



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111278886 A

(43)申请公布日 2020.06.12

(21)申请号 201880070429.4

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22)申请日 2018.10.31

代理人 杨薇

(30)优先权数据

2017-220688 2017.11.16 JP

(51)Int.Cl.

C08G 59/46(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.04.28

C08J 5/24(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/040504 2018.10.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/098028 JA 2019.05.23

(71)申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 寺西拓也 市野正洋 太田智

权利要求书2页 说明书23页 附图3页

(54)发明名称

热固性树脂组合物、预浸料、纤维增强复合材料及其制造方法

(57)摘要

本发明提供制成纤维增强复合材料时兼顾高耐热性和高弯曲强度、且兼具能够进行高循环压制成型的快速固化性、热稳定性及保存稳定性的热固性树脂组合物。本发明的热固性树脂组合物是包含环氧树脂、环氧树脂固化剂、咪唑化合物及环氧树脂固化促进剂的热固性树脂组合物，其中，所述环氧树脂固化剂是双氰胺或其衍生物，所述环氧树脂固化促进剂包含分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物。

1. 一种热固性树脂组合物,其包含环氧树脂、环氧树脂固化剂、咪唑化合物及环氧树脂固化促进剂,其中,

所述环氧树脂固化剂是双氰胺或其衍生物,

所述环氧树脂固化促进剂包含分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物。

2. 根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,其中,用硫化仪测定的该热固性树脂组合物的固化结束时间在140℃下为6分钟以下。

3. 根据权利要求1或2所述的热固性树脂组合物,其中,将该热固性树脂组合物在60℃下保持5分钟后的粘度设为V0、在60℃下保持5小时后的粘度设为V1时,V1/V0为1.0~4.5。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,所述咪唑化合物是固化起始温度为100℃以上的咪唑化合物,

固化起始温度的测定方法:

对于在环氧当量为180~220的双酚A型环氧树脂100质量份中加入咪唑化合物10质量份并进行混合而制备的试样树脂组合物,利用差示扫描量热仪(DSC)以升温速度10℃/分测定放热量,将得到的DSC曲线的拐点处的切线与基线的交点的温度作为该咪唑化合物的固化起始温度。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,所述咪唑化合物包含选自咪唑衍生物、咪唑加合物、包合咪唑、微胶囊型咪唑及咪唑加成物中的一种。

6. 根据权利要求5所述的热固性树脂组合物,其中,所述咪唑化合物是所述咪唑加成物,所述咪唑加成物是咪唑或咪唑衍生物的异氰脲酸加成物。

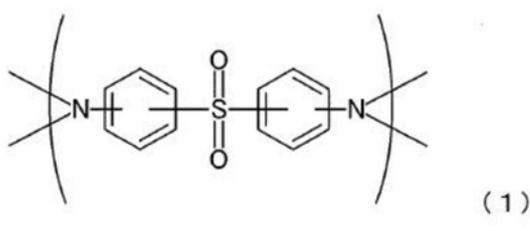
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,所述分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物是2,4-双(3,3-二甲基脲基)甲苯及4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)中的一者或两者。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,相对于100质量份的所述环氧树脂,含有1~9质量份的所述双氰胺或其衍生物、1~8质量份的所述咪唑化合物、以及1~8质量份的所述分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,所述环氧树脂含有分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂。

10. 根据权利要求9所述的热固性树脂组合物,其中,所述分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂包含选自苯酚酚醛清漆型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、以及四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷中的一种。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,相对于100质量份的所述环氧树脂,含有:分子内包含下述式(1)所示的结构环氧树脂30~70质量份、以及不包含式(1)所示的结构且分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂20~40质量份,



12. 一种预浸料,其包含:

权利要求1~11中任一项所述的热固性树脂组合物、和增强纤维基材。

13. 一种纤维增强复合材料,其是权利要求12所述的预浸料的固化物。

14. 一种纤维增强复合材料的制造方法,该方法包括:通过对1片权利要求12所述的预浸料进行赋形、或者将2片以上权利要求12所述的预浸料叠合而进行赋形,来制作具有与所需的成型品形状基本相同的实际形状的预塑形坯,将所述预塑形坯加热加压成型为所需的成型品形状。

15. 根据权利要求1~11中任一项所述的热固性树脂组合物,其用于汽车材料。

热固性树脂组合物、预浸料、纤维增强复合材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热固性树脂组合物、预浸料、纤维增强复合材料及其制造方法。

[0002] 本申请基于2017年11月16日在日本提出申请的日本特愿2017-220688号要求优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 含有增强纤维和基体树脂组合物的纤维增强复合材料出于力学物性优异等理由已被广泛用于汽车等工业用途等,近年来应用范围正不断扩大。

[0004] 例如,已知有由预浸料层叠体经加热加压而成型得到的纤维增强复合材料,所述预浸料层叠体是使在增强纤维中浸渗有基体树脂组合物的多个片状预浸料层叠而成的。

[0005] 作为基体树脂组合物,从浸渗性、耐热性优异的观点考虑,多使用包含酚醛树脂、三聚氰胺树脂、双马来酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂等的热固性树脂组合物。

[0006] 其中,为了得到耐热性、成型性优异、且机械强度更高的纤维增强复合材料,广泛使用了环氧树脂组合物。

[0007] 作为常被用于汽车用途的成型方法,已知有高循环压制成型(high cycle press molding)(专利文献1)。

[0008] 在高循环压制成型中,为了能够大量生产产品,在高压下于100~150℃左右在数分钟至数十分钟左右的短时间内使其固化。

[0009] 高循环压制成型中使用的树脂组合物需要以下特性:能够于100~150℃左右在数分钟至数十分钟左右的短时间内固化的快速固化性、在树脂组合物浸渗于增强纤维基材期间树脂的粘度特性不发生变化的热稳定性、以及储存时的保存稳定性。然而,快速固化性与热稳定性及保存稳定性是相反的特性,难以满足全部特性。

[0010] 另外,在高循环压制成型中,为了防止脱模时的变形,优选成型体具有高于成型温度的耐热性。另外,由于成型体的使用用途也扩展,因此要求高耐热的成型体。

[0011] 通常,环氧树脂和咪唑类化合物的固化物的耐热性高,但在使用了包含咪唑类化合物的环氧树脂组合物的情况下,得到的纤维增强复合材料的弯曲强度(例如,90℃弯曲强度)成为问题。即,包含咪唑类化合物的环氧树脂组合物的固化物与增强纤维基材的粘接性弱。因此,在制成纤维增强复合材料时,容易在环氧树脂组合物的固化物与增强纤维基材的界面处发生破坏。

[0012] 与此相对,在使用了双氰胺、其衍生物作为固化剂的情况下,与增强纤维基材的粘接性强,在所得纤维增强复合材料的弯曲试验(例如,90℃弯曲试验)中可以发挥出高强度。然而,在使用了双氰胺、其衍生物作为固化剂的情况下,固化物的耐热性不高。

[0013] 专利文献2中公开了使用咪唑类化合物及双氰胺、其衍生物作为固化剂的例子。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:国际公开第2004/48435号

[0017] 专利文献2:国际公开第2016/199857号

发明内容

[0018] 发明要解决的课题

[0019] 然而,这些文献中公开的热固性树脂组合物的耐热性不高。另外,在高循环压制成型中,无法兼顾耐热性和弯曲物性。

[0020] 本发明是鉴于上述问题而完成的,目的在于提供制成纤维增强复合材料时兼顾高耐热性和高弯曲强度、且兼具能够进行高循环压制成型的快速固化性、热稳定性及保存稳定性的热固性树脂组合物、以及使用了该热固性树脂组合物的预浸料、纤维增强复合材料。

[0021] 解决课题的方法

[0022] 本发明包括以下的方面。

[0023] [1]一种热固性树脂组合物,其包含环氧树脂、环氧树脂固化剂、咪唑化合物及环氧树脂固化促进剂,其中,

[0024] 所述环氧树脂固化剂是双氰胺或其衍生物,

[0025] 所述环氧树脂固化促进剂包含分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物。

[0026] [2]根据[1]所述的热固性树脂组合物,其中,用硫化仪(curelastometer)测定的固化结束时间在140℃下为6分钟以下。

[0027] [3]根据[1]或[2]所述的热固性树脂组合物,其中,将在60℃下保持5分钟后的粘度设为V0、在60℃下保持5小时后的粘度设为V1时,V1/V0为1.0~4.5。

[0028] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,所述咪唑化合物是固化起始温度为100℃以上的咪唑化合物。

[0029] [固化起始温度的测定方法]

[0030] 对于在环氧当量为180~220的双酚A型环氧树脂100质量份中加入咪唑化合物10质量份并进行混合而制备的试样树脂组合物,利用差示扫描量热仪(DSC)以升温速度10℃/分测定放热量,将得到的DSC曲线的拐点处的切线与基线的交点的温度作为该咪唑化合物的固化起始温度。

[0031] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,所述咪唑化合物包含选自咪唑衍生物、咪唑加合物、包含咪唑、微胶囊型咪唑、及咪唑加成物中的一种。

[0032] [6]根据[5]所述的热固性树脂组合物,其中,所述咪唑化合物是所述咪唑加成物,所述咪唑加成物是咪唑或咪唑衍生物的异氰脲酸加成物。

[0033] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,所述分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物是2,4-双(3,3-二甲基脲基)甲苯及4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)中的一者或两者。

