

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成27年2月19日 (2015.2.19)

【公開番号】特開2013-155330(P2013-155330A)

【公開日】平成25年8月15日 (2013.8.15)

【年通号数】公開・登録公報2013-043

【出願番号】特願2012-17884(P2012-17884)

【国際特許分類】

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 K 7/06 (2006.01)

C 0 8 K 7/18 (2006.01)

C 0 8 K 7/16 (2006.01)

C 0 8 L 81/06 (2006.01)

【F I】

C 0 8 J 5/24 C F C

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 7/06

C 0 8 K 7/18

C 0 8 K 7/16

C 0 8 L 81/06

【手続補正書】

【提出日】平成26年12月26日 (2014.12.26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素繊維 [A]、熱硬化性樹脂 [B]、導電性粒子 [C]、および下記 (1)、(2) の少なくとも一方を満たしてなるプリプレグであって、熱硬化性樹脂 [B]、導電性粒子 [C]、およびゴム粒子 [D] からなる熱硬化性樹脂組成物、または、熱硬化性樹脂 [B]、導電性粒子 [C]、ゴム粒子 [D] および熱可塑性樹脂粒子 [E] からなる熱硬化性樹脂組成物を 180℃ の温度下で 2 時間硬化した硬化物の K_{Ic} が $0.8 \sim 2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、導電性粒子 [C]、ゴム粒子 [D]、および熱可塑性樹脂粒子 [E] のいずれも、その総量の 90～100 質量% が、該プリプレグの厚さ方向において、該プリプレグの両方の主面それぞれから該プリプレグの厚さに対して 20% の深さまでの範囲内に分布しており、ゴム粒子 [D] の粒径、あるいは、ゴム粒子 [D] の粒径および熱可塑性樹脂粒子 [E] の粒径のメジアン径が小さくない方の粒子の粒径は、そのメジアン径が、導電性粒子 [C] の粒径のメジアン径と同じかもしくはそれより小さい、プリプレグ。

(1) ゴム粒子 [D] を含む。

(2) ゴム粒子 [D] および熱可塑性樹脂粒子 [E] を含む。

【請求項 2】

炭素繊維 [A]、熱硬化性樹脂 [B]、導電性粒子 [C]、および下記 (1)、(2) の少なくとも一方を満たしてなるプリプレグであって、熱硬化性樹脂 [B]、導電性粒子 [C]、およびゴム粒子 [D] からなる熱硬化性樹脂組成物、または、熱硬化性樹脂 [B]、導電性粒子 [C]、ゴム粒子 [D]、および熱可塑性樹脂粒子 [E] からなる熱硬化性

樹脂組成物を180℃の温度下で2時間硬化した硬化物の K_{Ic} が0.8～2.0 MPa・m^{1/2}であり、導電性粒子〔C〕、ゴム粒子〔D〕、および熱可塑性樹脂粒子〔E〕のいずれも、その総量の90～100質量%が、該プリプレグの厚さ方向において、該プリプレグの片方の主面から該プリプレグの厚さに対して20%の深さまでの範囲内に分布しており、ゴム粒子〔D〕の粒径、あるいは、ゴム粒子〔D〕の粒径および熱可塑性樹脂粒子〔E〕の粒径のメジアン径が小さくない方の粒子の粒径は、そのメジアン径が、導電性粒子〔C〕の粒径のメジアン径と同じかもしくはそれより小さい、プリプレグ。

(1) ゴム粒子〔D〕を含む。

(2) ゴム粒子〔D〕および熱可塑性樹脂粒子〔E〕を含む。

【請求項3】

ゴム粒子〔D〕の粒径、あるいは、ゴム粒子〔D〕の粒径および熱可塑性樹脂粒子〔E〕の粒径のメジアン径が小さくない方の粒子の粒径のメジアン径が1～30 μmである、請求項1 または2に記載のプリプレグ。

【請求項4】

ゴム粒子〔D〕が、レーザー回折散乱法により粒度分布を測定した場合において、全体積を100%として累積カーブを求めた時、その累積カーブが5%となる粒径が1～5 μmである、請求項1～3のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項5】

