



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202028356 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：108143335

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 28 日

(51)Int. Cl.：

*C08L79/04 (2006.01)**C09J179/04 (2006.01)**C09J7/30 (2018.01)**C08J5/24 (2006.01)*

(30)優先權：2018/11/29 日本

2018-224300

(71)申請人：日商帝人股份有限公司 (日本) TEIJIN LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：堀川美希 HORIKAWA, MIKI (JP)；鈴木貴也 SUZUKI, TAKAYA (JP)；桑原広明 KUWAHARA, HIROAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 48 頁

(54)名稱

熱硬化性樹脂組成物、薄膜接著劑、預浸料及此等之製造方法

(57)摘要

本發明為提供一種以含有雙馬來醯亞胺化合物，與具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物為特徵之熱硬化性樹脂組成物。

202028356

【發明摘要】

【中文發明名稱】

熱硬化性樹脂組成物、薄膜接著劑、預浸料及此等之製造方法

【中文】

本發明為提供一種以含有雙馬來醯亞胺化合物，與具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物為特徵之熱硬化性樹脂組成物。

【指定代表圖】無
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

熱硬化性樹脂組成物、薄膜接著劑、預浸料及此等之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於熱硬化性樹脂組成物、含有該熱硬化性樹脂組成物之薄膜接著劑、預浸料及此等製造方法。更詳細為有關與金屬之接著性優良的熱硬化性樹脂組成物、含有該熱硬化性樹脂組成物之薄膜接著劑、含有該熱硬化性樹脂組成物之預浸料，及此等製造方法。

【先前技術】

【0002】熱硬化性樹脂組成物或含有此而成的薄膜接著劑可作為各種接著劑而廣泛被利用。但，對於航空機結構構件等要求高強度之用途，使用纖維強化複合材料與金屬材料之薄膜接著劑於接著時，有時無法得到充分的接著強度。因此，一般採用將金屬材料藉由表面處理而提高接著強度之手法。但，金屬材料之表面處理在接著步驟之前需要煩雜作業而有著需要過多時間的問題。又，於金屬材料之表面處理，一般使用含有氯等元素之鹵素化合物。鹵素化合物被分類為對於環境及毒物學上不佳的有害物質(毒性、敏化及致癌性)，有著對環境等影響之顧慮。

【0003】專利文獻1中記載欲更簡便地進行接著之未

使用接著接合底漆的金屬材料之表面處理方法。又，專利文獻2中記載未使用鹵素化合物的金屬材料之表面處理方法。但，在這些方法中，必須藉由表面處理之化成層的形成，故仍舊必須要煩雜作業。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]特表2016-524629號公報

[專利文獻2]日本特開2014-047353號公報

【發明內容】

[發明所解決的問題]

【0005】本發明之課題為提供一種與金屬材料之表面處理有無無關，但與金屬材料之接著性為優良的熱硬化性樹脂組成物。又，提供使用該熱硬化性樹脂組成物所構成的薄膜狀之接著劑或預浸料，及此等製造方法。

[解決課題的手段]

【0006】本發明者們發現含有雙馬來醯亞胺化合物、具有所定結構之三嗪化合物的熱硬化性樹脂組成物可解決上述課題而完成本發明。

【0007】解決上述課題之本發明為如以下所記載者。

【0008】[1]以含有雙馬來醯亞胺化合物、具有二胺基三嗪之結構之三嗪化合物者為特徵之熱硬化性樹脂組成

物。

【0009】[2]前述熱硬化性樹脂組成物中對於前述雙馬來醯亞胺化合物100質量份而言，含有前述三嗪化合物0.1～30質量份之[1]所記載的熱硬化性樹脂組成物。

【0010】[3]前述熱硬化性樹脂組成物中進一步含有熱塑性樹脂之[1]或[2]所記載的熱硬化性樹脂組成物。

【0011】上述[1]～[3]所記載的發明為含有雙馬來醯亞胺化合物及具有所定結構之三嗪化合物的熱硬化性樹脂組成物。該熱硬化性樹脂組成物亦可作為以下[4]所記載的薄膜接著劑或[11]所記載的預浸料之材料而利用。

【0012】[4]以含有基材纖維與熱硬化性樹脂組成物而成，且前述熱硬化性樹脂組成物含有雙馬來醯亞胺化合物，及具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物者為特徵之薄膜接著劑。

【0013】[5]前述熱硬化性樹脂組成物中對於前述雙馬來醯亞胺化合物100質量份而言含有前述三嗪化合物0.1～30質量份之[4]所記載的薄膜接著劑。

【0014】[6]前述熱硬化性樹脂組成物中進一步含有熱塑性樹脂之[4]或[5]所記載的薄膜接著劑。

【0015】[7]前述基材纖維為玻璃纖維或碳纖維之[4]至[6]中任一所記載的薄膜接著劑。

【0016】[8]每單位面積重量為50～1500g/m²之[4]至[7]中任一所記載的薄膜接著劑。

【0017】上述[4]～[8]所記載的發明為，上述[1]所記

載的熱硬化性樹脂組成物為藉由基材纖維而被載持之薄膜狀接著劑。

【0018】[9]以使基材纖維與熱硬化性樹脂組成物成為一體化為特徵之[4]所記載的薄膜接著劑的製造方法。

【0019】[10]前述一體化為對前述基材纖維含浸前述熱硬化性樹脂組成物之[9]所記載的薄膜接著劑的製造方法。

【0020】[11]以由強化纖維，與於由前述強化纖維所成的強化纖維層內所含浸的熱硬化性樹脂組成物所成，且前述熱硬化性樹脂組成物含有雙馬來醯亞胺化合物，與具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物者為特徵之預浸料。

【0021】[12]前述熱硬化性樹脂組成物對於前述雙馬來醯亞胺化合物100質量份而言，含有前述三嗪化合物0.1～30質量份之[11]所記載的預浸料。

【0022】[13]前述熱硬化性樹脂組成物中進一步含有熱塑性樹脂之[11]或[12]所記載的預浸料。

【0023】[14]前述強化纖維為碳纖維之[11]至[13]中任一所記載的預浸料。

【0024】上述[11]～[14]所記載的發明為上述[1]所記載的熱硬化性樹脂組成物含浸於強化纖維之預浸料。

【0025】[15]以使強化纖維與[1]至[3]中任一熱硬化性樹脂組成物成為一體化者為特徵之預浸料的製造方法。

[發明之效果]

【0026】本發明之熱硬化性樹脂組成物及含有此的薄膜接著劑，其特別對於金屬具有高接著性。

【實施方式】

[實施發明的型態]

【0027】以下對於本發明之熱硬化性樹脂組成物、薄膜接著劑、預浸料及此等製造方法之詳細說明。

【0028】

(1)熱硬化性樹脂組成物

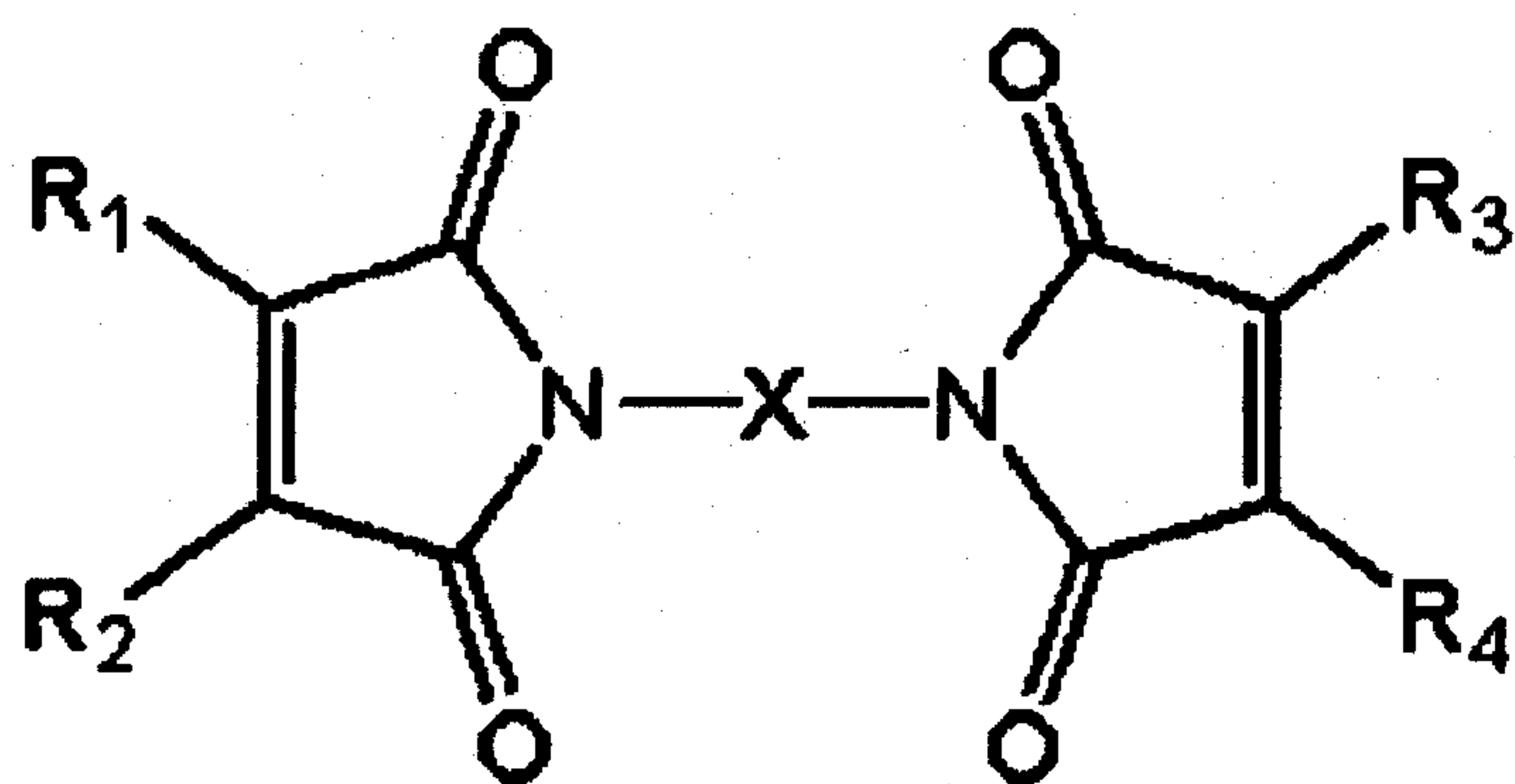
本發明之熱硬化性樹脂組成物為含有雙馬來醯亞胺化合物，與具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物。藉由該三嗪化合物於硬化反應時溶解於雙馬來醯亞胺化合物，同時三嗪環的 NH_2 基與金屬形成配位鍵而提高對金屬材料之接著性。

【0029】

(1-1)雙馬來醯亞胺化合物

作為添加於本熱硬化性樹脂組成物的雙馬來醯亞胺化合物(以下亦稱為「**BMI**」)，可使用過去公知的雙馬來醯亞胺化合物。例如可舉出下述化學式(1)所示雙馬來醯亞胺化合物。

【0030】



化 (1)

【0031】化學式(1)中， $R_1 \sim R_4$ 各獨立表示選自由-H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 及 $-\text{I}$ 所成群的基。對於X如後述。

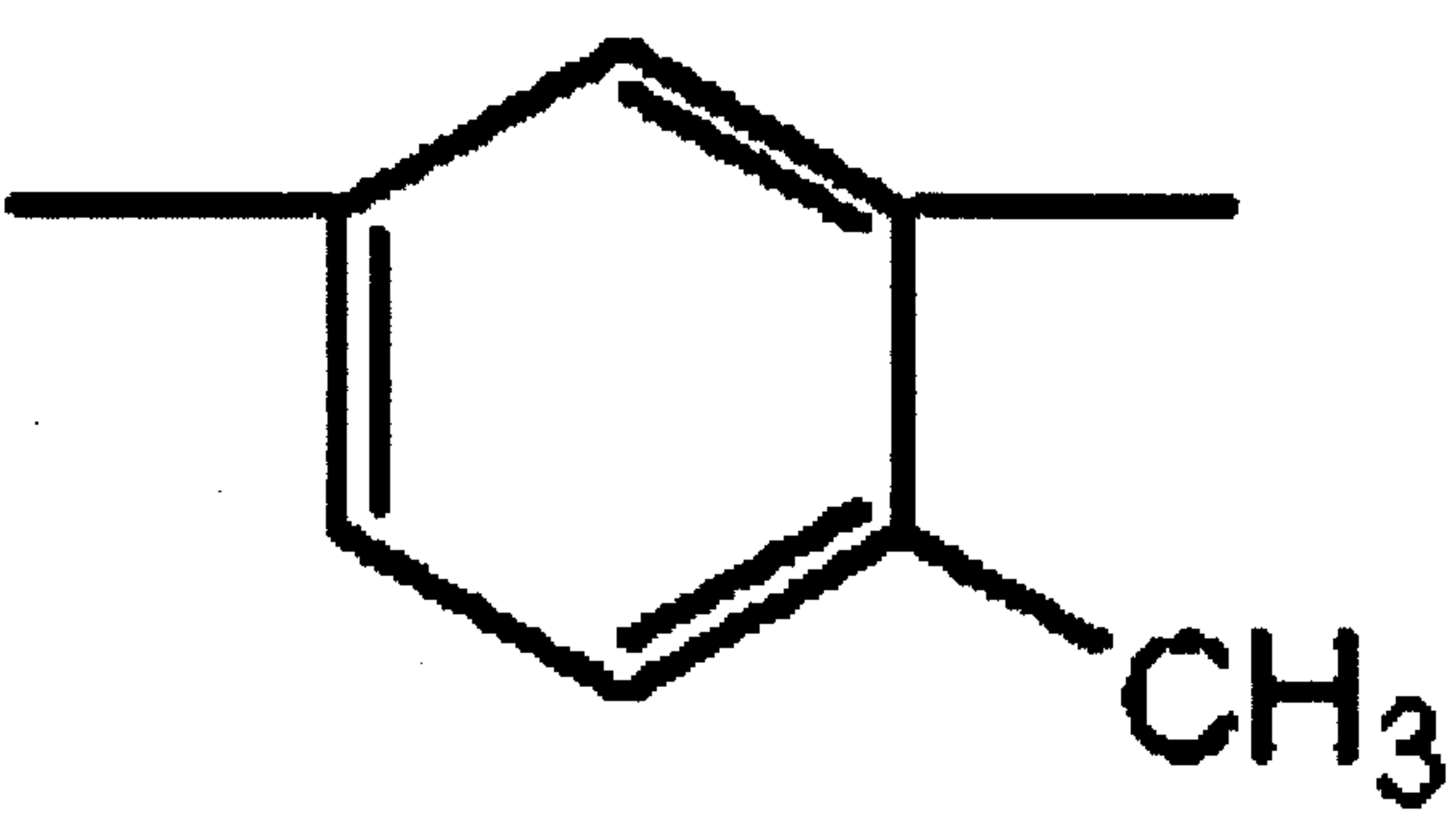
【0032】對於本發明，雙馬來醯亞胺化合物可為芳香族雙馬來醯亞胺及脂肪族雙馬來醯亞胺中任一種。本發明中，對於含於熱硬化性樹脂組成物之雙馬來醯亞胺化合物全體而言，芳香族雙馬來醯亞胺之量以70質量%以上者為佳。又，對於本發明，對於熱硬化性樹脂組成物之全體量的全雙馬來醯亞胺化合物之量以10質量%以上者為佳，以20質量%以上者為較佳，以30質量%以上者為特佳。

