

【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 08 J 5/24 (2006.01)

【F I】

C 08 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、強化纖維を含む成分(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纖維を含む成分(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(EEW)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EEW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EEW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EEW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、5～20μm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、5～15μm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纖維強化複合材料。

【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ブンを用いてプリプレグを成形することを含む、纖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纖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100~2000Pa·sであり、最低粘度が0.1~15Pa·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、11kPa以下の真空度で脱気を行い、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ルアミン型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、テトラグリシジルジ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ル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ルアミン型エポキシ樹脂である平均エポキシド当量(EEW)が100~115の範囲のテトラグリシジル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。テトラグリシジルジ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ル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E EW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E EWが150～65の範囲のビスフェノールF型エポキシ樹脂が、得られる纖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、ジシクロペニタジエン型エポキシ樹脂、フェノールアラル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、ティー・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。

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