[0034] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,相对于100质量份的所述环氧树脂,含有1~9质量份的所述双氰胺或其衍生物、1~8质量份的所述咪唑化合物、以及1~8质量份的所述分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物。

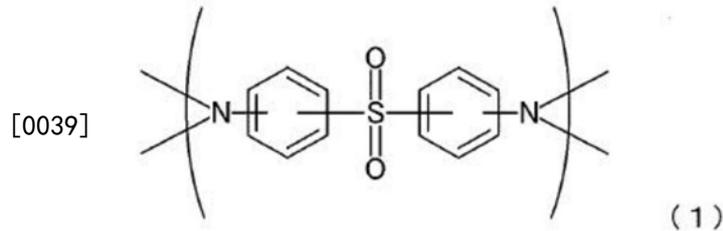
[0035] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,所述环氧树脂含有分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂。

[0036] [10]根据[9]所述的热固性树脂组合物,其中,所述分子内具有3个以上环氧基的

多官能环氧树脂包含选自苯酚酚醛清漆型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、以及四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷中的一种。

[0037] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,在100质量份的所述环氧树脂中,所述环氧树脂含有:分子内包含下述式(1)所示的结构环氧树脂30~70质量份、以及不包含式(1)所示的结构且分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂20~40质量份。

[0038] [化学式1]



[0040] [12]一种预浸料,其包含增强纤维基材和[1]~[11]中任一项所述的热固性树脂组合物。

[0041] [13]一种纤维增强复合材料,其是[12]所述的预浸料的固化物。

[0042] [14]一种纤维增强复合材料的制造方法,该方法包括:通过对1片[12]所述的预浸料进行赋形、或者将2片以上[12]所述的预浸料叠合而进行赋形,来制作具有与所需的成型品形状基本相同的实际形状的预塑形坯,将所述预塑形坯加热加压成型为所需的成型品形状。

[0043] [15]根据[1]~[11]中任一项所述的热固性树脂组合物,其用于汽车材料。

[0044] 发明的效果

[0045] 根据本发明,可以得到使纤维增强复合材料兼顾高耐热性和高弯曲强度的热固性树脂组合物、以及纤维增强复合材料。

[0046] 另外,本发明的热固性树脂组合物兼具能够进行高循环压制成型的快速固化性、和预浸料所需要热稳定性及保存稳定性。

附图说明

[0047] 图1是示出预浸料层叠体的一例的剖面图。

[0048] 图2是示出纤维增强复合材料的制造方法中的成型工序的一例的工序图。

[0049] 图3是示出纤维增强复合材料的一例的剖面图。

[0050] 符号说明

[0051] 1 预浸料层叠体

[0052] 2 纤维增强复合材料

[0053] 3 平板部

[0054] 4 侧部

[0055] 10 预浸料

[0056] 100 模具

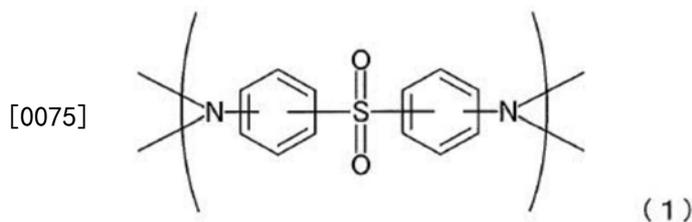
[0057] 110 下模

- [0058] 112 凸部
 [0059] 120 上模
 [0060] 122 凹部

具体实施方式

- [0061] 以下,对本发明的优选实施方式进行说明,但本发明并不限于这些实施方式。
 [0062] 《热固性树脂组合物》
 [0063] 本发明的热固性树脂组合物包含环氧树脂、环氧树脂固化剂、咪唑化合物、及环氧树脂固化促进剂。
 [0064] 这里,环氧树脂固化剂是双氰胺或其衍生物。
 [0065] 另外,环氧树脂固化促进剂包含分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物。
 [0066] 通过使用双氰胺或其衍生物作为环氧树脂固化剂,热固性树脂组合物的固化物的机械物性提高。
 [0067] 通过使用咪唑化合物,使得热固性树脂组合物的固化速度提高,所得固化物的机械物性提高。
 [0068] 通过使用分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物作为环氧树脂固化促进剂,热固性树脂组合物的低温固化性及快速固化性提高。
 [0069] 本发明的热固性树脂组合物通过含有双氰胺或其衍生物、咪唑化合物、及分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物的全部成分,可以兼顾快速固化性和保存稳定性。
 [0070] [环氧树脂]
 [0071] 作为本发明中使用的环氧树脂,可以举出分子中具有环氧基的化合物。由于得到的树脂固化物的耐热性、机械物性高,因此优选分子中具有2个以上环氧基的化合物。
 [0072] 作为环氧树脂的例子,可以列举:由分子内具有羟基的化合物和表氯醇得到的缩水甘油醚型环氧树脂、由分子内具有氨基的化合物和表氯醇得到的缩水甘油胺型环氧树脂、由分子内具有羧基的化合物和表氯醇得到的缩水甘油酯型环氧树脂、通过将分子内具有双键的化合物氧化而得到的脂环式环氧树脂、具有杂环结构的环氧树脂、或者分子内混合存在选自上述中的两种以上类型的基团的环氧树脂等。
 [0073] 另外,作为除了这些以外的环氧树脂,还可以使用分子内包含下述式(1)所示的结构环氧树脂。

- [0074] [化学式2]



- [0076] 环氧树脂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。
 [0077] (缩水甘油醚型环氧树脂)
 [0078] 作为缩水甘油醚型环氧树脂的具体例子,可以列举:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、三酚酚醛清漆型环

氧树脂、萘型环氧树脂及蒽型环氧树脂等芳基缩水甘油醚型环氧树脂；聚乙二醇型环氧树脂、聚丙二醇型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、以及它们的位置异构体、或烷基、卤素的取代物等。

[0079] 作为双酚A型环氧树脂的市售品，可以列举例如：EPON825、jER (注册商标，下同) 826、jER827、jER828 (以上为三菱化学株式会社制造)、Epicron (注册商标，下同) 850 (DIC株式会社制造)、Epotohto (注册商标，下同) YD-128 (新日铁住金化学株式会社制造)、DER-331、DER-332 (以上为Dow Chemical Japan 公司制造)、Bakelite EPR154、Bakelite EPR162、Bakelite EPR172、Bakelite EPR173、Bakelite EPR174 (以上、Bakelite AG公司制造) 等。

[0080] 作为双酚F型环氧树脂的市售品，可以列举例如：jER806、jER807、jER1750 (以上为三菱化学株式会社制造)、Epicron 830 (DIC株式会社制造)、Epotohto YD-170、Epotohto YD-175 (以上为新日铁住金化学株式会社制造)、Bakelite EPR169 (Bakelite AG公司制造)、GY281、GY282、GY285 (以上为Huntsman Advanced Materials公司制造) 等。

[0081] 作为双酚S型环氧树脂的市售品，可以举出例如Epicron EXA-1514 (DIC株式会社制造) 等。

[0082] 作为间苯二酚型环氧树脂的市售品，可以列举例如：DENACOL (注册商标，下同) EX-201 (Nagase ChemteX公司制造) 等。

[0083] 作为酚醛清漆型环氧树脂的市售品，可以列举例如：jER152、jER154 (以上、三菱化学株式会社制造)、Epicron N-740 (DIC株式会社制造)、EPN179、EPN180 (以上、Huntsman Advanced Materials公司制造) 等。

[0084] 作为三酚基甲烷型环氧树脂的市售品，可以列举例如：Tactix (注册商标，下同) 742 (Huntsman Advanced Materials公司制造)、EPPN (注册商标，下同) 501H、EPPN501HY、EPPN502H、EPPN503H (以上为日本化药株式会社制造)、jER1032H60 (三菱化学株式会社制造) 等。

[0085] 作为萘型环氧树脂的市售品，可以列举例如：HP-4032、HP-4700 (以上为DIC株式会社制造)、NC-7300 (日本化药株式会社制造) 等。

[0086] 作为双环戊二烯型环氧树脂的市售品，可以列举例如：XD-100 (日本化药株式会社制造)、HP7200 (DIC株式会社制造) 等。

[0087] 作为蒽型环氧树脂的市售品，可以列举例如：YL7172YX-8800 (三菱化学株式会社制造) 等。

[0088] (缩水甘油胺型环氧树脂)

[0089] 作为缩水甘油胺型环氧树脂的具体例子，可以列举：四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷类、氨基苯酚的缩水甘油基化合物、氨基甲酚的缩水甘油基化合物、缩水甘油基苯胺类、苯二甲胺的缩水甘油基化合物等。

[0090] 作为四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷类的市售品，可以列举例如：SUMI-EPOXY (注册商标，下同) ELM434 (住友化学株式会社制造)、Araldite (注册商标，下同) MY720、Araldite MY721、Araldite MY9512、Araldite MY9612、Araldite MY9634、Araldite MY9663 (以上为Huntsman Advanced Materials公司制造)、jER604 (三菱化学株式会社制造)、Bakelite EPR494、Bakelite EPR495、Bakelite EPR496、Bakelite EPR497 (以上为

