstract: Provided is a fiber-reinforced thermoplastic resin prepreg which exhibits high interfacial adhesion between reinforcing fibers and a matrix resin, while having excellent interlaminar fracture resistance. A fiber-reinforced thermoplastic resin prepreg according to the present invention contains a matrix resin, which contains a polyaryl ketone resin and a polyether imide resin, and carbon fibers; the polyether imide resin in the matrix resin contains a polyether imide resin that has a structural unit represented by formula (1); the content ratio of the polyether imide resin in the matrix resin (100% by mass) is 3-25% by mass; and the content ratio of the polyaryl ketone resin in the matrix resin (100% by mass) is 75% by mass or more.

(57) 要約: 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、耐層間破壊に優れた繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグを提供する。本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグは、ポリア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ールケトン樹脂の含有割合が75質量%以上である。

WO 2019/168009 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

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

### 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

[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140～170℃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。

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摩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

### 特許文献

- [0004] 特許文献1：日本国特開昭59-187054号公報  
特許文献2：日本国特表昭61-500023号公報  
特許文献3：国際公開第2015/059216号  
特許文献4：日本国特開昭63-80411号公報  
特許文献5：日本国特許3714876号公報  
特許文献6：日本国特許4094211号公報  
特許文献7：日本国特許4201965号公報

### 発明の概要

#### 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ア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ア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されていなかった。

- [0006] 強化繊維とポリアーテ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ーテ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、ポリアーテルケトン樹脂にポリア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。

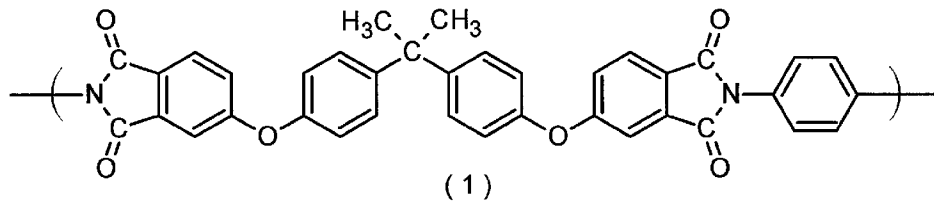
[0008] [1] ポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂とを含むマトリックス樹脂と、

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ボリュームレート(MVR;設定温度:360℃、荷重:5kg)が15~30cm<sup>3</sup>/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。

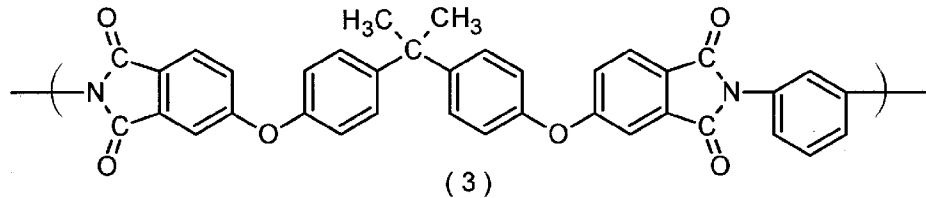
[5] 前記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂の

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：360℃、荷重：5kg）が1～10cm<sup>3</sup>/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。

[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。

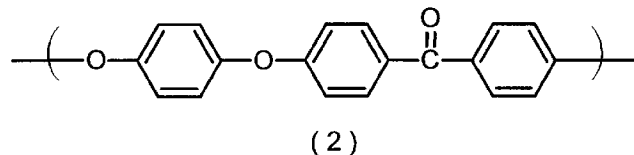
[7] 前記式（1）で表される構造単位とは異なる構造単位が下記式（3）で表される構造単位である、[6]に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[0011] [化2]



[0012] [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。

[0013] [化3]



[0014] [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：38

0℃、荷重：5 kg）が1～80 cm<sup>3</sup>/10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種以上のポリエ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1～80 cm<sup>3</sup>/10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ボリュームレート（MVR；設定温度：380℃、荷重：5 kg）が100～200 cm<sup>3</sup>/10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、〔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（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エーテル

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エ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 (V f) 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。

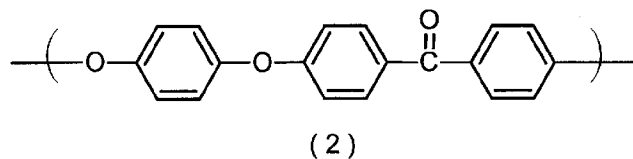
[0022] 本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグに含まれるマトリックス樹脂において、ポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂の混合割合は、ポリアリールケトン樹脂：ポリエーテルイミドが樹脂質量比で 97：3~75：25 であることが好ましく、90：10~80：20 であることがより好ましく、97：3~85：15 であることがさらに好ましい。

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]



