



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111770948 A

(43) 申请公布日 2020.10.13

(21) 申请号 201980014494.X

(22) 申请日 2019.02.06

(30) 优先权数据

2018-032782 2018.02.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.08.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/004260 2019.02.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/167579 JA 2019.09.06

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 三角润 町田银平 坂田宏明

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.

C08G 59/56 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

热固性树脂组合物、预浸料及纤维增强复合材料

(57) 摘要

本发明提供热固性树脂组合物、使用了该热固性树脂组合物的预浸料、纤维增强复合材料，所述热固性树脂组合物至少包含[A]具有2个以上缩水甘油基的环氧树脂、[B]具有2个以上氰酸酯基的氰酸酯树脂、[C]胺化合物，且满足以下条件(1)和(2)。(1) $0.25 \leq$ 热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数/热固性树脂组合物中的氰酸酯基的摩尔数 ≤ 1.5 (2) $0.05 \leq$ 热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数/热固性树脂组合物中的氰酸酯基的摩尔数 ≤ 0.5 。本发明提供吸湿后的高温环境下的力学特性和耐热性优异，具有能够在短时间固化的优异的反应性的热固性树脂组合物、热固性树脂组合物含浸于增强纤维而成的室温下的操作性(粘合性)优异的预浸料、以及包含热固性树脂组合物和增强纤维的纤维增强复合材料。

1. 一种热固性树脂组合物,其至少包含以下构成要素[A]~[C],且满足以下条件(1)和(2),

[A]具有2个以上缩水甘油基的环氧树脂,

[B]具有2个以上氰酸酯基的氰酸酯树脂,

[C]胺化合物,

(1) $0.25 \leq$ 热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数/热固性树脂组合物中的氰酸酯基的摩尔数 ≤ 1.5 ,

(2) $0.05 \leq$ 热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数/热固性树脂组合物中的氰酸酯基的摩尔数 ≤ 0.5 。

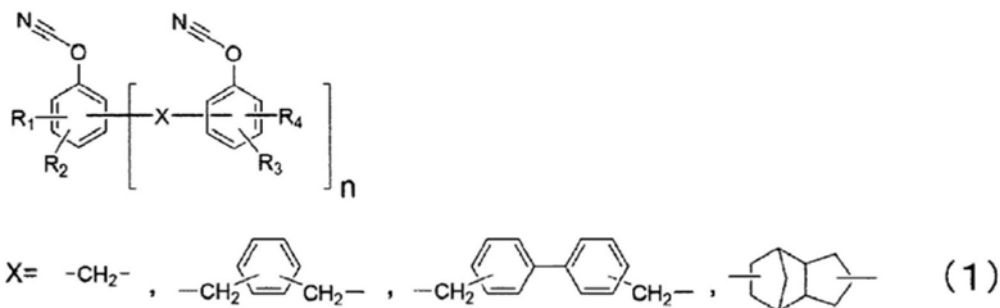
2. 根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,作为构成要素[C]的胺化合物为具有二个以上氨基的芳香族胺化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的热固性树脂组合物,作为构成要素[C]的胺化合物在25℃的条件下为固体。

4. 根据权利要求2或3所述的热固性树脂组合物,作为构成要素[C]的胺化合物包含二氨基二苯基砵或二氨基二苯基酮。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的热固性树脂组合物,作为构成要素[A]的具有2个以上缩水甘油基的环氧树脂包含相对于全部环氧树脂100质量份为40~100质量份的3官能以上的缩水甘油基胺型环氧树脂。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的热固性树脂组合物,作为构成要素[B]的具有2个以上氰酸酯基的氰酸酯树脂包含相对于全部氰酸酯树脂100质量份为20~100质量份的式(1)所示的氰酸酯树脂,



在式(1)中, $R_1 \sim R_4$ 选自氢原子、碳原子数1~4的脂肪族烷基、碳原子数4以下的脂环式烷基、和卤原子中的至少一个, n 表示2~20。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的热固性树脂组合物,其进一步包含热塑性树脂。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的热固性树脂组合物,在以5℃/分钟的升温速度进行差示扫描量热测定而得的放热曲线中,100mW/g以上的放热峰存在于160℃~200℃。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的热固性树脂组合物,以频率0.5Hz进行动态粘弹性试验而测得的30℃条件下的储能弹性模量为0.1~100,000Pa。

10. 一种预浸料,其是权利要求1~9中任一项所述的热固性树脂组合物含浸于增强纤维而成的。

11. 一种纤维增强复合材料,其是权利要求10所述的预浸料固化而成的。

12. 一种纤维增强复合材料,其包含增强纤维、和权利要求1~9中任一项所述的热固性

树脂组合物固化而成的树脂固化物。

热固性树脂组合物、预浸料及纤维增强复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及吸湿后的高温环境下的力学特性和耐热性优异,且具有能够在短时间固化的优异的反应性的热固性树脂组合物、热固性树脂组合物含浸于增强纤维而成的室温下的操作性(粘合性)优异的预浸料、以及包含热固性树脂组合物和增强纤维的纤维增强复合材料。

背景技术

[0002] 以往,由碳纤维、玻璃纤维等增强纤维与环氧树脂、酚树脂和氰酸酯树脂等热固性树脂形成的纤维增强复合材料不仅轻量,而且强度、刚性等力学特性、耐热性、且耐蚀性优异,因此被应用于航空/宇宙、汽车、铁道车辆、船舶、土木建筑和体育用品等多个领域。特别是,在要求高性能的用途中,使用使用了连续的增强纤维的纤维增强复合材料,作为增强纤维,使用比强度、比弹性模量优异的碳纤维。近年来,随着纤维增强复合材料的使用例增加,其要求特性变严。特别是在应用于航空宇宙用途的结构材料的情况下,由于与空气的摩擦而表面变为高温,进一步吸湿云中的水分,因此要求在吸湿后的高温环境下也表现充分的物性。

[0003] 一般的环氧树脂系复合材料具有易于吸湿的性质,有吸湿后的高温环境下的力学特性和耐热性不充分的倾向。此外,一般的氰酸酯树脂系复合材料不易吸湿,在吸湿后的高温环境下也具有优异的力学特性,但另一方面反应性低,因此具有成型时在200℃以上的高温下需要长时间的课题。进一步,氰酸酯树脂一般结晶性高,在室温附近为固体,因此也具有使其含浸于增强纤维而制成预浸料时的粘合性低,作为预浸料的操作性差的课题。因此,期望吸湿后的高温环境下的力学特性和耐热性优异,且具有能够在低温或短时间固化的优异的反应性,进一步作为预浸料的操作性(粘合性)也优异的热固性树脂组合物的开发。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 这里,在专利文献1和2中,显示出通过在环氧树脂中配合氰酸酯树脂,从而可获得室温附近的操作性(粘合性)优异的预浸料。此外,在专利文献3中,显示出通过在氰酸酯树脂中配合胺化合物,从而反应性提高。在专利文献4中,显示出通过在环氧树脂中配合氰酸酯树脂和液状的胺化合物,从而能够兼有室温下的良好的贮存期、与能够在短时间固化的快速固化性。

