

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4889921号
(P4889921)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00

C O 8 L 67/06 (2006.01)

C O 8 L 67/06

C O 8 L 15/00 (2006.01)

C O 8 L 15/00

C O 8 L 13/00 (2006.01)

C O 8 L 13/00

C O 8 J 3/22 (2006.01)

C O 8 J 3/22

C F C

請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-547518 (P2003-547518)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月11日(2002.10.11)
 (65) 公表番号 特表2005-510613 (P2005-510613A)
 (43) 公表日 平成17年4月21日(2005.4.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2002/000718
 (87) 国際公開番号 W02003/046076
 (87) 国際公開日 平成15年6月5日(2003.6.5)
 審査請求日 平成17年5月20日(2005.5.20)
 (31) 優先権主張番号 01136381.9
 (32) 優先日 平成13年10月12日(2001.10.12)
 (33) 優先権主張国 中国(CN)

前置審査

(73) 特許権者 504144932
 中国石油化工股▲分▼有限公司
 China Petroleum & C
 hemical Corporation
 中国北京市朝▲陽▼区惠新▲東▼街甲6号
 6A, Huixin East Str
 eet, Chaoyang Distr
 ict, Beijing 100029
 , P. R. of China

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化熱硬化性樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱硬化性樹脂と、20～500nmの範囲の平均粒子サイズで、均一な構造を有し、ゲル含有量が75重量%以上のゴム粒子とを含み、ゴム粒子の総重量と熱硬化性樹脂の総重量との比が(0.5～95):100である強化熱硬化性樹脂であって、前記ゴム粒子は全硫化粉末ニトリルゴムまたは全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴムであり、前記熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂と不飽和ポリエステル樹脂から選択された、強化熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ゴム粒子の平均粒子サイズが30～200nmの範囲である請求項1記載の強化熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ゴム粒子の平均粒子サイズが50～150nmの範囲である請求項1記載の強化熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ゴム粒子の総重量と熱硬化性樹脂との総重量との比が(1～45):100である請求項1記載の強化熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

平均粒子サイズが20～500nmの範囲のゴム粒子を熱硬化性樹脂プレポリマーと均一に混合し、同時に硬化助剤を添加し、次に得られた混合物を硬化し、前記強化熱硬化性

10

20

樹脂組成物を得ることを含み、ゴム粒子の総重量と熱硬化性樹脂プレポリマーの総重量との比が(0.5 ~ 9.5) : 100である請求項1 ~ 4のいずれかに記載の強化熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】

前記ゴム粒子と前記熱硬化性樹脂プレポリマーとの混合を、前記ゴム粒子の総重量と熱硬化性樹脂プレポリマーの総重量との比(0.5 ~ 9.5) : 100でゴム粒子と熱硬化性樹脂プレポリマーとを直接混合することによる1段階で行なう請求項5記載の方法。

【請求項7】

前記ゴム粒子と前記熱硬化性樹脂プレポリマーとの混合を、前記ゴム粒子を前記熱硬化性樹脂プレポリマーの一部と重量比(1 ~ 100) : 100で予め混合して、マスターバッチをつくり、次に該マスターバッチと前記熱硬化性樹脂プレポリマーの残部とを混合する2段階で行なう請求項5記載の方法。

【請求項8】

前記マスターバッチにおける前記ゴム粒子の重量と、熱硬化性樹脂プレポリマーの重量の比が(5 ~ 50) : 100である請求項7記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強化熱硬化性樹脂組成物とその製造方法に関する。さらに詳細には、本発明はゴムで強靱化された熱硬化性樹脂組成物とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

合成樹脂の主な2つの系は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂である。熱硬化性樹脂は、その製造や過程の初期段階で、通常は液状であるか、または可溶性であるか可融性であり、加熱、触媒又は他の方法(例えば、紫外線、放射線等)により起こる化学的变化により、架橋し、3次元構造を有する不溶解性又は不融性の樹脂を形成することができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂等が含まれる。これらの中で、エポキシ樹脂と不飽和ポリエステル樹脂が3つの主な熱硬化性樹脂の中の代表的な2つである。熱可塑性樹脂と比較すると、熱硬化性樹脂は、優れた耐熱性、高い硬度、及び非常に優れた電気性能を有しており、そのため工業用及び家庭用の目的のために広く用いられている。しかし、熱硬化性樹脂は、本質的に硬いが、もろく、耐クラック性に乏しく、かつ硬化した後は靱性がより小さくなることから、多くの分野においてその応用を限定している。そのために、多くの研究は、熱硬化性樹脂の物理的な特性と機械的な特性のバランスがよりよくとれるようにするため、熱硬化性樹脂の靱性をいかに強化するかということに集中している。

