

【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25年6月13日 (2013.6.13)

【公開番号】特開2013-79321(P2013-79321A)

【公開日】平成25年5月2日 (2013.5.2)

【年通号数】公開・登録公報2013-021

【出願番号】特願2011-219847(P2011-219847)

【国際特許分類】

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

D 0 6 M 15/55 (2006.01)

D 0 6 M 13/463 (2006.01)

D 0 6 M 13/477 (2006.01)

D 0 6 M 13/285 (2006.01)

D 0 6 M 13/288 (2006.01)

C 0 8 G 59/68 (2006.01)

C 0 8 K 7/06 (2006.01)

C 0 8 K 9/04 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 101/00

D 0 6 M 15/55

D 0 6 M 13/463

D 0 6 M 13/477

D 0 6 M 13/285

D 0 6 M 13/288

C 0 8 G 59/68

C 0 8 K 7/06

C 0 8 K 9/04

【手続補正書】

【提出日】平成25年2月20日 (2013.2.20)

【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】

次の (A)、(B) 成分、炭素繊維および熱可塑性樹脂を含んでなる炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

(A) 成分：2 官能以上のエポキシ化合物 (A 1) および / または、1 官能以上のエポキシ基を有し、水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、およびスルホ基から選ばれる、少なくとも一つ以上の官能基を有するエポキシ化合物 (A 2)

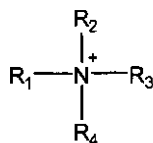
(B) 成分：(A) 成分 100 質量部に対して、下記 [a]、[b] および [c] からなる群から選択される少なくとも 1 種の反応促進剤が 0.1 ~ 25 質量部

[a] 分子量が 100 g / mol 以上の 3 級アミン化合物および / または 3 級アミン塩 (B 1)

[b] 次の一般式 (I) または (II)

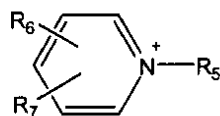
## 【化 1】

式 (I)



## 【化 2】

式 (I I)



(上記式中、 $R_1 \sim R_5$  は、それぞれ炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ～ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表し、 $R_6$  と  $R_7$  は、それぞれ水素、炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 8 の炭化水素とエーテル構造を含む基、または炭素数 1 ～ 8 の炭化水素とエステル構造を含む基のいずれかを表す。) のいずれかで示されるカチオン部位を有する 4 級アンモニウム塩 (B 2)

[c] 4 級ホスホニウム塩および / またはホスフィン化合物 (B 3)

## 【請求項 2】

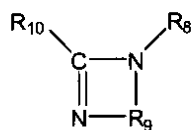
(B) 成分が炭素繊維 100 質量部に対して、0.001 ～ 0.3 質量部含む、請求項 1 記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 3】

前記 [a] の (B 1) 分子量が 100 g / mol 以上の 3 級アミン化合物および / または 3 級アミン塩が、次の一般式 (I I I)

## 【化 3】

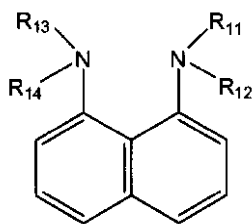
式 (I I I)



(式中、 $R_8$  は炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ～ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。式中、 $R_9$  は炭素数 3 ～ 22 のアルキレン基であり、不飽和基を含んでもよい。 $R_{10}$  は水素または炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ～ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。または、 $R_8$  と  $R_{10}$  は結合して炭素数 2 ～ 11 のアルキレン基を形成する。)、次の一般式 (I V)

## 【化 4】

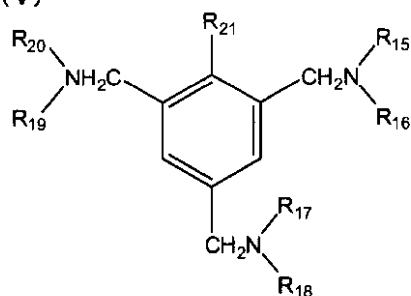
式 (IV)



(式中、 $R_{11} \sim R_{14}$  は、それぞれ炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。)、次の一般式 (V)

## 【化 5】

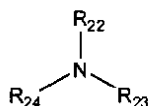
式 (V)



(式中、 $R_{15} \sim R_{20}$  は、それぞれ炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。 $R_{21}$  は、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)、または、次の一般式 (VI) で示される化合物が、少なくとも 1 以上の分岐構造を有し、かつ、少なくとも 1 以上の水酸基を含む、請求項 1 に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【化 6】

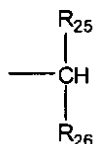
式 (VI)



(式中、 $R_{22} \sim R_{24}$  は、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表し、 $R_{22} \sim R_{24}$  のいずれかに、一般式 (VII) または (VIII) で示される分岐構造を含む。)

## 【化 7】

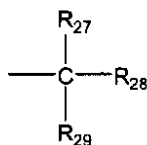
式 (VII)



(式中、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$  は、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)

【化 8】

式 (V I I I)



(式中、 $R_{27} \sim R_{29}$  は、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)

【請求項 4】

一般式 (I I I) で示される化合物が、1, 5 - ジアザビシクロ [4, 3, 0] - 5 - ノネンもしくはその塩、または、1, 8 - ジアザビシクロ [5, 4, 0] - 7 - ウンデセンもしくはその塩である、請求項 3 に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

一般式 (V I) で示される化合物が、少なくとも 2 以上の分岐構造を有する、請求項 3 に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