【0033】

(1-1-1)芳香族雙馬來醯亞胺化合物

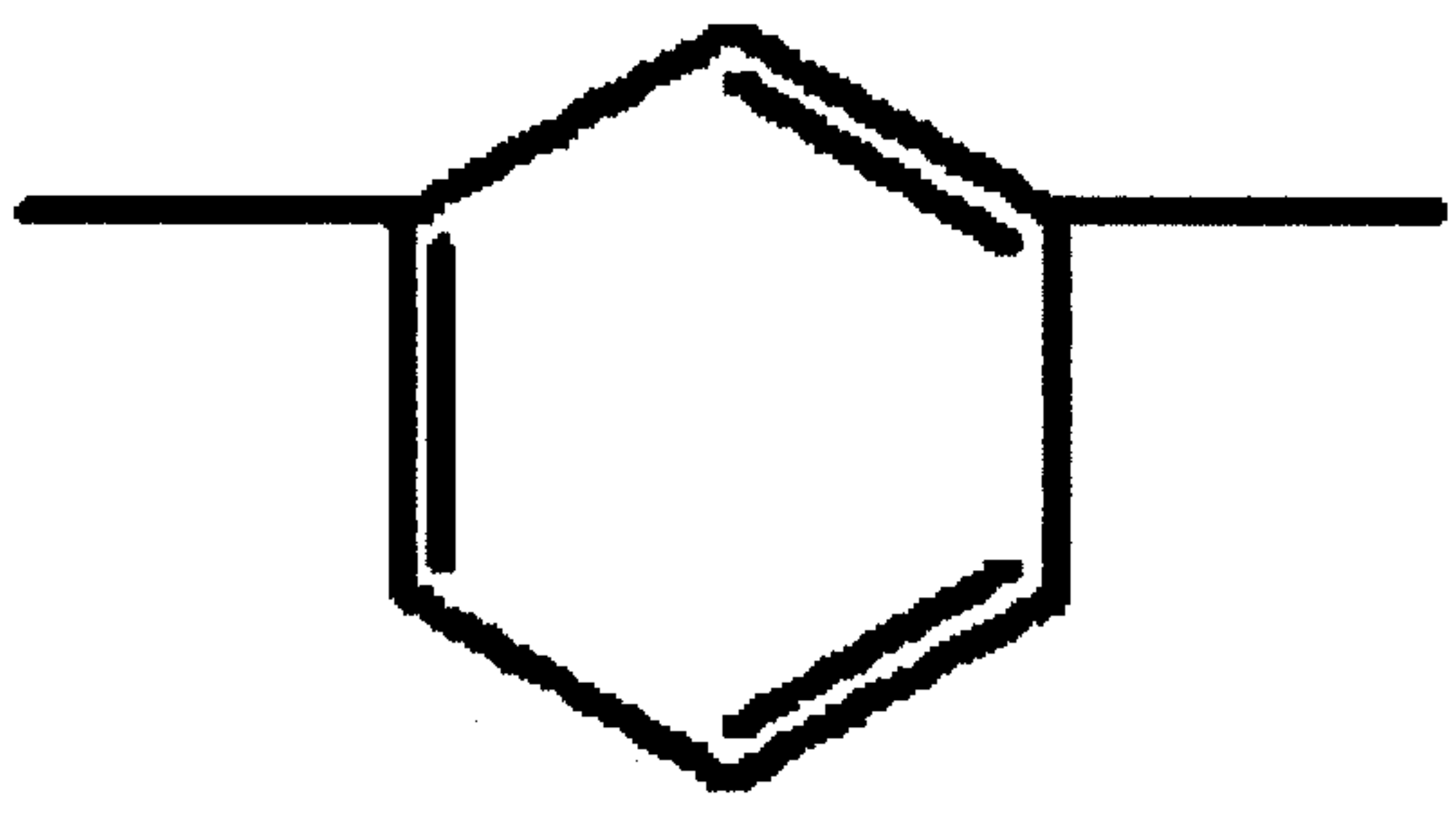
雙馬來醯亞胺化合物為含有芳香環結構時(以下亦稱為「芳香族雙馬來醯亞胺化合物」)，化學式(1)中之X以下化學式(2)~(8)所記載的結構者為佳。

【0034】



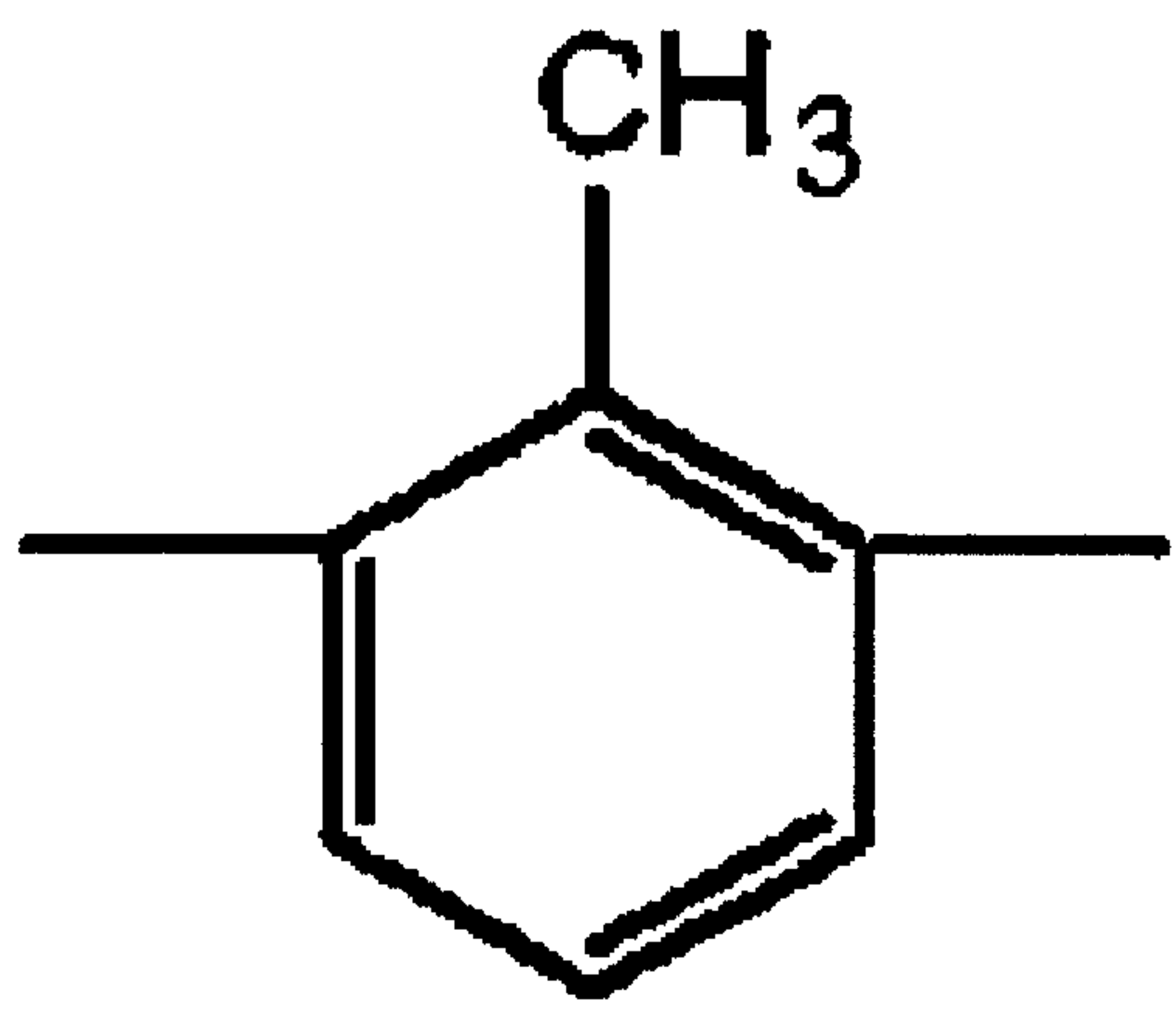
化 (2)

【 0035 】



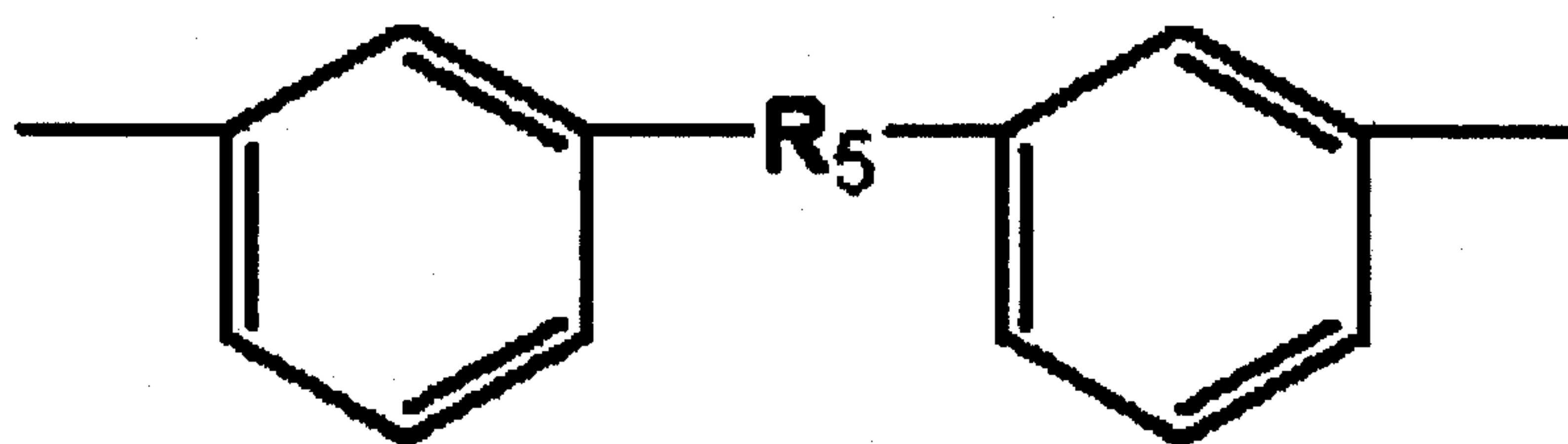
化 (3)

【 0036 】



化 (4)

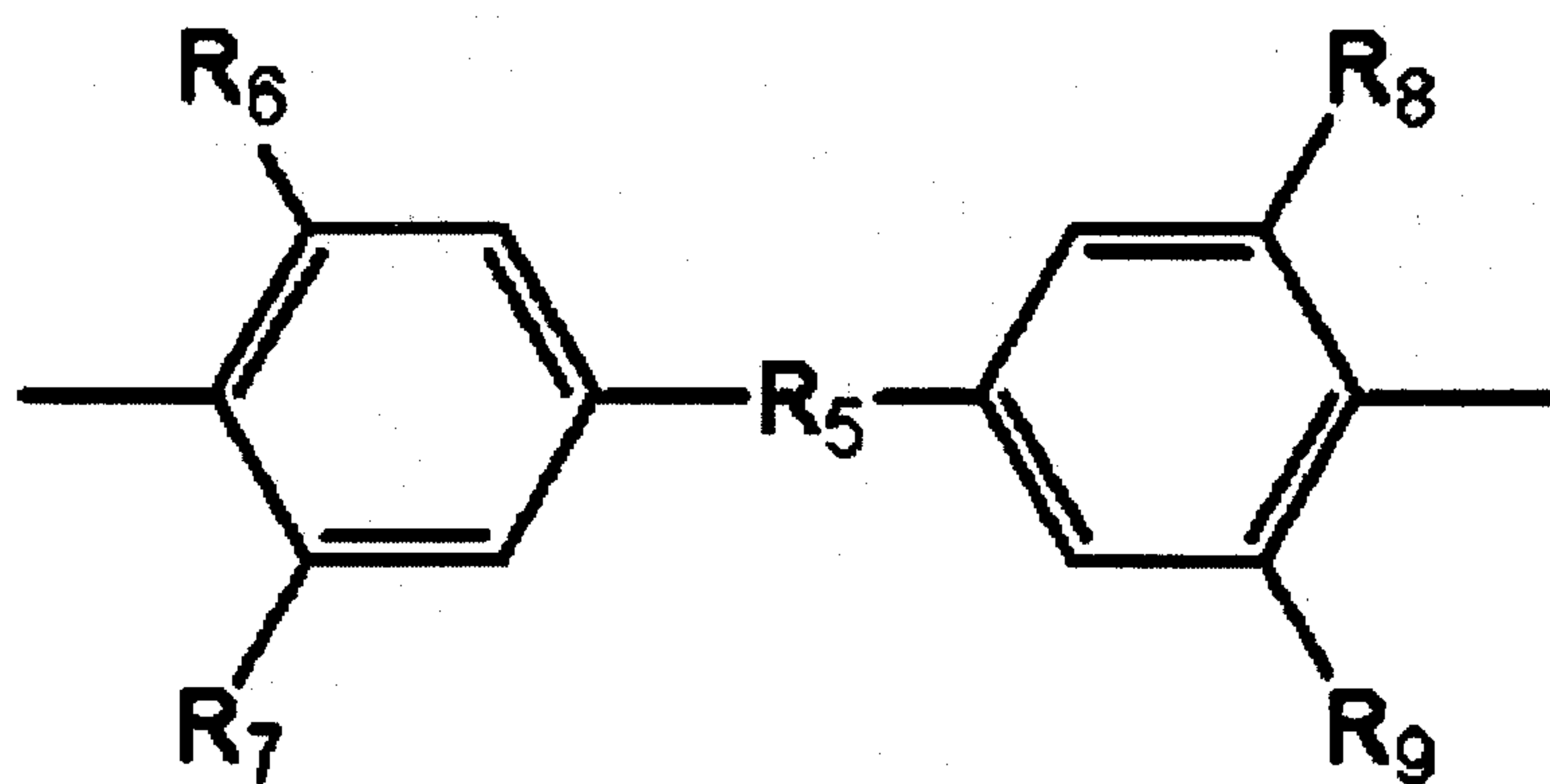
【 0037 】



化 (5)

【0038】化學式(5)中， R_5 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 。

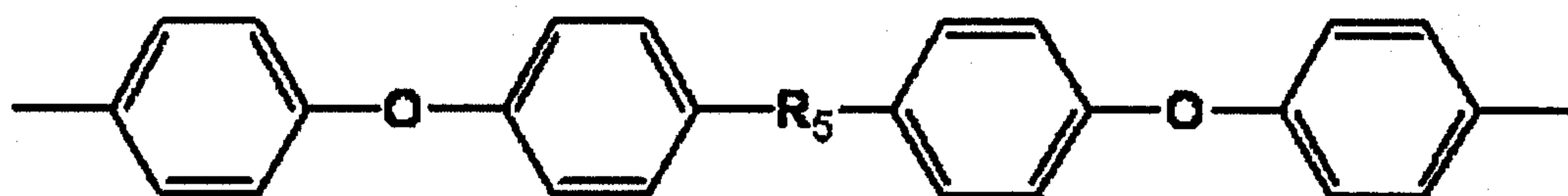
【0039】



化 (6)

【0040】化學式(6)中， R_5 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 。又， $R_6 \sim R_9$ 各獨立表示選自由 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 及 $-\text{I}$ 所成群的基。