Bakelite AG公司制造)等。

[0091] 作为氨基苯酚的缩水甘油基化合物、氨基甲酚的缩水甘油基化合物的市售品,可以列举例如:jER630(三菱化学株式会社制造)、Araldite MY0500、Araldite MY0510、Araldite MY0600(以上为Huntsman Advanced Materials公司制造)、SUMI-EPOXY ELM120、SUMI-EPOXY ELM100(以上为住友化学株式会社制造)等。

[0092] 作为缩水甘油基苯胺类的市售品,可以列举例如:GAN(注册商标,下同)、GOT(注册商标,下同)(日本化药株式会社制造)、Bakelite EPR493(Bakelite AG公司制造)等。

[0093] 作为苯二甲胺的缩水甘油基化合物,可以列举例如:TETRAD(注册商标,下同)-X(三菱瓦斯化学株式会社制造)等。

[0094] (缩水甘油酯型环氧树脂)

[0095] 作为缩水甘油酯型环氧树脂的具体例子,可以列举:邻苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、二聚酸二缩水甘油酯、它们的各种异构体等。

[0096] 作为邻苯二甲酸二缩水甘油酯的售品,可以列举例如:Epomic(注册商标,下同)R508(三井化学株式会社制造)、DENACOL(注册商标,下同)EX-721(Nagase ChemteX公司制造)等。

[0097] 作为六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯的市售品,可以列举例如:EpomicR540(三井化学株式会社制造)、AK-601(日本化药株式会社制造)等。

[0098] 作为二聚酸二缩水甘油酯的市售品,可以列举例如:jER871(三菱化学株式会社制造)、Epotohto YD-171(新日铁住金化学株式会社制造)等。

[0099] (脂环式环氧树脂)

[0100] 作为脂环式环氧树脂的具体例子,可以列举:具有1,2-环氧环己烷环作为部分结构的化合物等。

[0101] 作为具有1,2-环氧环己烷环作为部分结构的化合物的市售品,可以列举例如:Celloxide(注册商标,下同)2021P、Celloxide 2081、Celloxide 3000(以上为株式会社大赛璐制造)、CY179(Huntsman Advanced Materials公司制造)等。

[0102] (具有杂环结构的环氧树脂)

[0103] 作为具有杂环结构的环氧树脂的具体例子,可以列举:具有噁唑烷酮环作为部分结构的化合物、具有咕吨骨架作为部分结构的化合物等。

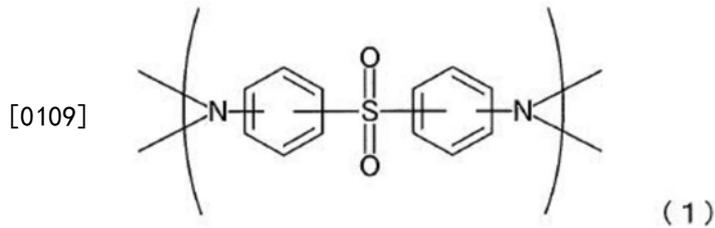
[0104] 作为具有噁唑烷酮环作为部分结构的化合物的市售品,可以列举例如:AER(注册商标,下同)4152、AER4151、LSA4311、LSA4313、LSA7001(以上为旭化成电子材料株式会社制造)、Epicron TSR-400(DIC株式会社制造)等。

[0105] 作为具有咕吨骨架作为部分结构的化合物的市售品,可以列举例如:EXA-7335(DIC株式会社制造)等。

[0106] (包含式(1)所示的结构环氧树脂)

[0107] 作为包含下述式(1)所示的结构环氧树脂,可以列举例如:环氧树脂与分子内具有至少一个硫原子的胺化合物的反应产物。

[0108] [化学式3]



[0110] 作为包含上述式(1)所示的结构环氧树脂,可以列举例如:4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯砜、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、以及它们的衍生物等。

[0111] 其中,从固化树脂的耐热性的观点考虑,优选使用二氨基二苯砜,更优选使用4,4'-二氨基二苯砜。

[0112] 作为优选使用的环氧树脂,可以列举双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂等双酚型环氧树脂,其中优选双酚A型环氧树脂。

[0113] 作为得到包含上述式(1)所示的结构环氧树脂的方法,可以列举如下方法:以质量比计为100:3~100:30、优选为100:5~100:20的比率将环氧树脂与分子内具有至少一个硫原子的胺化合物、具体而言与具有上述式(1)所示的结构胺化合物混合,在130~200℃、优选140~170℃下进行加热使其反应。

[0114] 在使用该方法的情况下,未反应的环氧树脂、上述胺化合物有时会残留在反应产物中,但不需要特别去除这些残留物。

[0115] 通过使用包含式(1)所示的结构环氧树脂作为本发明的热固性树脂组合物中的环氧树脂,可以容易地调整上述热固性树脂组合物的粘度,因此优选。

[0116] 即,通过调整环氧树脂与分子内具有至少一个硫原子的胺化合物的反应条件、例如通过使反应条件为高温长时间,可以提高所得反应产物的粘度,通过使反应条件为低温短时间,可以将所得反应产物的粘度控制为低粘度。因此,通过将包含具有希望粘度的上述反应产物的环氧树脂配合在热固性树脂组合物中,可以调整热固性树脂组合物的粘度。另外,通过在热固性树脂组合物中使用包含上述式(1)所示的结构环氧树脂,易于获得适于高循环压制成型快速固化性,热固性树脂组合物的固化物易于获得高机械物性。

[0117] 本发明的热固性树脂组合物中的环氧树脂优选包含含有上述式(1)所示的结构环氧树脂、和分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂。作为分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂,优选为不含有上述式(1)所示的结构且分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂。

[0118] 作为分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂,可以列举例如:苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷类、氨基苯酚的缩水甘油基化合物、氨基甲酚的缩水甘油基化合物等。

[0119] 其中,从能够发挥高耐热性和高机械物性的观点考虑,优选为苯酚酚醛清漆型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷。

[0120] 在如苯酚酚醛清漆型环氧树脂那样包含分子内具有的环氧基的个数不同的物质的情况下,通过用GPC进行分级,计算出分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂的含量。

[0121] 相对于热固性树脂组合物中的环氧树脂100质量份,包含上述式(1)所示的结构

环氧树脂的含量优选为30~70质量份,更优选为40~65质量份。

[0122] 包含上述式(1)所示的结构 of 环氧树脂的含量为上述下限值以上时,易于获得快速固化性和高的机械物性。包含上述式(1)所示的结构 of 环氧树脂的含量为上述上限值以下时,易于获得耐热性高的树脂固化物。

[0123] 相对于热固性树脂组合物中的环氧树脂100质量份,分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂的含量优选为20~40质量份,更优选为20~30质量份。

[0124] 分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂的含量为上述下限值以上时,易于获得高的耐热性。分子内具有3个以上环氧基的多官能环氧树脂的含量为上述上限值以下时,易于获得高的机械物性。

[0125] 另外,通过如后所述地将室温下为液体状的环氧树脂与固体状的环氧树脂、以及根据需要的热塑性树脂组合使用,可以将热固性树脂组合物的粘度调整为最优的范围。

[0126] 室温下为液体状的环氧树脂在环氧树脂100质量份中所占的含量优选为10~90质量份,更优选为60~90质量份。

[0127] 通过使室温下为液体状的环氧树脂在环氧树脂100质量份中所占的含量为上述范围内,可以使热固性树脂组合物的粘度达到适宜的范围。

[0128] 作为室温下为液体状的环氧树脂的市售品,可以列举例如:jER825、826、827、828、834(以上为三菱化学株式会社制造)、Epicron 850(DIC公司制造)、Epotohto YD-128(新日铁住金化学株式会社制造)、DER-331、DER-332(The Dow Chemical公司制造)、ARALDITE(注册商标,下同)LY556(Huntsman Advanced Materials公司制造)等双酚A型环氧树脂;

[0129] jER806、807、1750(以上为三菱化学株式会社制造)、Epicron 830(DIC公司制造)、Epotohto YD-170、Epotohto YD-175(以上为新日铁住金化学株式会社制造)等双酚F型环氧树脂;

[0130] jER152(三菱化学株式会社制造)、Epicron N-730A(DIC公司制造)、DEN-425(The Dow Chemical公司制造)等苯酚酚醛清漆型环氧树脂;

[0131] jER604、630(以上为三菱化学株式会社制造)、MY0600、MY0500(以上为Huntsman Advanced Materials公司制造)等胺型环氧树脂;

[0132] Celloxide 2021P、Celloxide 8000(株式会社大赛璐制造)等脂环式环氧树脂;等等。

[0133] 这些室温下为液体状的环氧树脂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0134] 作为室温下为液体状的环氧树脂,从固化物的韧性与耐热性的平衡优异的观点考虑,优选为双酚A型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0135] 室温下为固体状的环氧树脂在环氧树脂100质量份中所占的含量优选为10~90质量份,更优选为10~30质量份。

[0136] 通过使室温下为固体状的环氧树脂在环氧树脂100质量份中所占的含量为上述范围内,可以使热固性树脂组合物的粘度达到适宜的范围。

[0137] 作为室温下为固体状的环氧树脂的市售品,可以列举例如:jER154、157S70(以上为三菱化学株式会社制造)、Epicron N-770、Epicron N-740、Epicron N-775(以上为DIC公司制造)等苯酚酚醛清漆型环氧树脂;

[0138] Epicron N-660、Epicron N-665、Epicron N-670、Epicron N-673、Epicron N-695

(以上为DIC公司制造)、EOCN(注册商标,下同)-1020、EOCN-102S、EOCN-104S(以上为日本化药株式会社制造)等甲酚酚醛清漆型环氧树脂;

