

【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 4 月 9 日 (2015.4.9)

【公表番号】特表 2014-524940 (P2014-524940A)
 【公表日】平成 26 年 9 月 25 日 (2014.9.25)
 【年通号数】公開・登録公報 2014-052
 【出願番号】特願 2014-502874 (P2014-502874)
 【国際特許分類】

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 J 5/24 C F C

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 2 月 18 日 (2015.2.18)

【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】

第 1 の層および第 2 の層からなる構造を有するプリプレグであって、強化繊維を含む成分 (A)、熱硬化性樹脂を含む成分 (B)、および熱可塑性樹脂の粒子または繊維を含む成分 (C) を含み、成分 (C) が第 1 の層内において実質的に局所的に分布しており、部分含浸プリプレグである、プリプレグ。

【請求項 2】

成分 (B) および (C) を含む熱硬化性樹脂組成物の重量分率が 32 ~ 45 % である、請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 3】

プリプレグ中における熱硬化性樹脂組成物の含浸率が 10 % ~ 90 % である、請求項 2 に記載のプリプレグ。

【請求項 4】

熱硬化性樹脂が、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 A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 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およびそれらの組合せからなる群より選択される少なくとも 1 種のエポキシ樹脂である、請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 5】

テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂のエポキシド当量 (E E W) が 100 ~ 115 の範囲である、請求項 4 に記載のプリプレグ。

【請求項 6】

アミノフェノール型エポキシ樹脂の E E W が 90 ~ 104 の範囲である、請求項 4 に記載のプリプレグ。

【請求項 7】

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の E E W が 170 ~ 180 の範囲である、請求項 4 に記載のプリプレグ。

【請求項 8】

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の E E W が 150 ~ 165 の範囲である、請求項 4 に記載のプリプレグ。

【請求項 9】

粒径分布をレーザー回折散乱法により測定して全体積を100%として累積曲線を求めた際の累積曲線90%の成分(C)の粒径が、5 ~ 20 μ mである、請求項1に記載のプリプレグ。

【請求項10】

粒径分布をレーザー回折散乱法により測定して全体積を100%として累積曲線を求めた際の累積曲線90%の成分(C)の粒径が、5 ~ 15 μ mである、請求項9に記載のプリプレグ。

【請求項11】

粒径分布をレーザー回折散乱法により測定した際の成分(C)のCV値が、45%以下である、請求項1に記載のプリプレグ。

【請求項12】

プリプレグの片面のみが、成分(B)および(C)を含む熱硬化性樹脂組成物によってほぼ被覆されている、請求項2に記載のプリプレグ。

【請求項13】

真空度3kPa、120 でプリプレグから流出するマトリックス樹脂の量が4.0 ~ 7.0%であり、ゲルタイムが100分以上である、請求項1に記載のプリプレグ。

【請求項14】

プリプレグを真空度3kPaにて25 の温度から60 ~ 160 の温度まで昇温速度1.5 /分で昇温させて60 ~ 160 の温度で保持した際のプリプレグの厚さの変化が、120分後において9%以上である、請求項1に記載のプリプレグ。

【請求項15】

プリプレグが熱硬化する、請求項1に記載のプリプレグを含む繊維強化複合材料。

【請求項16】

請求項1に記載のプリプレグを積層すること、および真空ポンプとオープンを用いてプリプレグを成形することを含む、繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項17】

請求項1に記載のプリプレグを積層すること、およびプリプレグを成形することを含む繊維強化複合材料の製造方法であって、成形が、20 ~ 50 の温度、11kPa以下の真空度で脱気すること、および真空度を11kPa以下に維持したまま硬化温度まで昇温することによって硬化させることを含む、方法。

【請求項18】

硬化法が、真空度3kPaでマトリックス樹脂がゲル化するまでにプリプレグから流出するマトリックス樹脂の量が4.0 ~ 7.0%であること、および100分以上のゲルタイムを達成する、請求項16に記載の方法。

【請求項19】

成形の際、プリプレグを60 ~ 160 の温度で保持し、その後熱硬化性樹脂の硬化度が20%以上に到達した後、最終硬化温度までステップキュア法を行う、請求項16に記載の方法。

【請求項20】

成形の際、プリプレグを60 ~ 160 の温度で保持し、その後プリプレグの厚さの変化が9%以上となった後、最終硬化温度までステップキュア法を行う、請求項16に記載の方法。