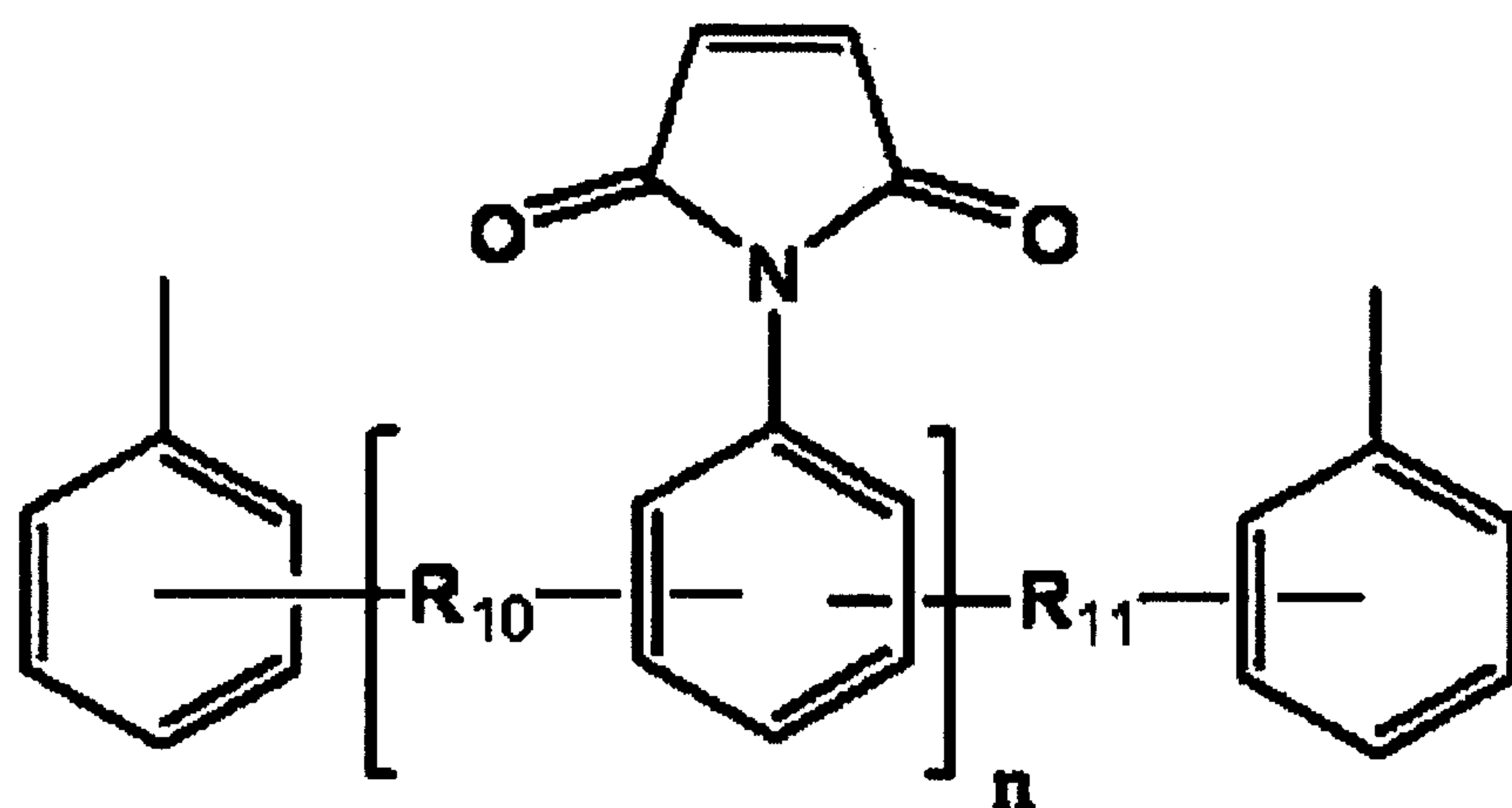
【0041】



化 (7)

【0042】化學式(7)中， R_5 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 。

【 0043 】



化 (8)

【 0044 】 化學式 (8) 中， $R_{10} \sim R_{11}$ 各獨立表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 。化學式 (8) 中， n 為 $0 \sim 0.5$ 。

【 0045 】 作為如此芳香族雙馬來醯亞胺化合物，可舉出 N, N' -4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、 N, N' -4,4'-二苯基醚雙馬來醯亞胺、 N, N' -*m*-伸苯基雙馬來醯亞胺、 N, N' -*p*-伸苯基雙馬來醯亞胺、 N, N' -*m*-甲苯雙馬來醯亞胺、 N, N' -4,4'-亞聯苯雙馬來醯亞胺、 N, N' -4,4'-(3,3'-二甲基亞聯苯)雙馬來醯亞胺、2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、 N, N' -4,4'-二苯基砜雙馬來醯亞胺、 N, N' -4,4'-二苯甲酮雙馬來醯亞胺等。

【 0046 】 由加熱硬化後之耐熱性的觀點來看，以 N, N' -4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、 N, N' -4,4'-二苯基醚雙馬來醯亞胺、 N, N' -*m*-甲苯雙馬來醯亞胺、2,2-雙[4-(4-

馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、4-甲基-1,3-仲苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基砒雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯甲酮雙馬來醯亞胺為佳，以N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基醚雙馬來醯亞胺、N,N'-m-甲苯雙馬來醯亞胺、2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、4-甲基-1,3-仲苯基雙馬來醯亞胺為特佳。這些芳香族雙馬來醯亞胺化合物可單獨下使用，亦可合併2種類以上使用。

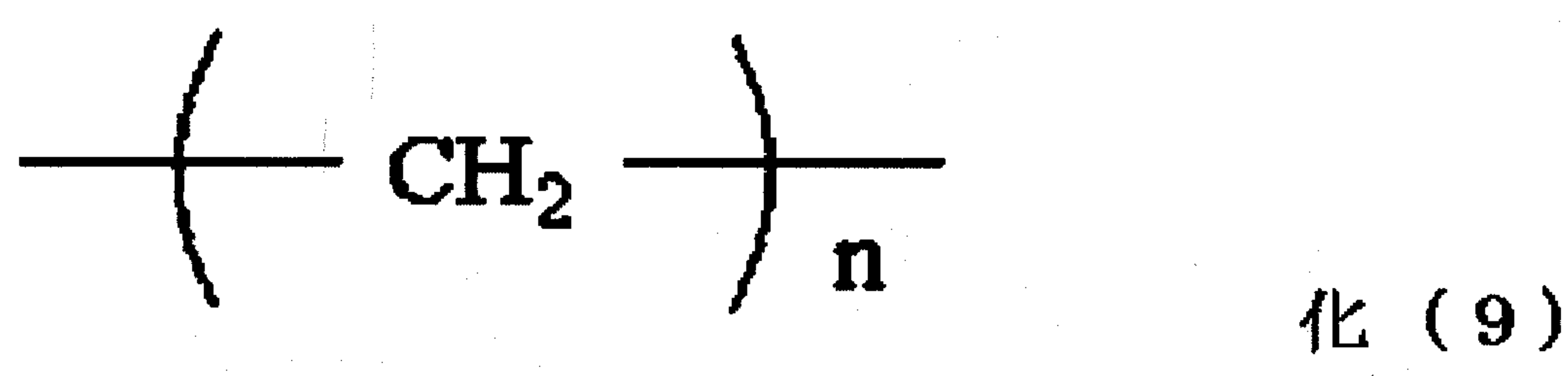
【0047】於本熱硬化性樹脂組成物中之芳香族雙馬來醯亞胺化合物的含有量對於本熱硬化性樹脂組成物之全質量而言，以10～80質量%者為佳，以20～65質量%者為較佳，以25～60質量%者為特佳。芳香族雙馬來醯亞胺化合物之含有量未達10質量%時，使用本熱硬化性樹脂組成物所製作的薄膜接著劑之耐熱性有變低之傾向。芳香族雙馬來醯亞胺化合物之含有量若超過80質量%時，使用本熱硬化性樹脂組成物所製作的薄膜接著劑之可操作性有變低之傾向。

【0048】

(1-1-2)脂肪族雙馬來醯亞胺化合物

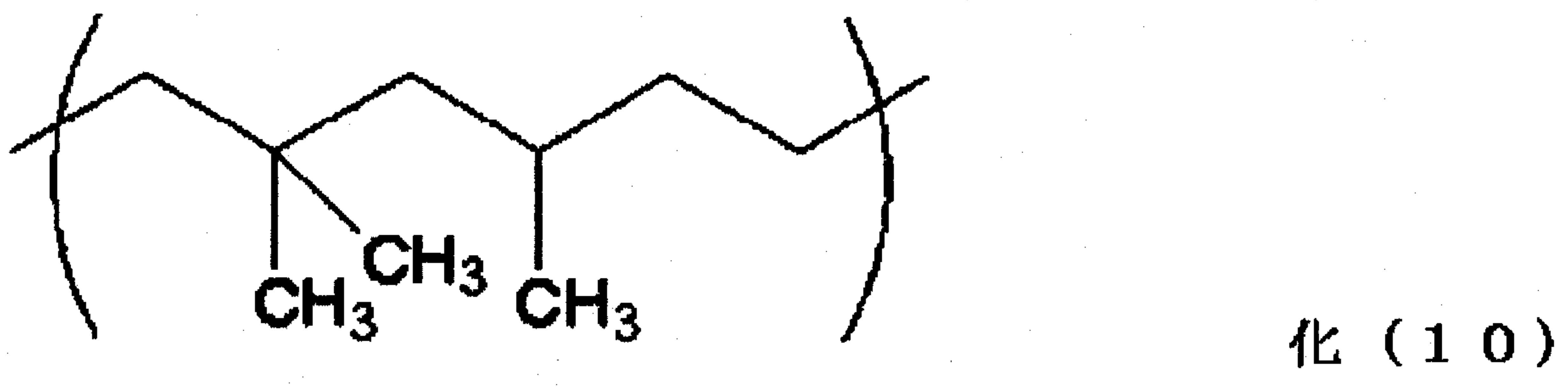
雙馬來醯亞胺化合物為未含有芳香環結構時(以下亦稱為「脂肪族雙馬來醯亞胺化合物」)，化學式(1)中之X以以下化學式(9)～(11)所記載的結構者為佳。

【0049】

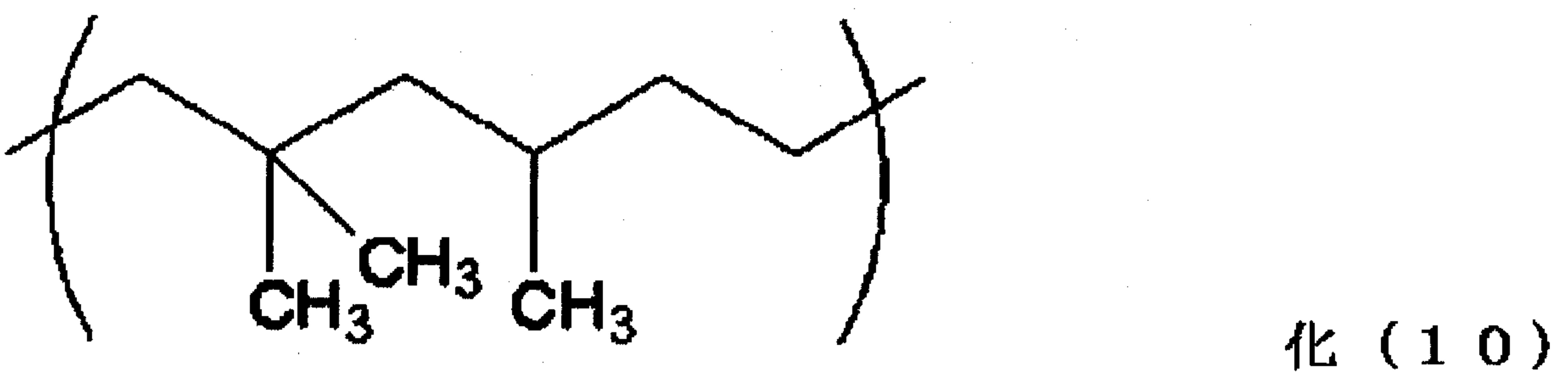


【 0050 】 化學式 (9) 中 ， n 為 10 以下的 整 數 ， 以 1 、 2 、 3 、 4 、 6 為 佳 。

【 0051 】



【 0052 】



【 0053 】 作為 如此 脂肪 族 雙 馬 來 醯 亞 胺 化 合 物 ， 可 舉 出 1,6'-雙 馬 來 醯 亞 胺 -(2,2,4-三 甲 基)己 烷 、 六 亞 甲 基 二 胺 雙 馬 來 醯 亞 胺 、 N,N'-1,2-伸 乙 基 雙 馬 來 醯 亞 胺 、 N,N'-1,3-伸 丙 基 雙 馬 來 醯 亞 胺 、 N,N'-1,4-四 亞 甲 基 雙 馬 來 醯 亞 胺 。

以 1,6'-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、六亞甲基二胺雙馬來醯亞胺為特佳。脂肪族雙馬來醯亞胺化合物可單獨下使用，亦可合併2種類以上使用。

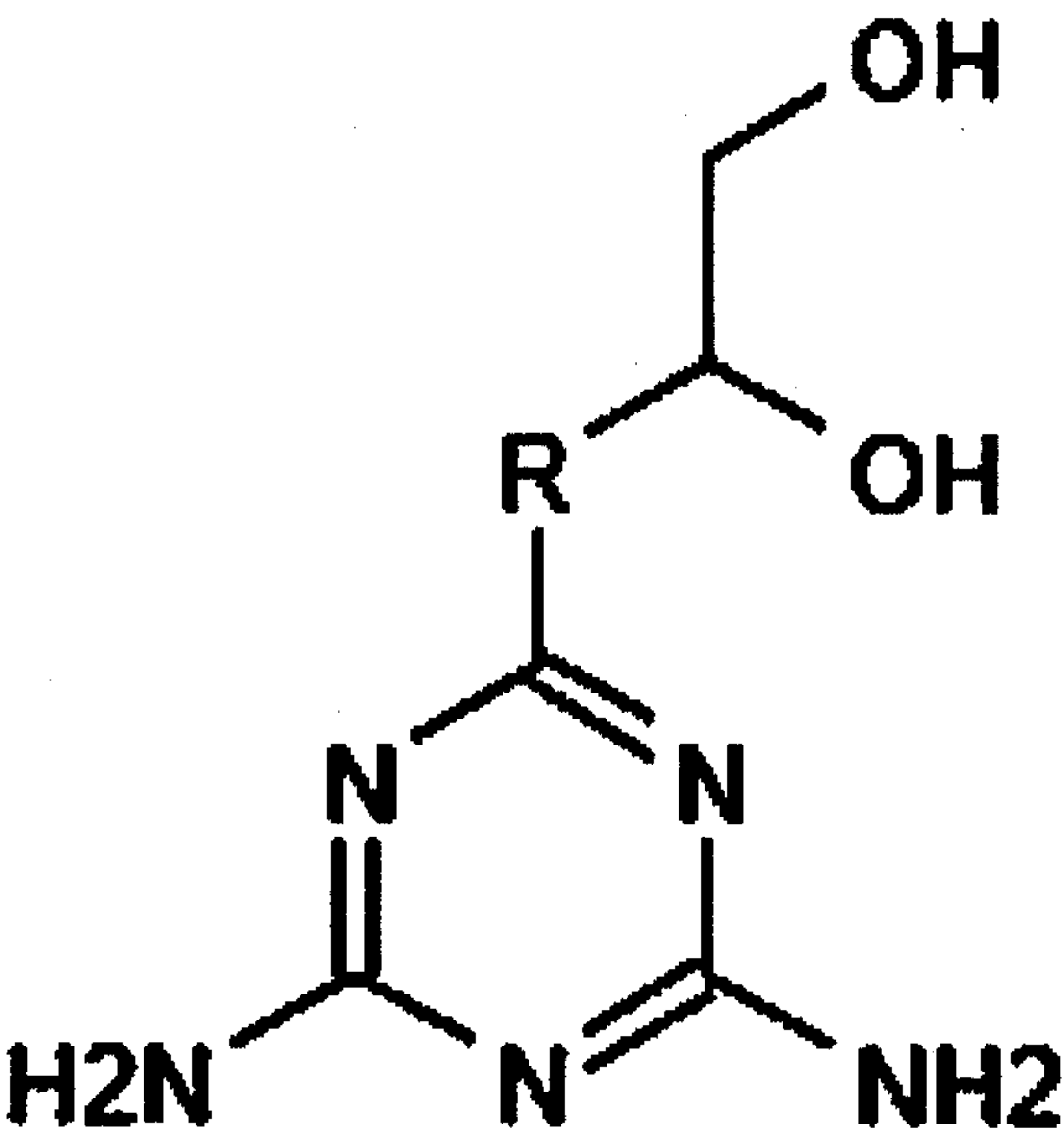
【0054】於本熱硬化性樹脂組成物中之脂肪族雙馬來醯亞胺化合物的含有量對於熱硬化性樹脂組成物之全質量而言以3～30質量%者為佳，以5～20質量%者為較佳，以7～15質量%者為特佳。脂肪族雙馬來醯亞胺化合物之配合量為未達3質量%時，使用本熱硬化性樹脂組成物所製作的薄膜接著劑之可操作性容易降低。脂肪族雙馬來醯亞胺化合物之含有量超過30質量%時，本熱硬化性樹脂組成物之硬化物的耐熱性容易降低。