[0139] jER1001、1002、1003(以上为三菱化学株式会社制造)等双酚A型环氧树脂;

[0140] jER4004P、4005P(以上为三菱化学株式会社制造)等双酚F型环氧树脂;

[0141] jER1032H60(三菱化学株式会社制造)等三酚基甲烷型环氧树脂;

[0142] YX4000、YL6121H(以上为三菱化学株式会社制造)等联苯型环氧树脂;

[0143] HP4700(DIC公司制造)等萘型环氧树脂;

[0144] HP7200(DIC公司制造)等双环戊二烯型环氧树脂;

[0145] TSR-400(DIC公司制造)、DER858(The Dow Chemical公司制造)、AER4152(旭化成电子材料株式会社制造)等具有噁唑烷酮环骨架的环氧树脂;

[0146] EXA-1514、EXA-1517(DIC公司制造)等双酚S型环氧树脂;等等。

[0147] 另外,作为室温下为固体状的环氧树脂,可以使用分子内包含上述式(1)所示的结构环氧树脂。

[0148] 通过使用分子内包含上述式(1)所示的结构环氧树脂作为室温下为固体状的环氧树脂,易于缩短热固性树脂组合物的固化时间,进一步,热固性树脂组合物的固化物易于获得高的机械物性。

[0149] 这些室温下为固体状的环氧树脂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0150] 本发明的热固性树脂组合物中的环氧树脂的分子量优选为200~3000,更优选为300~2000。环氧树脂的分子量为上述范围内时,易于将热固性树脂组合物调整为所需的粘度。

[0151] 所述分子量是通过凝胶渗透色谱法得到的换算为聚苯乙烯的重均分子量。

[0152] <分子量的分级条件>

[0153] 按下述条件分出环氧树脂的各成分,计算出环氧树脂的分子量。

[0154] 将分出的各级分的重均分子量作为该级分的分子量,根据峰面积与全部峰面积之比计算出该级分的质量比例。

[0155] 装置:HLC-8020(组件系统)(东曹株式会社制造)

[0156] 泵:DP-8020(计算机控制双泵2台)

[0157] 在线脱气机:SD-8022

[0158] 自动进样器:AS-8020

[0159] RI检测器:RI-8020

[0160] UV检测器:UV-8020

[0161] 级分收集器:FC-8020

[0162] 色谱柱:TSK-GEL G3000(21.5mmID×60cmL)×2根+带保护柱

[0163] 流速:4.0ml/分(2.0ml/分×2)

[0164] 流动相:氯仿

[0165] 柱温:室温

[0166] 注入量:1.0ml

[0167] 浓度:6质量%

[0168] 本发明的热固性树脂组合物中的环氧树脂的环氧当量优选为120~300g/eq,更优

选为150~280g/eq。

[0169] 环氧树脂的环氧当量为上述下限值以上时,树脂不会变得过脆,易于获得高机械物性。环氧树脂的环氧当量为上述上限值以下时,耐热性不容易降低。

[0170] 环氧当量是指每1个环氧基对应的环氧树脂的分子量。

[0171] 本发明的热固性树脂组合物100质量份中的环氧树脂的含量优选为60~95质量份,更优选为65~93质量份,进一步优选为70~90质量份。

[0172] 环氧树脂的含量为上述下限值以上时,易于保持高机械物性。环氧树脂的含量为上述上限值以下时,固化时的耐热性不容易降低。

[0173] [环氧树脂固化剂]

[0174] 本发明的热固性树脂组合物中的环氧树脂固化剂是双氰胺或其衍生物。

[0175] 双氰胺及其衍生物的熔点高,可以在低温范围抑制与环氧树脂的相容性。另外,环氧树脂组合物通过包含双氰胺或其衍生物,可以获得优异的适用期,并且易于提高树脂固化物的力学特性。

[0176] 作为双氰胺的衍生物,可以列举例如:双氰胺与环氧树脂、乙烯基化合物、丙烯酸化合物、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等各种化合物结合而成的物质等。

[0177] 作为本发明的热固性树脂组合物中的环氧树脂固化剂,可以单独使用这些中的一种,也可以组合使用两种以上。另外,还可以与双氰胺组合使用。

[0178] 作为本发明的热固性树脂组合物中的环氧固化剂,从反应性的观点考虑,优选为双氰胺。

[0179] 作为双氰胺或其衍生物,可以使用市售品。

[0180] 作为双氰胺的市售品,可以列举例如:DICY7、DICY15(以上为三菱化学株式会社制造)、Dicyanex 1400F(以上为Air Products公司制造)等,但并不限于此。

[0181] 本发明的热固性树脂组合物100质量份中的双氰胺或其衍生物的含量优选为1~9质量份,更优选为3~8质量份,进一步优选为3.5~7质量份。

[0182] 双氰胺或其衍生物的含量为上述下限值以上时,可以使环氧树脂组合物中包含的环氧树脂充分固化。双氰胺或其衍生物的含量为上述上限值以下时,易于确保保存稳定性,容易提高树脂固化物的韧性。

[0183] [咪唑化合物]

[0184] 本发明的热固性树脂组合物中的咪唑化合物是分子内具有咪唑环的化合物,优选为选自以下中的至少一种:咪唑环具有取代基的化合物(以下,也称为“咪唑衍生物”)、具有在环氧树脂的环氧基上开环加成有咪唑或咪唑衍生物的结构化合物(以下,也称为“咪唑加合物”)、利用不同分子包含咪唑或咪唑衍生物而成的化合物(以下,也称为“包含咪唑”)、经过了微胶囊化的咪唑或咪唑衍生物(以下,也称为“微胶囊型咪唑”)、以及配位有稳定化剂等的咪唑或咪唑衍生物(以下,也称为“咪唑加成物”)。

[0185] 其中,作为本发明的热固性树脂组合物中的咪唑化合物,可优选使用固化起始温度为100℃以上的咪唑化合物。

[0186] 固化起始温度为100℃以上的咪唑化合物在室温等较低温下的反应性低,而且,包含固化起始温度为100℃以上的咪唑化合物的环氧树脂组合物的热稳定性高。因此,包含固化起始温度为100℃以上的咪唑化合物的环氧树脂组合物、包含该组合物的预浸料的保存

稳定性高。另一方面,在环氧树脂组合物的成型加工温度下显示出高的固化性及固化促进性。

[0187] 本发明的热固性树脂组合物中的咪唑化合物的固化起始温度更优选为110℃以上。

[0188] 固化起始温度是通过以下方法测定的值。

[0189] <咪唑化合物的固化起始温度>

[0190] 对于在环氧当量为180~220的双酚A型环氧树脂100质量份中加入咪唑化合物10质量份并进行混合而制备的试样树脂组合物,利用差示扫描量热仪(DSC)以升温速度10℃/分测定放热量,得到的DSC曲线的拐点处的切线与基线的交点的温度。

[0191] 作为固化起始温度为100℃以上的咪唑化合物,可以列举:咪唑衍生物、咪唑加合物、包合咪唑、微胶囊型咪唑、咪唑加成物等。

[0192] 这些咪唑化合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0193] 作为固化起始温度为100℃以上的咪唑衍生物,可以列举例如:2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基均三嗪、偏苯三酸1-氰乙基-2-苯基咪唑鎓盐、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、以及2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等。

[0194] 作为进行加合处理、利用不同分子的包合处理、微胶囊化处理之前的咪唑衍生物的具体例子,可以列举:2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、偏苯三酸1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑鎓盐、偏苯三酸1-氰乙基-2-十一烷基咪唑鎓盐、偏苯三酸1-氰乙基-2-苯基咪唑鎓盐、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-十一烷基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪、1-氰乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等,但并不限于这些。

[0195] 作为固化起始温度为100℃以上的咪唑加成物,可以举出配位有稳定化剂的咪唑或咪唑衍生物等。

[0196] 作为咪唑加成物,可以优选列举:咪唑或咪唑衍生物与硼酸化合物、异氰脲酸、金属原子等配位而控制了咪唑环与环氧基的反应性的化合物。

[0197] 其中,咪唑或咪唑衍生物的异氰脲酸加成物易于确保在环氧树脂中的稳定性,不容易降低与环氧树脂的固化物的耐热性,因此优选。

[0198] 作为加成异氰脲酸之前的咪唑衍生物的具体例子,可以列举:2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、偏苯三酸1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑鎓盐、偏苯三酸1-氰乙基-2-十一烷基咪唑鎓盐、偏苯三酸1-氰乙基-2-苯基咪唑鎓盐、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-十一烷基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1'))-

乙基均三嗪、1-氰乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等,但并不限于这些。

[0199] 特别是,由于稳定性高、固化性也高,因此作为固化起始温度为100℃以上的咪唑加成物,优选为2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪/异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑/异氰脲酸加成物、2-甲基咪唑/异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑/异氰脲酸加成物、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑/异氰脲酸加成物。

[0200] 从易于进一步提高保存稳定性的观点考虑,作为更优选的固化起始温度为100℃以上的咪唑加成物,可以列举分子内具有三嗪骨架(三嗪环)的咪唑衍生物的异氰脲酸加成物。

[0201] 作为分子内具有三嗪骨架(三嗪环)的咪唑衍生物的异氰脲酸加成物,可以列举:2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪/异氰脲酸加成物、1-(4,6-二氨基均三嗪-2-基)乙基-2-十一烷基咪唑/异氰脲酸加成物、2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]均三嗪/异氰脲酸加成物等。

