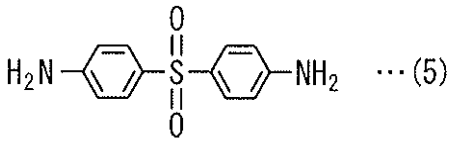
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成30年1月25日(2018.1.25)

【公開番号】特開2016-113470(P2016-113470A)
【公開日】平成28年6月23日(2016.6.23)
【年通号数】公開・登録公報2016-038
【出願番号】特願2014-250533(P2014-250533)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｇ　59/32　(2006.01)
Ｃ０８Ｊ　5/24　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｇ　59/32
Ｃ０８Ｊ　5/24　ＣＦＣ

【手続補正書】
【提出日】平成29年12月7日(2017.12.7)
【手続補正１】
【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】
また、特許文献３には、炭素繊維の表面をビニルエステル樹脂等からなるサイジング剤で表面処理するとともに、マトリックス材を不飽和マトリックス樹脂とエポキシ樹脂との混合型とすることが示されている。この炭素繊維の表面処理工程では、表面酸化処理を行った炭素繊維の表面に対して、液没ローラ等を介してサイジング剤を含浸させている。なお、不飽和マトリックス材としては、ビニルエステル樹脂等が挙げられ、エポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂等が挙げられている。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２１】
前記目的を達成するために、本発明は、第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は前記第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを含むマトリックス樹脂を含有する、炭素繊維強化複合材料用のマトリックス材であって、前記第１エポキシ樹脂は、１分子中に４個のエポキシ基を有する多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂からなり、前記第２エポキシ樹脂は、１分子中に３個のエポキシ基を有するｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂、又は、１分子中に２個のエポキシ基を有するテトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方からなり、前記第３エポキシ樹脂は、１分子中に２個のエポキシ基を有し、且つ重量平均分子量が８０００であるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂からなり、前記マトリックス樹脂の下記の式（Ａ）で求められる平均エポキシ当量が１０９～１６２であることを特徴とする。
マトリックス樹脂の平均エポキシ当量＝１００／［（第１エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１０６）＋（ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／９２）＋（テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１７７）＋（第３エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１０００）］　…（Ａ）
【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２２】
本発明に係るマトリックス材中、第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂は、一般的なエポキシ樹脂に比して、エポキシ基同士の間の主鎖骨格の分子量が小さく且つ芳香族環の含有率が大きいエポキシ樹脂からなる。つまり、第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の分子が剛直であるため、マトリックス材の硬化後の強度を高めることができる。
【手続補正４】
【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】
また、このような第１エポキシ樹脂等を含むことで、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量を効果的に小さくすることができる。すなわち、このマトリックス材は、炭素繊維の表面において化学結合を形成するためのエポキシ基を多く含むため、炭素繊維との接着強度を良好に高めることができる。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２４】
また、第３エポキシ樹脂は、上記の通り、重量平均分子量が８０００であり、比較的分子量が大きいエポキシ樹脂からなる。このため、第３エポキシ樹脂を含むことで、マトリックス材の軟化時の粘度（以下、単に粘度ともいう）が、過度に低下することを効果的に回避でき、該粘度が適切な範囲となるように容易に調整することができる。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２５】
本願発明に係るマトリックス材では、これらの第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１０９～１６２となるように含む。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２６】
なお、本明細書において、「エポキシ当量」は、エポキシ樹脂の分子量を、該エポキシ樹脂１分子に含まれるエポキシ基の数で除することで算出される値である。つまり、マトリックス樹脂では、エポキシ当量（平均エポキシ当量）が小さくなるにつれて、単位重量あたりのエポキシ樹脂に含まれるエポキシ基の数が多くなり、該エポキシ樹脂の粘度が低下する傾向にある。
【手続補正８】