- [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ス社製、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」等を挙げることができる。
- [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」等を挙げることができる。
- [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。

[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、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：5kg）が1～80cm<sup>3</sup>/10分であることが好ましく、別の態様としては、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：5kg）が100～200cm<sup>3</sup>/10分であることが好ましい。

また、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：5kg）が1～80cm<sup>3</sup>/10分であるポリエーテルエーテルケトン樹脂と、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：5kg）が100～200cm<sup>3</sup>/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、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：5kg）が1～80cm<sup>3</sup>/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、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：5kg）が100～200cm<sup>3</sup>/10

0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。

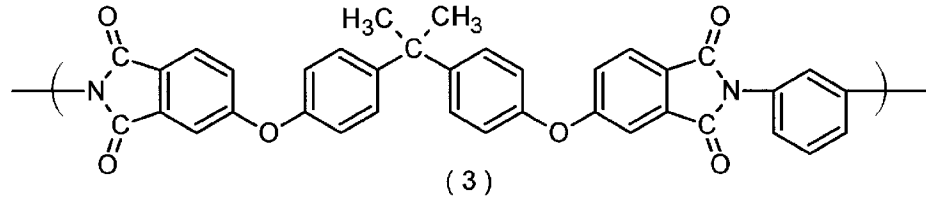
[0033] (ポリエーテルイミド樹脂)

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「U l t e m (登録商標。以下同様。) 1000」、「U l t e m 1010」)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「U l t e m CRS5011」、「U l t e m CRS5001」)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。

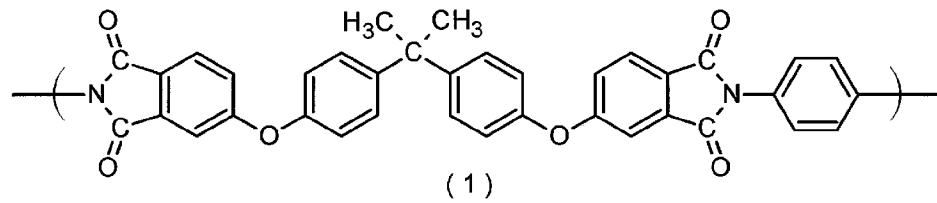
[0034] また、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグのマトリックス樹脂に含まれるポリエーテルイミド樹脂としては、下記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂と、下記式(1)で表される構造単位とは異なる構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂を併用することが好ましい。

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]



[0036] [化6]



[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。

[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

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。

[0039] ポリエーテルイミド樹脂の粘度としては、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：360℃、荷重：5kg）が、1 ~ 30 cm<sup>3</sup>/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、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：360℃、荷重：5kg）が、15 ~ 30 cm<sup>3</sup>/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 ~ 10 cm<sup>3</sup>/10分が好ましい。

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ボリュームレート（MVR；設定温度：360℃、荷重：5kg）が、10 ~ 30 cm<sup>3</sup>/10分がより好ましく、20 ~ 30 cm<sup>3</sup>/10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 ~ 100 μm厚さのフィルム状、もしくは繊維径が5 ~ 50 μmの繊維状、もしくは平均粒径が10 ~ 100 μm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ISO1133に準じて測定したメルトボリュームレート（MVR；設定温度：380℃、荷重：5kg）が10cm<sup>3</sup>/10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ISO1133に準じて測定したMVR；設定温度：380℃、荷重：5kg）が150cm<sup>3</sup>/10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**

[0046] 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。

[0047] [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:20cm<sup>3</sup>/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アーテルイミド樹脂であるpPEI樹脂1(サビック社製、商品名「Ultem(登録商標)CRS5011」、MVR:20cm<sup>3</sup>/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。

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向に配向した炭素繊維目付190g/m<sup>2</sup>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融合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。

[0048] (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。

[0049]（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、繊維が一方向に並ぶ約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。

[0050]（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、繊維が一方向に並び、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/m<sup>2</sup>以上が耐層間破壊に優れた材料として好ましい。

[0051]（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°] <sub>3S</sub>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。

[0052] 表1に樹脂組成、FS90、 $G_{IC}$ 、 $G_{IIC}$ の一覧を示す。

## [0053] [比較例 1]

前記 PEEK 樹脂 1 から作製した厚さ 15  $\mu\text{m}$  のフィルムから炭素繊維目付 75  $\text{g}/\text{m}^2$  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。

CAI の場合の積層構成は  $[+45^\circ / +45^\circ / 0^\circ / 0^\circ / -45^\circ / -45^\circ / 90^\circ / 90^\circ]_{4S}$  であり、CAI 強度は 300 MPa 以上であった。

また、ASTM D7028 記載の耐熱性を示すガラス転移温度 (DMA-T<sub>g</sub>) は 145°C であった。140°C 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。