[0202] 从易于获得作为预浸料的保存稳定性、适于高循环压制成型快速固化性的观点考虑,特别优选为2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪/异氰脲酸加成物。

[0203] 作为2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪/异氰脲酸加成物的市售品,可以举出例如2MA-OK(四国化成工业株式会社制造)等,但并不限于此。

[0204] 在这些固化起始温度为100℃以上的咪唑化合物中,从易于确保稳定性和固化性的观点考虑,优选固化起始温度为100℃以上的咪唑加成物。

[0205] 本发明的热固性树脂组合物中的咪唑化合物通过与双氰胺或其衍生物及分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物组合而配合在热固性树脂组合物中,易于使热固性树脂组合物在短时间内固化。另外,通过使本发明的热固性树脂组合物含有咪唑化合物,易于提高固化物的耐热性。

[0206] 本发明的热固性树脂组合物100质量份中的咪唑化合物的含量优选为1~8质量份,更优选为1~7质量份,进一步优选为1~4质量份,特别优选为1.5~3质量份。

[0207] 咪唑化合物的含量为上述下限值以上时,易于提高热固性树脂组合物的固化性,其固化物容易显示出高耐热性。咪唑化合物的含量为上述上限值以下时,不易损害保存稳定性,易于较高地保持机械物性。

[0208] 通常,咪唑化合物在室温(25℃)的条件下为结晶性固体,在100℃以下时,在环氧树脂中的溶解性低。因此,从良好地分散在热固性树脂组合物中从而促进固化反应的观点考虑,作为咪唑化合物,优选为粉体,所述粉体优选具有100μm以下、更优选具有20μm以下的体积平均粒径。

[0209] 体积平均粒径可以利用粒度仪(日机装株式会社制造、产品名:AEOTRAC SPR Model:7340)进行测定,设为测得的粒度分布的D50的值。

[0210] [环氧树脂固化促进剂]

[0211] 本发明的热固性树脂组合物中的环氧树脂固化促进剂包含分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物。

[0212] 作为分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物,只要是分子内具有2个以上二甲基脲基、通过高温下加热会生成异氰酸酯基和二甲胺、且它们会活化环氧树脂的环氧基、

双氰胺或其衍生物即可,没有特别限制。在分子内只具有1个二甲基脲基的情况下,在与环氧树脂的反应中,会发生因交联密度降低导致的耐热性降低。

[0213] 作为脲衍生物,可以列举例如:二甲基脲基键合于芳香环的芳香族二甲基脲、二甲基脲基键合于脂肪族化合物的脂肪族二甲基脲等。

[0214] 其中,从固化速度快的观点考虑,优选为芳香族二甲基脲。

[0215] 作为分子内具有2个以上二甲基脲基的芳香族二甲基脲,可以列举:亚甲基双(苯基二甲基脲)、甲苯双(二甲基脲)等。作为具体例子,可以列举:4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)(MBPDMU)、2,4-双(3,3-二甲基脲基)甲苯(TBDMU)、2,4-甲苯双(N'-2,4,6-三溴苯基脲)等。

[0216] 其中,由于固化促进能力高、易于为树脂固化物赋予耐热性,因此优选为TBDMU。

[0217] 这些分子内具有2个以上二甲基脲基的芳香族二甲基脲可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0218] 作为分子内具有2个以上二甲基脲基的脂肪族二甲基脲,可以列举:由异佛尔酮二异氰酸酯和二甲胺得到的二甲基脲、由间苯二亚甲基二异氰酸酯和二甲胺得到的二甲基脲、由六亚甲基二异氰酸酯和二甲胺得到的二甲基脲等。

[0219] 作为分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物,也可以使用市售品。

[0220] 作为MBPDMU的市售品,可以列举例如:Technicure MDU-11(以上为A&C Catalysts公司制造);Omicure(注册商标,下同)52(以上为PTI Japan公司制造)等,但并不限于这些。

[0221] 作为TBDMU的市售品,可以列举例如:Omicure 24(以上为PTI Japan公司制造)等,但并不限于此。

[0222] 本发明的热固性树脂组合物100质量份中的分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物的含量优选为1~8质量份,更优选为1~5质量份,进一步优选为1.5~4质量份。

[0223] 分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物的含量为上述下限值以上时,容易充分获得环氧树脂组合物中包含的环氧树脂的固化促进作用。分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物的含量为上述上限值以下时,易于获得保存稳定性、耐热性、机械特性更优异的树脂固化物。

[0224] 分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物中,MBPDMU及TBDMU在室温(25℃)的条件下为结晶性固体,在100℃以下时,在环氧树脂中的溶解性低。因此,从良好地分散于热固性树脂组合物中而促进固化反应的观点考虑,作为分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物,优选为粉体,且所述粉体优选具有100μm以下、更优选具有20μm以下的体积平均粒径。

[0225] 体积平均粒径可以与咪唑化合物的体积平均粒径同样地测定。

[0226] [任意成分]

[0227] 在不损害本发明的主旨的范围内,本发明的热固性树脂组合物可以包含不属于以下物质中的任一种的任意成分:双氰胺或其衍生物、咪唑化合物、分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物。

[0228] 但是,就作为任意成分的、低温下的固化性优异的其它固化剂而言,由于会缩短包含热固性树脂组合物的树脂膜的寿命,即,会缩短能够在保持树脂膜的粘性和柔软性的状态下保存的时间,因此需要限制为少量的添加。

[0229] 另外,为了将粘度调整为最优范围,本发明的热固性树脂组合物也可以含有热塑性树脂。

[0230] 作为热塑性树脂,优选为在环氧树脂中的溶解性高的聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇树脂、苯氧基树脂、聚砜、聚醚砜。

[0231] 作为热塑性树脂的市售品,可以列举例如:作为聚乙烯醇缩醛树脂的Denkabutyral(电气化学工业株式会社制造)、作为聚乙烯醇树脂的DENKA POVAL(注册商标,下同)(电气化学工业株式会社制造)、Vinilec(注册商标,下同)(Chisso公司制造)、作为苯氧基树脂的YP-50(新日铁住金化学株式会社制造)、YP-50s(新日铁住金化学株式会社制造)、YP-70(新日铁住金化学株式会社制造)、作为聚砜的UDELL(注册商标,下同)(Solvay Advanced Polymers公司制造)、作为聚醚砜的Ultrason(注册商标,下同)(BASF公司制造)等。

[0232] 相对于热固性树脂组合物中的环氧树脂100质量份,本发明的热固性树脂组合物中的热塑性树脂的含量优选为1~20质量份,更优选为2~10质量份。

[0233] 热塑性树脂的含量为上述下限值以上时,易于发挥出降低在室温下的粘性、抑制固化时的树脂流动的效果。热塑性树脂的含量为上述上限值以下时,不容易损害固化物的机械物性。

[0234] 进一步,在不损害本发明的主旨的范围内,本发明的热固性树脂组合物还可以含有各种添加剂、树脂、填充剂等。

[0235] [热固性树脂组合物发固化结束时间]

[0236] 本发明的热固性树脂组合物的利用硫化仪测定的固化结束时间在140℃下优选为6分钟以下,更优选为5分钟以下。

[0237] 如果固化在上述时间内结束,则可认为,其作为用于高循环压制成型的树脂组合物而具有足够的快速固化性。

[0238] 通过组合使用咪唑化合物与分子内具有2个以上二甲基脲基的脲衍生物,可以实现上述特性。通过使用包含下述式(1)所示的结构环氧树脂,可以进一步提高快速固化性。

[0239] 硫化仪在一定温度下对树脂组合物施加不会破坏树脂组合物的程度的恒定振幅的正弦波振动,连续地测定从树脂组合物传递到上塑模的扭矩,并以扭矩振幅/时间曲线(固化曲线)的形式记录固化反应进行中的粘弹性应力的变化。

[0240] 本发明的热固性树脂组合物的固化结束时间通过以下方式求出:由固化曲线求出扭矩值不再发生变化的最大扭矩值(T_{max}),计算出最大扭矩值的90%的扭矩值(T_{90})。求出从测定开始至达到 T_{90} 所需要的时间,将该时间作为固化结束时间(t_{90})。

[0241] [热固性树脂组合物的粘度]

[0242] 对于本发明的热固性树脂组合物,将在60℃下保持5分钟后的粘度设为 V_0 、在60℃下保持5小时后的粘度设为 V_1 时,粘度之比 V_1/V_0 优选为1.0~4.5,更优选为1.0~2.5,进一步优选为1.0~2.0。

[0243] 通过使本发明的热固性树脂组合物的粘度之比在上述范围内,容易防止在树脂的制备中、预浸料的制造中发生增粘而无法得到良好的预浸料。在树脂的制备中、预浸料的制造中发生增粘时,预浸料的粘性消失而变得无法层叠、树脂无法充分浸渗至预浸料,由此会

导致在纤维增强复合材料的内部残留空隙、或表面的平滑性受损而导致外观变差。

[0244] 通常,通过调整环氧树脂中的固化剂的量,可以实现上述特性。但是,在减少固化剂的量而使粘度之比 $V1/V0$ 在上述范围内时,容易因固化剂的量的减少而丧失快速固化性。即,通过变更固化剂的量,有时难以保持快速固化性、且使粘度之比 $V1/V0$ 在上述范围内。