[0007] 专利文献1:日本特开昭62-185720号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2005-506394号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2017-132896号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2017/038603号

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 然而,对于专利文献1和2所示的热固性树脂组合物,环氧树脂与氰酸酯化合物缺乏反应性,固化时间的缩短效果不充分。对于专利文献3所记载的胺化合物与氰酸酯树脂的混合物,由于通过单独氰酸酯树脂的反应而形成的三嗪环结构大量存在,因此虽然吸湿后的高温环境下的力学特性优异,但吸湿后的玻璃化转变温度不充分。专利文献4所记载的热固性树脂组合物由于反应性高,因此具有超过80℃的高温下的粘度上升显著,在树脂混炼工序、预浸料等中间基材制造工序等中操作性、固化物的物性降低这样的课题。进一步,所得的固化物的吸湿后的高温环境下的力学特性和耐热性不充分。

[0013] 因此,本发明的目的是提供吸湿后的高温环境下的力学特性和耐热性优异,且具有能够在短时间固化的优异的反应性的热固性树脂组合物,以及室温下的粘合性优异的预浸料和纤维增强复合材料。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 为了解决这样的课题,本发明的热固性树脂组合物具有以下构成。即,

[0016] 一种热固性树脂组合物,其至少包含以下构成要素[A]~[C],且满足以下条件(1)和(2)。

[0017] [A]具有2个以上缩水甘油基的环氧树脂

[0018] [B]具有2个以上氰酸酯基的氰酸酯树脂

[0019] [C]胺化合物

[0020] (1) $0.25 \leq$ 热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数/热固性树脂组合物中的氰酸酯基的摩尔数 ≤ 1.5

[0021] (2) $0.05 \leq$ 热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数/热固性树脂组合物中的氰酸酯基的摩尔数 ≤ 0.5 。

[0022] 此外,本发明的预浸料具有以下构成。即,

[0023] 一种预浸料,其是上述热固性树脂组合物含浸于增强纤维而成的。

[0024] 进一步,本发明的纤维增强复合材料具有以下任一构成。即,

[0025] 一种纤维增强复合材料,其是上述预浸料固化而成的,

[0026] 或者,

[0027] 一种纤维增强复合材料,其包含增强纤维、和上述热固性树脂组合物固化而成的树脂固化物。

[0028] 本发明的热固性树脂组合物优选作为构成要素[C]的胺化合物为具有二个以上氨基的芳香族胺化合物。

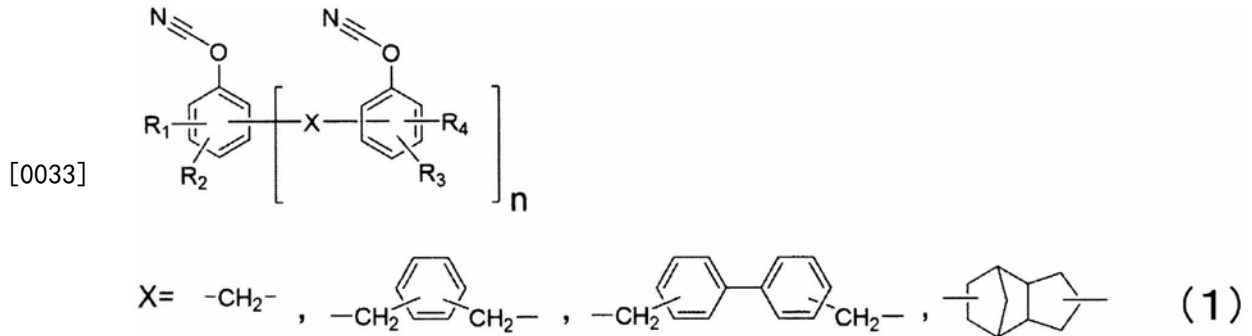
[0029] 本发明的热固性树脂组合物优选作为构成要素[C]的胺化合物在25℃的条件下为固体。

[0030] 本发明的热固性树脂组合物优选作为构成要素[C]的胺化合物包含二氨基二苯基砷或二氨基二苯基酮。

[0031] 本发明的热固性树脂组合物优选作为构成要素[A]的具有2个以上缩水甘油基的环氧树脂包含相对于全部环氧树脂100质量份为40~100质量份的3官能以上的缩水甘油基胺型环氧树脂。

[0032] 本发明的热固性树脂组合物优选作为构成要素[B]的具有2个以上氰酸酯基的氰酸酯树脂包含相对于全部氰酸酯树脂100质量份为20~100质量份的式(1)所示的氰酸酯树

脂。



[0034] (在式(1)中, $R_1 \sim R_4$ 选自氢原子、碳原子数1~4的脂肪族烷基、碳原子数4以下的脂环式烷基、和卤原子中的至少一个, n 表示2~20。)

[0035] 本发明的热固性树脂组合物优选进一步包含热塑性树脂。

[0036] 本发明的热固性树脂组合物优选在以5℃/分钟的升温速度进行差示扫描量热测定而得的放热曲线中,100mW/g以上的放热峰存在于160℃~200℃。

[0037] 本发明的热固性树脂组合物优选以0.5Hz的频率进行动态粘弹性试验而测得的30℃的储能弹性模量为0.1~100,000Pa。

[0038] 发明的效果

[0039] 在本发明中,通过包含环氧树脂、氰酸酯树脂和胺化合物,可获得力学特性和耐热性优异的热固性树脂固化物。通过一般的环氧树脂与胺化合物的反应而形成的环氧树脂固化物有吸湿性高的倾向,与此相对,本发明的热固性树脂固化物的吸湿性低,在吸湿后的高温环境下,也表现出优异的力学特性和耐热性。

[0040] 进一步,因为由胺化合物对氰酸酯树脂的亲核反应而产生的放热,环氧树脂与氰酸酯树脂的反应被促进,可获得整体的反应在短时间完成的效果。此外,通过在氰酸酯树脂中配合环氧树脂和胺化合物,从而氰酸酯树脂的结晶性降低,在室温下也显示良好的粘合性,因此使本发明的热固性树脂组合物含浸于增强纤维而成的预浸料显示良好的粘合性。

[0041] 将本发明的热固性树脂组合物和预浸料固化而成的纤维增强复合材料与不含有环氧树脂和胺化合物的、以往的使用了氰酸酯树脂作为基体树脂的纤维增强复合材料相比,能够进行短时间的成型,因此能够使航空器结构构件、风车的翼、汽车外板和IC托盘、笔记本个人电脑的壳体等计算机用途等应用制品的成型时间和成型成本大幅降低。