一般式 (V I) で示される化合物が、トリイソプロパノールアミンもしくはその塩である、請求項 3 または 5 に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記 [b] の一般式 (I) の  $R_1$  と  $R_2$  が、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表し、 $R_3$  と  $R_4$  が炭素数 2 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 2 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 2 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基または炭素数 2 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基を表し、一般式 (I I) の  $R_5$  が、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表し、 $R_6$  と  $R_7$  が、それぞれ水素、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素とエーテル構造を含む基または炭素数 1 ~ 8 の炭化水素とエステル構造を含む基のいずれかを表す、請求項 1 に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

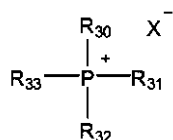
前記 [b] の (B 2) カチオン部位を有する 4 級アンモニウム塩のアニオン部位がハロゲンイオンである、請求項 1 または 7 に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記 [c] の (B 3) 4 級ホスホニウム塩および / またはホスフィン化合物が、次の一般式 (I X) , (X) で示されるいずれかの 4 級ホスホニウム塩またはホスフィン化合物である、請求項 1 に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

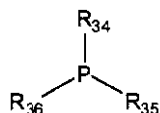
【化 9】

式 (I X)



## 【化 10】

式 (X)



(上記化学式中、 $R_{30} \sim R_{36}$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。また、上記化学式中、アニオン部位  $X^-$  は、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、またはヨウ化物アニオンのハロゲンイオン、ないしは、水酸化物アニオン、酢酸アニオン、シュウ酸アニオン、硫酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、テトラフェニルボレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、またはトルエンスルホン酸アニオンのいずれかを表す。)

## 【請求項 10】

(A) 成分のエポキシ当量が 360 g/mol 未満である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 11】

(A) 成分が 3 官能以上のエポキシ化合物である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 12】

(A) 成分が分子内に芳香環を含むものである、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 13】

(A1) 成分が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、またはテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンのいずれかである、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 14】

熱可塑性樹脂がポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケントン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、およびポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂である、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 15】

炭素繊維の X 線光電子分光法により測定される表面酸素濃度 O/C が、0.05 ~ 0.5 である、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 16】

(A) 成分および (B) 成分を含んでなるサイジング剤が炭素繊維 100 質量部に対して、0.1 ~ 10 質量部付着されてなるサイジング剤塗布炭素繊維 1 ~ 80 質量%、および熱可塑性樹脂 20 ~ 99 質量%からなる、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 17】

炭素繊維 100 質量部に対して、(A) 成分および (B) 成分を含んでなるサイジング剤を 0.1 ~ 10 質量部付着して得られたサイジング剤塗布炭素繊維 1 ~ 80 質量%と、熱可塑性樹脂 20 ~ 99 質量%を熔融混練して得られる、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 18】

炭素繊維が、アルカリ性電解液中で液相電解酸化された後、または酸性電解液中で液相電

解酸化された後、続いてアルカリ性水溶液で洗浄されたものである、請求項 1 ～ 17 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 19】

請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を成形してなる、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形品。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

(上記化学式中、 $R_{30} \sim R_{36}$  はそれぞれ炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ～ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。また、上記化学式中、アニオン部位  $X^-$  は、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、またはヨウ化物アニオンのハロゲンイオン、ないしは、水酸化物アニオン、酢酸アニオン、シュウ酸アニオン、硫酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、テトラフェニルボレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、またはトルエンスルホン酸アニオンのいずれかを表す。)

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、(A)成分のエポキシ当量が 360 g/mol 未満である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

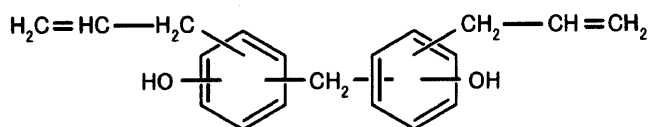
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0118】

【化 13】

式(XI)



【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0196

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0196】

(上記化学式中、 $R_{30} \sim R_{36}$  はそれぞれ炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ～ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ～ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。また、上記化学式中、アニオン部位  $X^-$  は、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、またはヨウ化物アニオンのハロゲンイオン、ないしは、水酸化物アニオン、酢酸アニオン、シュウ酸アニオン、硫酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、テトラフェニルボレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、またはトルエンスルホン酸アニオンのい

ずれかを表す。)

上記一般式 (I X) または (X) の  $R_{30} \sim R_{36}$  が、それぞれ炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 のエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかであることが好ましい。炭素数が 23 以上になると、理由は明確ではないが、界面接着性が不十分となる場合がある。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0207

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0207】

本発明において、(B3) 4 級ホスホニウム塩のアニオン部位  $X^-$  として、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、またはヨウ化物アニオンのハロゲンイオンが挙げられる。 ないしは、本発明において、(B3) 4 級ホスホニウム塩のアニオン部位  $X^-$  として、水酸化物アニオン、酢酸アニオン、シュウ酸アニオン、硫酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、テトラフェニルボレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、またはトルエンスルホン酸アニオンが挙げられる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0274

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0274】

・(B3) 成分: B-15 ~ B-17

B-15: テトラブチルホスホニウムブロミド ( $R_{30} \sim R_{33}$  の炭素数がそれぞれ 4、アニオン部位が臭化物アニオン、東京化成工業(株)製) 分子量: 339

B-16: テトラフェニルホスホニウムブロミド ( $R_{30} \sim R_{33}$  の炭素数がそれぞれ 6、アニオン部位が臭化物アニオン、東京化成工業(株)製)、分子量: 419

B-17: トリフェニルホスフィン ( $R_{34} \sim R_{36}$  の炭素数がそれぞれ 6、東京化成工業(株)製)、分子量: 262。