導電性粒子〔C〕の粒径の変動係数が10%以下であり、ゴム粒子〔D〕の粒径の変動係数が40%以上である、請求項1～4のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項6】

ゴム粒子〔D〕が架橋ゴム粒子である、請求項1～5のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項7】

〔ゴム粒子〔D〕の配合量（質量部）〕／〔導電性粒子〔C〕の配合量（質量部）〕で表される質量比が1～1000である、請求項1～6のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項8】

〔ゴム粒子〔D〕と熱可塑性樹脂粒子〔E〕との配合量の総和（質量部）〕／〔導電性粒子〔C〕の配合量（質量部）〕で表される質量比が1～1000である、請求項1～7のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項9】

熱硬化性樹脂〔B〕が、テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、グリシジルアニリン型エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を含む、請求項1～8のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項10】

テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂がテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンである、請求項9に記載のプリプレグ。

【請求項11】

熱硬化性樹脂〔B〕100質量部中に、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンが35質量部以上含まれている、請求項1～10のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項12】

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの平均エポキシ当量が100～115 g／eq.である、請求項10または11に記載のプリプレグ。

【請求項13】

熱硬化性樹脂〔B〕に、該熱硬化性樹脂〔B〕に溶解する熱可塑性樹脂〔F〕が含まれている、請求項1～12のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項14】

熱可塑性樹脂〔F〕がポリエーテルスルホンである、請求項13に記載のプリプレグ。

【請求項15】

ポリエーテルスルホンの平均分子量が15000～30000 g／molである、請求項

14に記載のプリプレグ。

【請求項16】

熱硬化性樹脂〔B〕100質量部中に、ポリエーテルスルホンが12～25質量部含まれている、請求項14または15に記載のプリプレグ。

【請求項17】

導電性粒子〔C〕が、カーボン粒子、および、無機材料又は有機材料の核粒子と該核粒子を被覆する導電層とを有する複合粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～16のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項18】

導電性粒子〔C〕がカーボン粒子である、請求項17に記載のプリプレグ。

【請求項19】

180℃の温度下で2時間硬化して炭素繊維強化複合材料を得るに際し、導電性粒子〔C〕のうち30%以上の個数が、隣接している2枚のプリプレグの間に含まれ、かつ2枚の前記プリプレグを構成する炭素繊維〔A〕の両方と接触するように構成されている、請求項1～18のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項20】

180℃の温度下で2時間硬化して炭素繊維強化複合材料を得た際に、温度上限値71℃、温度下限値－54℃、各温度での保持時間3分間、昇降温速度1分間に10℃による熱サイクル試験の3200サイクル時点でのマイクロクラックの数が10個以下であるように構成されている、請求項1～19のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項21】

請求項1～20のいずれかに記載のプリプレグを2枚以上含み、それらのうち少なくとも2枚の前記プリプレグが隣接している積層体を加熱および加圧する工程を備える方法により得られる、炭素繊維強化複合材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

上記目的を達成するための本発明は、次のいずれかの構成を有するものである。すなわち、

炭素繊維〔A〕、熱硬化性樹脂〔B〕、導電性粒子〔C〕、および下記（1）、（2）の少なくとも一方を満たしてなるプリプレグであって、熱硬化性樹脂〔B〕、導電性粒子〔C〕およびゴム粒子〔D〕からなる熱硬化性樹脂組成物、または、熱硬化性樹脂〔B〕、導電性粒子〔C〕、ゴム粒子〔D〕および熱可塑性樹脂粒子〔E〕からなる熱硬化性樹脂組成物を180℃の温度下で2時間硬化した硬化物の K_{1c} が $0.8 \sim 2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、導電性粒子〔C〕、ゴム粒子〔D〕、および熱可塑性樹脂粒子〔E〕のいずれも、その総量の90～100質量%が、該プリプレグの厚さ方向において、該プリプレグの両方の主面それぞれから該プリプレグの厚さに対して20%の深さまでの範囲内に分布しており、ゴム粒子〔D〕の粒径、あるいは、ゴム粒子〔D〕の粒径および熱可塑性樹脂粒子〔E〕の粒径のメジアン径が小さくない方の粒子の粒径は、そのメジアン径が、導電性粒子〔C〕の粒径のメジアン径と同じかもしくはそれより小さい、プリプレグである。

