

【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 2 部門第 4 区分

【発行日】平成30年1月25日 (2018.1.25)

【公表番号】特表2017-501904(P2017-501904A)

【公表日】平成29年1月19日 (2017.1.19)

【年通号数】公開・登録公報2017-003

【出願番号】特願2016-538728(P2016-538728)

【国際特許分類】

B 3 2 B 5/28 (2006.01)

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 K 3/04 (2006.01)

B 2 9 B 11/16 (2006.01)

B 6 4 D 45/02 (2006.01)

B 6 4 C 1/00 (2006.01)

B 6 4 C 3/34 (2006.01)

B 2 9 K 105/06 (2006.01)

【F I】

B 3 2 B 5/28 A

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 3/04

B 2 9 B 11/16

B 6 4 D 45/02

B 6 4 C 1/00 B

B 6 4 C 3/34

B 2 9 K 105:06

【手続補正書】

【提出日】平成29年12月5日 (2017.12.5)

【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】

硬化性マトリックス樹脂で含浸された少なくとも 2 つの補強繊維の層と、隣接する補強繊維層同士の間形成された少なくとも 1 つの層間領域とを有する硬化性複合材料であって、前記層間領域は ( i ) 硬化性マトリックス樹脂の中に分散された炭素を主成分とするナノサイズ構造体と、( i i ) 前記硬化性マトリックス樹脂中に埋め込まれた不溶性ポリマー系強化用粒子とを含有しており、

前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体は 1 0 0 n m ( 0 . 1 μ m ) より小さい少なくとも一方向の寸法を有しており、層間領域の唯一の導電性成分であり、

前記ポリマー系強化用粒子は前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体の最も小さい寸法よりも少なくとも 1 0 0 倍大きい平均粒径 ( d 5 0 ) を有しており、前記平均粒径は 1 0 ~ 1 0 0 μ m の範囲であり、

前記ポリマー系強化用粒子は前記複合材料の硬化時に前記層間領域で前記マトリックス樹脂に不溶であり、硬化後に離散粒子として残存し、

硬化時、前記複合材料は Z 方向導電率が 1 S / m 超であり、A S T M 7 1 3 6 / 3 7 に従って測定した 3 0 J での衝撃後圧縮強度 ( C A I ) が 2 5 0 M P a 超であり、E N 6 0 3

3 に従って測定したモード I (  $G_{Ic}$  ) の層間破壊靱性が  $300 \text{ J/m}^2$  超である、硬化性複合材料。

【請求項 2】

前記強化用ポリマー系粒子が、前記複合材料中の前記マトリックス樹脂成分の総重量基準で 2 重量% ~ 20 重量% の含量で前記層間領域に分散されている、請求項 1 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 3】

前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体が、前記複合材料中の前記マトリックス樹脂成分の総重量基準で 0.1 重量% ~ 10 重量% の範囲の量で存在する、請求項 1 または 2 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 4】

前記ポリマー系強化用粒子が、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリフタルアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、液晶性ポリマー、これらのコポリマー、及びこれらの誘導体、からなる群から選択される少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂を含む不溶性熱可塑性粒子である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 5】

前記不溶性のポリマー系強化用粒子が、架橋ポリブタジエン、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、これらのコポリマー、及びこれらの誘導体、からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリマーまたは高分子材料を含む不溶性エラストマー粒子である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 6】

前記不溶性のポリマー系強化用粒子が架橋粒子であって、各粒子は、  
(a) 1 種以上の反応性基を有する架橋性熱可塑性ポリマーを、前記反応性基に対して化学的に反応性である架橋剤で架橋することによって形成される架橋網目、及び  
(b) 独立した架橋網目と絡み合った熱可塑性ポリマー鎖を含む相互貫入高分子網目 (IPN) であって、1 つ以上の反応性基を有する少なくとも 1 つの化合物と、前記反応性基に対して化学的に反応性である架橋剤と、熱可塑性ポリマーと反応することによって形成される前記 IPN、  
のうちの 1 つを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 7】

前記架橋粒子が架橋 PES - PEE S 粒子である、請求項 6 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 8】

前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体が、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー、カーボンナノロープ、カーボンナノリボン、カーボンナノフィブリル、カーボンナノニードル、カーボンナノシート、カーボンナノロッド、カーボンナノコーン、カーボンナノスクロール (巻物状の形) 及びカーボンナノオーム、カーボンブラック、黒鉛ナノプレートレットもしくはナノドット、グラフェン、並びにこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 9】

前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体がカーボンナノチューブ (CNT) である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 10】

前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体が多層カーボンナノチューブ (MWCNT) である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 11】

前記カーボンナノチューブが  $50 : 1 \sim 5000 : 1$  のアスペクト比を有する、請求項 9 または 10 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 12】

前記不溶性ポリマー系強化用粒子が 5 : 1 ~ 1 : 1 の範囲のアスペクト比を有する、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 1 3】