【0003】

従来技術において、熱硬化性樹脂の靱性を強化するために、主に4つの方法がある。:(1)主鎖の可撓性を促進するための化学変成方法;(2)重合モノマーの分子量を増加させる方法;(3)熱硬化性樹脂の架橋密度を低下させる方法;(4)強靱化剤を添加する方法。これらの中で、現在のところ強靱化剤を添加する方法が熱硬化性樹脂を強靱化するのに最も効果的である。このような方法は、1960年代にMc GarryとWillnerによって考案され、そして彼らは、カルボキシル基末端ブタジエン-アクリロニトリル(CTBN)の液体をエポキシ樹脂プレポリマーと混合し、次に得られた混合物を特定の状態で硬化させることによりエポキシ樹脂の靱性を実質的に強化することができることを見出した。ここ数年は、CTBNで強化されたエポキシ樹脂に対する、CTBNの分子量、末端基の反応性、ニトリルの含有量、CTBNゴムとエポキシ樹脂マトリックスの界面密着性、硬化剤のタイプと使用量、硬化方法等の影響に研究が集中している。CTBNでエポキシ樹脂を強靱化することに加え、他のカルボキシル基末端ゴム(カルボキシル基末端ポリブタジエン(CTB)、カルボキシル基末端スチレン-ブタジエンゴム(CTBS)、カルボキシル基末端ポリエーテルゴム(CTPE)等)、及び種々のヒド

10

20

30

40

50

ロキシ基末端ゴム（液状ヒドロキシ基末端ニトリルゴム（HTBN）、ヒドロキシ基末端ポリブタジエン（HTPB）等）で強靱化したエポキシ樹脂を製造することについて研究が成された。例えば、非特許文献1；非特許文献2；非特許文献3；非特許文献4；非特許文献5参照。一般に、熱硬化性樹脂を強靱化する場合、ゴムは以下の状態で処理しなくてはならない：（1）ゴム相は硬化前の樹脂系中によく溶解させ、樹脂を架橋する間に相分離を生じさせ、樹脂マトリックス中に特定の粒子サイズで分散したゴムの微小領域を形成するのがよい。相分離を制御することは、ゴム相の粒子サイズに直接効果を及ぼす。そのため、従来技術によって熱硬化性樹脂を強靱化するときは、ゴム相の選択、工程を制御するための高度な要求のために大きな制限があり、さらに、操作が比較的複雑である。（2）ある範囲の強靱化効果を得るために、ゴムは、ゴム相と樹脂マトリックスの化学結合や良好な相溶性を与えるために、分子構造中に、樹脂マトリックスと反応可能な反応基を含まなければならない。（3）ある範囲の強靱化効果を得るために、ゴムは、通常比較的大量用いられ、これは、熱硬化性樹脂の耐熱性と強度を低下させる。要約すれば、熱硬化性樹脂を液体ゴムで強靱化する際には、4つの主な問題がある。：（1）熱硬化性樹脂は、通常熱ひずみ温度やガラス転移温度が高く、ガラス転移温度が低いゴムで強靱化すると、強化熱硬化性樹脂組成物は、通常、熱ひずみ温度やガラス転移温度が大幅に低下し、この結果、物品の耐熱性が低下し、熱硬化性樹脂の強度が低下する結果になる。（2）不飽和ポリエステル樹脂等のような熱硬化性樹脂に対する強靱化の効果は顕著ではない；（3）ゴムは粒子サイズが不安定であり、強化熱硬化性樹脂組成物の微細形態を、制御するのが難しく、その結果、物品の性能を容易に再現することができない。（4）クレーズが（標準アイゾット衝撃試験でのように）急速に成長するときは、もはや実質的な強靱化効果はない。

