【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5月16日(2013.5.16)

【公開番号】特開2012-56980(P2012-56980A)
【公開日】平成24年3月22日(2012.3.22)
【年通号数】公開・登録公報2012-012
【出願番号】特願2010-198524(P2010-198524)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｇ　59/20　(2006.01)
Ｃ０８Ｌ　63/00　(2006.01)
Ｃ０８Ｌ　25/10　(2006.01)
Ｂ２９Ｂ　15/10　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｇ　59/20
Ｃ０８Ｌ　63/00　Ａ
Ｃ０８Ｌ　25/10
Ｂ２９Ｂ　15/10

【手続補正書】
【提出日】平成25年3月29日(2013.3.29)
【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】
少なくとも次の構成要素［Ａ］～［Ｄ］を含み、２５℃における粘度が４０Ｐａ・ｓ以下であるエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物を１３５℃の温度で２時間硬化した硬化物のガラス転移温度が１３０℃以上であり、破壊靭性が０．８ＭＰａ・$m^{0.5}$以上である、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。
［Ａ］Ｎ，Ｎ－ビス（２，３－エポキシプロピル）－４－（２，３－エポキシプロポキシ）アニリン
［Ｂ］１分子中に２個のエポキシ基を有し、２５℃における粘度が７０Ｐａ・ｓ以下であるエポキシ樹脂
［Ｃ］エポキシ当量が３５０～７００ｇ／ｅｑの範囲であり、２５℃において固形であるエポキシ樹脂
［Ｄ］酸無水物
【請求項２】
構成要素［Ｅ］として、コア成分が少なくともスチレンとブタジエンが含まれる共重合体であり、シェル成分が少なくともメタクリル酸メチルとスチレンを含み、かつエポキシ樹脂と反応する官能基を有するものであるコアシェルポリマーを含む、請求項１に記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。
【請求項３】
構成要素［Ｅ］であるコアシェルポリマーの体積平均粒子径が１～５００ｎｍである、請求項２に記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。
【請求項４】
構成要素［Ｃ］の配合量が、全エポキシ樹脂成分１００質量部中に対して５～４０質量部である、請求項１～３のいずれかに記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

【請求項５】
請求項１～４のいずれかに記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物が、２０，０００～７０，０００フィラメントからなる強化繊維束に含浸されてなるトウプリプレグ。
【請求項６】
強化繊維が炭素繊維である、請求項５に記載のトウプリプレグ。
【請求項７】
炭素繊維の単糸あたりの繊度が０．０３～０．０７ｔｅｘの範囲である、請求項６に記載のトウプリプレグ。
【請求項８】
強化繊維の体積含有率が５０～７５％である、請求項５～７のいずれかに記載のトウプリプレグ。
【請求項９】
擦過毛羽評価方法で測定された擦過毛羽数が、１ｍ当たり２０個以下である、請求項５～８に記載のトウプリプレグ。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１５】
本発明はかかる課題を解決するために次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明は、少なくとも次の構成要素［Ａ］～［Ｄ］を含み、２５℃における粘度が４０Ｐａ・ｓ以下であり、構成要素［Ａ］の配合量が、全エポキシ樹脂成分１００質量部中に５～７０質量部であって、１３５℃の温度で２時間硬化した硬化物のガラス転移温度が１３０℃以上、かつ、破壊靭性が０．８ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であることを特徴とするトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物である。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５１】
本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を１３５℃の温度下で２時間かけて加熱硬化した硬化物のガラス転移温度は１３０℃以上であり、１３５℃以上であれば好ましい。ここでガラス転移温度は、ＪＩＳ Ｋ７１２１（１９８７）に従い、ＤＳＣ法にて求めた中間点温度である。測定装置には示差走査熱量計ＤＳＣ Ｑ２０００（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用い、窒素ガス雰囲気下において昇温速度４０℃／分で測定した。ガラス転移温度が１３０℃以上とすることで、該エポキシ樹脂組成物を適用した繊維強化複合材料、例えば圧力容器などを使用する環境温度により、繊維強化複合材料に発生するゆがみ、変形が原因となる力学物性の低下を抑制でき、耐環境性に優れた繊維強化複合材料が得られるため好ましい。ガラス転移温度の上限に特に制限はないが、一般的にエポキシ樹脂組成物の硬化物は２４０℃付近で熱分解を開始するため、２３０℃以上で力学物性の著しい低下が起こる可能性がある
また、本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を１３５℃の温度下で２時間かけて加熱硬化した硬化物の２５℃の温度における破壊靭性（モードＩにおける臨界応力拡大係数：K_{Ic}）が０．８ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であることが好ましく、１ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であればさらに好ましい。２５℃の温度におけるK_{Ic}を０．８ＭＰａ・$m^{0.5}$以上とすることで、該エポキシ樹脂組成物を適用した繊維強化複合材料を繰り返し使用することで発生する疲労による力学物性の低下および破損を抑制でき、優れた疲労特性の繊維強化複合材料が得られる。２５℃の温度におけるK_{Ic}の上限に特に制限はなく、この