具体实施方式

[0042] 本发明的热固性树脂组合物具有以下构成。

[0043] 一种热固性树脂组合物,其至少包含以下构成要素[A]~[C],且满足以下条件(1)和(2)。

[0044] [A]具有2个以上缩水甘油基的环氧树脂

[0045] [B]具有2个以上氰酸酯基的氰酸酯树脂

[0046] [C]胺化合物

[0047] (1) $0.25 \leq \text{热固性树脂组合物中的环氧基的摩尔数} / \text{热固性树脂组合物中的氰酸酯基的摩尔数} \leq 1.5$

[0048] (2) $0.05 \leq \text{热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数} / \text{热固性树脂组}$

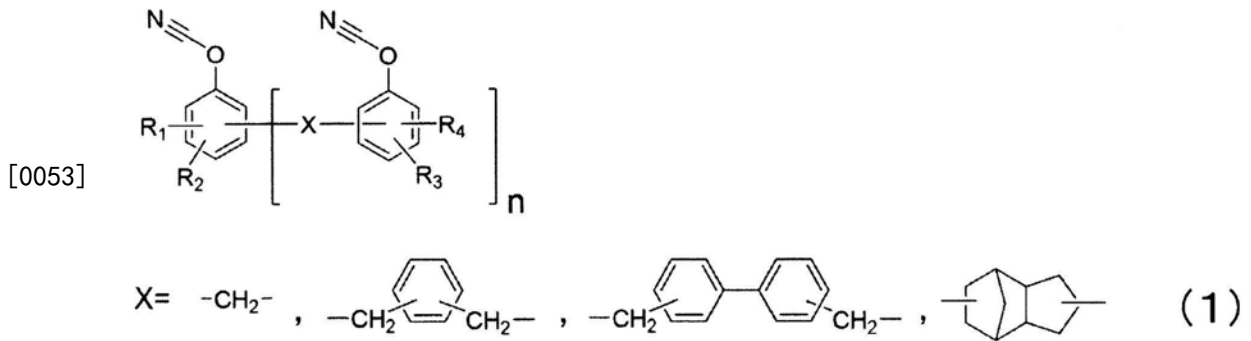
合物中的氰酸酯基的摩尔数 ≤ 0.5 。

[0049] 本发明中使用的构成要素[A]为具有2个以上缩水甘油基的环氧树脂。如果缩水甘油基的数不足2个,则不能使加热固化而获得的热固性树脂固化物的玻璃化转变温度充分高。作为本发明中可使用的环氧树脂,可以举出例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚型环氧树脂、四溴双酚A二缩水甘油基醚等溴化环氧树脂、具有联苯骨架的环氧树脂、具有萘骨架的环氧树脂、具有二环戊二烯骨架的环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂、N,N,0-三缩水甘油基-间氨基苯酚、N,N,0-三缩水甘油基-对氨基苯酚、N,N,0-三缩水甘油基-4-氨基-3-甲基苯酚、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-亚甲基二苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-2,2'-二乙基-4,4'-亚甲基二苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N-二缩水甘油基-邻甲苯胺等缩水甘油基胺型环氧树脂、间苯二酚二缩水甘油基醚、三缩水甘油基异氰脲酸酯等。本发明的热固性树脂组合物通过包含相对于全部环氧树脂100质量份为40~100质量份的包含3个以上缩水甘油基的缩水甘油基胺型环氧树脂,从而可获得具有高的玻璃化转变温度、弹性模量的固化物,因此成为更优选的方案。作为包含3个以上缩水甘油基的缩水甘油基胺型环氧树脂,可以举出N,N,0-三缩水甘油基-间氨基苯酚、N,N,0-三缩水甘油基-对氨基苯酚、N,N,0-三缩水甘油基-4-氨基-3-甲基苯酚、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-亚甲基二苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-2,2'-二乙基-4,4'-亚甲基二苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺等。

[0050] 这些环氧树脂可以单独使用,也可以组合使用多种。将在任意温度下显示流动性的环氧树脂、与在任意温度下不显示流动性的环氧树脂组合使用对于将所得的预浸料热固化时的基体树脂的流动性控制是有效的。例如,在热固化时,如果直到基体树脂凝胶化为止的期间显示的流动性小,则不易发生增强纤维的取向的紊乱,基体树脂不易流出到体系外,因此易于将纤维质量含有率控制在规定范围内,其结果,有表现作为纤维增强复合材料的良好的力学特性的倾向。此外,将在任意温度下显示各种粘弹性行为的环氧树脂组合多种对于使所得的预浸料的粘合性、悬垂性适当也是有效的。

[0051] 在本发明的热固性树脂组合物中,只要是对耐热性、机械物性不造成显著降低的范围,就可以适当含有构成要素[A]以外的环氧树脂,例如1分子中仅具有1个缩水甘油基的单环氧树脂、脂环式环氧树脂等。

[0052] 本发明所包含的构成要素[B]为具有2个以上氰酸酯基的氰酸酯树脂。如果氰酸酯基的数不足2个,则不能使加热固化而获得的热固性树脂固化物的玻璃化转变温度充分高。作为本发明中可使用的氰酸酯树脂,可以举出例如双酚A型氰酸酯树脂、双酚E型氰酸酯树脂、双酚F型氰酸酯树脂、具有联苯骨架的氰酸酯树脂、具有萘骨架的氰酸酯树脂、具有二环戊二烯骨架的氰酸酯树脂、苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂、甲酚酚醛清漆型氰酸酯树脂、苯酚苯基芳烷基型氰酸酯树脂、苯酚联苯基芳烷基型氰酸酯树脂、萘酚苯基芳烷基型氰酸酯树脂等。通过本发明的热固性树脂组合物包含相对于全部氰酸酯树脂100质量份为20~100质量份的式(1)所示的氰酸酯树脂,从而可获得具有高的吸湿后的玻璃化转变温度的固化物,因此成为优选的方案。这些氰酸酯树脂可以单独使用,也可以组合使用多种。



[0054] (在式(1)中, $R_1 \sim R_4$ 选自氢原子、碳原子数1~4的脂肪族烷基、碳原子数4以下的脂环式烷基、和卤原子中的至少一个, n 表示2~20。)