[0245] 与此相对,通过组合使用咪唑化合物,可以兼顾快速固化性及上述特性。从提高热固性树脂组合物的保存稳定性及快速固化性的观点考虑,咪唑化合物优选包含选自咪唑衍生物、咪唑加合物、包含咪唑、微胶囊型咪唑、及咪唑加成物中的一种。其中,从提高保存稳定性的观点考虑,特别优选咪唑加成物。

[0246] 本发明的热固性树脂组合物在 30°C 下的粘度优选为 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$,更优选为 $5.0 \times 10^2 \sim 9.8 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$,进一步优选为 $1.0 \times 10^3 \sim 9.7 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0247] 热固性树脂组合物的粘度为上述下限值以上时,易于使树脂膜的操作性优异,容易进行树脂膜的制作、层叠、成型等操作。热固性树脂组合物的粘度为上述上限值以下时,例如在制作包含后述的增强纤维基材的树脂膜时,易于使热固性树脂组合物浸渗至增强纤维基材,不需要在浸渗时过度加热,而且不容易损害树脂膜的悬垂性。

[0248] 可以通过将固体状的热固性树脂和液体状的热固性树脂熔融混合,从而使热固性树脂组合物的粘度达到上述范围内。

[0249] 在将初始温度设为 30°C 、并以 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 进行升温的升温粘度测定中,本发明的热固性树脂组合物达到最低粘度的温度优选为 $100 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。另外,此时的最低粘度优选为 $0.1 \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 50 \text{Pa} \cdot \text{s}$,更优选为 $0.5 \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0250] 在达到最低粘度的温度在上述范围内时,易于将成型时热固性树脂组合物的流量抑制于适宜的范围,易于得到外观良好的成型体。另外,此时的最低粘度在上述范围内时,易于得到外观良好的成型体。特别是,在最低粘度为上述下限值以上时,易于抑制过度的流动,不容易在成型体表面产生凹凸等外观不良,在为上述上限值以下时,热固性树脂组合物在成型时遍布模具的各边角,易于得到外观良好的成型体。

[0251] 可以通过选择固化剂的种类而使达到最低粘度的温度在上述范围内。另外,可以通过将固体状的热固性树脂与液体状的热固性树脂及热塑性树脂等熔融混合而使此时的最低粘度在上述范围内。

[0252] [热固性树脂组合物的制造方法]

[0253] 本发明的热固性树脂组合物可以利用现有公知的方法来制造。例如,优选使用玻璃烧瓶、捏合机、行星式混合机、常规的搅拌加热釜、搅拌加压加热釜等来制造。

[0254] 本发明的热固性树脂组合物例如优选通过具有以下工序的制造方法来制造。

[0255] 工序(1):将环氧树脂及热塑性树脂等添加剂投入溶解容器,在 $70 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 下加热混合 $1 \sim 6$ 小时,得到环氧树脂主剂的工序。

[0256] 工序(2):将上述环氧树脂主剂冷却至 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 后,添加环氧树脂固化剂、咪唑化合物、环氧树脂固化促进剂,在 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 下混合 $0.5 \sim 2$ 小时,得到环氧树脂组合物的工序。

[0257] 《预浸料》

[0258] 本发明的预浸料包含本发明的热固性树脂组合物和增强纤维基材。具体而言,是增强纤维基材中浸渗有本发明的热固性树脂组合物的片状预浸料。

[0259] 预浸料可以使用单层,或者根据需要以将多片层叠而成的层叠体的形式使用。例

如,可如图1所示地,以将6片预浸料10层叠而成的预浸料层叠体1的形式使用。

[0260] 作为构成增强纤维基材的增强纤维,没有特别限定,例如,可以使用无机纤维、有机纤维、金属纤维、或将它们组合而成的复合构成的增强纤维等。

[0261] 作为无机纤维,可以列举:碳纤维、石墨纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、碳化钨纤维、硼纤维、玻璃纤维等。

[0262] 作为有机纤维,可以列举:芳族聚酰胺纤维、高密度聚乙烯纤维、其它常规的尼龙纤维、聚酯纤维等。

[0263] 作为金属纤维,可以列举:不锈钢、铁等的纤维,另外,也可以是包覆了金属的碳纤维。

[0264] 其中,考虑到纤维增强复合材料的强度等机械物性,优选为碳纤维。

[0265] 增强纤维基材的增强纤维可以是长纤维,也可以是短纤维。从刚性优异的观点考虑,优选为长纤维。

[0266] 作为增强纤维基材的形态,可以列举:将多个长纤维沿一个方向对齐而制成UD片(单向片)的形态、将长纤维织造而制成布材料(织物)的形态、制成由短纤维形成的无纺布的形态等。

[0267] 作为布材料的织造方法,可以列举例如:平纹编织、斜纹编织、缎纹编织、三轴编织等。

[0268] 增强纤维基材的纤维单位面积重量优选为 $50\sim 800\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $75\sim 300\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0269] 增强纤维基材的纤维单位面积重量为上述下限值以上时,可得到具有希望厚度的成型体,因此可以减少必要的层叠片数。增强纤维基材的纤维单位面积重量为上述上限值以下时,易于得到良好的浸渗状态的预浸料基材。

[0270] 预浸料基材的层叠结构没有特别限定。

[0271] 例如,在使用UD预浸料基材的情况下,可以举出以使上下相邻的UD预浸料基材的增强纤维的纤维轴正交的方式将各UD预浸料基材层叠而成的构成。

[0272] 在预浸料基材中,可以仅将相同种类的预浸料基材层叠,也可以将不同种类的预浸料基材层叠。

[0273] 预浸料基材的层叠数没有特别限定,可以根据要求的纤维增强复合材料的特性等而适当确定。

[0274] 《纤维增强复合材料》

[0275] 本发明的纤维增强复合材料是本发明的预浸料的固化物。

[0276] 纤维增强复合材料可以通过将预浸料加热加压成型而得到。

[0277] [成型工序]

[0278] 利用模具对预浸料层叠体进行加热加压成型而得到纤维增强复合材料,所述预浸料层叠体是通过将必要片数的预浸料层叠而得到的。

[0279] 作为使用了模具的预浸料层叠体的加热加压成型方法,可以采用公知的加热加压成型方法,可以列举例如:高压釜成型、烘箱成型、内压成型、压制成型等。

[0280] 尽管与其它加热加压成型方法相比,压制成型容易得到表层具有由树脂膜形成的树脂层的纤维增强复合材料,但成型压力高,存在树脂容易流出至模具外的倾向。但是,如果是本发明的热固性树脂组合物,则由于快速固化性优异,因此能够抑制成型时树脂从模

具流出。因此,本发明的热固性树脂组合物在成型工序中采用压制成型时更有效,采用高循环压制成型时尤其有效。

[0281] 例如,对于利用图2中示例出的模具100对预浸料层叠体1进行压制成型的情况进行说明。

[0282] 模具100具备在上面侧设有凸部112的下模110、和在下面侧设有凹部122的上模120。在使上模120接近于下模110而将模具100关闭时,在模具100内的凸部112与凹部122之间会形成与目标的纤维增强复合材料形状互补的形狀的空腔。

[0283] 在如图2(a)所示地在下模110上配置了预浸料层叠体1后,如图2(b)所示地使上模120接近于下模110而将模具100关闭,对预浸料层叠体1进行加热加压成型。通过在利用模具100进行加压的同时进行加热,预浸料层叠体1中的热固性树脂组合物边流动边固化。

[0284] 在固化后,如图2(c)所示地打开模具100、取出纤维增强复合材料2,得到如图3所示的纤维增强复合材料。

[0285] 加热加压成型条件除了使用本发明的预浸料(预浸料层叠体1)以外,可以采用公知的加热加压成型条件。

[0286] 加热加压成型时的模具温度优选为100~180℃,更优选为120~160℃。

[0287] 通过上述下限值以上的温度进行加热,可以快速固化,能够缩短成型周期。通过上述上限值以下的温度进行加热,可以在成型时抑制树脂流动,能够得到外观良好的成型体。

[0288] 加热加压成型时的表面压力优选为1~15MPa,更优选为4~10MPa。

[0289] 通过施加上述下限值以上的压力,树脂发生流动,树脂组合物遍布模具的各个边角,易于得到外观良好的成型体。通过施加上述上限值以下的压力,能够防止树脂过度流动而导致成型外观变差。

[0290] 加热加压成型时间优选为1~15分钟,更优选为2~8分钟,进一步优选为2~5分钟。

[0291] 通过上述下限值以上的时间进行成型,可以制成保存稳定性和快速固化性优异的树脂组合物。通过上述上限值以下的时间进行成型,可以实现高循环压制成型。

[0292] [赋形工序]

[0293] 在本发明的纤维增强复合材料的制造方法中,在成型工序之前还可以进一步具有下述赋形工序:通过对1片本发明的预浸料进行赋形、或者将2片以上本发明的预浸料叠合而进行赋形,来制作具有与所需的成型品形状基本相同的实际形状的预塑形坯。即,在本发明的纤维增强复合材料的制造方法中,可以是依次进行根据需要将2片以上本发明的预浸料叠合的层叠工序、赋形工序及成型工序的方法。