【請求項21】

成形の際、プリプレグを60 ~ 160 の温度で保持し、その後プリプレグの厚さの変化が9%以上に到達し、かつ熱硬化性樹脂の硬化度が20%以上に到達した後、最終硬化温度までステップキュア法を行う、請求項16に記載の方法。

【請求項22】

成形の際、プリプレグを硬化させながら熱硬化性樹脂の硬化度が20%以上に達した後で脱気状態を開放させる、請求項16に記載の方法。

【請求項23】

成形の際、プリプレグの硬化前後の厚さの変化が9 %以上に達した後で脱気状態を開放させる、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 24】

成分 (B) 熱硬化性樹脂の 50 における粘度が100 ~ 2000 Pa・sであり、最低粘度が0.1 ~ 15 Pa・sである、請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 25】

第 1 の層が、プリプレグの表面付近から、表面から 20 % の深さまでにある、請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 26】

第 1 の層が層間形成層を含み、第 2 の層が強化繊維からなる強化繊維層を含む、請求項 1 に記載のプリプレグ。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

また、本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、プリプレグを積層し、20 ~ 50 の温度、11 kPa 以下の真空度で脱気を行い、真空度を11 kPa 以下に維持したまま硬化温度まで昇温することによって成形を行う方法である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

これらの熱硬化性樹脂の内、耐熱性、力学的特性および炭素繊維への接着性のバランスに優れていることから、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。特に、アミン、フェノールおよび炭素 - 炭素二重結合を持つ化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましく用いられる。具体的には、アミンを前駆体とする、アミノ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およびテトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。グリシジリアミン型エポキシ樹脂としては、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジル - p - アミノフェノールおよびトリグリシジリアミノクレゾール等の変形が挙げられる。高純度テトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂である平均エポキシ当量 (EEW) が 100 ~ 115 の範囲のテトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂、および高純度アミノフェノール型エポキシ樹脂である平均 EEW が 90 ~ 104 の範囲のアミノフェノール型エポキシ樹脂が、得られる繊維強化複合材料にボイドを発生させる恐れのある揮発性成分を抑制するために好ましく用いられる。テトラグリシジリアミノジフェニルメタンは耐熱性に優れており、航空機の構造部材の複合材料用樹脂として好ましく用いられる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

また、前駆体としてフェノールを用いるグリシジリエーテル型エポキシ樹脂も、熱硬化性樹脂として好ましく用いられる。これらのエポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびレゾル

シノール型エポキシ樹脂が挙げられる。高純度ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である平均 EEW が 170 ~ 180 の範囲のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、および高純度ビスフェノール F 型エポキシ樹脂である平均 EEW が 150 ~ 65 の範囲のビスフェノール F 型エポキシ樹脂が、得られる繊維強化複合材料にボイドを発生させる恐れのある揮発性成分を抑制するために好ましく用いられる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、吸収性が低く耐熱性が高い硬化樹脂となる。また、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールアラキル型エポキシ樹脂およびフェニルフルオレン型エポキシ樹脂も吸収性の低い硬化樹脂となるため、好ましく用いることができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

フェノールノボラック型エポキシ樹脂およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、耐熱性が高く吸収性が低いため、耐熱耐水性の高い硬化樹脂となる。これらのフェノールノボラック型エポキシ樹脂およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を用いることによって、耐熱耐水性を高めつつプリプレグのタック性およびドレープ性を調節することができる。

【手続補正 7】

【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】

硬化度が 20 % 以上に達した後に最終硬化温度まで昇温すると、昇温中に、熱硬化性樹脂組成物に由来する水蒸気や揮発性成分が新たに生じにくく、たとえ生じたとしても、周囲の熱硬化性樹脂組成物が十分に硬化するため、水蒸気や揮発性成分が大きなボイドになるのを防ぐことができ、好ましい。硬化度が低過ぎると、最終硬化温度まで昇温する工程中に、熱硬化性樹脂組成物に由来する水蒸気や揮発性成分が発生する恐れがある。ここで、熱硬化性樹脂組成物の硬化度は、示差走査熱量計 (DSC、ディー・エイ・インスツルメント社製) を用いて、樹脂を調製した直後の熱硬化性樹脂組成物の硬化発熱量 (H_0) および硬化樹脂組成物の残発熱量 (H_1) を測定し、次の式により算出する。

$$DSC \text{ 硬化度 } (\%) = [(H_0 - H_1) \times 100 / H_0]$$