[0055] 本发明中的构成要素[C]为胺化合物。如果为在25℃的条件下为固体的胺化合物,则在树脂混炼工序、预浸料等中间基材制造工序等中可获得的良好贮存期,因此是优选的。进一步,如果为具有2个以上氨基的芳香族胺化合物,则可以形成交联结构,所得的化学结构也变得刚直,因此可获得具有高的玻璃化转变温度的热固性树脂固化物,是优选的。作为构成要素[C],可举出例如,3,3'-二异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二叔丁基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二异丙基-4,4'-二氨基二苯基酮、3,3'-二叔丁基-4,4'-二氨基二苯基酮、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基酮、4,4'-二氨基二苯基酮、3,3'-二氨基二苯基酮、3,3'-二异丙基-4,4'-二氨基二苯基砒、3,3'-二叔丁基-4,4'-二氨基二苯基砒、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基二苯基砒、3,3'-二氨基二苯基砒、间苯二胺、间苯二甲胺、二乙基甲苯二胺等。

[0056] 其中,二氨基二苯基砒和二氨基二苯基酮由于具有吸电子性的官能团,因此胺的亲核性被适度抑制,在树脂混炼工序、预浸料等中间基材制造工序等中可获得良好的贮存期。进一步,二氨基二苯基砒和二氨基二苯基酮由于具有刚直的化学结构,因此可获得具有高的耐热性的热固性树脂固化物,是优选的。这些胺化合物可以单独使用,也可以组合使用多种。此外,在与其它成分混合时可以为粉体、液体的任一形态,也可以将粉体与液体的胺化合物混合使用。

[0057] 本发明的热固性树脂组合物同时满足以下(1)和(2)。

[0058] (1) $0.25 \leq$ 热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数/热固性树脂组合物中的氰酸酯基的摩尔数 ≤ 1.5

[0059] (2) $0.05 \leq$ 热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数/热固性树脂组合物中的氰酸酯基的摩尔数 ≤ 0.5 。

[0060] 通过氰酸酯基与环氧树脂中的缩水甘油基进行反应,从而形成噁唑烷酮环,在吸湿后的高温环境下表现优异的力学特性和耐热性。进一步,因为由胺化合物对氰酸酯树脂的亲核反应而产生的放热,从而环氧树脂与氰酸酯树脂的反应被促进,可获得整体的反应在短时间完成的效果。此外,通过胺化合物与氰酸酯树脂的反应,可形成异脲结构,通过异脲结构的氢键性,室温下的力学特性提高。另一方面,起因于异脲结构的氢键性,有吸湿量增加的倾向。在(1)中,如果该比小于0.25,则作为预浸料的粘合性变得不充分。另一方面,如果该比超过1.5,则吸湿后的高温环境下的力学特性和耐热性变得不充分。

[0061] 在(2)中,如果该比小于0.05以上,则得不到热固性树脂组合物的反应性提高的效果,如果超过0.5,则不能抑制超过80℃的高温下的粘度上升,此外,吸湿后的高温环境下的力学特性和耐热性变得不充分。

[0062] 这里,作为构成要素[A]的环氧树脂所具有的缩水甘油基的摩尔数如以下那样计算。

[0063] 作为构成要素[A]的环氧树脂所具有的缩水甘油基的摩尔数=作为构成要素[A]的环氧树脂的质量份数/作为构成要素[A]的环氧树脂的环氧当量。

[0064] 在作为构成要素[A]的环氧树脂包含2成分以上的环氧树脂的情况下,成为各成分的环氧基的摩尔数之和,作为例子,在包含成分1与成分2这2成分的情况下,如以下那样计算。

[0065] 作为构成要素[A]的环氧树脂所具有的缩水甘油基的摩尔数=成分1的环氧树脂的质量份数/成分1的环氧树脂的环氧当量+成分2的环氧树脂的质量份数/成分2的环氧树脂的环氧当量。

[0066] 进一步,作为构成要素[B]的氰酸酯树脂所具有的氰酸酯基的摩尔数如以下那样计算。

[0067] 作为构成要素[B]的氰酸酯树脂所具有的氰酸酯基的摩尔数=作为构成要素[B]的氰酸酯树脂的质量份数/作为构成要素[B]的氰酸酯树脂的氰酸酯当量。

[0068] 作为构成要素[C]的胺化合物的活性氢的摩尔数如以下那样计算。

[0069] 作为构成要素[C]的胺化合物的活性氢的摩尔数=作为构成要素[C]的胺化合物的质量份数/作为构成要素[C]的胺化合物的活性氢当量。

[0070] 这里,环氧当量是指通过JIS K 7236-2009所记载的方法求出的值。此外,活性氢当量是指通过JIS K 7237-1995所记载的方法求出的胺值。氰酸酯当量是指通过液相色谱质谱法(LC/MS法),鉴定化学结构及其比例而算出的氰酸酯当量。

[0071] 除了本发明中的作为构成要素[C]的胺化合物以外,也可以在不损害热固性树脂组合物的耐热性和热稳定性的范围内与其它固化促进剂并用。作为其它固化促进剂,可举出例如,阳离子聚合引发剂、叔胺、咪唑化合物、脲化合物、酰肼化合物等。

[0072] 在本发明的热固性树脂组合物中,优选进一步含有热塑性树脂。热塑性树脂是为了控制所得的预浸料的粘合性、控制将预浸料加热固化时的基体树脂的流动性和在不损害所得的纤维增强复合材料的耐热性、弹性模量的情况下赋予韧性而含有的。从热固性树脂组合物的粘弹性控制和预浸料的粘合性的控制的观点考虑,热塑性树脂的配合量优选在热固性树脂组合物中为1~30质量%。作为这样的热塑性树脂,优选为由聚芳基醚骨架构成的热塑性树脂,可以举出例如,聚砜、聚苯基砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚醚醚酮、聚醚醚砜等,这些由聚芳基醚骨架构成的热塑性树脂可以单独使用,也可以适当并用而使用。其中,聚醚砜和聚醚酰亚胺可以在不降低所得的纤维增强复合材料的耐热性、力学物性的情况下赋予韧性,因此可以优选使用。

[0073] 作为这些由聚芳基醚骨架构成的热塑性树脂的末端官能团,可以使用伯胺、仲胺、羟基、羧基、硫醇基、酸酐、卤基(氯、溴)等基团。其中,在为与环氧树脂的反应性少的卤基的情况下,可以获得保存稳定性优异的预浸料,另一方面,在为除卤基以外的官能团的情况下,由于具有与环氧树脂和氰酸酯树脂的反应性,因此可以获得与热塑性树脂的粘接优异

的热固性树脂组合物,因此是优选的。

[0074] 本发明的热固性树脂组合物优选在以5°C/分钟的升温速度进行差示扫描量热测定而得的放热曲线中,100mW/g以上的放热峰存在于160°C以上且200°C以下的范围,更优选为180°C以上且200°C以下。通过为160°C以上,从而可以抑制超过80°C的高温下的粘度上升,可获得良好的贮存期,通过为200°C以下,从而反应性提高,能够在短时间完成固化。

