

【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24年7月12日(2012.7.12)

【公開番号】特開2010-13636(P2010-13636A)

【公開日】平成22年1月21日(2010.1.21)

【年通号数】公開・登録公報2010-003

【出願番号】特願2009-133475(P2009-133475)

【国際特許分類】

C 08 G 59/62 (2006.01)

C 08 J 5/24 (2006.01)

【F I】

C 08 G 59/62

C 08 J 5/24 C F C

【手続補正書】

【提出日】平成24年5月25日(2012.5.25)

【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】

下記の成分(A)および(B)を必須成分として含み、成分(A)と(B)の合計100質量部に対して、成分(A)の量が60~95質量部であり、成分(B)の量が5~40質量部であって、成分(B)が分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂(B2)を含む、繊維強化複合材料用樹脂組成物。

成分(A)：ベンゾオキサジン化合物

成分(B)：分子中にシクロヘキセンオキサイド基を持つエポキシ樹脂

【請求項2】

成分(B)がさらに分子中にシクロヘキセンオキサイド基を2個持つエポキシ樹脂(B1)を含む請求項1記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

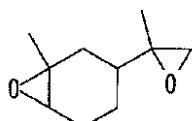
【請求項3】

分子中にシクロヘキセンオキサイド基を2個持つエポキシ樹脂(B1)と分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂(B2)の合計100質量部に対して分子中にシクロヘキセンオキサイド基を2個持つエポキシ樹脂(B1)の量が30~90質量部である、請求項2記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【請求項4】

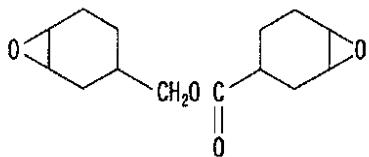
分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂(B2)が下記式2で表されるエポキシ樹脂である、請求項1~3のいずれかに記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【化2】



【請求項 5】

分子中にシクロヘキセンオキサイド基を2個持つエポキシ樹脂（B1）が下記式1で表されるエポキシ樹脂である、請求項2～4に記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【化1】

1

【請求項 6】

請求項1～5のいずれかに記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、硬化させて得られる繊維強化複合材料。

【請求項 7】

請求項1～5のいずれかに記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物であって硬化後の樹脂の曲げ弾性率が4.5Paから5.5GPaである繊維強化複合材料用樹脂組成物と強化繊維からなるプリプレグ。

【請求項 8】

強化繊維の引張弾性率が350GPa以上である請求項7に記載のプリプレグ。

【請求項 9】

請求項7または8記載のプリプレグを硬化させて得られる繊維強化複合材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

すなわち、本発明の第一の要旨は、下記の成分（A）および（B）を必須成分として含み、成分（A）と（B）の合計100質量部に対して、成分（A）の量が60～95質量部であり、成分（B）の量が5～40質量部であって、成分（B）が分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂（B2）を含む、繊維強化複合材料用樹脂組成物とその繊維強化複合材料用樹脂組成物を用いて得られるプリプレグおよび繊維強化複合材料を提供することにある。

成分（A）：ベンゾオキサジン化合物

成分（B）：分子中にシクロヘキセンオキサイド基を持つエポキシ樹脂

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

本発明に用いられる成分（B）は分子中にシクロヘキセンオキサイド基を持つエポキシ樹脂である。成分（B）は分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂（B2）を含んでいる。成分（B）が分子中にシクロヘキセンオキサイド基を2個持つエポキシ樹脂（B1）および分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂（B2）であることが好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂(B2)の好ましい例としては、下記式2で表されるエポキシ樹脂を挙げることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

分子中にシクロヘキセンオキサイド基を2個持つエポキシ樹脂(B1)と分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂(B2)とを用いる場合には、分子中にシクロヘキセンオキサイド基を2個持つエポキシ樹脂(B1)と分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂(B2)の合計100質量部に対して分子中にシクロヘキセンオキサイド基を2個持つエポキシ樹脂(B1)の量が30~90質量部であることが好ましい。この範囲であれば、得られる樹脂組成物に高度の耐熱性と弾性率の両者を発現させることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

シクロヘキセンオキサイド基を持つエポキシ樹脂としては、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ジエポキシリモネン、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-(3-シクロヘキセニルメチル)修飾-カプロラクトン等を挙げることができる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。これらの中でも、良好な耐熱性を与えることから、アリサイクリックジエポキシカルボキシレートを含むことが好ましく、良好な樹脂曲げ弾性率を与えることから、ジエポキシリモネンを含むことがより好ましい。更に好ましくはアリサイクリックジエポキシカルボキシレートとジエポキシリモネンを同時に含むものである。この中で分子中にシクロヘキセンオキサイド基を2個持つエポキシ樹脂(B1)としては、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペートが挙げられ、分子中にシクロヘキセンオキサイド基を1個のみ持つエポキシ樹脂(B2)としてはジエポキシリモネン、ビニルシクロヘキセンジオキサイドが挙げられる。アリサイクリックジエポキシカルボキシレートとしては、例えば、ダイセル化学工業株式会社製のセロキサイド2021P、ハンツマン・ジャパン株式会社製のCY179などが挙げられるが、当然これらに限定されるものではない。ジエポキシリモネンとしては、例えば、ダイセル化学工業株式会社製のセロキサイド3000が挙げられるが、当然これらに限定されるものではない。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】**実施例2～7、13～15、比較例11～15**