硬化時に前記マトリックス樹脂に溶解する可溶性熱可塑性樹脂が前記層間領域に存在しない、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 1 4】

前記強化用粒子が実質的に球状であり、前記層間領域が前記強化用粒子の直径によって規定される深さを有するように前記層間領域で粒子の単層を形成する、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 1 5】

前記補強繊維を含浸している前記硬化性マトリックス樹脂と、前記層間領域における前記硬化性マトリックス樹脂が、両方のマトリックスに共通の 1 種以上の熱硬化性樹脂を含む、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 1 6】

前記補強繊維を含浸している前記硬化性マトリックス樹脂が、前記ナノサイズ構造体及び強化用粒子なしの前記層間領域における前記硬化性マトリックス樹脂と実質的に同じである、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 1 7】

前記補強繊維を含浸している前記硬化性マトリックス樹脂及び前記層間領域における前記硬化性マトリックス樹脂が、均一に分散された炭素を主成分とするナノサイズ構造体を含む、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 1 8】

前記補強繊維が炭素繊維である、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 1 9】

前記ポリマー系強化用粒子が実質的に球形であり、炭素を主成分とするナノサイズ構造体がカーボンナノチューブであり、前記ポリマー系強化用粒子が前記カーボンナノチューブの直径よりも少なくとも 1 0 0 倍大きい平均粒径 ( d 5 0 ) を有する、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 2 0】

前記マトリックス樹脂が主成分としてエポキシまたはビスマレイミドを含む熱硬化性樹脂である、請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性複合材料。

【請求項 2 1】

( a ) 炭素を主成分とするナノサイズ構造体とポリマー系強化用粒子とを第一の硬化性マトリックス樹脂の中に分散させて硬化性の導電性マトリックス樹脂を形成することと、  
( b ) 前記硬化性の導電性マトリックス樹脂から少なくとも 1 枚の樹脂フィルムを形成することと、

( c ) ポリマー系強化用粒子を含まない第二の硬化性マトリックス樹脂で含浸した補強繊維の層を含む構造体層を形成することと、

( d ) 前記構造体層の外表面に前記少なくとも 1 枚の樹脂フィルムを配置することと、  
を含む硬化性複合材料の製造方法であって、

前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体は 1 0 0 n m ( 0 . 1 μ m ) より小さい少なくとも一方向の寸法を有しており、第一の硬化性マトリックス樹脂の唯一の導電性成分であり、

前記ポリマー系強化用粒子は前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体の最も小さい寸法よりも少なくとも 1 0 0 倍大きい平均粒径 ( d 5 0 ) を有しており、前記平均粒径は 1 0 ~ 1 0 0 μ m の範囲であり、

前記ポリマー系強化用粒子は前記複合材料の硬化時に前記マトリックス樹脂に不溶であり、硬化後に分散粒子として残存する、  
硬化性複合材料の製造方法。

**【請求項 2 2】**

前記第二の硬化性マトリックス樹脂が炭素を主成分とするナノサイズ構造体を更に含む、請求項 2 1 に記載の方法。

**【請求項 2 3】**

(a) 炭素を主成分とするナノサイズ構造体とポリマー系強化用粒子とを硬化性マトリックス樹脂の中に分散させて硬化性マトリックス樹脂を形成することと、

(b) 前記ポリマー系強化用粒子が前記補強繊維の層の少なくとも一つの面上に存在するように前記硬化性マトリックス樹脂で補強繊維の層を含浸することによって複合材料を形成することと、

を含む硬化性複合材料の製造方法であって、

前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体は  $100\text{ nm}$  ( $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ ) より小さい少なくとも一方向の寸法を有しており、第一の硬化性マトリックス樹脂の唯一の導電性成分であり、

前記ポリマー系強化用粒子は前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体の最も小さい寸法よりも少なくとも  $100$  倍大きい平均粒径 ( $d50$ ) を有しており、前記平均粒径は  $10 \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲であり、

前記ポリマー系強化用粒子は前記複合材料の硬化時に前記マトリックス樹脂に不溶であり、硬化後に離散粒子として残存する、

硬化性複合材料の製造方法。

**【請求項 2 4】**

(a) 請求項 2 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の方法により製造される少なくとも 2 つの前記硬化性複合材料を、積層配置で積層して隣接する補強繊維層同士の上に形成された少なくとも一つの層間領域を有する積層体を形成することと、

(b) 前記積層体を硬化することと、

を含む複合材構造体の製造方法であって、

前記炭素を主成分とするナノサイズ構造体は層間領域の唯一の導電性成分であり、

硬化後、前記硬化した複合材構造体は Z 方向導電率が  $1\text{ S/m}$  超であり、ASTM 7136 / 37 に従って測定した  $30\text{ J}$  の衝撃後圧縮強度 (CAI) が  $250\text{ MPa}$  超であり、EN 6033 に従って測定したモード I ( $G_{Ic}$ ) の層間破壊靱性が  $300\text{ J/m}^2$  超である、

複合材構造体の製造方法。