## [0054] [実施例 2]

前記 PEEK 樹脂 1 と前記 p-PEI 樹脂 1 の質量比を 80 対 20 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。

CAI 強度は 300 MPa 以上であった。

G<sub>IC</sub>、G<sub>IIIC</sub> 共に 1.0  $\text{kJ}/\text{m}^2$  よりも高い値を示した。

## [0055] [実施例 3]

前記 PEEK 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-PEI 樹脂 2 (サビック社製、商品名「Ultem (登録商標) CRS5001」、MVR: 7  $\text{cm}^3/10$  分; 設定温度: 360°C、荷重: 5 kg) の質量比を 80 対 20 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。

CAI 強度は 300 MPa 以上であった。

G<sub>IC</sub>、G<sub>IIIC</sub> 共に 1.0  $\text{kJ}/\text{m}^2$  よりも高く、FS90 及び G<sub>IC</sub> は、比較例 1 よりも高い値を示した。

## [0056] [実施例 4]

前記 PEEK 樹脂 1 と、前記 p-PEI 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-PEI樹脂1（サビック社製、商品名「Uitem（登録商標）1010」、MVR：25cm<sup>3</sup>/10分；設定温度：360℃、荷重：5kg）の質量比を90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。

CAI強度は300MPa以上であった。

G<sub>IC</sub>、G<sub>IIc</sub>、FS90は、比較例1よりも高い値を示した。

[0057] [比較例2]

前記PEEK樹脂1と前記p-PEI樹脂1の質量比を60対40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。

CAI強度は300MPa以上であった。

G<sub>IC</sub>、G<sub>IIc</sub>、FS90は、全て比較例1よりも低い値を示した。

[0058] [比較例3]

前記PEEK樹脂1と、前記p-PEI樹脂1と、前記m-PEI樹脂1の質量比を60対20対20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。

CAI強度は300MPa以上であった。

またFS90が低く、G<sub>IC</sub>は1.0kJ/m<sup>2</sup>よりも低い値を示した。

[0059] [参考例1]

前記PEEK樹脂1と前記m-PEI樹脂1の質量比を90対10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。

CAI強度は300MPa以上であったが、G<sub>IC</sub>とG<sub>IIc</sub>が共に1.0kJ/m<sup>2</sup>よりも低い値を示した。

[0060] [参考例2]

前記PEEK樹脂1と前記m-PEI樹脂1の質量比を80対20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。

CAI強度は300MPa以上であったが、 $G_{IC}$ が $1.0\text{kJ}/\text{m}^2$ よりも低い値を示した。

[0061] [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PEEK樹脂2(ダイセルエポニックス社製、商品名「ベスタキープ(登録商標)JZV7402」、MVR: $65\text{cm}^3/10$ 分;設定温度: $380^\circ\text{C}$ 、荷重: $5\text{kg}$ )と、PEEK樹脂3(ダイセルエポニックス社製、商品名「ベスタキープ(登録商標)1000G」、MVR: $150\text{cm}^3/10$ 分;設定温度: $380^\circ\text{C}$ 、荷重: $5\text{kg}$ )の質量比を60対40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。

[0062] [実施例5]

前記PEEK樹脂2と前記PEEK樹脂3と前記p-PEI樹脂1の質量比を48対32対20(前記PEEK樹脂2と前記PEEK樹脂3の質量比は60対40)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-PEI樹脂1を含まない比較例6と比較して、FS90が高い値を示した。

[0063] [実施例6]

前記PEEK樹脂2と前記PEEK樹脂3と前記p-PEI樹脂1と前記m-PEI樹脂1の質量比を54対36対5対5(前記PEEK樹脂2と前記PEEK樹脂3の質量比は60対40)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-PEI樹脂1及びm-PEI樹脂1を含まない比較例6と比較して、FS90が高い値を示した。

[0064]

[表1]

	実施例						比較例			参考例			実施例			比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
炭素繊維	種類	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R	MR50R
	繊維目付 (g/m <sup>2</sup> )	190	75	190	190	190	75	75	75	190	190	75	190	190	75	75	75
	PEEK樹脂1	90	80	80	90	90	100	60	60	90	80						
ポリアリール ケトン樹脂	PEEK樹脂2													54	48	60	60
	PEEK樹脂3													36	32	40	40
	p-PEI樹脂1	10	20		5			40	20					5	20		
ポリエーテル イミド樹脂	p-PEI樹脂2			20													
	m-PEI樹脂1				5				20	10	20	5					
	FS90(MPa)	138	107	143	152	133	105	99	150	136	120	133	70				
G <sub>IC</sub> (kJ/m <sup>2</sup> )	1.6	1.2	1.8	2.0	1.7	1.3	0.8	1.2	0.7	0.8	1.2	1.1	1.3	1.1	1.1	1.3	1.3
G <sub>IIc</sub> (kJ/m <sup>2</sup> )	1.7	1.5	1.4	2.1	1.5	1.1	1.5	1.3	0.8	1.3	1.5	1.3	1.7	1.3	1.3	1.3	1.7