10

20

【0004】

上述の不利な点を克服するために、多くの試みがなされ、その中で最も効果的なものは、エポキシ樹脂をコア・シェル構造を有するゴム粒子で強靱化する方法である。このような方法は、エポキシ樹脂の靱性を強化することができ、しかもエポキシ樹脂のガラス転移温度はそのまま変化しない。しかしながら、このような強靱化方法は、クレーズが（標準アイゾット衝撃試験でのように）急速に成長するときの問題を効果的に解決することはできず、実質的な強靱化効果はない。さらに、樹脂のガラス転移温度を変化させないという事実は、熱ひずみ温度、即ち、耐熱性温度が低下しないということを示すものではなく、したがって、このような方法で、エポキシ樹脂に比較的高い熱ひずみ温度を付与することはできない。

30

【0005】

さらに、ゴムで変成された熱硬化性樹脂の耐熱性低下を克服するために、熱硬化性樹脂の変成を耐熱性が高い熱可塑性樹脂（例えば、末端官能基を有するポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミン樹脂（PEI）、ポリアリーールエーテルスルホン（PSF）等）で行う試みも最近行われている。しかし、このような系では、耐熱性を強化することはできても、強靱化効果は望めない。例えば、非特許文献2；非特許文献6参照。

【0006】

そのため、従来技術における課題は、熱硬化性樹脂の耐熱性を変えずに強靱性をいかに強化するかということである。

40

【非特許文献1】POLYMER TOUGHENING, CHARLES B. ARENDS編集, MARCEL DEKKER, INC. 出版, p. 131

【非特許文献2】Blending Modification of Polymers, WU Peixi及びZHANG Liucheng編集, China Light Industry Press出版, 1996, p. 311

【非特許文献3】LI Ningsheng及びSUN Zaijian著, Science and Engineering of Polymer Materials, No. 5, p. 8 - 13 (1987)

【非特許文献4】YAN Hengmei著, Applications of Engineering Plastics, No. 2, p. 45 - 52 (1989)

【非特許文献5】Epoxy Resins, CHEN PingおよびLIU Shengping編集, Chemical Industry

50

y Press出版, p. 126 - 138 (1999)

【非特許文献6】H.KISHI, Y-B. SHI, J. HUANG, A. F. YEE, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 32 (1997) 761 - 771

【発明の開示】

【0007】

上記を鑑みて、本発明者らは、熱硬化性樹脂を強靱化する分野において広く研究を行い、多くの実験の結果、熱硬化性樹脂を全硫化粉末ゴムで強靱化することにより、優れた強靱化効果を達成できることを見出し、さらに、全ての熱硬化性樹脂を強靱化するための好ましい方法を見出した。本発明は、上記の研究の成果に基づき完成されたものである。

【0008】

そのため、本発明の全般的な目的は、強化熱硬化性樹脂組成物、およびその製造方法を提供することであり、該強化熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂とその中に分散されたゴム粒子を含む。

【0009】

本発明の特定の目的は、全硫化粉末ゴムで強靱化した熱硬化性樹脂組成物を提供することである。強化熱硬化性樹脂組成物は以下のような特徴を持つ。(1) ゴム粒子は、平均粒子サイズ20~500nmで、熱硬化性樹脂マトリックス中に均一に分散されている。;(2) ゴム粒子はサイズが固定しており、ゴムの使用量や硬化方法が変化したとしてもそのまま変化せず、強化熱硬化性樹脂は性能が安定している。;(3) 特に、クレーズが(標準アイゾット衝撃試験でのように)急速に成長するときに、非常に有効な強靱化効果がある。;(4) 強化熱硬化性樹脂組成物は、耐衝撃性、強度、引っ張り応力、および耐熱性に優れており、適切に強靱化されると、熱硬化性樹脂組成物の衝撃強度、ガラス転移温度、及び熱ひずみ温度を向上することができる。

【0010】

本発明の他の特定の目的は、全硫化粉末ゴムで強靱化した熱硬化性樹脂組成物を製造する方法を提供することである。このような強化熱硬化性樹脂組成物を製造する方法は、従来技術と比べて、簡単で、容易で、かつコストパフォーマンスに優れた方法で行うことができる。

【0011】

本発明は、熱硬化性樹脂と、20~500nmの範囲の平均粒子サイズを有し、均一な構造で、ゲル含有量が75重量%以上のゴム粒子を含み、ゴム粒子の総重量と熱硬化性樹脂の総重量との比が(0.5~95):100である強化熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