[0075] 本发明的热固性树脂组合物优选在80°C下保持了120分钟时的粘度为80°C下的初始粘度的1.0倍以上且3.0倍以下,更优选为1.0倍以上且2.0倍以下。这里,关于在80°C下保持了120分钟时的增稠倍率,测定在80°C下保持了1分钟时的粘度(80°C下的初始粘度) η^*_{1} 、在80°C下保持了120分钟时的粘度 η^*_{120} ,由 η^*_{120}/η^*_{1} 求出增稠倍率。这里所谓粘度,是指使用动态粘弹性测定装置(ARES流变仪:TAインスツルメント社制),使用直径40mm的平行板,在频率0.5Hz、Gap1mm下进行测定而得的复数粘度 η^* 。

[0076] 在80°C下保持时的增稠倍率可以作为在树脂组合物的混炼工序、预浸料的制造工序中的热固性树脂组合物的贮存期的指标。即,在80°C下保持时的增稠倍率越小,则贮存期越良好。如果热固性树脂组合物在80°C下保持了120分钟时的增稠倍率为1.0倍以上且3.0倍以下,则树脂组合物的热稳定性高,在预浸料制造工序中树脂向增强纤维的含浸性不降低,成型物不易产生空隙。

[0077] 关于预浸料的粘合性,由于受对被粘物表面的微细凹凸部的接触面积影响,因此如果基体树脂组合物的储能弹性模量低则接触面积增加,从而粘合性变得良好。在频率0.5Hz下测定的动态粘弹性测定中,如果30°C的储能弹性模量为0.1Pa以上且100,000Pa以下,则作为预浸料的粘合性优异,预浸料/金属、预浸料彼此的粘贴性变得良好。

[0078] 在应用于航空宇宙用途的结构材料的情况下,由于与空气的摩擦而表面变为高温,进一步吸湿云中的水分,因此在吸湿后的高温环境下,也要求优异的力学特性和耐热性。这里,吸湿后的高温环境下的热固性树脂固化物的力学特性是指将试验片在98°C的热水中浸渍48小时,通过82°C环境下的3点弯曲试验进行评价的弹性模量。由本发明的热固性树脂组合物获得的固化物优选吸湿后的高温环境下的弹性模量为3.0GPa以上,更优选为3.2GPa以上。关于吸湿后的高温环境下的弹性模量的上限,没有特别限定,越高越优选,但通常的热固性树脂固化物的上限为7.0GPa。热固性树脂固化物的弯曲弹性模量越高,则作为纤维增强复合材料的力学特性越优异,因此是优选的。

[0079] 此外,吸湿后的固化物的耐热性是指将试验片在98°C的热水中浸渍48小时,通过动态粘弹性试验进行评价的玻璃化转变温度。由本发明的热固性树脂组合物获得的固化物的吸湿后的玻璃化转变温度优选为180°C以上,更优选为190°C以上。关于吸湿后的固化物的玻璃化转变温度的上限,没有特别限定,越高越优选,但通常的热固性树脂固化物的上限为400°C。热固性树脂固化物的玻璃化转变温度越高,则越能够应用于要求更高的耐热性的构件,因此是优选的。

[0080] 在本发明中,含有以热塑性树脂作为主成分的粒子也是适合的。通过含有热塑性树脂粒子,从而在制成纤维增强复合材料时,纤维增强复合材料的在由增强纤维形成的层与层之间形成的树脂层(以下,也有时表示为“层间树脂层”)的韧性提高,因此耐冲击性提高。

[0081] 作为热塑性树脂粒子,可以使用能够混合于热固性树脂组合物而使用的热塑性树

脂,其中,最优选为聚酰胺,在聚酰胺中,聚酰胺12、聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺6/12共聚物、利用日本特开2009-221460号公报的实施例1~7所记载的环氧化合物进行了半IPN(高分子相互侵入网状结构)化的聚酰胺(半IPN聚酰胺)可获得与热固性树脂的特别良好的粘接强度。作为该热塑性树脂粒子的形状,可以为球状粒子也可以为非球状粒子,此外可以为多孔质粒子,但球状粒子不使树脂的流动特性降低,因此粘弹性优异,此外没有应力集中的起点,可获得高的耐冲击性,从这方面考虑是优选的方案。作为聚酰胺粒子的市售品,可以使用SP-500、SP-10、TR-1、TR-2、842P-48、842P-80(以上,東レ(株)制)、“オルガソール(注册商标)”1002D、2001UD、2001EXD、2002D、3202D、3501D、3502D、(以上,アルケマ(株)制)等。这些聚酰胺粒子可以单独使用也可以并用多种。

[0082] 本发明的热固性树脂组合物在不妨碍本发明的效果的范围,可以含有偶联剂、热固性树脂粒子、或硅胶、炭黑、粘土、碳纳米管、石墨烯、碳粒子、金属粉体这样的无机填料等。

[0083] 本发明的预浸料是以上述热固性树脂组合物作为基体树脂,使该树脂组合物与增强纤维复合而得的。增强纤维可以优选举出碳纤维、石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、玻璃纤维等,其中特别优选为碳纤维。

[0084] 作为碳纤维的市售品,可举出“トレカ”(注册商标)T800G-24K、“トレカ”(注册商标)T800S-24K、“トレカ”(注册商标)T700G-24K、“トレカ”(注册商标)T300-3K、和“トレカ”(注册商标)T700S-24K(以上,東レ(株)制)等。

[0085] 关于碳纤维的形态、排列,可以从沿一个方向拉齐了的长纤维、织物等中适当选择,但为了获得轻量且耐久性在更高水平的碳纤维增强复合材料,碳纤维优选为沿一个方向拉齐了的长纤维(纤维束)、织物等连续纤维的形态。

[0086] 本发明的预浸料可以通过各种公知的方法制造。例如,可以通过使基体树脂溶解于选自丙酮、甲基乙基酮和甲醇等中的有机溶剂而低粘度化,使其含浸于增强纤维的湿法,或不使用有机溶剂而将基体树脂通过加热进行低粘度化,使其含浸于增强纤维的热熔法等方法,来制造预浸料。

[0087] 在湿法中,可以将增强纤维浸渍于包含基体树脂的液体后提拉,使用烘箱等使有机溶剂蒸发而获得预浸料。

[0088] 此外在热熔法中,可以使用使通过加热进行了低粘度化的基体树脂直接含浸于增强纤维的方法,或首先制作暂时将基体树脂涂布在脱模纸等上的带有树脂膜的脱模纸片(以下,也有时表示为“树脂膜”),接着从增强纤维的两侧或单侧将树脂膜与增强纤维侧重叠,进行加热加压从而使基体树脂含浸于增强纤维的方法等。

