

【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29年6月1日 (2017.6.1)

【公開番号】特開2016-84396(P2016-84396A)

【公開日】平成28年5月19日 (2016.5.19)

【年通号数】公開・登録公報2016-030

【出願番号】特願2014-217069(P2014-217069)

【国際特許分類】

C 0 8 J 5/06 (2006.01)

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 K 9/04 (2006.01)

C 0 8 L 79/00 (2006.01)

D 0 6 M 13/11 (2006.01)

D 0 6 M 13/325 (2006.01)

D 0 6 M 13/463 (2006.01)

D 0 6 M 13/285 (2006.01)

D 0 6 M 13/402 (2006.01)

D 0 6 M 15/513 (2006.01)

D 0 6 M 101/40 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 J 5/06 C E R

C 0 8 J 5/06 C E Z

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 9/04

C 0 8 L 79/00 Z

D 0 6 M 13/11

D 0 6 M 13/325

D 0 6 M 13/463

D 0 6 M 13/285

D 0 6 M 13/402

D 0 6 M 15/513

D 0 6 M 101:40

【手続補正書】

【提出日】平成29年4月3日 (2017.4.3)

【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】

ポリカーボネートまたはポリアリーレンスルフィドのいずれかの熱可塑性樹脂（A）とカルボジイミド化合物（B）とサイジング剤（D）で表面処理された炭素繊維（C）を含有する繊維強化樹脂組成物であって、前記サイジング剤（D）が少なくとも化合物（E）および化合物（F）を含む混合物であり、熱可塑性樹脂（A）100質量部に対して、カルボジイミド化合物（B）を0.1～10質量部、炭素繊維（C）を10～300質量部含有し、炭素繊維（C）100質量部に対して、サイジング剤（D）を0.01～10質量部含有し、化合物（E）100質量部に対して、化合物（F）を0.1～25質量部含有

する繊維強化樹脂組成物。

化合物（E）：2官能以上のエポキシ化合物（E1）、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、一つ以上の官能基を有するエポキシ化合物（E2）

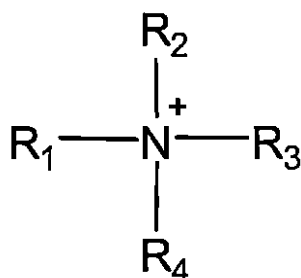
化合物（F）：下記〔a〕、〔b〕および〔c〕からなる群から選択される少なくとも1種の反応促進剤

〔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（F1）

〔b〕次の一般式（I）または（II）

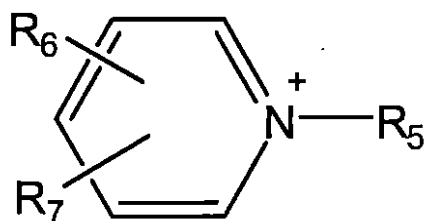
【化1】

式（I）



【化2】

式（II）



（上記式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 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（F2）

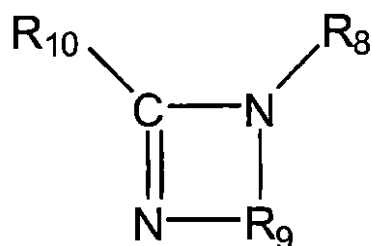
〔c〕4級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物（F3）

【請求項2】

前記〔a〕の分子量が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（F1）が、次の一般式（III）

【化 3】

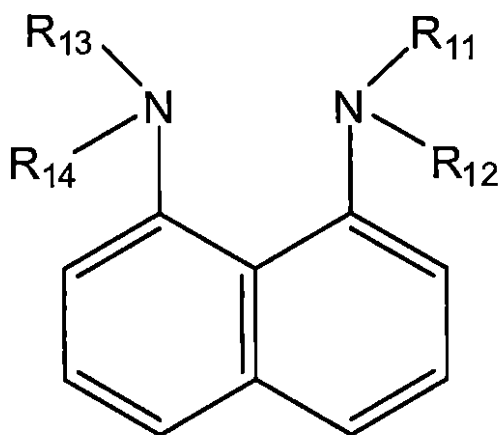
式 (I I I)