本発明は、更に、前記の本発明による強化熱硬化性樹脂組成物の製造方法を提供し、その製造方法は、硬化助剤を添加すると共に、平均粒子サイズが20~500nmのゴム粒子と熱硬化性樹脂プレポリマーとを均一に混合し、次に得られた混合物を硬化して、前記強化熱硬化性樹脂組成物を得ることを含み、ここで、ゴム粒子の総重量と、熱硬化性樹脂プレポリマーの総重量の比は(0.5~95):100である。

【0013】

本発明のこれら及び他の目的、特徴、及び利益は、図面と併せての明細書全体を読むと明瞭になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の強化熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂と、平均粒径が20~500nm、好ましくは30~200nm、さらに好ましくは50~150nmのゴム粒子を含む。ゴム粒子は均一な構造であり、ゲル含有量が75重量%以上、好ましくは85重量%以上である。ゴム粒子と樹脂の重量比は(0.5~95):100、好ましくは(1~45):100、さらに好ましくは(1~30):100である。

【0015】

10

20

30

40

50

本発明による強化熱硬化性樹脂組成物において、連続した相としての熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂から選択される。

【0016】

本発明による強化熱硬化性樹脂組成物において、分散相としての、ゴム粒子は、好ましくは均一な構造を有しており、ゲル含有量が75重量%以上である。このようなゴム粒子は、2000年9月18日に本出願人により出願された国際出願W001/40356（米国特許第6,423,760号に対応）、及び2000年6月15日に本出願人により出願された中国特許出願第00109217.0号に記載されているように製造された全硫化粉末ゴムである。これら2つの文献は、参照によりここで引用される。全硫化粉末ゴム粒子は、全硫化粉末ニトリルゴム、全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴムから選択される。全硫化粉末ゴムとは、ゲル含有量が60重量%以上、好ましくは75重量%以上であり、分離剤を用いずに乾燥した後、自由に流動する細かなゴム粉末を意味する。このような粉末状のゴムは、ゴムラテックスに放射線を照射し架橋させ、ゴム粒子の粒子サイズを固定することにより得られる。

【0017】

本発明における強化熱硬化性樹脂組成物は、平均粒子サイズが20～500nmのゴム粒子を熱硬化性樹脂プレポリマーと均一に混合し、同時に硬化助剤や他の通常の助剤を添加し、次に前記強化熱硬化性樹脂組成物を得るために得られた混合物を硬化させることにより製造される。ゴム粒子と熱硬化性樹脂プレポリマーは、以下の2つの方法のどちらかに従って互いに混合される：a) 1段階法、即ち、前記ゴム粒子と前記熱硬化性樹脂プレポリマーを好ましい比で直接混合する；b) 2段階法、即ち、前記ゴム粒子を前記熱硬化性樹脂プレポリマーの一部と重量比（1～100）：100で予め混合し、マスターバッチをつくり、次に該マスターバッチを前記熱硬化性樹脂プレポリマーの残部と混合する。マスターバッチは、好ましくはゴム粒子と熱硬化性樹脂プレポリマーを重量比（5～50）：100、さらに好ましくは（5～30）：100で含む。混合を、1段階で行っても、又は2段階で行っても、混合物中のゴム粒子総重量と熱硬化性樹脂プレポリマー総重量の重量比は、（0.5～95）：100、好ましくは（1～45）：100、さらに好ましくは（1～30）：100とすべきである。本発明による方法において、硬化助剤は熱硬化性樹脂の分野において通常用いられているものであり、硬化剤及び/又は硬化助剤、又は架橋剤及び/又は架橋助剤、触媒等が含まれる。混合方法b)において、硬化助剤及び他の通常の助剤は、予備混合の段階で添加してもよいし、又は次の混合段階で添加してもよい。

【0018】

本発明の方法によると、ゴム粒子は好ましくは平均粒子サイズが30～200nm、より好ましくは50～150nmである。これらのゴム粒子は好ましくは均一な構造であり、ゲル含有量が75重量%以上、好ましくは85重量%以上である。

【0019】

本発明による強化熱硬化性樹脂組成物の製造に有用な熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂から選択される。