[0089] 作为本发明的预浸料的制造方法,为了在预浸料中实质上不存在残留的有机溶剂,优选为不使用有机溶剂而使基体树脂含浸于增强纤维的热熔法。

[0090] 本发明的预浸料优选每单位面积的增强纤维量为 $30\sim 2,000\text{g}/\text{m}^2$ 。如果这样的增强纤维量为 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以上,则可以使在纤维增强复合材料的成型时用于获得规定厚度的叠层片数少,操作易于变得简便。另一方面,如果增强纤维量为 $2,000\text{g}/\text{m}^2$ 以下,则预浸料的悬垂性易于提高。

[0091] 本发明的预浸料的纤维质量含有率优选为 $30\sim 90$ 质量%,更优选为 $35\sim 85$ 质量%,进一步优选为 $40\sim 80$ 质量%。如果纤维质量含有率为 30 质量%以上,则树脂的量不会

过多,易于获得比强度和比弹性模量优异的纤维增强复合材料的优点,此外,在纤维增强复合材料的成型时,固化时的放热量不易过高。此外,如果纤维质量含有率为90质量%以下,则不易发生树脂的含浸不良,所得的纤维增强复合材料的空隙易于变少。

[0092] 本发明的纤维增强复合材料的第一方案是使本发明的预浸料固化而成的。可以以将上述本发明的预浸料以规定形态叠层,并进行加压/加热而使树脂固化的方法作为一例来制造。这里在赋予热和压力的方法中,可采用例如,压制成型法、高压釜成型法、袋成型法、缠绕带法、内压成型法等。

[0093] 本发明的纤维增强复合材料的第二方案是包含增强纤维和使上述热固性树脂组合物固化而成的热固性树脂固化物而成的。该方案的纤维增强复合材料可以通过不使用预浸料,使本发明的热固性树脂组合物直接含浸于增强纤维后,进行加热固化的方法,例如手糊法、纤维缠绕法、拉挤成型法、树脂注射成型法、树脂传递成型法等成型法来制作。

[0094] 实施例

[0095] 以下,通过实施例详细地说明本发明。然而,本发明的范围不限于这些实施例。需要说明的是,组成比的单位“份”只要没有特别注释,就是指质量份。此外,各种特性的测定只要没有特别注释,就是在温度23℃、相对湿度50%的环境下进行的。

[0096] <实施例和比较例中使用的材料>

[0097] (1) 构成要素[A]:具有2个以上缩水甘油基的环氧树脂

[0098] • 双酚A型环氧树脂(“jER”(注册商标)828,三菱ケミカル(株)制)环氧当量:189(g/eq.),缩水甘油基数:2)

[0099] • 双酚F型环氧树脂(“EPICLON”(注册商标)830,DIC(株)制)环氧当量:172(g/eq.),缩水甘油基数:2)

[0100] • 四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷(“アラルダイト”(注册商标)MY721,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制)环氧当量:113(g/eq.),缩水甘油基数:4)

[0101] • 三缩水甘油基-间氨基苯酚(“アラルダイト”(注册商标)MY0600,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制)环氧当量:106(g/eq.),缩水甘油基数:3)

[0102] • 三缩水甘油基-对氨基苯酚(“アラルダイト”(注册商标)MY0500,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制)环氧当量:106(g/eq.),缩水甘油基数:3)

[0103] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂(“jER”(注册商标)154,三菱ケミカル(株)制)环氧当量:178(g/eq.)。

[0104] (2) 构成要素[B]:具有2个以上氰酸酯基的氰酸酯树脂

[0105] • 双酚A型氰酸酯树脂(“サイテスタ(CYTESTER)”(注册商标)TA,三菱ガス化学(株)制)氰酸酯当量:139(g/eq.)

[0106] • 苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂(“AroCy”(注册商标)XU371,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制)氰酸酯当量:131(g/eq.),式(1)的结构所包含的氰酸酯树脂。

[0107] (3) 构成要素[C]:胺化合物

[0108] • 4,4'-二氨基二苯基砵(セイカキュアS,和歌山精化工业(株)制)活性氢当量:62(g/eq.),在25℃的条件下为固体,具有2个以上氨基的芳香族胺化合物

[0109] • 3,3'-二氨基二苯基砵(3,3'-DAS,三井化学ファイン(株)制)活性氢当量:62(g/eq.),在25℃的条件下为固体,具有2个以上氨基的芳香族胺化合物

[0110] • 4,4'-二氨基二苯基酮(和歌山精化工业(株)制)活性氢当量:53(g/eq.),在25℃的条件下为固体,具有2个以上氨基的芳香族胺化合物

[0111] • 3,3'-二氨基二苯基酮(东京化成工业(株)制)活性氢当量:53(g/eq.),在25℃的条件下为固体,具有2个以上氨基的芳香族胺化合物

[0112] • 二乙基甲苯二胺(“Aradur”(注册商标)5200,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制)活性氢当量:45(g/eq.),在25℃的条件下为液状,具有2个以上氨基的芳香族胺化合物

[0113] • 4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷(“カヤハード”(注册商标)A-A,日本化药(株)制)活性氢当量:64(g/eq.),在25℃的条件下为液状,具有2个以上氨基的芳香族胺化合物

[0114] • 双氰胺(DICY7,三菱ケミカル(株)制),在25℃的条件下为固体,脂肪族胺化合物。

[0115] (4) 热塑性树脂

[0116] • 聚醚砜(“Virangage”(注册商标)VW-10700RP SOLVAY社制)。

[0117] (5) 固化促进剂

[0118] • 四苯基磷四-对甲苯基硼酸盐(“TPP-MK”(注册商标)北兴化学工业(株)制)。

[0119] <热固性树脂组合物的制作方法和评价方法>

[0120] 利用以下方法测定了各实施例和比较例的热固性树脂组合物。

[0121] (1) 热固性树脂组合物的制作

[0122] 在混炼装置中投入表1~6所记载的相当于构成要素[A]的环氧树脂、和相当于构成要素[B]的氰酸酯树脂和热塑性树脂,进行加热混炼,使热塑性树脂溶解。接着,在继续混炼的状态下降温直到100℃以下的温度,加入表1~5所记载的构成要素[C]或固化促进剂(但是,在比较例中,也有时不加入构成要素[A]、构成要素[B]和/或构成要素[C])。进行搅拌,获得了热固性树脂组合物。

[0123] (2) 热固性树脂组合物的放热峰温度的测定方法

[0124] 使用差示扫描量热计(DSC Q2000:TAインスツルメント社制),在氮气气氛中以5℃/分钟的升温速度,获得了热固性树脂组合物的放热曲线。在所得的放热曲线中,将放热量为100mW/g以上的放热峰的顶点的温度设为放热峰温度。在放热量为100mW/g以上的放热峰具有2个以上的情况下,将低温侧的峰的顶点的温度设为放热峰温度。关于快速固化性的评价,在表1~6中,将放热峰温度为180℃以下以A标记,将超过180℃且为200℃以下以B标记,将超过200℃且为220℃以下以C标记,将超过220℃以D标记。