(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】

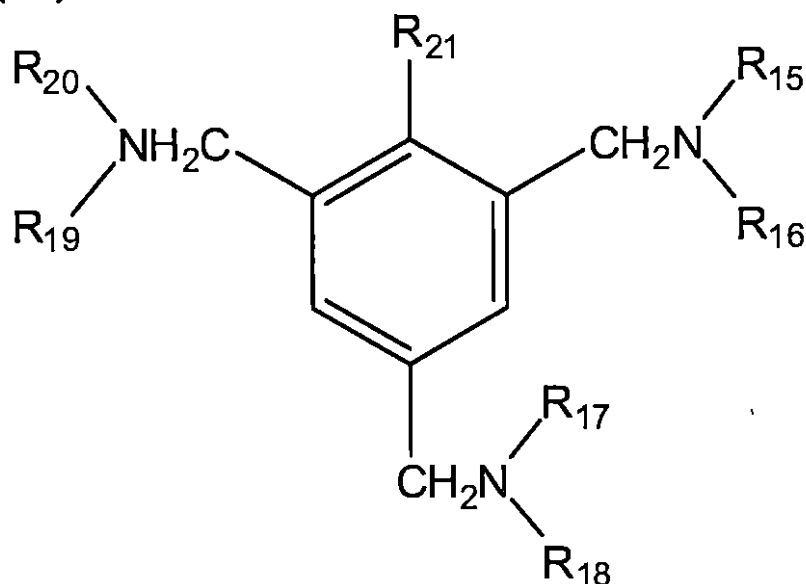
式 (I V)



(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】

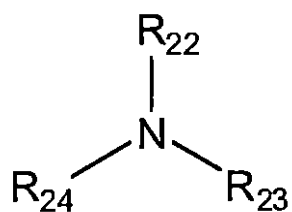
式 (V)



(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 1 以上の分岐構造を有する化合物であり、かつ、1 以上の水酸基を含む、請求項 1 に記載の繊維強化樹脂組成物。

【化 6】

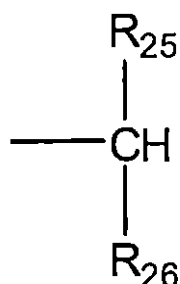
式 (VI)



(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】

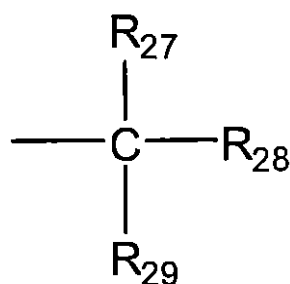
式 (V I I)



(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 3】

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 2 に記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 4】

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 2 に記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 5】

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 4 に記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 6】

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 ～ 5 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 7】

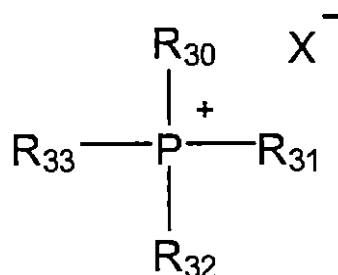
前記 [b] のカチオン部位を有する 4 級アンモニウム塩 (F 2) のアニオン部位がハロゲンイオンである、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 8】

前記 [c] の 4 級ホスホニウム塩および / またはホスフィン化合物 (F 3) 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 ～ 7 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

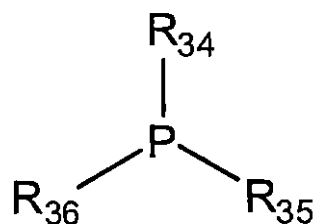
【化 9】

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。)

【請求項 9】

前記化合物 (E) がエポキシ当量が 360 g / mol 以下のエポキシ化合物である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 10】

前記化合物 (E) が 1 g 中に 5 . 5 mmol 以上の芳香環を含有するエポキシ化合物である、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 11】

前記カルボジイミド化合物 (B) が脂肪族カルボジイミド化合物である、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 12】

前記カルボジイミド化合物（Ｂ）の質量平均分子量が５００～１０，０００である、請求項１～１１のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項１３】

エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）で測定される硫黄濃度比Ｓ／Ｃが下記式を満たす、請求項１～１２のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

$$10(\%) \quad S = (S2 - S1) / S2 \times 100 \quad 70(\%)$$

（ここで、Ｓは前記炭素繊維（Ｃ）の軸心方向に直交する断面で見た硫黄元素濃度の勾配であり、Ｓ１は前記炭素繊維（Ｃ）の断面円の外側に法線方向に５００ｎｍの距離で引いた円の内側から前記炭素繊維（Ｃ）を除いた領域（Ｔ１）の硫黄濃度比Ｓ／Ｃであり、Ｓ２は前記領域（Ｔ１）の外側に法線方向に５００ｎｍの距離で引いた円の内側から前記炭素繊維（Ｃ）と前記領域（Ｔ１）を除いた領域（Ｔ２）の硫黄濃度比Ｓ／Ｃである。）