【0020】

本発明の方法に有用なゴム粒子は、2000年9月18日に本出願人により出願された国際出願W001/40356（米国特許第6,423,760号に対応）、及び2000年6月15日に本出願人により出願された中国特許出願第00109217.0号に記載されているように製造された全硫化粉末ゴムである。これら2つの文献は、参照によりここで引用される。全硫化粉末ゴム粒子は、全硫化粉末ニトリルゴム、全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴムから選択される。全硫化粉末ゴムとは、ゲル含有量が60重量%以上、好ましくは75重量%以上であり、分離剤を用いずに乾燥した後、自由に流動する細かなゴム粉末を意味する。このような粉末状のゴムは、ゴムラテックスに放射線を照射し架橋させ、ゴム粒子の粒子サイズを固定することにより得られる。このように全硫化粉末ゴムは、上記の熱硬化性樹脂と容易に混合することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明による方法では、熱硬化性樹脂プレポリマーを混合する温度、温度、時間、硬化助剤等を含む硬化（又は架橋）条件、及び用いられる装置は、熱硬化性樹脂の製造及び硬化（又は架橋）に通常用いられるものである。硬化助剤及びその量もまた、熱硬化性樹脂に通常用いられるものである。さらに、望むなら硬化助剤、架橋開始剤等の熱硬化性樹脂の製造に通常用いられている助剤を好適な量で添加することができる。熱硬化性樹脂のタイプによって、製造、硬化（架橋）等の条件は変更することができる。例えば、エポキシ樹脂の場合、通常、硬化剤及び他の化合物は、一般に、3本ロールミル、攪拌装置、ニーダ、1軸スクリュウ押出し機、2軸スクリュウ押出し機、2本ロールミル、密閉式混合機等のような通常の装置によって、まずエポキシ樹脂プレポリマーと均一に混合される。混合は、室温で行われる。得られた混合物を、脱気し、そして次に予熱された型に流し込み、ある温度で、一定の時間硬化させ、硬化エポキシ樹脂を形成する。通常の硬化剤としては、ポリアミン類（ジエチレントリアミン（DETA）、ジアミノジフェニルスルホン（DDS）、ジシアノジアミド（DICY）等）、無水物（フタル酸無水物（PA）、メチルテトラヒドロフタル酸無水物（MeTHPA）等）、ポリアミド類、及び他のポリマーから選択することができる。さらに、トリエタノールアミン等のような硬化促進剤を添加することもできる。不飽和ポリエステル樹脂の場合、それらのプレポリマーは、始めから、例えば、スチレン等のオレフィンモノマーのような重合性モノマーを含有しているため、有機過酸化物のような架橋開始剤を添加するだけで十分である。架橋開始剤や他の化合物を不飽和ポリエステル樹脂プレポリマーと均一に混合した後、得られた混合物は脱気することなく直接予熱された型に流し込まれ、ある温度で一定の時間硬化される。つまり、本発明の方法における熱硬化性樹脂は、従来技術において通常用いられている方法で製造、及び硬化することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明による強化熱硬化性樹脂組成物は、均一で安定した微細粒子サイズを有するゴム相を含み、その結果、特にクレーズが（標準アイゾット衝撃試験でのように）急速に成長する時に、非常に優れた強靱化効果を発揮する。本発明による強化熱硬化性樹脂組成物は、耐衝撃性、強度、引っ張り応力、および耐熱性に優れており、適切に強靱化されると、熱硬化性樹脂の衝撃強度、ガラス転移温度、及び熱ひずみ温度を向上することができる。本発明による強化熱硬化性樹脂組成物は、多くの応用分野で有用であり、該樹脂を製造する方法は、従来技術と比べて、簡単で、容易で、コストパフォーマンスに優れた方法で行うことができ、種々の熱硬化性樹脂を強靱化するのに適している。

【実施例】

【 0 0 2 3 】

本発明を以下の実施例を参照してさらに詳細に説明するが、以下の実施例は、いかなる場合も本発明を限定するものではない。言及しない限り、以下の実施例における部は重量部である。

【 0 0 2 4 】

実施例 1

マスターバッチの作製

20部の全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴム（トリメチロールプロパンを架橋助剤として、カルボキシル化ニトリルラテックス（Synthetic Resin Plant of Lanzhou Petrochemical Company, Gansu Province, Chinaより入手可能）中にカルボキシル化ニトリルラテックスの乾燥重量に対して3重量%添加し、得られた混合物に線量2.5 Mradの放射線を照射して、それを硬化し、次にスプレードライして製造される；ゲル含有量96.1重量%、平均粒子サイズ：約90 nm）を、100部のエポキシ樹脂プレポリマー（Wuxi Resins Plant, Jiangsu Province, Chinaから入手可能；製品名：E-44）と混合し、得られた混合物を次に3本ロールミルで3回粉碎し、全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴムとエポキシ樹脂プレポリマーのマスターバッチ（NMRT-1）を得た。