[0294] 在该情况下,在成型工序中对具有与所需的成型品形状基本相同的实际形状的预塑形坯进行加热加压成型,来制造具有所需的成型品形状的纤维增强复合材料。

[0295] 预浸料层叠体的赋形方法只要是能够赋形为与目标的纤维增强复合材料形状相对应的中间形状的方法即可,除了使用1片本发明的预浸料、或者将2片以上本发明的预浸料叠合来使用以外,可以采用公知的方法。

[0296] (耐热性)

[0297] 本发明的纤维增强复合材料的通过动态粘弹性测定而得到的玻璃化转变温度优

选为135℃以上,更优选为150℃以上。

[0298] 纤维增强复合材料的玻璃化转变温度为上述下限值以上时,可以用于需要高耐热性的部分。

[0299] 本发明的纤维增强复合材料的利用动态粘弹性测定测得的玻璃化转变温度根据通过固化物的动态粘弹性测定而得到的储能模量(G')的温度依赖性来确定,所述固化物是将预浸料放入预热至140℃的模具、将模具闭合、边进行加压边在140℃下保持5分钟而得到的。

[0300] 实施例

[0301] 以下,结合实施例对本发明详细地进行说明,但本发明并不限于以下的记载。

[0302] [等温粘度稳定性:热固性树脂组合物的粘度V0和V1的测定]

[0303] 热固性树脂组合物的粘度在以下条件下进行了测定。

[0304] 装置:流变仪(Thermo Fisher Scientific公司制造、“MARS 40”)

[0305] 使用板:25 ϕ 平行板

[0306] 板间隙:0.5mm

[0307] 测定频率:10rad/秒

[0308] 测定温度:60℃

[0309] 测定时间:5小时

[0310] 应力:300Pa

[0311] 利用上述测定方法开始粘度测定,将5分钟后的粘度设为V0、5小时后的粘度设为V1。

[0312] [60℃等温粘度稳定性评价]

[0313] 根据上述粘度V0与V1之比、按照以下的评价基准进行了评价。

[0314] (评价基准)

[0315] AA:V0/V1为1.0~2.0以内。在树脂组合物的制备中、预浸料制作中没有发生明显的粘度变化,可以制成良好的预浸料。

[0316] A:V0/V1为2.0~2.5以内。

[0317] B:V0/V1为2.5~4.5以内。

[0318] C:V0/V1为4.5以上。在树脂组合物的制备中、预浸料制作中发生明显的粘度变化,无法制成良好的预浸料。

[0319] [硫化仪的固化时间:热固性树脂组合物的固化结束时间]

[0320] 如下所述地求出了热固性树脂组合物的固化结束时间(达到最大扭矩值的90%扭矩的时间)。

[0321] 使用JSR Trading株式会社制造的“Curelastometer 7Type P”测定了在塑模温度140℃下的扭矩值(N·m)的变化。接着,根据扭矩值的变化曲线求出扭矩值不再发生变化的最大扭矩值(T_{max}),计算出最大扭矩值的90%的扭矩值(T_{90})。求出从测定开始至达到 T_{90} 所需要的时间,将其作为固化结束时间(t_{90})。将测定条件示于以下。

[0322] 装置:硫化仪(JSR Trading株式会社制造、“Curelastometer 7Type P”)

[0323] 塑模有效孔径: ϕ 160mm

[0324] 测定温度:140℃

[0325] [固化物的动态粘弹性测定(玻璃化转变温度)]

[0326] 将各实施例、比较例中得到的成型板加工成长度55mm×宽度12.5mm的试验片,使用TA Instruments公司制造的流变仪ARES-RDA,在扭转模式下进行了测定。在测定频率1Hz、升温速度5℃/分下,用 $\log G'$ 对温度作图,将 $\log G'$ 的平坦区域的近似直线与 $\log G'$ 急剧降低区域的近似直线的交点的温度作为玻璃化转变温度($G' T_g$)。

[0327] [90度弯曲强度]

[0328] 利用湿式金刚石切割机将各实施例、比较例中得到的成型板切断成长度(与纤维正交的方向)63mm×宽度(与纤维平行的方向)12.7mm的尺寸,用#1000的砂纸对端面进行抛光,制作了试验片。对于试验片,使用万能试验机(Instron公司制造、Instron4465、分析软件:Bluehill),按照ASTM D790在压头R:5.0、L/D:16、滑块速度:0.92~0.94mm/分的条件下进行了3点弯曲试验,并计算出90度弯曲强度。

[0329] [使用的原料]

[0330] 将使用的原料示于以下。

[0331] (环氧树脂)

[0332] 分子内包含上述式(1)所示的结构环氧树脂a-1及a-2

[0333] a-1:环氧树脂与4,4'-二氨基二苯砜的反应物

[0334] 其是在室温下以质量比100:9将双酚A型环氧树脂(产品名“jER 828”、三菱化学株式会社制造)与4,4'-二氨基二苯砜(商品名:Seika Cure S、和歌山精化工业株式会社制造)混合后、在150℃下进行混合加热而得到的反应物,该反应物是以环氧树脂与分子内具有至少一个硫原子的胺化合物的反应产物作为主成分的混合物(环氧当量266g/eq、粘度(90℃)1.3Pa·s)。

[0335] a-2:a-1和聚醚砜的溶解物

[0336] 按照jER828/聚醚砜(商品名:E2020P、BASF公司制造)=7/3(单位:质量份)进行混合,在180℃下使其均匀溶解,得到了树脂组合物(I)。将71.67质量份的上述a-1与23.33质量份的树脂组合物(I)混合,得到了a-1和聚醚砜的溶解物。环氧当量266g/eq、粘度(90℃)1.3Pa·s)

[0337] N775:苯酚酚醛清漆型环氧树脂(产品名“N775”、环氧当量189、DIC株式会社制造、具有3个以上环氧基的分子的比率为90.9%)。

[0338] jER828:双酚A型环氧树脂(产品名“jER 828”、环氧当量189、三菱化学株式会社制造)。

[0339] jER1032H60:三酚基甲烷型环氧树脂(产品名“jER1032H60”、环氧当量169、三菱化学株式会社制造、具有3个以上环氧基的分子的比率为98.4%)。

[0340] jER604:双酚A型环氧树脂(产品名“jER 604”、环氧当量120、三菱化学株式会社制造、具有3个以上环氧基的分子的比率为100%)。

[0341] (环氧树脂固化剂)

[0342] Dicy15:双氰胺(产品名“Dicy15”、三菱化学株式会社制造、平均粒径8.3 μm)

[0343] Dicy1400F:双氰胺(产品名“Dicyanex 1400F”、Air Products公司制造、平均粒径4.5 μm)

[0344] (咪唑化合物)

[0345] 2MAOK:2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪/异氰脲酸加成物(体积平均粒径1.1 μm 、产品名“CUREZOL 2MAOK-PW”、四国化成株式会社制造)。

[0346] 2MZA:2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪(体积平均粒径1.4 μm 、产品名“CUREZOL 2MZA-PW”、四国化成株式会社制造)。

[0347] (环氧树脂固化促进剂)

[0348] TBDMU:2,4-双(3,3-二甲基脲基)甲苯(产品名“OMICURE 24”、PTI Japan公司制造)。

[0349] DCMU:3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(产品名“DCMU99”、保土谷化学工业株式会社制造)。

[0350] (增强纤维)

[0351] 碳纤维束:产品名“TRW40 50L”、三菱化学株式会社制造、拉伸强度4.1GPa、拉伸弹性模量240GPa、纤丝数50000根、单位面积重量3.75g/m。

[0352] (固化起始温度)

[0353] 如下所述地计算出固化起始温度。

[0354] 固化起始温度设为用差示扫描量热仪(DSC)以升温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 对试样树脂组合物测定放热量而得到的DSC曲线的拐点处的切线与基线的交点的温度,所述试样树脂组合物是在环氧当量为189的双酚A型环氧树脂(三菱化学株式会社制造的“jER828”)100质量份中加入对象咪唑化合物10质量份并进行混合而制备的。

[0355] 2MAOK的固化起始温度为149.1 $^{\circ}\text{C}$,2MZA的固化起始温度为139.1 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0356] (母炼胶的制备)

[0357] 按照下述表1中记载的质量比将各成分混炼,接着用三辊机使其均匀分散,制备了母炼胶I-1~I-7、II-1~II-4。

[0358] [表1]

[0359]

母炼胶		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	II-1	II-2	II-3	II-4
环氧树脂	jER828	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
环氧树脂 固化剂	Dicy15	5										
	Dicy1400F		5	5	5	5	2	5		5	5	5
环氧树脂 固化促进剂	TBDMU	2	2	2	3	2	2	8	4	4		
	DCMU											2
咪唑化合物	2MAOK	3	3	2	2		8	2	4		3	2
	2MZA					2						

[0360] [实施例1]

[0361] 将60质量份的环氧树脂a-2、25质量份的N775、10质量份的jER828投入溶解釜,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下使其溶解。然后,冷却至60 $^{\circ}\text{C}$,加入22质量份的母炼胶I-1,在60 $^{\circ}\text{C}$ 下进一步搅拌混合,得到了热固性树脂组合物(C-1)。