組成を表1に示すように変更した以外は実施例1の操作を繰り返した。結果を併せて表1に示す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】**実施例16、比較例16、比較例17**

実施例1、比較例14、比較例12で得られたプリプレグを、それぞれその纖維方向を揃えて8プライ積層し、オートクレーブにて180度4時間、0.7MPaの圧力下に、昇温速度1.7/分で硬化させ、それぞれ纖維強化複合材料のパネルを得た。得られたパネルから試験片を切り出し、0度圧縮強度を測定した。結果を表2に示す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】**比較例9、10、比較例18～22**

組成を表2に示すように変更した以外は実施例16の操作を繰り返した。得られたプリプレグを、それぞれその纖維方向を揃えて8プライ積層し、オートクレーブにて180度2時間、0.7MPaの圧力下に、昇温速度1.7/分で硬化させ、それぞれ纖維強化複合材料のパネルを得た。得られたパネルから試験片を切り出し、0度圧縮強度を測定した。結果を表2に示す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】**比較例23**

三菱レイヨン(株)製エボキシ樹脂組成物#10531を使用した以外は実施例16の操作を繰り返した。得られたプリプレグを、それぞれその纖維方向を揃えて8プライ積層し、オートクレーブにて180度2時間、0.7MPaの圧力下に、昇温速度1.7/分で硬化させ、それぞれ纖維強化複合材料のパネルを得た。得られたパネルから試験片を切り出し、0度圧縮強度を測定した。硬化樹脂曲げ弾性率は3.2GPa、0度圧縮強度は1670MPaであった。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

【表1】

	硬化条件										180°C4時間				180°C2時間+200°C3時間			
	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	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 15		
硬化条件																		
F-a型ベンゾオキサジン	質量部 85	80	70	75	75	75	85	90	85	75	85	70	85	75	85	85	85	
B-a型ベンゾオキサジン																		
セロキサイド2021P																		
セロキサイド3000	15	20	30	20	12.5	20	10	10	15	15	25			20				
ELM-100																5	15	15
JER807																		
JER828																		
JER804																		
5003P																		
3.3-DDS																		
硬化樹脂特性																		
硬化樹脂曲げ強度(MPa)	142	150	143	132	157	117	156	154	181	155	189	143	156	142	177			
硬化樹脂曲げ弾性率(GPa)	5.4	5.2	5.3	5.5	5.3	5.3	5.2	4.9	4.9	4.9	4.8	4.9	4.7	5.2	5.4	5.1		
硬化樹脂曲げ破断伸度(%)	2.64	2.97	2.68	2.37	2.95	2.21	2.9	3.0	3.9	3.9	3.3	3.9	3.1	3.1	2.6	3.5		
硬化樹脂G'-Tg(°C)	140	135	121	131	152	165	158	163	167	172	146	105	171	148	172			
ブリブレグのタック	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×	○	○	○		
樹脂保持シートの保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
樹脂組成物の50°C粘度(P)	9.6E+03	2.4E+03	—	1.5E+02	3.2E+02	1.2E+02	8.2E+04	—	—	—	—	2.4E+05	5.7E+03	8.5E+03	9.6E+03	—		

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

【表3】

硬化条件	180°C4時間						180°C2時間					
	実施例	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24	比較例 25	比較例 26
質量部												
F-a型ベンゾオキサジン	85	85										
セロキサイド3000	15				15	15	15	15				
JER807		15										
セロキサイド2021P		15										
JER828			10									
JER604				45								
NC-7300L												45
GAN					15							15
Nanogox E430						25						25
ELM-100						25	85	85	85	85		
HF7200												
HF4032												
5003P							20	20	20	20	20	12.3
4.4'-DDS												48.3
3.3'-DDS							50	60	60	60	60	36
UFPI-80								5	5	5	5	
SIC												
PPSQ												
繊維基材												
A												
硬化樹脂曲げ弾性率 (GPa)	5.4	5.2	4.9	4.6	4.5	5.0	4.9	4.9	4.1	3.9		
コングルジット0°圧縮強度 (MPa)	2050	1970	2000	1900	1910	1960	1940	1930	1850	1790		

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

表1、2からわかるように、実施例1～7および13～15でそれぞれ得られた硬化樹脂板の曲げ弾性率は高い値であり、またプリプレグのタック性も良好であった。実施例16の繊維強化複合材料の0°圧縮強度は高い値を示した。

【手続補正16】

【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】

一方、比較例1の樹脂組成物はプリプレグとしては不適であった。比較例2～7の樹脂組成物は脆弱であり、繊維強化複合材料のマトリックスとしては不適であった。比較例9、10および16～23からわかるように、従来の技術の範囲内の樹脂組成物はプリプレ

グとしては製造可能であるが、その纖維強化複合材料の0°圧縮強度は本発明の実施例に比べて低いものであった。