【 0 0 2 5 】

強化熱硬化性樹脂組成物の作製

24グラムのエポキシ樹脂プレポリマー（上記と同様）、43.2グラムのマスターバッチNMR-1、及び45グラムのメチルテトラヒドロフタル酸無水物（Jiaxing-DongfangChemical Factory, Zhejiang Province, Chinaより入手可能）を3つ口フラスコに入れ、次に恒温水槽で攪拌しながら90℃に加熱し、30分間混合する。得られた混合物に0.9グラムのトリエタノールアミン（Jiamusi Petrochemical Factory, Heilongjiang Province, Chinaより入手可能）を添加し、混合物を攪拌しながら5分間脱気する。次に得られた混合物を130℃に予熱されたポリテトラフルオロエチレンの型に入れ、130℃で1時間プレキュアさせ、冷却し、型から取り出し、次に110℃で16時間後アフターキュアさせ、物品を得る。物品の種々の特性について測定し、その結果を表1に要約する。この試料の透過型電子顕微鏡写真を図1に示す。図1において、その映像は、熱硬化性樹脂マトリックス中に分散した平均粒子サイズ約90nmのゴム粒子を表わす。

10

【0026】

実施例2

エポキシ樹脂プレポリマーとNMR-T-1をそれぞれ48グラムと14.4グラム用いた以外は実施例1と同様の処理手順である。結果を表1に要約する。

【0027】

実施例3

エポキシ樹脂プレポリマーとNMR-T-1をそれぞれ36グラムと28.8グラム用いた以外は実施例1と同様の処理手順である。結果を表1に要約する。

20

【0028】

実施例4

エポキシ樹脂プレポリマーとNMR-T-1をそれぞれ12グラムと57.6グラム用いた以外は実施例1と同様の処理手順である。結果を表1に要約する。

【0029】

実施例5

強靱な熱硬化性樹脂組成物の製造において、エポキシ樹脂プレポリマーを添加せず、マスターバッチNMR-T-1のみを72グラム用いた以外は実施例1と同様の処理手順である。結果を表1に要約する。

【0030】

30

実施例6

マスターバッチの製造

10部の全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴム（実施例1と同様）と、100部のエポキシ樹脂プレポリマー（実施例1と同様）とを混合し、得られた混合物を次に3本ロールミルで5回粉碎し、全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴムとエポキシ樹脂プレポリマーのマスターバッチ（NMR-T-2）を得た。

【0031】

強化熱硬化性樹脂組成物の作製

66グラムのNMR-T-2と、45グラムのメチルテトラヒドロフタル酸無水物（実施例1と同様）を3つ口フラスコに入れ、次に恒温水槽で攪拌しながら90℃に加熱し、30分間混合する。得られた混合物に0.3グラムのトリエタノールアミン（実施例1と同様）を添加し、混合物を攪拌しながら5分間脱気する。次に得られた混合物を130℃に予熱されたポリテトラフルオロエチレンの型に入れ、130℃で1時間プレキュアさせ、冷却し、型から取り出し、次に110℃で16時間アフターキュアさせ、物品を得る。物品の種々の特性について測定し、その結果を表1に要約する。

40

【0032】

実施例7

全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴムのかわりに、全硫化粉末ニトリルゴム（トリメチロールプロパントリアクリレートを架橋助剤として、ニトリルラテックス（Research and Development Center of Lanzhou Petrochemical Company, Gansu Province, Chinaか

50

ら入手可能；製品名：D I N G J I N G - 2 6) 中にニトリルラテックスの乾燥重量に対して3重量%を添加し、得られた混合物に線量2.5 Mradの放射線を照射して、硬化させ、次にスプレードライすることにより製造される；ゲル含有量：85.3重量%、平均粒子サイズ：約100nm)を用いた以外は実施例1と同様の処理手順である。結果を表1に要約する。