[0065] 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FS90）や層間破壊靱性値（具体的には $G_{IC}$ 及び $G_{IIC}$ ）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

[0066] 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、耐層間破壊に優れる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。



## 請求の範囲

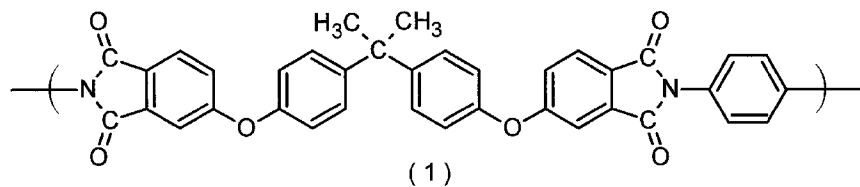
[請求項1] ポリアリールケトン樹脂とポリエーテルイミド樹脂とを含むマトリックス樹脂と、

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。

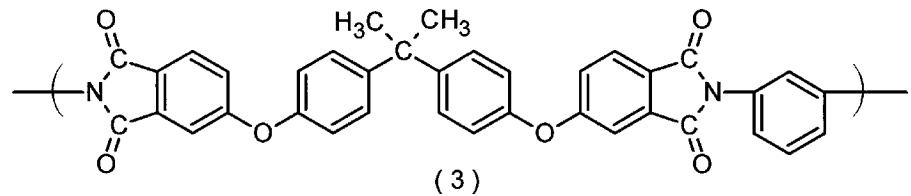
[請求項4] 前記式(1)で表される構造単位を有するポリエーテルイミド樹脂のISO1133に準じて測定されたメルトボリュームレート(MVR; 設定温度: 360°C、荷重: 5kg)が15~30cm<sup>3</sup>/10分である、請求項1~3のいずれか一項に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[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ュームレート(MVR; 設定温度: 360°C、荷重: 5kg)が1~10cm<sup>3</sup>/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。

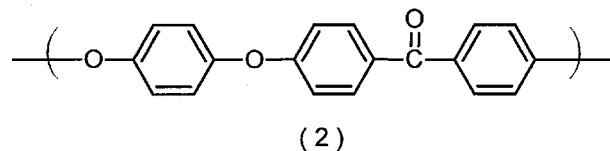
[請求項7] 前記式(1)で表される構造単位とは異なる構造単位が下記式(3)で表される構造単位である、請求項6に記載の繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

[化2]



[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]



- [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：5kg）が1～80cm<sup>3</sup>/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：5kg）が1～80cm<sup>3</sup>/10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ボリュームレート（MVR；設定温度：380℃、荷重：5kg）が100～200cm<sup>3</sup>/10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1～10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12] 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。
- [請求項13] 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（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25質量%以下である、繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグ。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/007509

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. C08J5/04 (2006.01) i, C08K7/06 (2006.01) i, C08L71/08 (2006.01) i,  
 C08L79/08 (2006.01) i  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl. C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-42302 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 15 February 1994, claims, paragraphs [0038], [0046], examples 1, 3 (Family: none)	13 1-12
A	JP 2012-246442 A (FUKUI-KEN) 13 December 2012, claims, examples (Family: none)	1-13
A	WO 2017/165805 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V.) 28 September 2017, claims, examples & EP 3433299 A1 & KR 10-2019-0002485 A	1-13
A	JP 2012-92337 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 17 May 2012, claims, paragraph [0028] & US 2012/0107551 A1, claims, paragraph [0025] & EP 2447305 A1 & CA 2754999 A1	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 May 2019 (24.05.2019)	Date of mailing of the international search report 04 June 2019 (04.06.2019)
---	---

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/04(2006.01)i, C08K7/06(2006.01)i, C08L71/08(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i

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))

Int.Cl. C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 6-42302 A (日産自動車株式会社) 1994.02.15, [特許請求の範囲]、[0038]、[0046]、実施例1、3 (ファミリーなし)	13 1-12
A	JP 2012-246442 A (福井県) 2012.12.13, [特許請求の範囲]、実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2017/165805 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 2017.09.28, [請求の範囲]、実施例 & EP 3433299 A1 & KR 10-2019-0002485 A	1-13

☑ 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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

24.05.2019

国際調査報告の発送日

04.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石塚 寛和

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4 F

1203

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-92337 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2012.05.17, [特許請求の範囲]、[0028] & US 2012/0107551 A1, [特許請求の範囲]、[0025] & EP 2447305 A1 & CA 2754999 A1	1-13