【請求項１４】

前記領域（Ｔ２）におけるエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）で測定される硫黄濃度比Ｓ／Ｃが０．０５～０．４５である、請求項１３に記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項１５】

押出機を用い、２５０～４００のシリンダー温度で前記熱可塑性樹脂（Ａ）、前記カルボジイミド化合物（Ｂ）と前記サイジング剤（Ｄ）で表面処理された前記炭素繊維（Ｃ）を溶融混練することを特徴とする、請求項１～１４のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物の製造方法。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１８

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１８】

本発明者らは、特定の熱可塑性樹脂（Ａ）、カルボジイミド化合物（Ｂ）と特定のサイジング剤（Ｄ）で表面処理されている炭素繊維（Ｃ）を特定比率で配合することにより、炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面接着性が高くなり、力学特性に優れる繊維強化樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に想到した。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１９

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１９】

すなわち、本発明は、ポリカーボネートまたはポリアリーレンスルフィドのいずれかの熱可塑性樹脂（Ａ）とカルボジイミド化合物（Ｂ）とサイジング剤（Ｄ）で表面処理された炭素繊維（Ｃ）を含有する繊維強化樹脂組成物であって、前記サイジング剤（Ｄ）が少なくとも化合物（Ｅ）および化合物（Ｆ）を含む混合物であり、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対して、カルボジイミド化合物（Ｂ）を０．１～１０質量部、炭素繊維（Ｃ）を１０～３００質量部含有し、炭素繊維（Ｃ）１００質量部に対して、サイジング剤（Ｄ）を０．０１～１０質量部含有し、化合物（Ｅ）１００質量部に対して、化合物（Ｆ）を０．１～２５質量部含有する繊維強化樹脂組成物であることを特徴とする。

化合物（Ｅ）：２官能以上のエポキシ化合物（Ｅ１）、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、一つ以上の官能基を有するエポキシ化合物（Ｅ２）

化合物（Ｆ）：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

〔ａ〕分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩（Ｆ１）

[b] 次の一般式 (I) または (I I)

【 手続補正 4 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 3 2

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 3 2 】

本発明で用いられる熱可塑性樹脂 (A) としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリブチレンテレフタレート (P B T)、ポリトリメチレンテレフタレート (P T T)、ポリエチレンナフタレート (P E N)、液晶ポリエステル等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P)、ポリブチレン、酸変性ポリエチレン (m - P E)、酸変性ポリプロピレン (m - P P)、酸変性ポリブチレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリオキシメチレン (P O M)、ポリアミド (P A)、ポリフェニレンスルフィド (P P S) 等のポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリケトン (P K)、ポリエーテルケトン (P E K)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリエーテルケトンケトン (P E K K)、ポリエーテルニトリル (P E N)、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、液晶ポリマー (L C P) 等の結晶性樹脂、ポリスチレン (P S)、アクリロニトリルスチレン (A S)、アクリロニトリルブタジエンスチレン (A B S) 等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート (P C)、ポリメチルメタクリレート (P M M A)、ポリ塩化ビニル (P V C)、未変性または変性されたポリフェニレンエーテル (P P E)、ポリイミド (P I)、ポリアミドイミド (P A I)、ポリエーテルイミド (P E I)、ポリサルホン (P S U)、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート (P A R) 等の非晶性樹脂、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、さらにポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー、ポリイソブレン系エラストマー、フッ素系樹脂およびアクリロニトリル系エラストマー等の各種熱可塑エラストマー等、これらの共重合体および変性体等から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。中でも、熱可塑性樹脂 (A) は、極性を高めてカルボジイミド化合物 (B) や炭素繊維 (C) との親和性を大きくする観点から、主鎖の繰り返し単位構造中に炭素以外の元素を含むことが好ましく、炭素繊維との界面接着性や繊維強化樹脂組成物の成形性の観点から、より具体的にはポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリーレンスルフィド、ポリアミド、ポリオキシメチレン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンおよびポリエーテルエーテルケトンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂であることが好ましく、これらの中から、本発明では、熱可塑性樹脂 (A) をポリカーボネートまたはポリアリーレンスルフィドのいずれか、とすることを必須とする。なお、熱可塑性樹脂としては、本発明の目的を損なわない範囲で、これらの熱可塑性樹脂を複数種含む熱可塑性樹脂組成物を用いても良い。また、本発明で用いられる熱可塑性樹脂 (A) は、カルボジイミド化合物 (B) や炭素繊維 (C) との接着性の観点からカルボキシル基、水酸基およびアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基を分子中に少なくとも 1 個有することが好ましい。