【0033】

比較例1

60グラムのエポキシ樹脂プレポリマー（実施例1と同様）、および45グラムのメチルテトラヒドロフタル酸無水物（実施例1と同様）を3つ口フラスコに入れ、次に恒温水槽で攪拌しながら90℃に加熱し、30分間混合する。得られた混合物に0.9グラムのトリエタノールアミン（実施例1と同様）を添加し、混合物を攪拌しながら5分間脱気する。次に得られた混合物を130℃に予熱されたポリテトラフルオロエチレンの型に入れ、130℃で1時間プレキュアさせ、冷却し、型から取り出し、次に110℃で16時間アフターキュアさせ、物品を得る。物品の種々の特性について測定し、その結果を表1に要約する。

【0034】

比較例2

60グラムのエポキシ樹脂プレポリマー（実施例1と同様）、7.2グラムのCTBN（Research institute of Lanzhou Petrochemical Company, Gansu Province, Chinaから入手可能；製品名：CTBN - 2 - 16）、および45グラムのメチルテトラヒドロフタル酸無水物（実施例1と同様）を3つ口フラスコに入れ、次に恒温水槽で攪拌しながら90℃に加熱し、30分間混合する。得られた混合物に0.9グラムのトリエタノールアミン（実施例1と同様）を添加し、混合物を攪拌しながら5分間脱気する。次に得られた混合物を130℃に予熱されたポリテトラフルオロエチレンの型に入れ、130℃で1時間プレキュアさせ、冷却し、型から取り出し、次に110℃で16時間アフターキュアさせ、物品を得る。物品の種々の特性について測定し、その結果を表1に要約する。

【0035】

比較例3

CTBNを28.8グラム用いた以外は比較例2同様の処理手順である。結果を表1に要約する。

【0036】

実施例8

マスターバッチの作製

10部の全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴム（トリメチロールプロパントリアクリレート）を架橋助剤として、カルボキシル化ニトリルラテックス（Synthetic Resin Plant of Lanzhou Petrochemical Company, Gansu Province, Chinaより入手可能）中にカルボキシル化ニトリルラテックスの乾燥重量に対して3重量%添加し、得られた混合物に線量2.5 Mradの放射線を照射し、硬化させ、次にスプレードライすることにより製造される；ゲル含有量：96.1重量%、平均粒子サイズ：90nm)を、100部の不飽和ポリエステル樹脂プレポリマー（Beijing Research and Design Institute of Glass Fiber Reinforced Materialsより入手可能；製品名：UP - 191）と混合し、得られた混合物を次に3本ロールミルで3回粉碎し、不飽和ポリエステル樹脂プレポリマーと全硫化粉末カルボキシル化ニトリルゴムとのマスターバッチ（NUP T - 1）を得た。

【0037】

強靱な熱硬化性樹脂組成物の製造

60グラムの不飽和ポリエステル樹脂プレポリマー（上記と同じ）、66グラムのマスターバッチNUP T - 1、および3グラムのメチルエチルケトン過酸化物（Beijing Research and Design Institute of Glass Fiber Reinforced Materialsより入手可能）の50%ジメチルフタレート溶液を3つ口フラスコに入れ、次に恒温水槽で攪拌しながら60℃に加熱し、30分間混合する。次に得られた混合物を90℃に予熱されたポリテトラフ

10

20

30

40

50

ルオロエチレンの型に入れ、90 で2時間硬化させ、冷却し、型から取り出し、物品を得る。物品の種々の特性について測定し、その結果を表2に要約する。

【0038】

比較例4

120グラムの不飽和ポリエステル樹脂プレポリマー(Beijing Research and Design Institute of Glass Fiber Reinforced Materials製:製品名:UP-191)、および3グラムのメチルエチルケトン過酸化物(Beijing Research and Design Institute of Glass Fiber Reinforced Materials製)の50%ジメチルフタレート溶液を3つ口フラスコに入れ、次に恒温水槽で攪拌しながら60 に加熱し、30分間混合する。次に得られた混合物を90 に予熱されたポリテトラフルオロエチレンの型に入れ、90 で2時間硬化させ、冷却し、型から取り出し、物品を得る。物品の種々の特性について測定し、その結果を表2に要約する。