【0055】

(1-2)三嗪化合物

使用於本發明的三嗪化合物為具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物。例如可舉出下述化學式(12)～(14)所示三嗪化合物。

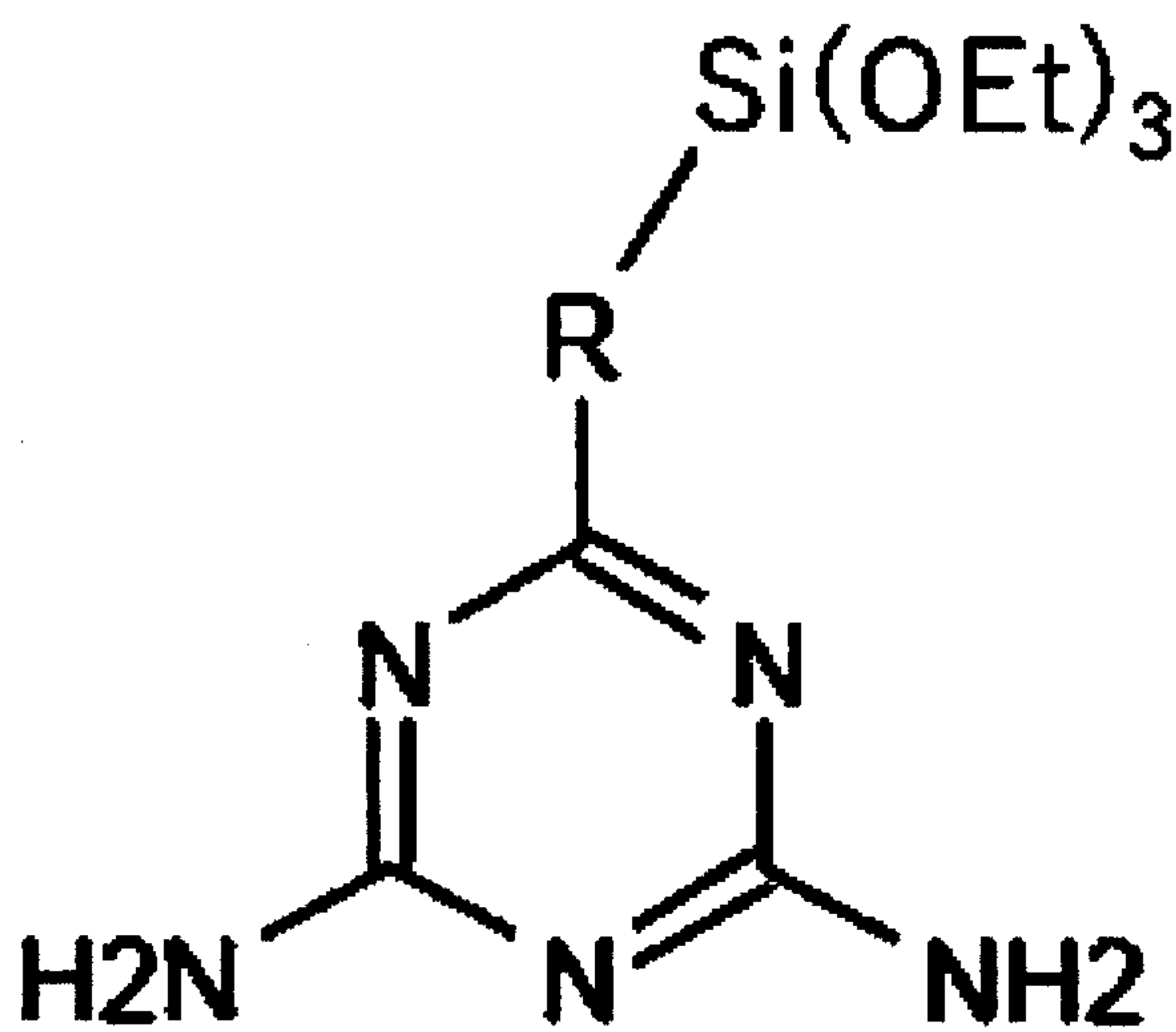
【0056】



化（ 1 2 ）

【 0057 】 其中，化學式(12)中，R以碳數1～15的脂肪族鏈者為佳。

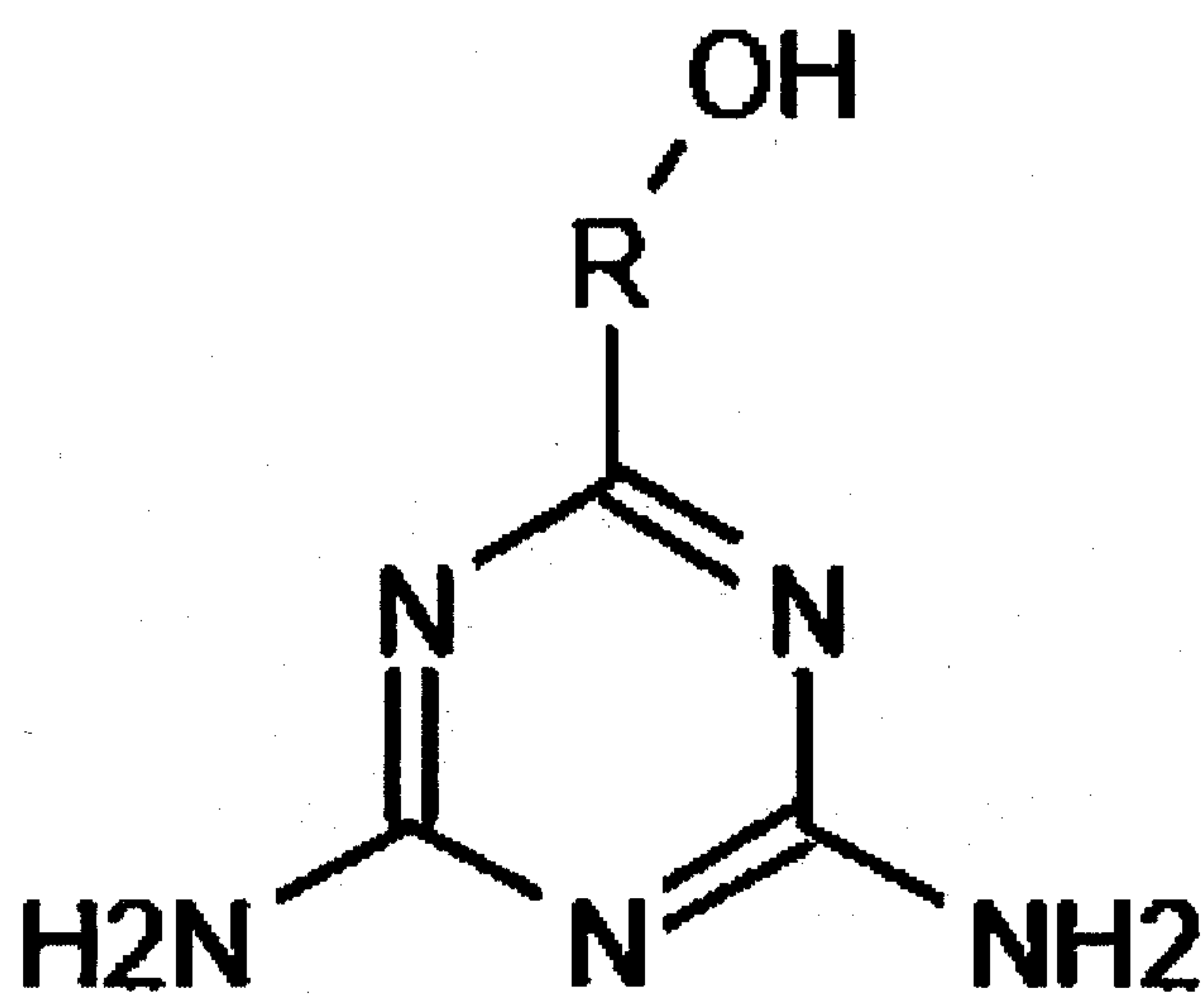
【 0058 】



化（ 1 3 ）

【 0059 】 其中，化學式(13)中，R以碳數1～15的脂肪族鏈者為佳。

【 0060 】



化 (1 4)

【 0061 】 其中，化學式(14)中，R以碳數1～15的脂肪族鏈者為佳。

【 0062 】 對於本發明，作為具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物，以具有OH基之化合物為佳，以具有2個以上的OH基之化合物為佳。具有OH基之化合物除可賦予與金屬之接著性，亦可賦予OH基與樹脂之接著性，故可進一步提高金屬與樹脂之接著性。

【 0063 】 又，作為對於本發明中具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物，該熔點以100℃以上者為佳。具有熔點為100℃以上之二胺基三嗪結構的三嗪化合物，特別作為使用於蜂窩夾芯板之薄膜接著劑，因具有優良圓角形成性故較佳。且，所謂圓角(Fillet)表示，於成形時溫度提高之同時，樹脂之黏度降低而於蜂窩狀端部所形成的樹脂塊。

有形成圓角時可提高接著面積，提高蜂窩狀與表皮材之接著性。

【0064】於本熱硬化性樹脂組成物中之上述三嗪化合物的含有量，對於含於熱硬化性樹脂組成物之雙馬來醯亞胺化合物100質量份而言，以0.1～30質量份者為佳，以1～20質量份者為較佳，以1～10質量份者為特佳。未達0.1質量時，特別有與金屬材料之接著性降低的傾向。

【0065】於本熱硬化性樹脂組成物中，三嗪化合物可分散於雙馬來醯亞胺化合物中，亦可該一部分或全部溶解於雙馬來醯亞胺化合物中。未溶解之三嗪化合物藉由硬化反應時之加熱可溶解於雙馬來醯亞胺化合物中。

【0066】

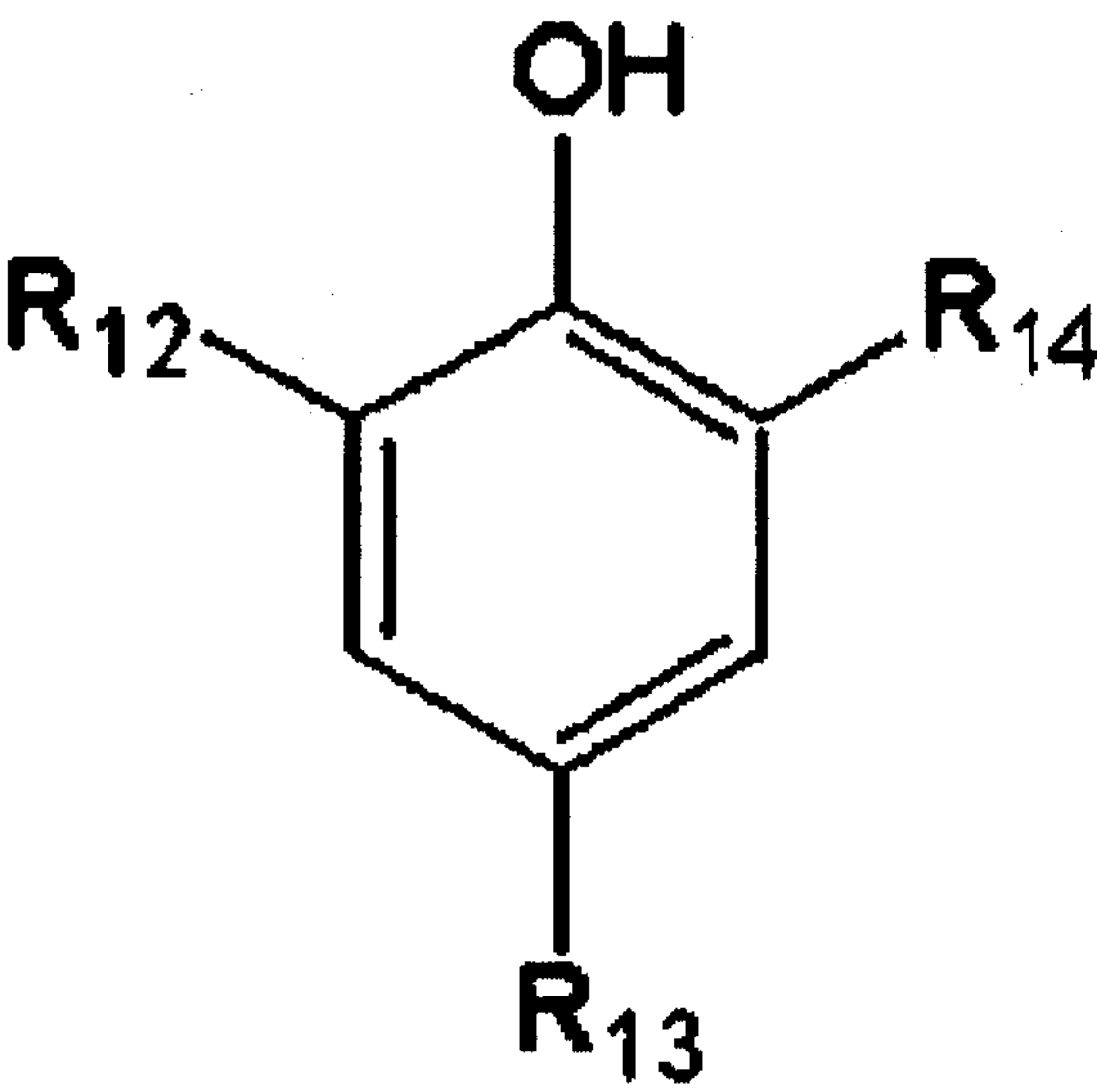
(1-3)共反應物質

本發明之熱硬化性樹脂組成物以含有共反應物質者為佳。該共反應物質在室溫為液狀者為佳。作為如此共反應物質，有例示出烯基酚及/或烯基酚醚。

【0067】烯基酚醚為藉由酚系化合物與烯基鹵化物之反應而得。將烯基酚醚藉由克萊森重排(Claisen rearrangement)可得到烯基酚(日本特開昭52-994號公報)。於烯基酚及/或烯基酚醚化合物中，可含有該轉移結構體。