値が大きいほど、該エポキシ樹脂組成物を適用した繊維強化複合材料の疲労特性が向上する。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７１】
＜樹脂硬化物の破壊靱性（K_{Ic}）の測定方法＞
各実施例および比較例で得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を所定の型枠内に注入し、熱風オーブン中で室温から１３５℃の温度まで１分間に１．５℃ずつ昇温した後、１３５℃の温度下で２時間保持して該エポキシ樹脂組成物を硬化した。次いで、１３５℃の温度から室温まで１分間に２．５℃ずつ降温し、型枠から脱型することで、６ｍｍ厚の樹脂硬化板を作製した。得られた樹脂硬化板を、ＡＳＴＭ Ｄ５０４５－９９に記載の試験片形状に加工を行った後、ＡＳＴＭ Ｄ５０４５－９９に従ってK_{Ic}試験を行った。サンプル数は５とした。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８８】
［エポキシ樹脂組成物の特性］
得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の２５℃の温度における粘度を前記した方法に従って測定した結果、０．３Ｐａ・ｓであり、トウプリプレグ用に適したものであった。また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度および破壊靭性を測定した結果、ガラス転移温度は１３３℃、樹脂靭性は１．１$MPa \cdot m^{0.5}$と高い値であった。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９２】
［エポキシ樹脂組成物の特性］
得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の２５℃の温度における粘度を前記した方法に従って測定した結果、０．８Ｐａ・ｓであり、トウプリプレグ用に適したものであった。また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度および破壊靭性を測定した結果、ガラス転移温度は１３０℃、樹脂靭性は１．０$MPa \cdot m^{0.5}$と高い値であった。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９６】
［エポキシ樹脂組成物の特性］
得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の２５℃の温度における粘度を前記した方法に従って測定した結果、０．７Ｐａ・ｓであり、トウプリプレグ用に適したものであった。また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度および破壊靭性を

測定した結果、ガラス転移温度は１３３℃、樹脂靭性は１．５ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$と高い値であった。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１００
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１００】
［エポキシ樹脂組成物の特性］
得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の２５℃の温度における粘度を前記した方法に従って測定した結果、０．６Ｐａ・ｓであり、トウプリプレグ用に適したものであった。また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度および破壊靭性を測定した結果、ガラス転移温度は１４６℃、樹脂靭性は１．３ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$と高い値であった。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１０４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１０４】
［エポキシ樹脂組成物の特性］
得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の２５℃の温度における粘度を前記した方法に従って測定した結果、０．１Ｐａ・ｓであり、トウプリプレグ用に適したものであった。また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度および破壊靭性を測定した結果、ガラス転移温度は１３７℃と高い値であったが、樹脂靭性は０．７ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$と低い値であった。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１０８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１０８】
［エポキシ樹脂組成物の特性］
得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の２５℃の温度における粘度を前記した方法に従って測定した結果、０．９Ｐａ・ｓであり、トウプリプレグ用に適したものであった。また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度および破壊靭性を測定した結果、ガラス転移温度は９１℃と低い値であったが、樹脂靭性は１．１ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$と高い値であった。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１１２】
［エポキシ樹脂組成物の特性］
得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の２５℃の温度における粘度を前記した方法に従って測定した結果、９Ｐａ・ｓであり、トウプリプレグ用に適したものであった。また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度および破壊靭性を測定した結果、ガラス転移温度は１２０℃と低い値であったが、樹脂靭性は１．０ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$と高い値であった。