[0362] 将得到的热固性树脂(C-1)的评价结果示于表2。

[0363] 使用多层涂布机(HIRANO TECSEED公司制造、M-500型)于60 $^{\circ}\text{C}$ 下在脱模纸上涂布

热固性树脂组合物(C-1),得到了树脂膜。通过鼓式卷绕将碳纤维束卷绕至树脂膜的树脂涂布面上,用同样的膜夹入碳纤维束,使热固性树脂组合物(C-1)浸渗于碳纤维束,由此得到了单向预浸料。预浸料中的碳纤维束的单位面积重量为 $244\text{g}/\text{m}^2$,树脂含有率为31.0质量%。

[0364] 对于得到的预浸料,使纤维方向对齐而层叠10片,进行压制成型(成型温度:140℃、成型时间:5分钟),得到了成型板(纤维增强复合材料)。

[0365] 将得到的成型板的评价结果示于表2。

[0366] [实施例2~7]

[0367] 如表2所示地变更了各成分的组成及树脂含量,除此以外,与实施例1同样地制备了热固性树脂组合物(C-2)~(C-7)。

[0368] 使用得到的热固性树脂组合物(C-2)~(C-7),与实施例1同样地制备树脂膜,得到了成型板。

[0369] 将得到的热固性树脂组合物(C-2)~(C-7)以及由这些热固性树脂组合物得到的成型板的评价结果示于表2。

[0370] [比较例1~4]

[0371] 如表2所示地变更了各成分的组成及树脂含量,除此以外,与实施例1同样地制备了热固性树脂组合物(X-1)~(X-4)。

[0372] 使用得到的热固性树脂组合物(X-1)~(X-4),与实施例1同样地制备树脂膜,得到了成型板。

[0373] 将得到的热固性树脂组合物(X-1)~(X-4)以及由这些热固性树脂组合物得到的成型板的评价结果示于表2。

[0374]

表2

	实施例							比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
热固性树脂组合物	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	X-1	X-2	X-3	X-4
a-1				45							
a-2	60	55	65		65	60	60	55	55	55	55
N775	25	30	10		30	25	25	30	30	30	30
jER828	10	10		20		10	10	10	10	10	10
jER1032H60				30							
jER604			20								
母炼胶	22 (I-1)	22 (I-2)	21 (I-3)	22 (I-4)	21 (I-5)	24 (I-6)	27 (I-7)	20 (II-1)	21 (II-2)	20 (II-3)	21 (II-4)
全部环氧树脂中的a-1或a-2的含有率(%)	44.1	40.3	48.0	42.1	48.0	44.1	44.1	40.3	40.3	40.3	40.3
多官能环氧树脂的含有率(%)	22.2	26.5	28.5	27.6	26.7	22.2	22.2	26.5	26.5	26.5	26.5
等温粘度稳定性V0/V1	1.90	1.35	1.65	2.37	3.22	2.62	3.04	4.88	1.59	1.08	1.33
60℃等温粘度稳定性评价	AA	AA	AA	A	B	B	B	C	AA	AA	AA
固化结束时间(分)	4.38	4.52	5.46	5.40	5.23	4.77	4.07	7.01	6.57	6.55	6.85
玻璃化转变温度(℃)	151	154	163	158	163	-	-	142	135	160	148
90℃弯曲强度(MPa)	101	110	118	110	118	-	-	96	103	47	53

[0375] 需要说明的是,在表2中,原料的数值表示使用的质量份。另外,母炼胶的括号内的符号表示使用的母炼胶的种类,数值表示使用的母炼胶的质量份。

[0376] 如表2所示,在使用了热固性树脂组合物(C-1)~(C-5)的实施例1~5中,显示出是纤维增强复合材料兼顾高耐热性和高90度弯曲强度、且兼具能够进行高循环压制成型的高速固化性和预浸料制造所需要的保存稳定性的树脂组合物。

[0377] 在实施例6和实施例7中,显示出发挥了能够进行高循环压制成型的高速固化性。

[0378] 在使用了热固性树脂组合物(X-1)的比较例1中,由于不包含双氰胺或其衍生物,

因此60℃下的稳定性低,不具有适于高循环压制成型的快速固化性。另外,得到的成型板的耐热性、90度弯曲强度均低。

[0379] 在使用了热固性树脂组合物(X-2)的比较例2中,由于不包含咪唑化合物,因此不具有适于高循环压制成型的快速固化性。另外,得到的成型板的耐热性低。

[0380] 在使用了固化性树脂组合物(X-3)或固化性树脂组合物(X-4)的比较例3及4中,由于不包含分子内具有2个二甲基脒基的脒衍生物,因此不具有适于高循环压制成型的快速固化性。另外,得到的成型板的90度弯曲强度低。

[0381] 工业实用性

[0382] 本发明可以适用于各种用途,特别是在工业用途中、尤其是作为汽车用材料是有用的。

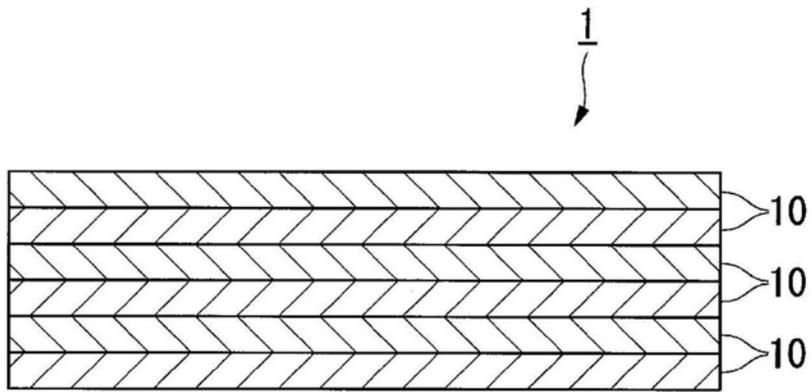


图1

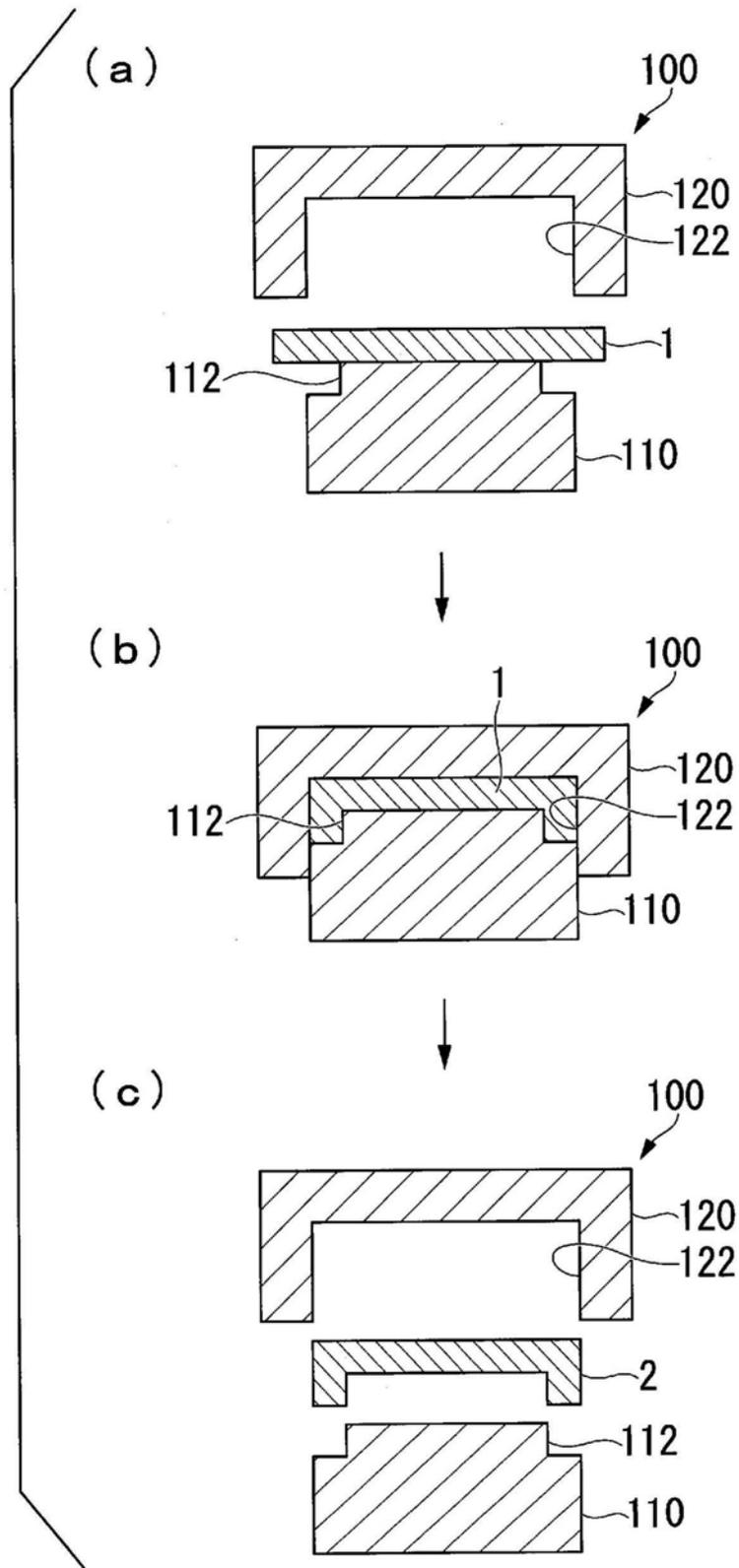


图2

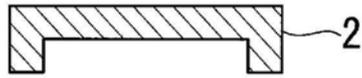


图3