[0125] (3) 将热固性树脂组合物在80℃下保持了120分钟时的增稠倍率的测定方法

[0126] 热固性树脂组合物的粘度使用动态粘弹性测定装置ARES流变仪(TAインスツルメント社制)进行了评价。上下部测定夹具使用直径40mm的平板的平行板,以上部与下部的夹具间距离成为1mm的方式放置该热固性树脂组合物,将通过扭转模式(测定频率:0.5Hz)测定的复数粘度 η^* 设为粘度。测定在80℃下保持了1分钟时的粘度 η^*_{1} 、在80℃下保持了120分钟时的粘度 η^*_{120} ,由 η^*_{120}/η^*_{1} 求出增稠倍率(贮存期)。关于贮存期的评价,在表1~6中,将增稠倍率为2.0倍以下以A标记,将超过2.0倍且为2.5倍以下以B标记,将超过2.5倍且为3.0倍以下以C标记,将超过3.0倍以D标记。

[0127] (4) 热固性树脂组合物的储能弹性模量测定

[0128] 热固性树脂组合物的储能弹性模量使用动态粘弹性装置ARES流变仪(TAインストルメント社制)进行了评价。上下部测定夹具使用直径40mm的平板的平行板,以上部与下部的夹具间距离成为1mm的方式放置该热固性树脂组合物,通过扭转模式(测定频率:0.5Hz)测定。算出在30℃下保持了1分钟时的储能弹性模量作为30℃储能弹性模量。

[0129] (5) 热固性树脂固化物的制作方法

[0130] 将在上述(1)中调制的热固性树脂组合物注入到模型中,在热风干燥机中从30℃以速度1.5℃/分钟升温,在210℃下加热固化8小时后,以速度2.5℃/分钟降温直到30℃,制作出厚度2mm的板状的树脂固化物。

[0131] (6) 干燥条件和吸湿条件下的热固性树脂固化物的玻璃化转变温度的测定方法

[0132] 从通过上述(5)的方法制作的树脂固化板切出宽度12.7mm、长度45mm的试验片,在干燥条件下测定的情况下,使试验片在60℃真空烘箱中干燥24小时,按照JIS K 7244,通过动态粘弹性试验求出玻璃化转变温度。此外,在吸湿条件下测定的情况下,将试验片在98℃的热水中浸渍48小时,同样地通过动态粘弹性试验求出玻璃化转变温度。在储能弹性模量曲线中,将玻璃状态下的切线与转变状态下的切线的交点的温度的值设为玻璃化转变温度。这里,在升温速度5℃/分钟,频率1Hz下测定。在表1~6中,关于吸湿后的耐热性,将吸湿后的玻璃化转变温度为190℃以上以A标记,将180℃以上且小于190℃以B标记,将170℃以上且小于180℃以C标记,将小于170℃以D标记。

[0133] (7) 热固性树脂固化物的干燥时的室温环境下和吸湿后的高温环境下的弯曲弹性模量的测定方法

[0134] 从通过上述(5)的方法制作的树脂固化板切出长度60mm、宽度10mm的试验片,使用材料万能试验机(インストロン・ジャパン(株)制,“インストロン”(注册商标)5565型P8564),以试验速度2.5mm/分钟、支点间距离32mm进行3点弯曲试验,按照JIS K 7171-1994求出弯曲弹性模量。在干燥时的室温环境下测定的情况下,使试验片在60℃真空烘箱中干燥24小时,在环境温度25℃下试验。在吸湿后的高温环境下测定的情况下,将试验片在98℃的热水中浸渍48小时,在环境温度82℃下进行了试验。在表1~6中,关于吸湿后的高温环境下的力学特性,将吸湿后的82℃下的弯曲弹性模量为3.2GPa以上以A标记,将3.0GPa以上且小于3.2GPa以B标记,将2.8GPa以上且小于3.0GPa以C标记,将小于2.8GPa以D标记。

[0135] (8) 预浸料的制作方法

[0136] 将在上述(1)中调制的热固性树脂组合物涂布在脱模纸上,制作出规定的树脂目付的树脂膜。将该树脂膜放置于预浸料制作机,从拉齐了的增强纤维的两面重叠,进行加热加压而使热固性树脂组合物含浸,制作出纤维目付192g/m²、树脂含有率为35质量%的预浸料。需要说明的是,增强纤维使用了碳纤维(“トレカ”(注册商标)T700S-24K,東レ(株)制,纤维数24,000根,抗拉强度4,900MPa,拉伸弹性模量230MPa)。

[0137] (9) 预浸料的粘合性评价方法

[0138] 将在上述(8)中制作的预浸料切出为15cm见方和10cm见方的片状,以15cm见方的预浸料作为下侧,以10cm见方的预浸料作为上侧进行重叠。在重叠了的预浸料的上侧载置粘贴了胶带的10cm见方的不锈钢制板(400g),保持了30秒。然后,抬起不锈钢制板,将此时重叠了的预浸料不分成2片的情况下的粘合性判定为“良好”,将预浸料剥离而分成2片的情

况下的粘合性判定为“不良”。

[0139] <实施例1~4和比较例1、8、9>

[0140] 在实施例1~4中,作为构成要素[C],使用了表1所记载的胺化合物,结果,与表5所记载的比较例1(不含有构成要素[C])相比,在80℃下保持2小时后的增稠倍率具有良好的值,并且放热峰温度大幅降低,显示出优异的快速固化性。进一步,实施例1~4因为由胺与氰酸酯的反应而形成的异脲结构的氢键性,从而与比较例1相比,吸湿后的82℃环境下的弯曲弹性模量提高,显示出优异的力学特性。

[0141] 如表1和5所示那样,在实施例1~4、比较例8和9中,使热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比为一定,将热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比进行了变更,结果显示,活性氢的摩尔数的比例越增加,则放热峰温度越降低,快速固化性越提高的倾向。此外,虽然观察到吸湿后的玻璃化转变温度降低,在80℃下保持2小时后的增稠倍率也增加的倾向,但关于实施例1~4,都显示出没有问题的优异的物性。在热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比为0.02的比较例8中,放热峰温度高,得不到充分的快速固化性。此外,热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比为0.6的比较例9与实施例1~4相比,吸湿后的玻璃化转变温度低,在80℃下保持2小时后的增稠倍率也显示出高的值,贮存期不良。