（1）ゴム粒子〔D〕を含む。

（2）ゴム粒子〔D〕および熱可塑性樹脂粒子〔E〕を含む。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

あるいは、炭素繊維〔A〕、熱硬化性樹脂〔B〕、導電性粒子〔C〕、および下記（１）、（２）の少なくとも一方を満たしてなるプリプレグであって、熱硬化性樹脂〔B〕、導電性粒子〔C〕およびゴム粒子〔D〕からなる熱硬化性樹脂組成物、または、熱硬化性樹脂〔B〕、導電性粒子〔C〕、ゴム粒子〔D〕および熱可塑性樹脂粒子〔E〕からなる熱硬化性樹脂組成物を１８０℃の温度下で２時間硬化した硬化物の K_{IC} が $0.8 \sim 2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、導電性粒子〔C〕、ゴム粒子〔D〕、および熱可塑性樹脂粒子〔E〕のいずれも、その総量の９０～１００質量％が、該プリプレグの厚さ方向において、該プリプレグの片方の主面から該プリプレグの厚さに対して２０％の深さまでの範囲内に分布しており、ゴム粒子〔D〕の粒径、あるいは、ゴム粒子〔D〕の粒径および熱可塑性樹脂粒子〔E〕の粒径のメジアン径が小さくない方の粒子の粒径は、そのメジアン径が、導電性粒子〔C〕の粒径のメジアン径と同じかもしくはそれより小さい、プリプレグである。

（１）ゴム粒子〔D〕を含む。

（２）ゴム粒子〔D〕および熱可塑性樹脂粒子〔E〕を含む。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００７６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

熱可塑性樹脂粒子〔E〕のメジアン径は、後述するゴム粒子〔D〕のメジアン径よりも小さくない場合、後述する導電性粒子〔C〕のメジアン径と同じかもしくは、それより小さい。熱可塑性樹脂粒子が導電性粒子のメジアン径よりも大きい場合、炭素繊維強化複合材料において、隣接している炭素繊維の間に挟まれた、絶縁性である熱硬化性樹脂組成物を有してなる層間に導電性粒子が埋もれてしまい、隣接している炭素繊維の間に含まれた導電性粒子と炭素繊維との導電パスが形成されにくく、十分な導電性向上効果をもたらさない場合がある。かかる熱可塑性樹脂粒子〔E〕のメジアン径は、大きくとも $150 \mu\text{m}$ であることが好ましい。かかる平均径が $150 \mu\text{m}$ を超えると、炭素繊維の配列を乱したり、熱可塑性樹脂粒子をプリプレグの表面近傍に形成するようにした場合、得られる炭素繊維強化複合材料の層間を必要以上に厚くするため、炭素繊維強化複合材料の圧縮特性等の力学特性を低下させる場合がある。かかるメジアン径は、好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。かかるメジアン径が小さすぎると、炭素繊維の繊維間に粒子が潜り込み、プリプレグ積層体の層間部分に局在化せず、粒子の存在効果が十分に得られず、得られる炭素繊維強化複合材料の耐衝撃性が低くなる場合がある。

本発明のゴム粒子〔D〕は、得られる炭素繊維強化複合材料に優れた耐衝撃性とマイクロクラック耐性を実現させることができる。

本発明で用いられるゴム粒子としては、公知の天然ゴムや合成ゴムを用いることができる。特に熱硬化性樹脂に不溶な架橋ゴム粒子が好ましく用いられる。熱硬化性樹脂に不溶であれば、その硬化物の耐熱性が、粒子を含まない熱硬化性樹脂の硬化物の耐熱性と同等になる。また、熱硬化性樹脂の種類や硬化条件の違いによりモルホロジーが変化することがないため、靱性などの安定した熱硬化性樹脂硬化物の物性を得ることができる。架橋ゴム粒子としては、例えば、単独のあるいは複数の不飽和化合物との共重合体、あるいは、単独のあるいは複数の不飽和化合物と架橋性モノマーを共重合して得られる粒子を使用することができる。