【0068】作為烯基酚及/或烯基酚醚，以烯丙基酚、甲基烯丙基酚或此等醚為佳。特別以以下化學式(15)～(19)之化合物為佳。

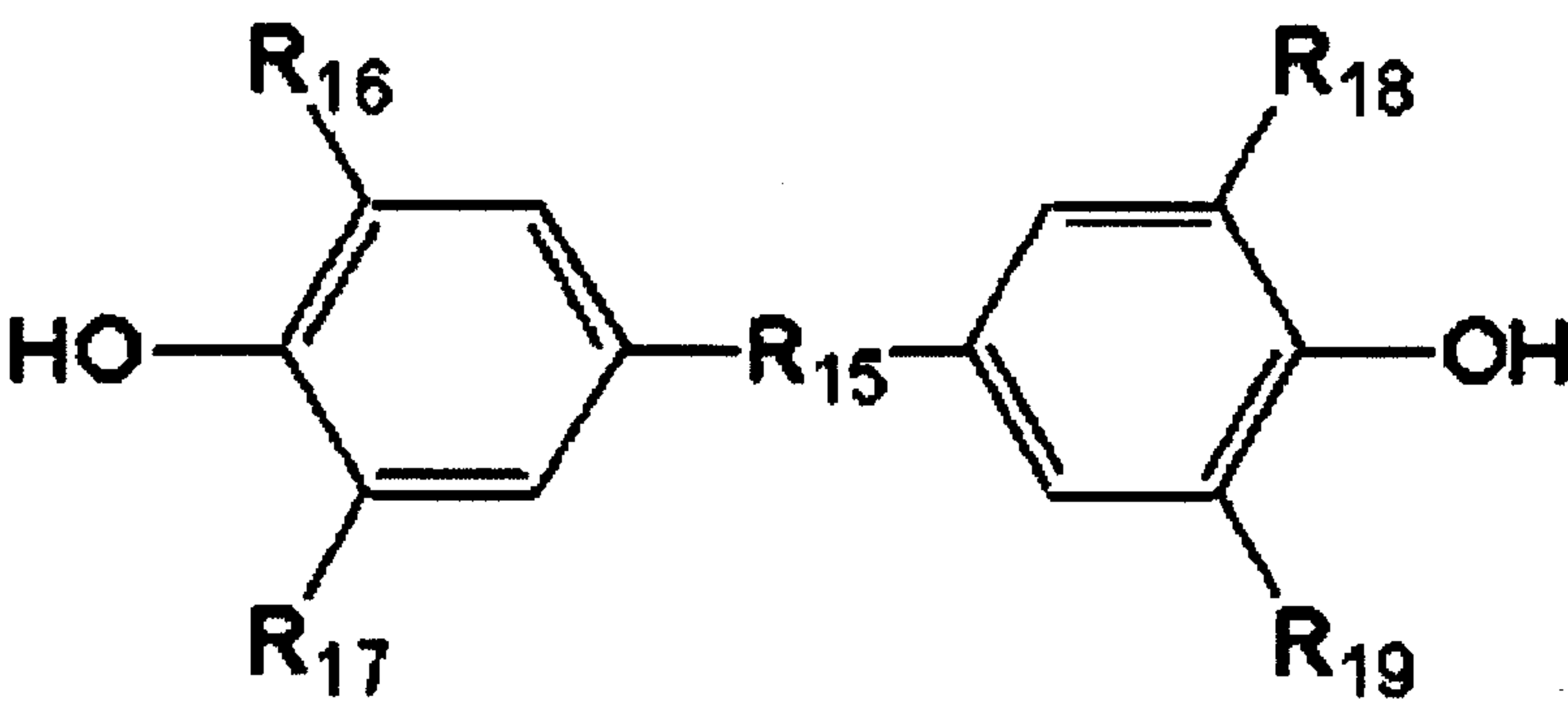
【 0069 】



化 (1 5)

【 0070 】 化學式 (15) 中， R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 各獨立為氫或碳數 2 ~ 10 的烯基，較佳為烯丙基或丙烯基。但， R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 的至少 1 個為碳數 2 ~ 10 的烯基。

【 0071 】



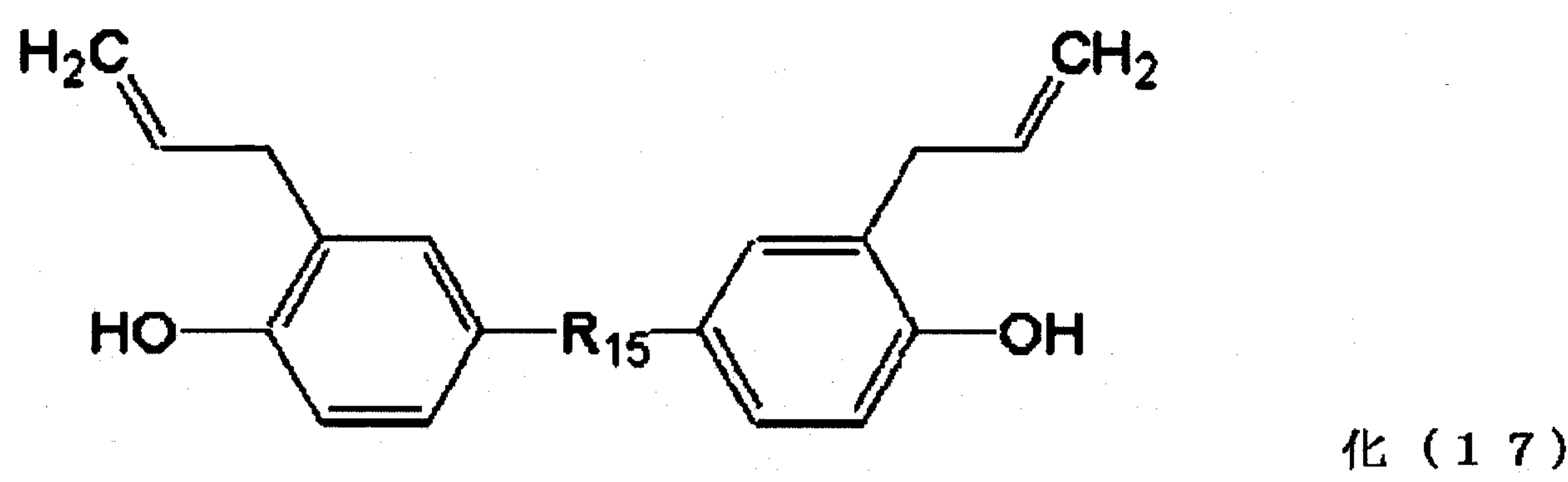
化 (1 6)

【 0072 】 化學式 (16) 中， R_{15} 為直接鍵結、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 或 $-SO_2-$ 。 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 各獨立為氫或碳數 2 ~ 10 的烯基，較佳為烯丙基或丙烯

基。但， R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 的至少1個為碳數2～10的烯基。

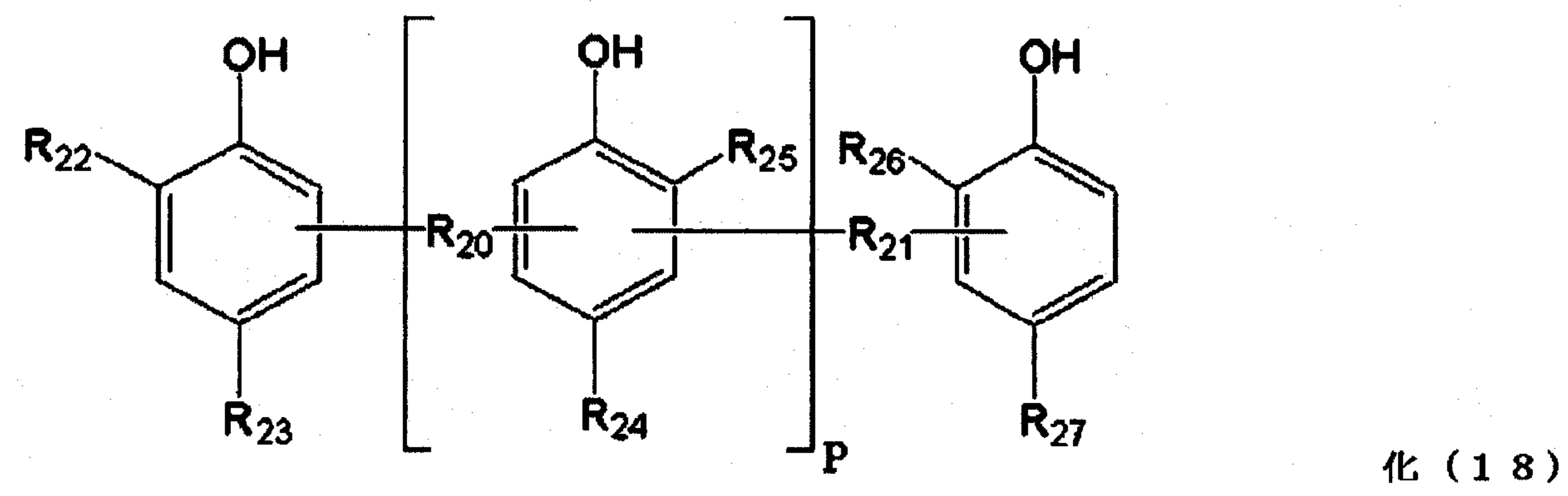
化學式(16)中，以以下的化學式(17)之化合物為特佳。

【0073】



【0074】化學式(17)中， R_{15} 表示直接鍵結、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 或 $-SO_2-$ 。

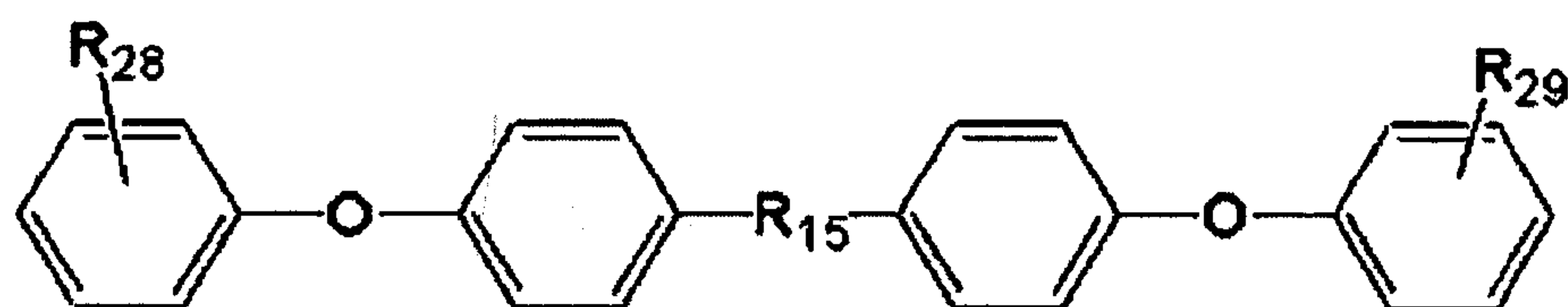
【0075】



【0076】化學式(18)中， R_{20} 、 R_{21} 為直接鍵結、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 或 $-SO_2-$ 。 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 各獨立為氫、碳數1～4的烷基或碳數2～10

的烯基，較佳為烯丙基或丙烯基。但， R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的至少1個為碳數2～10的烯基。 P 為0～10的整數。

【0077】



化(19)

【0078】化學式(19)中， R_{15} 表示直接鍵結、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 。 R_{28} 、 R_{29} 各獨立為氫、碳數1～4的烷基，或碳數2～10的烯基，較佳為烯丙基或丙烯基。但， R_{28} 、 R_{29} 的至少1個為碳數2～10的烯基。

【0079】作為如此烯基酚或烯基酚醚化合物，可舉出O,O'-二烯丙基雙酚A、4,4'-二羥基-3,3'-二烯丙基二苯基、雙(4-羥基-3-烯丙基苯基)甲烷、2,2'-雙(4-羥基-3,5-二烯丙基苯基)丙烷、2,2'-二烯丙基雙酚F、4,4'-二羥基-3,3'-二烯丙基二苯基醚、4,4'-雙-O-丙烯基苯氧基-二苯甲酮等。此等中亦因加熱硬化後的玻璃轉移點為高，以O,O'-二烯丙基雙酚A、2,2'-雙(4-羥基-3,5-二烯丙基苯基)丙烷、2,2'-二烯丙基雙酚F等為佳。O,O'-二烯丙基雙酚A因可降低樹脂組成物之黏度故特佳。在本熱硬化性樹脂組成物中，烯基酚及/或烯基酚醚可單獨下使用，亦可混合2種類以上後使用。

【0080】烯基酚及/或烯基酚醚化合物為作為雙馬來醯亞胺化合物之硬化劑而發揮其功能。於本熱硬化性樹脂組成物中之配合量，以5～70質量%者為佳，以10～50質量%者為較佳，以15～40質量%者為特佳。本熱硬化性樹脂組成物為藉由將烯基酚及/或烯基酚醚化合物以上述所定範圍內適宜地含有，可調整黏度，且可得到良好操作性。又，於本熱硬化性樹脂組成物中之烯基酚及/或烯基酚醚化合物的含有量，對於含於熱硬化性樹脂組成物之雙馬來醯亞胺化合物100質量份而言，以10～400質量份者為佳，以25～250質量份者為較佳，以40～150質量份者為特佳。藉由將雙馬來醯亞胺化合物與烯基酚及/或烯基酚醚化合物之配合量的比例調整在該範圍，可使其成為具有優良操作性與硬化物之機械特性的熱硬化性樹脂組成物。

【0081】

(1-4)熱塑性樹脂

本樹脂組成物以含有熱塑性樹脂者為佳。作為熱塑性樹脂，可使用公知的熱塑性樹脂。

作為熱塑性樹脂，可舉出聚醚磺、聚磺、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺等。

【0082】添加熱塑性樹脂時，該含有量以0.1～40質量%者為佳，以0.1～30質量%者為較佳，以1～20質量%者為特佳。熱塑性樹脂之含有量未達0.1質量%時，有著樹脂組成物之黏度未充分地上升，且接著性並不充分的情況產生。熱塑性樹脂之含有量過高時，有著樹脂組成物之黏度

變高，可操作性顯著惡化的情況產生。

【0083】於本發明之熱硬化性樹脂組成物中可使用可溶性熱塑性樹脂(以下亦稱為「可溶性熱塑性樹脂」)及不溶性熱塑性樹脂(以下亦稱為「不溶性熱塑性樹脂」)中任一種。

【0084】

(1-4-1)可溶性熱塑性樹脂

對於本發明，所謂可溶性熱塑性樹脂表示，於180℃下一部分或全部溶解於熱硬化性樹脂組成物中之熱塑性樹脂的意思。可溶性熱塑性樹脂溶解於熱硬化性樹脂組成物中，可增加熱硬化性樹脂組成物之黏度。

【0085】作為可溶性熱塑性樹脂，可舉出聚醚砜、聚砜、聚醯亞胺、聚醯亞胺等。

【0086】添加可溶性熱塑性樹脂時，該含有量以0.1～40質量%者為佳，以1～30質量%者為較佳。可溶性熱塑性樹脂之含有量未達0.1質量%時，熱硬化性樹脂組成物之黏度不能充分地上升，且恐怕導致熱硬化性樹脂組成物之流出。可溶性熱塑性樹脂的含有量過高時，有著熱硬化性樹脂組成物之黏度變高，且可操作性顯著惡化的情況產生。

【0087】

(1-4-2)不溶性熱塑性樹脂

對於本發明，所謂不溶性熱塑性樹脂表示於180℃下不溶解於熱硬化性樹脂組成物中之熱塑性樹脂的意思。作

為不溶性熱塑性樹脂，可舉出聚醯亞胺樹脂。

【0088】添加不溶性熱塑性樹脂時，該含有量以0.1～40質量%者為佳，以1～20質量%者為較佳。將不溶性熱塑性樹脂設定在該範圍下含有時，可提高熱硬化性樹脂組成物之硬化物的耐衝擊性。不溶性熱塑性樹脂之含有量未達0.1質量%時，熱硬化性樹脂組成物的黏度無法充分地上升，恐怕導致熱硬化性樹脂組成物的流出。不溶性熱塑性樹脂之含有量若過高時，有著熱硬化性樹脂組成物的黏度變高，且操作性顯著變差的情況產生。不溶性熱塑性樹脂的粒子徑並無特別限定，以0.1～100 μm 者為佳，以1～50 μm 者為較佳。

【0089】

(1-5)其他成分

於本熱硬化性樹脂組成物中，僅不損害接著性下，可含有其他成分。作為其他成分，可例示出聚合防止劑、導電性粒子、導電性填充物、無機填充物、橡膠狀成分、韌性賦予劑、安定劑或脫模劑、著色劑等。