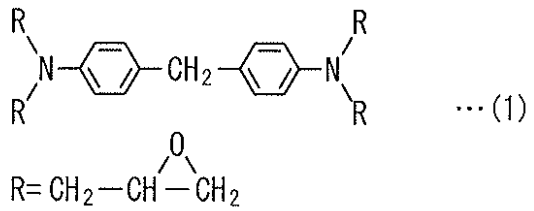
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７２】
第３エポキシ樹脂は、１分子（高分子）中に２個のエポキシ基を有し、重量平均分子量が８０００であるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂からなる。例えば、構造式（４）で示す４，４'－イソプロピリデンジフェノールと１－クロロ－２，３－エポキシプロパンの重縮合物を好適に採用することができる。この場合、商品名「ｊＥＲ１００６ＦＳ」（三菱化学社製）等の市販品を使用することができる。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７４】
第３エポキシ樹脂は、上記の通り、重量平均分子量が８０００であり、比較的分子量が大きいエポキシ樹脂からなる。このため、第３エポキシ樹脂の含有量を調整することで、マトリックス材の軟化時の粘度（以下、単に粘度ともいう）が、過度に低下することを効果的に回避して、適切な範囲となるように容易に調整できる。
【手続補正１０】
【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】
本願発明に係るマトリックス材では、上記の第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１０９～１６２となるように含む。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１０３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１０３】
【化９】



…(5)

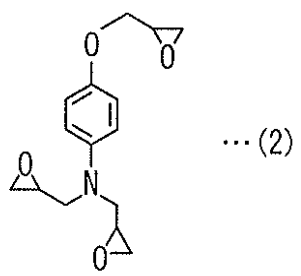
【手続補正１２】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は前記第１エポキシ樹脂のみと、第３

エポキシ樹脂とを含むマトリックス樹脂を含有する、炭素繊維強化複合材料用のマトリックス材であって、
前記第１エポキシ樹脂は、１分子中に４個のエポキシ基を有する多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂からなり、
前記第２エポキシ樹脂は、１分子中に３個のエポキシ基を有するｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂、又は、１分子中に２個のエポキシ基を有するテトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方からなり、
前記第３エポキシ樹脂は、１分子中に２個のエポキシ基を有し、且つ重量平均分子量が８０００であるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂からなり、
前記マトリックス樹脂の下記の式（Ａ）で求められる平均エポキシ当量が１０９～１６２であることを特徴とするマトリックス材。
マトリックス樹脂の平均エポキシ当量＝１００／［（第１エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１０６）＋（ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／９２）＋（テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１７７）＋（第３エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１０００）］　…（Ａ）
【請求項２】
請求項１記載のマトリックス材において、
第１エポキシ樹脂の添加割合が２０～７０ｐｈｒであり、第２エポキシ樹脂の添加割合が２０～７５ｐｈｒであり、第３エポキシ樹脂の添加割合が５～２０ｐｈｒであるマトリックス樹脂を含有することを特徴とするマトリックス材。
【請求項３】
請求項１又は２記載のマトリックス材において、
前記多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂が下記の構造式（１）で示され、
前記ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂が下記の構造式（２）で示され、
前記テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂が構造式（３）で示され、
前記ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂が下記の構造式（４）で示されるものであり、
前記多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂と、前記ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂及び前記テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方とを混合した混合エポキシ樹脂を８０～９５ｐｈｒ含み、
前記ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を２０～５ｐｈｒ含むマトリックス樹脂を含有することを特徴とするマトリックス材。
【化１】



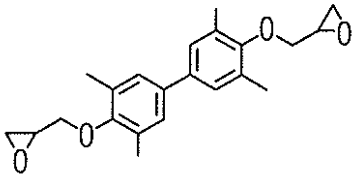
…(1)

【化２】



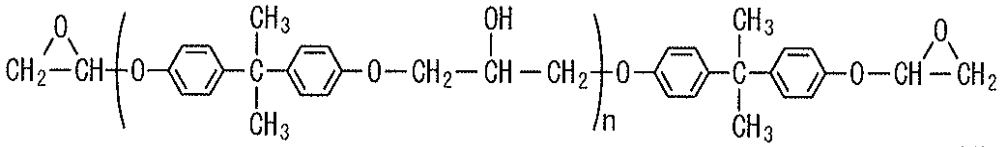
…(2)

【化３】



…(3)

【化４】



…(4)

【請求項４】
請求項３記載のマトリックス材において、
前記混合エポキシ樹脂は、前記多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を２０～７０ｐｈｒ、前記ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂及び前記テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方を７５～２０ｐｈｒ含むマトリックス樹脂を含有することを特徴とするマトリックス材。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項に記載のマトリックス材において、
前記マトリックス樹脂１００重量部に対して、４１～６６重量部の硬化剤が添加されることを特徴とするマトリックス材。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項に記載のマトリックス材において、
５０℃での複素粘度が２００～４８０Ｐａ・ｓであることを特徴とするマトリックス材。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載のマトリックス材において、
炭素繊維に対するマイクロドロップレット法による接着強度が７７～９４ＭＰａであることを特徴とするマトリックス材。