不飽和化合物としては、エチレン、プロピレンなどの脂肪族オレフィン、スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ブタジエン、ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの共役ジエン化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸プロピル、アクリル

酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル、アクリロニトリルなどのシアン化ビニルなどを使用することができる。さらにカルボキシ基、エポキシ基、水酸基およびアミノ基、アミド基などのエポキシ樹脂あるいは硬化剤と反応性を有する官能基を有する化合物を用いることもできる。例としては、アクリル酸、グリシジルメタクリレート、ビニルフェノール、ビニルアニリン、アクリルアミドなどを使用することができる。

架橋性モノマーの例としては、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタアクリレートなどの分子内に重合性二重結合を複数個有する化合物を使用することができる。

これらの粒子は、例えば乳化重合法、懸濁重合法などの従来公知の各種重合方法により製造することができる。代表的な乳化重合法は、不飽和化合物や架橋性モノマーを過酸化物などのラジカル重合開始剤、メルカプタン、ハロゲン化炭化水素などの分子量調整剤、乳化剤の存在下で乳化重合を行い、所定の重合転化率に達した後、反応停止剤を添加して重合反応を停止させ、次いで重合系の未反応モノマーを水蒸気蒸留などで除去することによって共重合体のラテックスを得る方法である。乳化重合法で得られたラテックスから水を除去して架橋ゴム粒子が得られる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

本発明のゴム粒子〔D〕のメジアン径は、熱可塑性樹脂粒子〔E〕を用いない場合、もしくは、熱可塑性樹脂粒子〔E〕を用いる場合であって、ゴム粒子〔D〕のメジアン径が熱可塑性樹脂粒子〔E〕のメジアン径よりも小さくない場合、後述する導電性粒子〔C〕のメジアン径と同じかもしくは、それより小さい。ゴム粒子が導電性粒子のメジアン径よりも大きい場合、炭素繊維強化複合材料において、隣接している炭素繊維の間に挟まれた、絶縁性である熱硬化性樹脂組成物を有してなる層間に導電性粒子が埋もれてしまい、隣接している炭素繊維の間に含まれた導電性粒子と炭素繊維との導電パスが形成されにくく、十分な導電性向上効果をもたらさない場合がある。かかるゴム粒子〔D〕のメジアン径は、大きくとも150 μm であることが好ましい。かかるメジアン径が150 μm を超えると、炭素繊維の配列を乱したり、熱可塑性樹脂粒子をプリプレグの表面近傍に形成するようにした場合、得られる炭素繊維強化複合材料の層間を必要以上に厚くするため、炭素繊維強化複合材料の圧縮特性等の力学特性を低下させる場合がある。メジアン径は、好ましくは1～150 μm であり、より好ましくは1～70 μm であり、さらに好ましくは1～30 μm である。かかるメジアン径が小さすぎると、炭素繊維の繊維間に粒子が潜り込み、プリプレグ積層体の層間部分に局在化せず、ゴム粒子の存在効果が十分に得られず、得られる炭素繊維強化複合材料の耐衝撃性が低くなる場合がある。ゴム粒子のメジアン径が1～30 μm の際には、炭素繊維強化複合材料の層間では、本発明の導電性粒子の周囲にゴム粒子が配置され十分に高靱性化されるので、炭素繊維強化複合材料の層間で、マトリックス樹脂と導電性粒子との界面、あるいは、導電性粒子と炭素繊維との接触箇所を起点とするマイクロクラックを防止することができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0133

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0133】

以下、実施例によって、本発明のプリプレグ、炭素繊維強化複合材料について、より具体的に説明する。次に示す実施例のプリプレグの作製環境および評価は、特に断りのない

限り、温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 50 % の雰囲気で行ったものである。また、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例 1 ～ 33、35 が本発明の実施例であり、実施例 34 は参考実施例である。