【0090】

(2)熱硬化性樹脂組成物之製造方法

於製造本熱硬化性樹脂組成物時，若可混合上述成分且可均勻地溶解及/或分散的組成物即可，並無特別限定於該方法。這些成分可在常溫下混合，欲在較經濟下製造時亦可經加熱而混合者為佳。此時，加熱溫度通常為30～150 $^{\circ}\text{C}$ ，以50～120 $^{\circ}\text{C}$ 為佳。在超過150 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度時聚合反

應變快，使得本熱硬化性樹脂組成物在混合中可硬化。

【0091】混合可藉由一階段式進行，亦可藉由多階段式進行。又，樹脂組成物之各成分的混合順序雖無限定，作為固相成分而添加的成分，於溶解樹脂組成物中其他成分後再添加者為佳。藉此，可容易將固相成分均勻地分散於樹脂組成物中。混合時間為依據溫度而不同，以10～180分鐘為佳。

【0092】作為混練機械裝置，可使用輥式破碎機、行星式混合機、捏合機、擠出機、密煉機等過去公知之裝置。

【0093】

(3)薄膜接著劑

本發明之薄膜接著劑為，前述熱硬化性樹脂組成物載持於基材纖維而成。熱硬化性樹脂組成物以含浸於基材纖維者為佳。薄膜接著劑之每單位面積重量以 $50 \sim 1500 \text{ g/m}^2$ 為佳，以 $100 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 為較佳。

【0094】作為使用於本薄膜接著劑的基材纖維，可舉出碳纖維、玻璃纖維、芳醯基纖維、碳化矽纖維、聚酯纖維、陶瓷纖維、氧化鋁纖維、硼纖維、金屬纖維、礦物纖維、岩石纖維及彈頭纖維等。此等中亦以碳纖維、玻璃纖維、芳醯基纖維為佳，以玻璃纖維為較佳。

【0095】基材纖維的形狀並無限定，薄片狀物因由加工性的觀點來看為佳。例如可舉出將多數條纖維往同一方向排列的薄片狀物，或平織或綾織等之二方向織物、多軸

織物、不織布、墊子、針織、編織、強化纖維經造紙的紙等。基材纖維片材之厚度以 $0.01 \sim 0.5\text{mm}$ 為佳，以 $0.02 \sim 0.15\text{mm}$ 為較佳。又，基材纖維片材之每單位面積重量以 $10 \sim 400\text{g/m}^2$ 為佳，以 $20 \sim 150\text{g/m}^2$ 為較佳。

【0096】薄膜接著劑中之本熱硬化性樹脂組成物的含有量以 $20 \sim 95\%$ 為佳，以 $30 \sim 70\%$ 為較佳。未達 20% 時，有著於基材纖維中因含浸本熱硬化性樹脂組成物(換言之，因有著本熱硬化性樹脂組成物留置於基材纖維層中，與被接著體接觸的基材纖維層之表面的該熱硬化性樹脂組成物之存在量變少的情況產生)而作為接著劑無法發揮其功能之情況產生。超過 95% 時，有著基材纖維無法充分地載持本熱硬化性樹脂組成物之情況產生。

【0097】本發明之薄膜接著劑的接著接合強度，對於在後述實施例中所測定的平放拉伸試驗(Flatwise tensile test)，以 2.5MPa 以上者為佳，以 3.0MPa 以上者為較佳，以 3.5MPa 以上者為特佳。又，在後述實施例所測定的搭接剪切拉伸載荷(Lap shear tensile load)以 10MPa 以上者為佳，以 13MPa 以上者為較佳。

【0098】

(4)薄膜接著劑之製造方法

本發明之薄膜接著劑可藉由將本熱硬化性樹脂組成物與基材纖維一體化而製造。作為將本熱硬化性樹脂組成物與基材纖維一體化的方法，可使用公知的濕式含浸法或乾式含浸法。因濕式含浸法使用有機溶劑，含浸樹脂組成物

後，必須除去有機溶劑。因此，使用沒有有機溶劑殘存顧慮的乾式法之熱熔法者為佳。

【0099】熱熔法為，藉由於基材纖維推疊樹脂組成物而在加壓下進行加熱，降低樹脂組成物之黏度，且將樹脂組成物含浸於基材纖維內的方法。基材纖維為薄片狀物時，將成形為薄膜狀的樹脂組成物推疊於基材纖維者為佳。

【0100】本熱硬化性樹脂組成物可藉由公知方法而成為薄膜狀。例如將本熱硬化性樹脂組成物使用模具塗布、敷貼器、逆轉輥塗機、缺角輪塗布機、刀塗機等，藉由流延於脫模紙、脫模薄膜等支持體上而可成形為薄膜狀。製造薄膜之溫度可配合本熱硬化性樹脂組成物之黏度而做適宜設定。通常溫度以 $50\sim 130^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ 為較佳。

【0101】本熱硬化性樹脂組成物的薄膜之厚度，一般而言以 $8\sim 500\mu\text{m}$ 者為佳，以 $10\sim 300\mu\text{m}$ 者為較佳。

【0102】於基材纖維使本熱硬化性樹脂組成物進行含浸時的加壓條件，可配合本熱硬化性樹脂組成物之組成或黏度做適宜調整。亦可不用進行加壓。進行加壓時，通常線壓為 245N/cm 以下，較佳為 147N/cm 以下。加壓可進行1次，亦可分為複數次進行。

【0103】於基材纖維含浸本熱硬化性樹脂組成物時的加熱溫度，可配合本熱硬化性樹脂組成物之黏度可適宜地調整。通常為 25°C 以上，以 30°C 以上為佳。加熱溫度的上

限以 160℃ 以下為佳，以 150℃ 以下較佳，以 140℃ 以下為特佳。加熱溫度未達 25℃ 時，本熱硬化性樹脂組成物的黏度不會降低，無法將本熱硬化性樹脂組成物充分地含浸於基材纖維內。加熱溫度超過 150℃ 時，可容易進行本熱硬化性樹脂組成物之硬化反應。

【0104】

(5) 薄膜接著劑之使用方法

本發明之薄膜接著劑使用於配置於接著界面而藉由公知方法而進行硬化。特別使用在接著纖維強化複合材料彼此時，或接著纖維強化複合材料與金屬材料時為佳。又，可使用於製造纖維強化複合材料時堆疊於預浸料。即，製造纖維強化複合材料之同時，亦可將該纖維強化複合材料接著於接著對象物(其他纖維強化複合材料或金屬材料)。

【0105】本發明之薄膜接著劑因載持於基材纖維，故對蜂窩狀核心等之接著性優良。即，載持於基材纖維的本熱硬化性樹脂組成物之一部分會沿著蜂窩狀核心之壁面侵入，於蜂窩狀核心之壁面部容易形成圓角。特別對於金屬製之蜂窩狀核心具有優良的接著性。

【0106】

(6) 預浸料

本發明之預浸料(以下亦稱為「本預浸料」)為，前述含浸本熱硬化性樹脂組成物的強化纖維基材之預浸料。

【0107】對於本預浸料之製造，作為構成強化纖維基材之強化纖維，可舉出碳纖維、玻璃纖維、芳醯基纖維、

碳化矽纖維、聚酯纖維、陶瓷纖維、氧化鋁纖維、硼纖維、金屬纖維、礦物纖維、岩石纖維及彈頭纖維等。此等強化纖維之中，亦以碳纖維、玻璃纖維、芳醯基纖維為佳以可得到比強度、比彈性率良好並輕量且高強度之纖維強化複合材料的碳纖維為較佳，碳纖維之中亦以具有優良拉伸強度之聚丙烯腈(PAN)系碳纖維為特佳。

【0108】對於強化纖維使用PAN系碳纖維時，延伸彈性率以 $170 \sim 600 \text{ GPa}$ 者為佳，以 $220 \sim 450 \text{ GPa}$ 者為特佳。又，拉伸強度以 3920 MPa (400 kgf/mm^2)以上者為佳。藉由使用如此碳纖維時，可提高纖維強化複合材料之機械性質。

【0109】強化纖維基材的形狀並未被限定，但由加工性的觀點來看以薄片狀物者為佳。作為強化纖維片材，例如可舉出將使多數條強化纖維往同一方向拉伸並排列的薄片狀物，或者平織或綾織等二方向織物、多軸織物、不織布、墊子、針織、編織、強化纖維進行造紙的紙等。強化纖維片材之厚度以 $0.01 \sim 3 \text{ mm}$ 為佳，以 $0.1 \sim 1.5 \text{ mm}$ 為較佳。又，強化纖維片材之每單位面積重量以 $70 \sim 400 \text{ g/m}^2$ 為佳，以 $100 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 為較佳。

【0110】本預浸料中之本熱硬化性樹脂組成物的含有量，對於強化纖維基材與本熱硬化性樹脂組成物之合計質量而言，以 $20 \sim 60 \text{ 質量}\%$ 為佳，以 $30 \sim 50 \text{ 質量}\%$ 為較佳。本熱硬化性樹脂組成物之含有量若未達 $20 \text{ 質量}\%$ 時，有時產生於使用該預浸料所製作的纖維強化複合材料之內部產

生空洞等情況。本熱硬化性樹脂組成物的含有量超過 60 質量 % 時，會使強化纖維的含有量變得不足，容易降低所得之纖維強化複合材料的強度。

【0111】本預浸料之吸水率以 2 ~ 40 % 為佳，以 4 ~ 25 % 為較佳。對於本發明，吸水率為表示預浸料中之空隙率的指標，吸水率越高，表示預浸料中之空隙率越高。當吸水率高時，因於預浸料中的空隙為多，使成形時的可操作性惡化。又，因於所製造之纖維強化複合材料容易殘留空隙，有時對於該機械特性有著壞影響之情況產生。當吸水率低時，因於預浸料中之空隙為少，故懸垂性會降低。因此，無法得到良好成形加工性(形狀追隨性)。

【0112】

(7)預浸料之製造方法

本預浸料可藉由將本熱硬化性樹脂組成物含浸於強化纖維基材內而製造。作為將本熱硬化性樹脂組成物含浸於強化纖維基材內之方法，可使用公知濕式法或乾式法。因濕式法使用有機溶劑，含浸樹脂組成物後，必須使有機溶劑除去。因此，使用不會殘存有機溶劑的乾式法之熱熔法者為佳。

【0113】熱熔法為，藉由在使與本熱硬化性樹脂組成物進行堆疊的強化纖維基材進行加壓下而加熱，降低本熱硬化性樹脂組成物之黏度，使本熱硬化性樹脂組成物含浸於強化纖維基材內。當強化纖維基材為薄片狀物時，使成形為薄膜狀的本熱硬化性樹脂組成物堆疊於強化纖維基材

者為佳。

【0114】本熱硬化性樹脂組成物可藉由公知方法成形為薄膜狀。例如將本熱硬化性樹脂組成物使用模具塗布、敷貼器、逆轉輥塗機、缺角輪塗布機、刀塗機等，藉由於脫模紙、脫模薄膜等支持體上進行流延而可成形為薄膜狀。製造薄膜的溫度可配合本熱硬化性樹脂組成物之黏度而適宜設定。通常溫度以 $60\sim 130^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ 為較佳。

【0115】本熱硬化性樹脂組成物之薄膜的厚度一般而言以 $8\sim 350\mu\text{m}$ 者為佳，以 $10\sim 200\mu\text{m}$ 者為較佳。

【0116】於強化纖維基材使本熱硬化性樹脂組成物進行含浸時的加壓條件可配合本熱硬化性樹脂組成物之組成或黏度而適宜調整。通常線壓為 $0.98\sim 245\text{N/cm}$ ，較佳為 $19.6\sim 147\text{N/cm}$ 。當線壓未達 0.98N/cm 時，使樹脂組成物充分地含浸於強化纖維片材內變的困難。加壓可進行1次，亦可分為複數次進行。

【0117】於強化纖維基材含浸本熱硬化性樹脂組成物時的加熱溫度可配合本熱硬化性樹脂組成物之黏度而適宜調整。通常為 $70\sim 160^{\circ}\text{C}$ ，以 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 為佳。當加熱溫度過低時，本熱硬化性樹脂組成物的黏度不會降低，使得本熱硬化性樹脂組成物變得難含浸於強化纖維基材內。加熱溫度過高時，本熱硬化性樹脂組成物中會進行硬化反應，使得預浸料之膠黏性或懸垂性容易惡化。

【0118】預浸料的工業生產速度並無特別限定，若考

慮到生產性或經濟性等，於連續生產之情況以 0.1m/min 以上者為佳，以 1～50m/min 者為較佳，以 5～20m/min 者為特佳。

【0119】

(8)本預浸料之使用方法

藉由本預浸料以公知方法進行硬化可製作纖維強化複合材料。作為使用本預浸料製作纖維強化複合材料之方法，其中過去公知方法，例如可舉出使用手動鋪設、自動膠帶鋪設(ATL)、自動纖維配置、真空包裝、高壓高溫釜硬化、高壓高溫釜以外之硬化、流體援用加工、壓力支援製程、配模工程製程、單純加壓硬化、壓片硬化，或連續帶壓之方法。

【0120】例如藉由層合本預浸料，在高壓高溫釜中以 0.2～1MPa 進行加壓，在 150～204℃ 進行 1～8 小時加熱後可製作經成形的纖維強化複合材料。作為後硬化，在 180～280℃ 之溫度範圍下一邊溫度以階段式上升，一邊進行 2～20 小時處理而可使耐熱性進一步提高。

【0121】本預浸料為使用高耐熱性樹脂組成物。因此，使用本預浸料所製作的纖維強化複合材料具有至少 180℃ 以上之耐熱性。構成纖維強化複合材料之硬化後的樹脂組成物，藉由依據 ASTM D7028 的測定方法所得之玻璃轉移溫度以 200～400℃ 者為佳，以 250～350℃ 者為較佳。

【0122】使用本預浸料所製作的纖維強化複合材料之

損傷後壓縮強度(CAI)為 100 ~ 500MPa，較佳為 150 ~ 400MPa。且，損傷後壓縮強度(CAI)表示由依據 SACMA SRM 2R-94之測定方法而得之賦予30.5J的衝擊後經壓縮的損傷後壓縮強度(CAI)之意思。

【0123】使用於本預浸料的樹脂之樹脂彎曲彈性率以 3.0 ~ 5.0GPa者為佳，以 3.5 ~ 4.5GPa者為較佳。且樹脂彎曲彈性率表示由依據 JIS K7171之測定方法所得之值的意思。

【0124】使用於本預浸料的樹脂之樹脂彎曲強度以 30 ~ 300MPa者為佳，以 50 ~ 300MPa者為較佳。且，樹脂彎曲彈性率表示由依據 JIS K7171的測定方法所得之值的意思。

【0125】使用於本預浸料的樹脂之樹脂彎曲伸度以 1 ~ 30%者為佳，以 3 ~ 20%者為較佳。且，樹脂彎曲彈性率表示由依據 JIS K7171之測定方法所得之值的意思。

【0126】本預浸料具有優良保存安定性，本預浸料之製造後即使經過至少10天，亦可維持剛製造後之成形加工性。因此，即使經過所定時間後，可製作出耐熱性及耐衝擊性高之纖維強化複合材料。

【0127】本發明之預浸料因具有優良的對金屬材料之接著性，在與接合本發明之預浸料的金屬材料進行接著之狀態下，藉由使預浸料進行硬化，可得到與金屬材料進行接著的纖維強化複合材料。

【0128】本發明之預浸料對於蜂窩狀核心等亦具有優

良接著性，特別對於金屬製之蜂窩狀核心具有優良接著性。使用本發明之預浸料時，即使不使用薄膜接著劑，本熱硬化性樹脂組成物之一部分會沿著蜂窩狀核心之壁面而侵入，於蜂窩狀核心之壁面部形成圓角，使纖維強化複合材料與蜂窩狀接著。本發明之預浸料與蜂窩狀核心之接著接合強度，以在後述實施例中所測定的平放拉伸試驗為2.5MPa以上者為佳。