【0039】

【表1】

表1

項目	ゴムと樹脂の重量比	アイゾット衝撃強度	曲げ強度	曲げ弾性率	ガラス転移温度*	熱ひずみ温度
単位	—	kJ/m^2	MPa	GPa	°C	°C
実施例1	12:100	22.3	81.4	2.76	114.2(DSC)	114.4
実施例2	4:100	14.3	97.9	2.90	113.2(DSC)	112.4
実施例3	8:100	17.1	88.1	2.71	110.6(DSC)	111.6
実施例4	16:100	19.4	81.9	2.43	111.4(DSC)	114.3
実施例5	20:100	25.4	76.5	2.43	109.6(DSC)	114.9
実施例6	10:100	18.3	87.7	2.76	105.1(DSC)	110.0
実施例7	12:100	16.1	77.6	2.52	114.4(DSC)	108.3
比較例1	0:100	11.4	102	3.18	108.9(DSC)	113.2
比較例2	12:100	15.9	86.6	2.66	107.0(DSC)	107.6
比較例3	48:100	16.2	23.0	1.07	-9.6(DMA)	91.6
試験基準	—	GB1843-96	GB9341-88	GB9341-88	—	GB1634-79

*エポキシ樹脂相のガラス転移温度

【0040】

【表2】

表2

項目	ゴムと樹脂の重量比	アイゾット衝撃強度	曲げ強度	曲げ弾性率	ガラス転移温度*	熱ひずみ温度
単位	—	kJ/m^2	MPa	GPa	°C	°C
実施例8	5:100	3.6	76.4	2.51	41.0	75.0
比較例4	0:100	2.8	84.6	2.92	38.3	70.8
試験基準	—	GB1843-96	GB9341-88	GB9341-88	—	GB1634-79

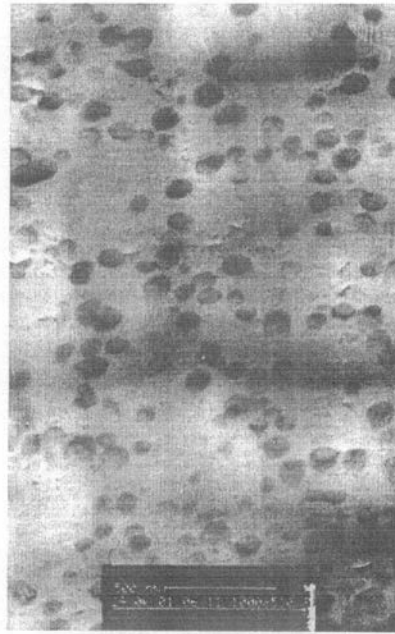
*不飽和ポリエステル樹脂相のガラス転移温度

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】図1は、実施例1で得られた試料の透過型電子顕微鏡写真である(倍率29,000)。図中に示す目盛りは500nmを表わし、粒子の映像は熱硬化性樹脂マトリックス中に分散した、平均粒子サイズ約90nmのゴム粒子を表わす。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 3/22 C F E

(73)特許権者 504144921

中国石油化工股 分 有限公司北京化工研究院
SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry
中国北京市朝 陽 区北三 環 東 路14号北京1442信箱
14 Beisanhuan Donglu, Chaoyang District, Beijing 100013, P.R. of China

(74)代理人 100116713

弁理士 酒井 正己

(74)代理人 100094709

弁理士 加々美 紀雄

(72)発明者 ホワン, ファン

中国人民共和国 ベイジン 100013 チャオヤン ディストリクト ベイサンホワン ドン
ルウ 14

(72)発明者 チャオ, ジンリヤン

中国人民共和国 ベイジン 100013 チャオヤン ディストリクト ベイサンホワン ドン
ルウ 14

(72)発明者 リウ, イーグン

中国人民共和国 ベイジン 100013 チャオヤン ディストリクト ベイサンホワン ドン
ルウ 14

(72)発明者 ジャン, シャオホン

中国人民共和国 ベイジン 100013 チャオヤン ディストリクト ベイサンホワン ドン
ルウ 14

(72)発明者 ガオ, ジャンミン

中国人民共和国 ベイジン 100013 チャオヤン ディストリクト ベイサンホワン ドン
ルウ 14

(72)発明者 ソン, ジーハイ

中国人民共和国 ベイジン 100013 チャオヤン ディストリクト ベイサンホワン ドン
ルウ 14

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 国際公開第01/040356(WO, A1)

特開平02-206656(JP, A)

特開平02-160859(JP, A)

特開平02-117948(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16

C08J 3/22