【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１１６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１１６】
［エポキシ樹脂組成物の特性］
得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の２５℃の温度における粘度を前記した方法に従って速やかに測定した結果、５Ｐａ・ｓであり、トウプリプレグ用に適したものであった。また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度および破壊靭性を測定した結果、ガラス転移温度は１２０℃と低い値になり、樹脂靭性は１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$と高い値であった。
【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１２０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１２０】
［エポキシ樹脂組成物の特性］
得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の２５℃の温度における粘度を前記した方法に従って測定した結果、０．８Ｐａ・ｓであり、トウプリプレグ用に適したものであった。また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度および破壊靭性を測定した結果、ガラス転移温度は１３１℃、樹脂靭性は１．１ＭＰａ・$m^{0.5}$と高い値であった。
【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１２３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１２３】

【表1】

構成	商品名	当量	成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
構成要素[A]	ARALDITE MY0510	96	N, N−ビス(2, 3−エポキシプロピル)−4−(2, 3−エポキシプロポキシ)アニリン	20	7	10	13	25	25		25	11	15
構成要素[B]	jER806	165	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	64		60			30		44	20	46
	YD128	189	ビスフェノールA型エポキシ樹脂		49			29		55			
	jER825	175	ビスフェノールA型エポキシ樹脂				30						
構成要素[C]	jER1001	475	固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂		8					25		55	
	YDF2001	475	固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂	16		30	28	20					15
	jER1007	1925	固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂								10		
構成要素[D]	リカシッド MH700	164	4−メチルヘキサヒドロ無水フタル酸／ヘキサヒドロ無水フタル酸	103	90			99	114	75		71	99
	HN−2200	151	3or4−メチル−1, 2, 3, 6−テトラヒドロ無水フタル酸			80	81				98		
その他	TPP		トリフェニルホスフィン		1			1		1	1		
	カオーライザーNo. 20		N, N−ジメチルベンジルアミン	1		1	1		1			1	1
構成要素[B][E]	カネエースMX125 コアシェルポリマー25wt%配合マスターバッチ	180	液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(構成要素[B])		36				45		21		
			コアシェルポリマー(構成要素[E])		12				15		7		
	カネエースMX113 コアシェルポリマー33wt%配合マスターバッチ	177	液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(構成要素[B])				30	26		20		14	24
			コアシェルポリマー(構成要素[E])				15	13		10		7	12
構成	[B]の分率			64	85	60	60	55	75	75	65	34	70
樹脂物性	粘度@25℃[Pa・s]			0.5	0.3	0.8	0.7	0.6	0.1	0.9	9	5	0.8
	ガラス転移温度[℃]			135	133	130	133	146	137	91	120	120	131
	破壊靭性[$MPa \cdot m^{0.5}$]			1.0	1.1	1.0	1.5	1.3	0.7	1.1	1.0	1.0	1.1
強化繊維	トレカT700SC−12K		炭素繊維										10本
	トレカT700SC−24K		炭素繊維		1本								
	トレカT800SC−24K		炭素繊維			1本			1本		1本		
	トレカM30SC−18K		炭素繊維	2本			2本	2本		2本		2本	
トウプリプレグ	Vf[%]			73	75	72	73	73	71	72	75	73	72
	毛羽数[個／m]			8	7	5	3	7	5	6	>20	18	>20