【0129】使本發明之預浸料與金屬材料進行堆疊而得到與經硬化的金屬材料進行接著之纖維強化複合材料時，於預浸料與金屬材料之間可進一步配置本發明之薄膜接著劑。藉由並用本發明之薄膜接著劑，可使纖維強化複合材料與金屬材料以較高接著強度下進行接著。另一方面，未並用薄膜接著劑時，可使較輕量的複合體以更便利方式獲得。

【0130】

(9)纖維強化複合材料

使本熱硬化性樹脂組成物，與由強化纖維所成的強化纖維基材進行複合化而使其硬化後可得到纖維強化複合材料。作為與強化纖維基材的複合化之方法，並無特別限制，亦可如本發明之預浸料，預先使強化纖維基材與本熱硬化性樹脂組成物進行複合化。又，例如亦可如樹脂轉移成形法(RTM法)、手糊方法、細絲纏繞方法、拉擠方法等於成形時進行複合化。

【0131】使用於纖維強化複合材料的強化纖維基材可

使用上述強化纖維基材。纖維強化複合材料中之本熱硬化性樹脂組成物的含有量，對於強化纖維基材與本熱硬化性樹脂組成物之合計質量而言，以10～80質量%為佳，以20～60質量%為較佳，以30～50質量%為特佳。本熱硬化性樹脂組成物的含有量過少時，有時會有於纖維強化複合材料之內部產生空洞等情況產生。本熱硬化性樹脂組成物之含有量過多時，強化纖維之含有量會不足，使所得之纖維強化複合材料的強度容易降低。

【0132】

(10)纖維強化複合材料之製造方法

使強化纖維基材與本熱硬化性樹脂組成物進行複合化後，藉由在特定條件進行加熱加壓而使其硬化，可得到纖維強化複合材料(FRP)。作為使用本發明之預浸料而製造FRP的方法，除高壓高溫釜成形以外，可舉出壓製成形等公知成形法。

[實施例]

【0133】以下藉由實施例更詳細說明本發明。但，本發明並未限定於以下所記載之實施例。

【0134】作為熱硬化性樹脂組成物及薄膜接著劑之原材料為使用以下者。

【0135】

[芳香族雙馬來醯亞胺化合物]

•BMI1100-H：BMI-1100H(商品名)(N,N'-4,4'-二苯基

甲烷雙馬來醯亞胺，大和化成工業(股)公司製)

•TDAB：Compimide TDAB(商品名)(2,4-雙馬來醯亞胺
 甲苯，Evonik Industries AG公司製)

[脂肪族雙馬來醯亞胺化合物]

•BMI-TMH：BMI-TMH(商品名)(1,6'-雙馬來醯亞胺 -
 (2,2,4-三甲基)己烷，大和化成工業(股)公司製)

[共反應物質]

•DABPA：DABPA(商品名)(2,2'-二烯丙基雙酚A，大
 和化成工業(股)公司製)

【0136】

[可溶性熱塑性樹脂]

•PEI：Ultem1000-1000(商品名)粉碎物(聚醚醯亞胺，
 SABIC Innovative plasticity公司製之平均粒子徑15 μ m)

•PES：Sumika Excel5003P(商品名)粉碎物(聚醚砜，
 住友化學工業(股)製之平均粒子徑15 μ m)

【0137】

[不溶性熱塑性樹脂]

•AURUM：AURUM PD450M(商品名)(聚醯亞胺、三井
 化學(股)製)

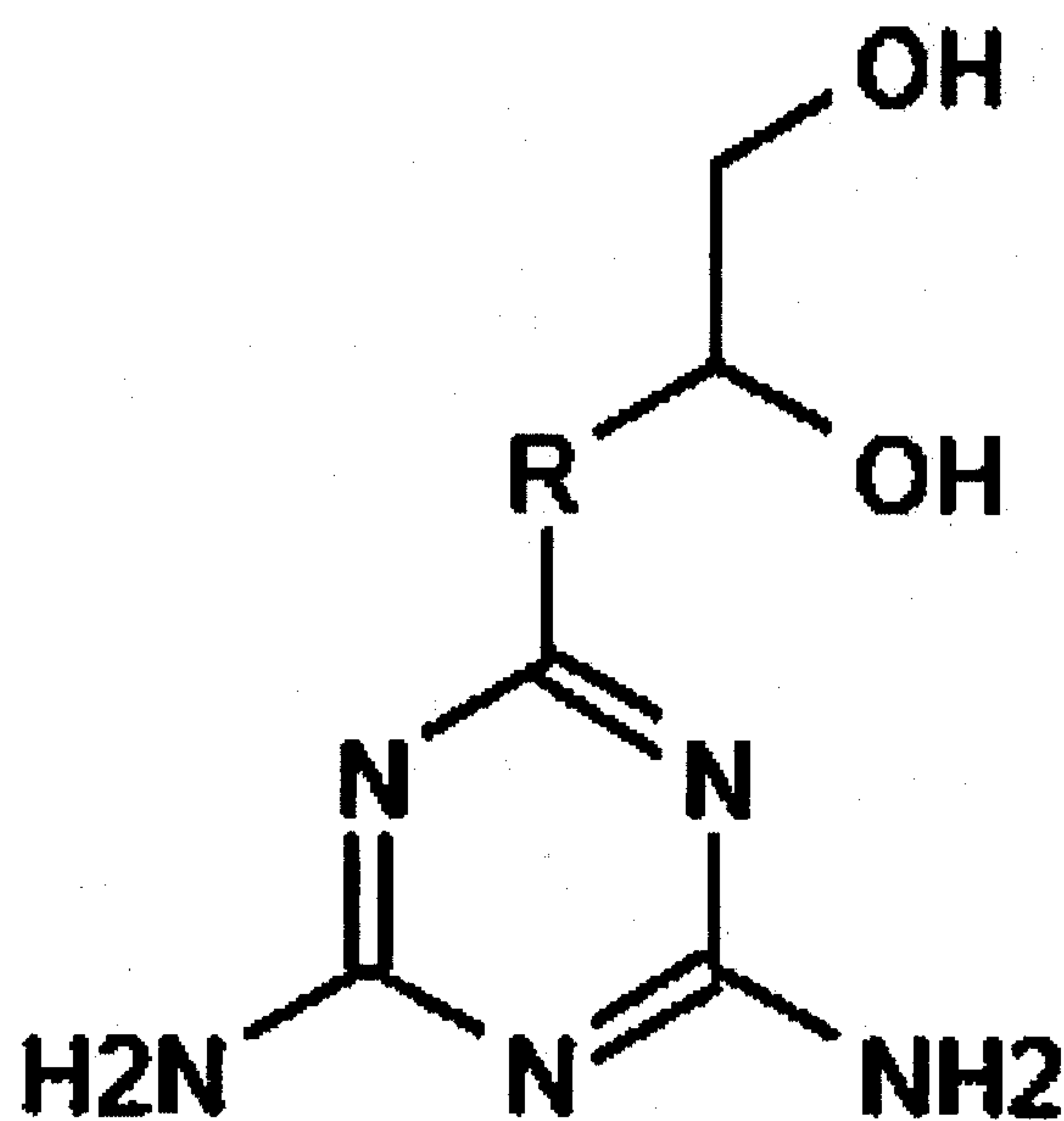
【0138】

[三嗪化合物]

(具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物)

•VD-3(商品名)(四國化成工業股份有限公司製)，熔點：160℃(目錄值)，下述化學式(12)所示化合物。化學式(12)中，R為碳數1～15的脂肪族鏈，本化合物為該混合物。

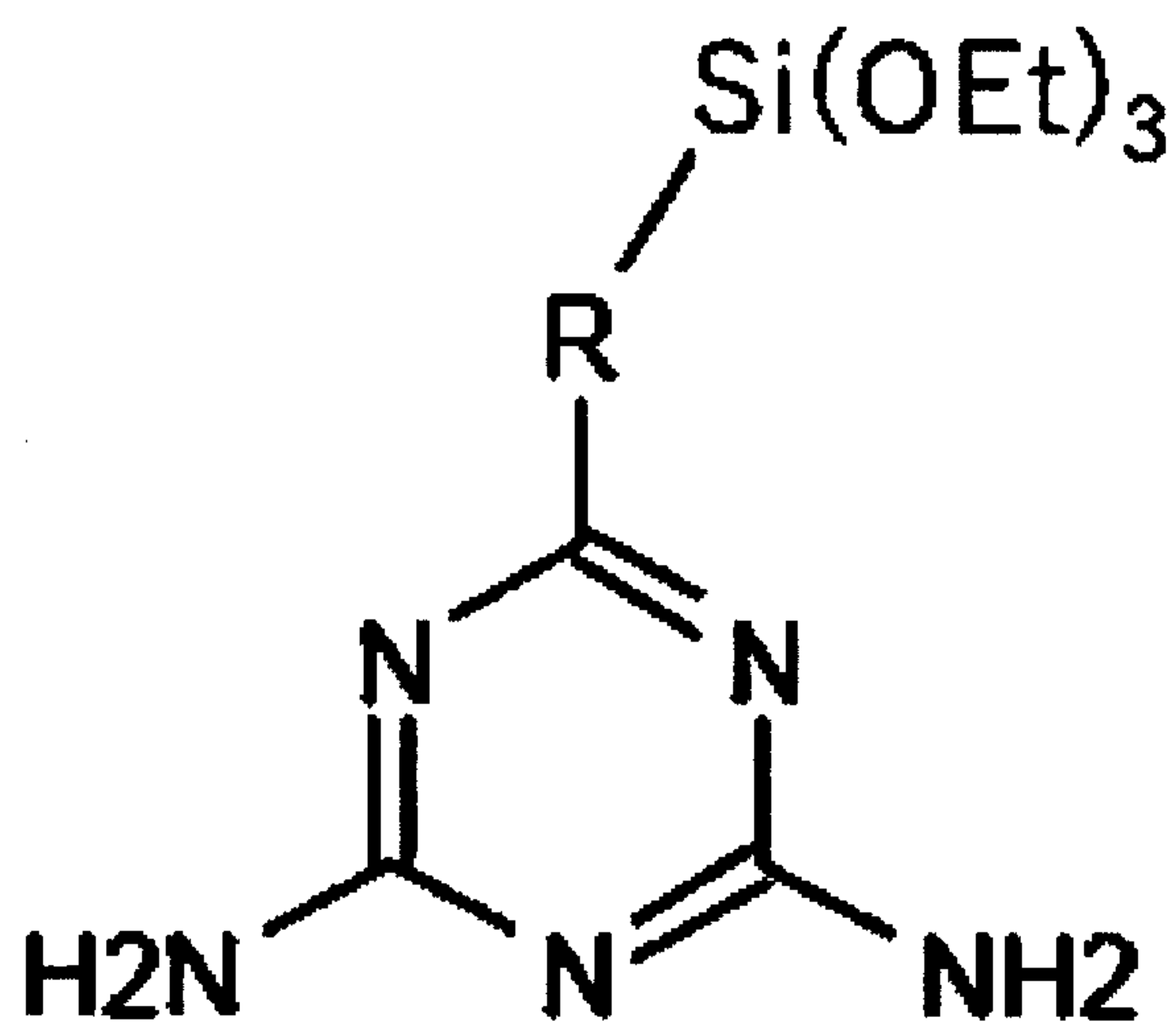
【0139】



化(12)

【0140】•VD-5(商品名)(四國化成工業股份有限公司製)，熔點：80℃(目錄值)，下述化學式(13)所示化合物。化學式(13)中，R為碳數1～15的脂肪族鏈，本化合物為該混合物。

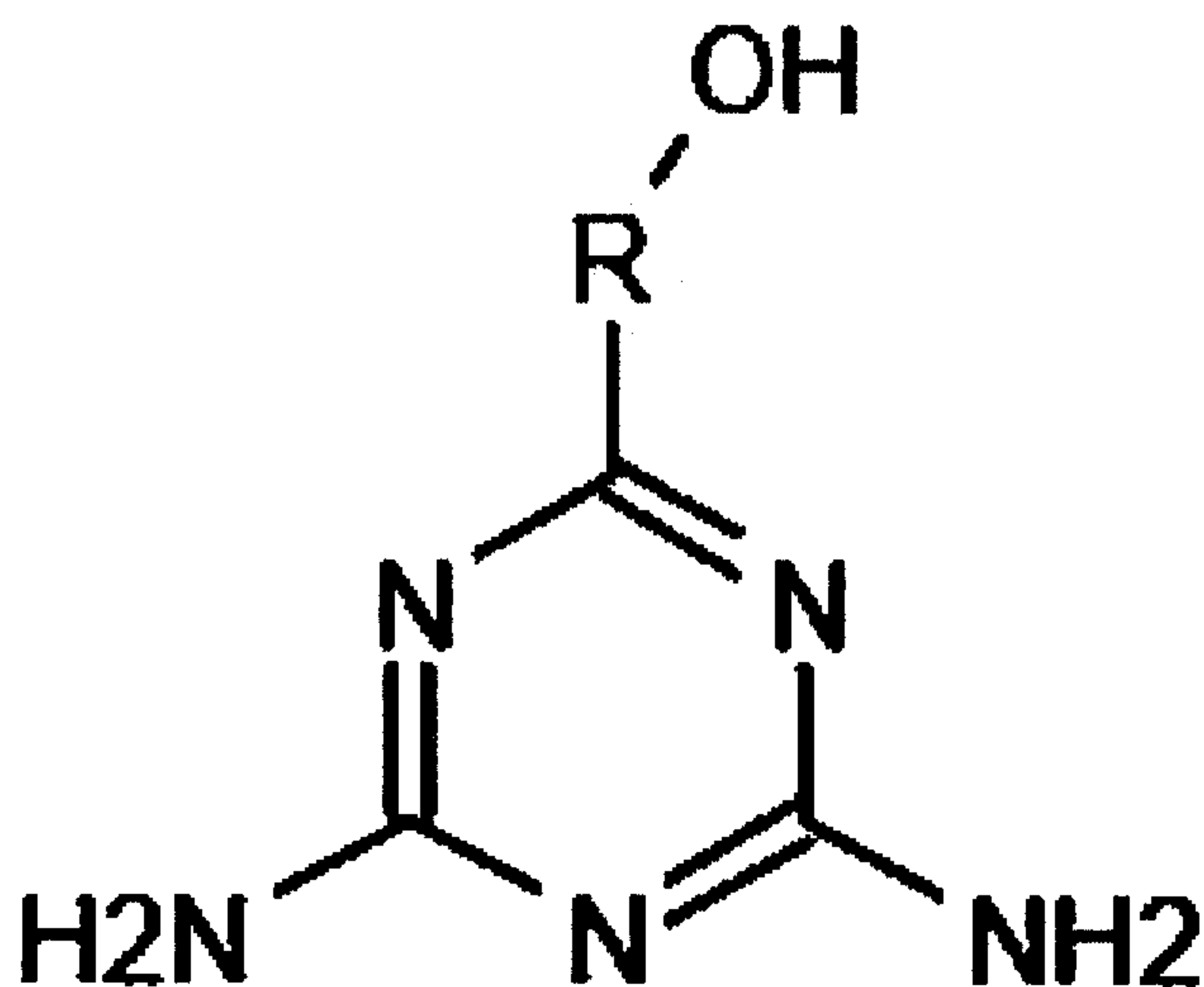
【0141】



化 (1 3)

【 0142 】 •VD-HT(商品名)(四國化成工業股份有限公司製)，熔點：220℃(目錄值)，下述化學式(14)所示化合物。化學式(14)中，R為碳數1～15的脂肪族鏈，本化合物為該混合物。

