

【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 0 8 G 59/62 (2006.01)

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 59/62

C 0 8 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 (B 2) 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 (B 1) を含む請求項 1 記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

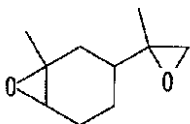
【請求項 3】

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 (B 1) 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 (B 2) 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 (B 1) 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 (B 2) 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。

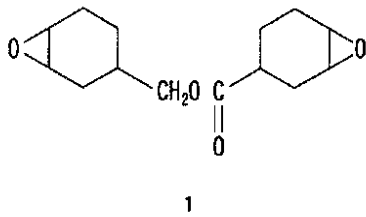
【化 2】



【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 (B 1) 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】



【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 . 5 P a から 5 . 5 G P a 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 3 5 0 G P a 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 に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】0 0 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 0】

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 1 0 0 質量部に対して、成分 (A) の量が 6 0 ～ 9 5 質量部であり、成分 (B) の量が 5 ～ 4 0 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 (B 2) 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】0 0 2 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 5】

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 (B 2) 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 (B 1) 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 (B 2) 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】 0 0 2 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 8 】

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 (B 2) 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】 0 0 3 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 0 】

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 (B 1) 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 (B 2) 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 (B 1) 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 (B 2) の合計 1 0 0 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 (B 1) の量が 3 0 ~ 9 0 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】 0 0 3 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 1 】

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 (B 1) 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 (B 2) 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 2 0 2 1 P、ハンツマン・ジャパン株式会社製の C Y 1 7 9 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 3 0 0 0 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】 0 0 6 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 6 3 】

実施例 2 ～ 7、 1 3 ～ 1 5、 比較例 1 1 ～ 1 5

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 】 0 0 6 7

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 6 7 】

実施例 1 6、 比較例 1 6、 比較例 1 7

実施例 1、 比較例 1 4、 比較例 1 2で得られたプリプレグを、それぞれその繊維方向を揃えて 8 プライ積層し、オートクレーブにて 1 8 0 で 4 時間、 0 . 7 M P a の圧力下に、昇温速度 1 . 7 / 分で硬化させ、それぞれ繊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 ° 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 】 0 0 6 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 6 8 】

比較例 9、 1 0、 比較例 1 8 ～ 2 2

組成を表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 6 の操作を繰り返した。得られたプリプレグを、それぞれその繊維方向を揃えて 8 プライ積層し、オートクレーブにて 1 8 0 で 2 時間、 0 . 7 M P a の圧力下に、昇温速度 1 . 7 / 分で硬化させ、それぞれ繊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 ° 圧縮強度を測定した。結果を表 2 に示す。

【 手 続 補 正 1 0 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 9

【 補 正 方 法 】 削 除

【 補 正 の 内 容 】

【 手 続 補 正 1 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 7 0

【 補 正 方 法 】 削 除

【 補 正 の 内 容 】

【 手 続 補 正 1 2 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 7 1

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 7 1 】

比較例 2 3

三菱レイヨン（株）製エポキシ樹脂組成物 # 1 0 5 3 I を使用した以外は実施例 1 6 の操作を繰り返した。得られたプリプレグを、それぞれその繊維方向を揃えて 8 プライ積層し、オートクレーブにて 1 8 0 で 2 時間、 0 . 7 M P a の圧力下に、昇温速度 1 . 7 / 分で硬化させ、それぞれ繊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 ° 圧縮強度を測定した。硬化樹脂曲げ弾性率は 3 . 2 G P a、 0 ° 圧縮強度は 1 6 7 0 M P a であった。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 2】

【表 1】

表 1

	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 14	実施例 15
硬化条件														
F-a型ベンゾオキサジン	質量部 85	質量部 80	質量部 70	質量部 75	質量部 75	質量部 75	質量部 85	質量部 90	質量部 85	質量部 85	質量部 75	質量部 70	質量部 85	質量部 85
B-a型ベンゾオキサジン														
セロキサイド202IP				5	12.5	20	10	10	15	25			75	85
セロキサイド3000	15	20	30	20	12.5	5	5						5	15
ELM-100														
JER807												15		
JER828												30		
JER604														
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	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	4.8	4.9	4.7	5.2	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	3.3	3.9	3.1	3.1	3.5
硬化樹脂 T_g (°C)	140	135	121	131	152	165	158	163	167	172	146	105	171	172
プリプレグのタック	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×	○	○
樹脂担持シートの保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
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+03	8.2E+04	—	—	—	2.4E+05	5.7E+03	8.5E+03	—

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 7 4 】

【 表 3 】

表2

	実施例 16	180°C4時間		180°C2時間		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 9	比較例 10
		質量部	質量部	質量部	質量部								
硬化条件													
F-a型ベンゾオキサジン	85	85	85										
セロキサイト3000	15			15	15				15	15			
JER807			15										
セロキサイト2021P				15									
JER828												10	
JER604												90	25
NC-7300L					45								45
GAN					15								15
Nanopox E430					25								25
ELM-100					25			85	85	85			
HP7200													
HP4032													
5003P								20	20	20	20	12.3	
4,4'-DDS													48.3
3,3'-DDS					50			60	60	60	60	36	
UFP-80								5					
SiC										5			
PPSQ											5		
繊維基材													
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
コンボジット0° 圧縮強度 (MPa)	2050				1900	1910	1960	1930	1850				1790

【 手続補正 1 5 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 7 5

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 7 5 】

表 1、2 からわかるように、実施例 1 ～ 7 および 1 3 ～ 1 5 でそれぞれ得られた硬化樹脂板の曲げ弾性率の高い値であり、またプリプレグのタック性も良好であった。実施例 1 6 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 1 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 7 6

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 7 6 】

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、1 0 および 1 6 ～ 2 3 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、その繊維強化複合材料の 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。