【 0143 】



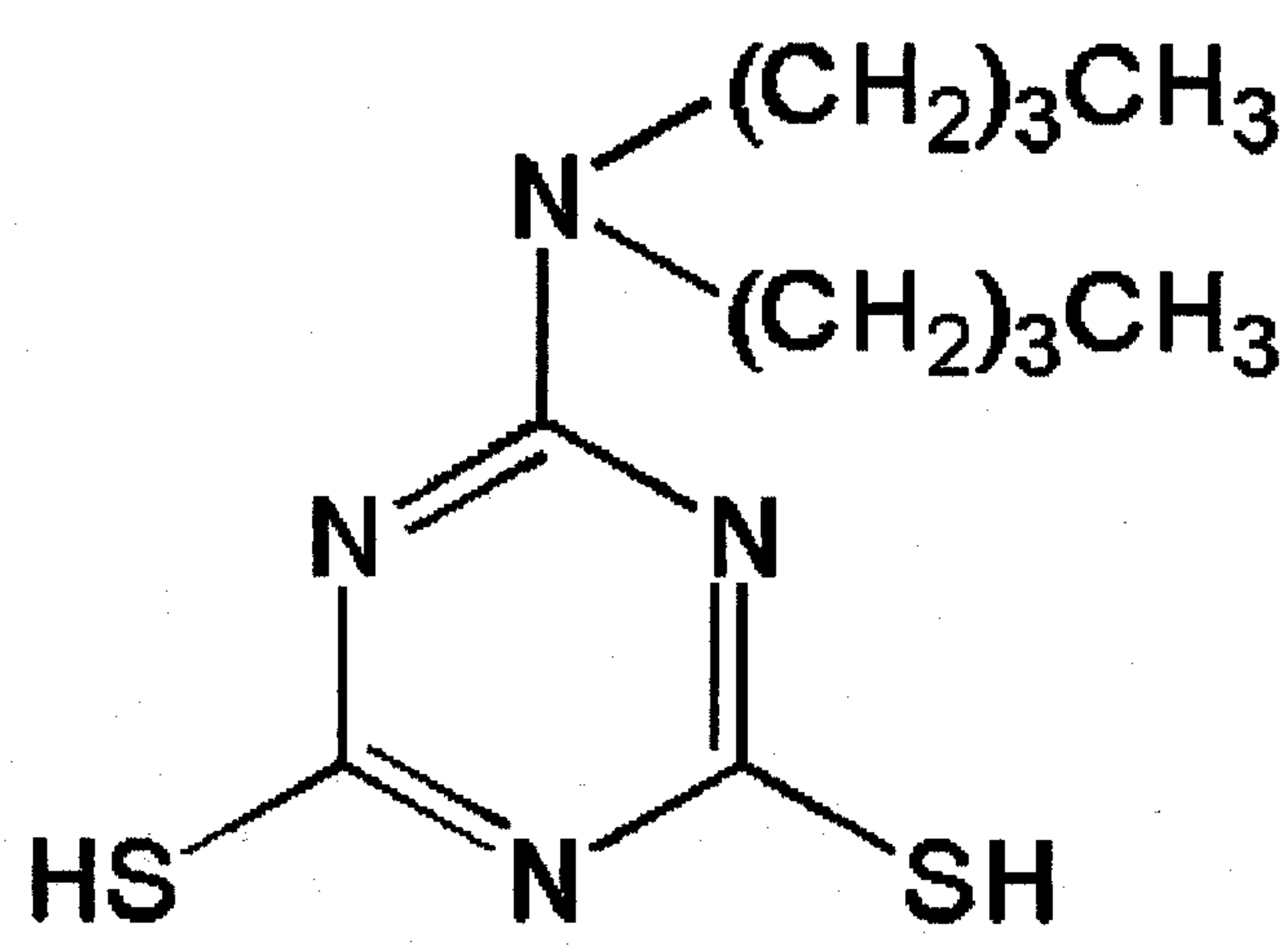
化 (1 4)

【 0144 】

(其他三嗪化合物)

•D3265(商品名)(東京化成工業股份有限公司製)，熔點：140℃(目錄值)，下述化學式(20)所示化合物。

【 0145】



化 (2 0)

【 0146】

[基材纖維]

•基材 A：E10T 4W 106T(商品名)(玻璃纖維織物、Unitika fiberglass(股)公司製，每單位面積重量：106g/m²)

•基材 B：H25X104(商品名)(玻璃纖維織物，Unitika fiberglass(股)公司製，每單位面積重量：24.5g/m²)

[碳纖維基材]

•基材 C：欲將碳纖維縷 Tenax(註冊商標)IMS 65 E 23 24K 830tex(帝人(股)公司製，拉伸強度：5800MPa，延伸彈性率：290GPa)成為每單位面積的纖維質量為190g/m²，

使碳纖維整列於一方向而製作的薄片狀強化纖維基材

• 基材 D：Tenax(註冊商標)W3101(碳纖維織物，帝人(股)公司製，每單位面積重量：200g/m²)

【0147】將熱硬化性樹脂組成物、薄膜接著劑及預浸料藉由以下方法進行評估。

【0148】

[平放拉伸試驗]

將BMI預浸料與薄膜接著劑於[45°/-45°/0°/90°/薄膜接著劑]的方向層合5片的層合體，層合於蜂窩狀核心之上下而得到蜂窩狀核心層合體。且，對於預浸料之平放拉伸試驗，未使用薄膜接著劑，將於[45°/-45°/0°/90°]的方向層合4片的層合體，層合於蜂窩狀核心之上下而得到蜂窩狀核心層合體。此時的蜂窩狀核心使用昭和飛行機工業股份有限公司製的AL3/16-5052-.002N。將此層合體放入袋內，在高壓高溫釜內以1.7℃/分鐘升溫，於180℃加熱360分鐘而使其硬化，進一步在240℃進行360分鐘後硬化，得到蜂窩夾芯板。

自所得之蜂窩夾芯板切出縱50.8mm，橫50.8mm之試驗片，於該試驗片之上下面以環氧接著劑接著縱50.8mm，橫50.8mm之鋁塊。使接著劑硬化後，於蜂窩夾芯板之上下方向(厚度方向)，依據ASTM C 273，進行延伸速度0.5mm/分鐘的延伸試驗而測定出蜂窩夾芯板之平放強度。

【0149】

[搭接剪切拉伸載荷試驗]

將鋁板(等級：2024-T3)切成寬25.4mm，長101.6mm，由端部進行12.7mm搭接(blast)。於搭接部分貼合薄膜接著劑，再於上面重疊12.7mm搭接之鋁板。將該層合體放入袋內，在高壓高溫釜內以2℃/分鐘升溫，在180℃加熱360分鐘而使其硬化，進一步在240℃下進行360分鐘後硬化而得到平放試驗片。依據ASTM D 1002，進行延伸試驗，測定出薄膜接著劑之搭接剪切拉伸強度。

【0150】

[膠黏性]

評估手糊成型(Hand lay-up)時的層合之容易度。

具有充分黏性而即使於層合後亦不會剝開者為○、

黏性弱，於層合後確認到端部等剝開者為△、

黏性非常弱，在常溫難以進行層合者為×。

【0151】

[損傷後壓縮強度(CAI)]

將預浸料切成一邊360mm的正方形，經層合後得到層合構成[+45/0/-45/90]_{3s}之層合體。使用一般真空高壓高溫釜成形法，在0.59MPa之壓力下，於180℃的條件下進行6小時成形。取出所得之成形物，使用熱風循環乾燥機，在240℃之條件下進行6小時，實施獨立方式的後硬化。將成形物切成寬101.6mm×長152.4mm之尺寸，得到損傷後壓縮強度(CAI)試驗之試驗片。使用該試驗片，依據SACMA SRM 2R-94，賦予30.5J之衝擊使其損傷後，測定損傷面積

及壓縮強度(CAI)。試驗片壓縮試驗機之十字頭的速度設定在1.27mm/分鐘，以n=5進行測定。

【 0152 】

(實施例1～15、比較例1～6)

[熱硬化性樹脂組成物之調製]

調配如表1所示的各成分在85℃下進行混合，調製出熱硬化性樹脂組成物。

【 0153 】

(實施例1～13、比較例1～4)

[薄膜接著劑之製作]

將各熱硬化性樹脂組成物含浸在基材纖維內而做成薄膜接著劑。此時的加熱溫度為50℃。使用該薄膜接著劑評估膠黏性。結果如表1所示。

【 0154 】對於所製作之各薄膜接著劑，進行平放拉伸試驗及搭接剪切拉伸載荷試驗。結果如表1所示。

【 0155 】

(實施例14)

使用在實施例2所得之熱硬化性樹脂組成物與碳纖維基材之基材C，依據以下方法製作出預浸料。使用所得之預浸料而評估平放及膠黏性。結果如表2。且對於平放試驗，未使用薄膜接著劑，將所得之預浸料，於[45°/-45°/0°/90°]之方向層合4片的層合體，層合於蜂窩狀核心之上下，使用使蜂窩狀核心層合體硬化的蜂窩夾芯板而評估。在實施例14所得之預浸料即使未使用薄膜接著劑亦顯示充

分高的平放特性。

[預浸料之製作]

使用逆轉輥塗機，於脫模紙上塗布熱硬化性樹脂組成物，製作出 50g/m^2 每單位面積重量之樹脂薄膜。其次，於碳纖維基材的兩面推疊所得之樹脂薄膜，在溫度 100°C 且壓力 0.2MPa 之條件下進行加熱加壓，製作出碳纖維含有率為65質量%之預浸料。

【0156】

(實施例15)

作為碳纖維基材使用基材D以外，與實施例14之同樣下製作出預浸料。使用所得之預浸料評估平放及膠黏性。結果如表2所示。在實施例14所得之預浸料即使未使用薄膜接著劑亦可顯示充分高之平放特性。

【0157】

(比較例5)

作為熱硬化性樹脂組成物，除使用在比較例1所得之樹脂組成物以外，與實施例14之同樣下製作出預浸料。使用所得之預浸料而評估膠黏性。結果如表2所示。在比較例5所得的未含有三嗪化合物之預浸料的平放特性並不充分。

【0158】

(比較例6)

作為碳纖維基材使用基材D以外，與比較例5同樣地製

造出預浸料。使用所得之預浸料而評估膠黏性。結果如表2所示。在比較例6所得之未含有三嗪化合物的預浸料之平放特性並不充分。

【 0159】

(表 1)

		比較例 1	比較例 2	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
樹脂組成(質量份)	BMI-TMH	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
	雙馬來醯亞胺化合物	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	BMI1100-H	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6
	共反應物質	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2
	PEI	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	可溶性熱塑性樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-
	PES								
	不溶性熱塑性樹脂	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4
	VD-3	-	-	0.5	3	5	10	-	-
	VD-5	-	-	-	-	-	-	3	-
其他	VD-HT	-	-	-	-	-	-	-	3
	D3265	-	3	-	-	-	-	-	-
	三嗪化合物								
	基材纖維	基材 A	基材 A	基材 A	基材 A	基材 A	基材 A	基材 A	基材 A
薄膜接著劑每單位面積重量 (g/m ²)		391	391	391	391	391	391	391	391
平放(壓力) (MPa)		3.50	3.43	3.7	4.03	4.1	4.05	3.7	3.9
搭接剪切(壓力) (MPa)		-	-	-	-	-	-	-	-
黏性		○	○	○	○	○	△	○	○

【 0160】

(表1 續)

		實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 3	實施例 10	實施例 11	比較例 4	實施例 12	實施例 13
樹脂組成(質量份)	BMI-TMH	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
	雙馬來醯亞胺化合物	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	BMI1100-H	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6
	共反應物質	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2
	PEI	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	可溶性熱塑性樹脂	30.8	32	-	-	-	-	-	-	-
	PES									
	不溶性熱塑性樹脂	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4
	VD-3	0.5	5	3	-	3	3	-	-	-
	VD-5	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-
其他	VD-HT	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0
	D3265	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-
	三嗪化合物									
	基材纖維	基材 A	基材 A	基材 B	基材 A	基材 A	基材 A	基材 A	基材 A	基材 A
薄膜接著劑每單位面積重量 (g/m ²)		391	391	146	293	293	488	293	293	293
平放(壓力) (MPa)		4.5	5.32	-	-	-	-	-	-	-
搭接剪切(壓力) (MPa)		-	-	19	11	18	17	10	17	18
黏性		○	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0161 】

(表 2)

		比較例 5	實施例 14	比較例 6	實施例 15
樹 脂 組 成 (質 量 份)	雙馬來醯亞胺化合物	BMI-TMH	11.2	11.2	11.2
		TDAB	20.0	20.0	20.0
		BMI1100-H	30.6	30.6	30.6
	共反應物質	DABPA	38.2	38.2	38.2
	可溶性熱塑性樹脂	PEI	4.3	4.3	4.3
		PES	-	-	-
	不溶性熱塑性樹脂	AURUM	18.4	18.4	18.4
	二胺基三嗟化合物	VD-3	-	-	3
		VD-5	-	-	-
		VD-HT	-	-	-
	其他	三嗟化合物 D3265	-	-	-
	基材纖維	基材 C	基材 C	基材 D	基材 D
薄膜接著劑每單位面積重量 (g/m ²)		0	0	0	0
平放(壓力) (MPa)		2.1	2.5	2.2	2.6
C A I (MPa)		228	230	214	214
黏性		○	○	○	○

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵為含有雙馬來醯亞胺化合物、具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物。

【請求項2】如請求項1之熱硬化性樹脂組成物，其中前述熱硬化性樹脂組成物中對於前述雙馬來醯亞胺化合物100質量份而言，含有前述三嗪化合物0.1～30質量份。

【請求項3】如請求項1或2之熱硬化性樹脂組成物，其中前述熱硬化性樹脂組成物中進一步含有熱塑性樹脂。

【請求項4】一種薄膜接著劑，其特徵為含有基材纖維與熱硬化性樹脂組成物而成，

前述熱硬化性樹脂組成物中含有雙馬來醯亞胺化合物，與具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物。

【請求項5】如請求項4之薄膜接著劑，其中前述熱硬化性樹脂組成物中對於前述雙馬來醯亞胺化合物100質量份而言，含有前述三嗪化合物0.1～30質量份。

【請求項6】如請求項4或5之薄膜接著劑，其中前述熱硬化性樹脂組成物中進一步含有熱塑性樹脂。

【請求項7】如請求項4至6中任1項之薄膜接著劑，其中前述基材纖維為玻璃纖維或碳纖維。

【請求項8】如請求項4至7中任1項之薄膜接著劑，其中每單位面積重量為50～1500g/m²。

【請求項9】一種如請求項4之薄膜接著劑的製造方法，其特徵為使基材纖維與熱硬化性樹脂組成物成為一體

化者。

【請求項10】如請求項9之薄膜接著劑的製造方法，其中前述一體化為，對前述基材纖維之前述熱硬化性樹脂組成物的含浸。

【請求項11】一種預浸料，其特徵為強化纖維，與於由前述強化纖維所成的強化纖維層內所含浸的熱硬化性樹脂組成物而成，前述熱硬化性樹脂組成物為含有雙馬來醯亞胺化合物，與具有二胺基三嗪之結構的三嗪化合物者。

【請求項12】如請求項11之預浸料，其中前述熱硬化性樹脂組成物中對於前述雙馬來醯亞胺化合物100質量份，含有前述三嗪化合物0.1～30質量份。

【請求項13】如請求項11或12之預浸料，其中前述熱硬化性樹脂組成物中進一步含有熱塑性樹脂。

【請求項14】如請求項11至13中任1項之預浸料，其中前述強化纖維為碳纖維。

【請求項15】一種預浸料的製造方法，其特徵為使強化纖維，與如請求項1至3中任1項之熱硬化性樹脂組成物成為一體化者。