[0142] <实施例5~8和比较例2>

[0143] 如表1和5所示那样,在实施例5~8和比较例2中,将实施例1~4和比较例1中的作为构成要素[A]的环氧树脂从四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷进行变更,而使用了双酚A型环氧树脂。实施例5~8与比较例2(不含有构成要素[C])相比,在80℃下保持2小时后的增稠倍率具有良好的值,并且放热峰温度大幅降低,显示出优异的快速固化性。进一步,实施例5~8与比较例2相比,吸湿后的82℃环境下的弯曲弹性模量提高,显示出优异的力学特性。

[0144] <实施例2、9~11和比较例6、7、10~12>

[0145] 如表1、2和5所示那样,在实施例2、9~11和比较例6、7中,作为构成要素[A]的环氧树脂,使用四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷,使热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比为一定,将热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比进行了变更。如果缩水甘油基的摩尔数的比例增加,则观察到在80℃下保持2小时后的增稠倍率降低的倾向,显示出优异的贮存期。在热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比为0.2的比较例6中,吸湿后的玻璃化转变温度与实施例2、9~11相比低,进一步热固性树脂组合物在30℃下为固体,不显示作为预浸料的粘合性。此外,热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比为1.75的比较例7与实施例2、9~11相比,吸湿后的玻璃化转变温度和吸湿后82℃环境下的弯曲弹性模量为低的值。

[0146] 表5、6所示的、不包含构成要素[C]的比较例10~12与包含构成要素[C]的实施例9~11相比,放热峰温度显著高,不显示充分的快速固化性。

[0147] <实施例6、12~14和比较例2、13~15>

[0148] 如表1和2所示那样,在实施例6、12~14中,作为构成要素[A]的环氧树脂,使用双酚A型环氧树脂,使热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数相对于氰酸酯基

的摩尔数之比为一定,将热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比进行了变更。如果缩水甘油基的摩尔数的比例增加,则观察到在80℃下保持2小时后的增稠倍率降低的倾向,显示出优异的贮存期。如表5、6所示那样,不包含构成要素[C]的比较例2、13~15与包含构成要素[C]的实施例6、12~14相比,放热峰温度显著高,不显示充分的快速固化性。

[0149] <实施例2、6、15~18>

[0150] 如表1和2所示那样,在实施例2、6、15~18中,使热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比、和热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比为一定,将四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷与双酚A型环氧树脂的配合比例进行了变更。通过增加作为3官能以上的缩水甘油基胺型环氧树脂的四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷的配合量,从而干燥状态的玻璃化转变温度和吸湿后的玻璃化转变温度大幅提高,显示出优选的特性。

[0151] <实施例1~3和比较例3~5>

[0152] 如表5所示那样,在比较例3~5中,由于不包含作为构成要素[A]的环氧树脂,因此热固性树脂组合物在30℃下为固体状,不能测定储能弹性模量。进一步,所制作的预浸料不显示粘合性。包含构成要素[A]的实施例1~3与比较例3~5相比,吸湿后的82℃环境下的弯曲弹性模量和吸湿后的玻璃化转变温度高,显示出优异的特性。

[0153] <实施例19~22和比较例16~19>

[0154] 如表2和3所示那样,在实施例19~22中,使用了各种作为构成要素[A]的环氧树脂,结果,与表6所记载的比较例16~19(不含有构成要素[C])相比,在80℃下保持2小时后的增稠倍率具有良好的值,并且实现了放热峰温度的大幅降低,显示出优异的快速固化性。

[0155] <实施例2、23~26>

[0156] 如表3所示那样,在实施例23~26中,使热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比、和热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比与实施例2相同,将苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂(包含于式(1)的结构)与双酚A型氰酸酯树脂的配合比例进行了变更。通过增加苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂(包含于式(1)的结构)的配合量,从而吸湿后的玻璃化转变温度大幅提高,显示出优异的特性。

[0157] <实施例27~30>

[0158] 如表3所示那样,在实施例27~30中,包含相对于全部氰酸酯树脂为20质量份以上的苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂,并且相对于实施例23、24,使热固性树脂组合物中的氨基所包含的活性氢的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比、或热固性树脂组合物中的缩水甘油基的摩尔数相对于氰酸酯基的摩尔数之比进行了变更。都具有优异的吸湿后的玻璃化转变温度,显示出优异的特性。

[0159] <实施例31~36>

[0160] 如表4所示那样,在实施例31~36中,使用了各种作为构成要素[C]的胺化合物,结果,在任何情况下都与表5所记载的比较例1(不含有构成要素[C])相比,放热峰温度大幅降低,显示出优异的快速固化性。在作为构成要素[C],使用了二氨基二苯基砷或二氨基二苯基酮的实施例31~33中,由于具有吸电子性的官能团,因此胺的亲核性被适度抑制,显示出

特别优异的贮存期与快速固化性的平衡。进一步,起因于二氨基二苯基砜或二氨基二苯基酮的骨架的刚直性,显示出特别优异的吸湿后的玻璃化转变温度。

[0161] <比较例20、21>

[0162] 如表6所示那样,不包含构成要素[B]的比较例20由于通过缩水甘油基与氨基的反应而形成的羟基的亲水性因此易于吸湿,相对于包含构成要素[B]的实施例1,为吸湿后的82℃环境下的弯曲弹性模量显著低的特性。

[0163] 不包含构成要素[A]和构成要素[C]的比较例21相对于实施例1,为吸湿后的玻璃化转变温度显著低的特性。进一步,比较例21的热固性树脂组合物在30℃下为固体状,不显示作为预浸料的粘合性。

[0164] <实施例1、37>

[0165] 如表4所示那样,在不包含热塑性树脂的实施例37中,显示出30℃的储能弹性模量降低的倾向,但作为预浸料显示出良好的粘合性。

[0166] [表1]

[0167]

【表1】

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
热固性树脂 组合物	构成要素 [A] 环氧树脂	60	60	60	60	102	102	102	102	20	81
	四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷 ("アラルダイト"®MY721)					102	102	102	102		
	双酚 A 型环氧树脂 ("JER"®828)										
	双酚 F 型环氧树脂 ("EPICLON"®830)										
	三缩水甘油基-间氨基苯胺 ("アラルダイト"®MY0600)										
	三缩水甘油基-对氨基苯胺 ("アラルダイト"®MY0500)										
	苯酚胺清除剂型环氧树脂 ("JER"®154)										
	构成要素 [B] 聚氨酯树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	双酚 A 型聚氨酯 ("Cytester"®TA)										
	苯酚胺清除剂型聚氨酯 ("AroCy"®XU371)										
	构成要素 [C] 胺化合物	2.2	6.7	11.1	22.3	2.2	6.7	11.1	22.3	6.7	6.7
	4,4'-二氨基二苯基醚 (七イキユアス)										
	3,3'-二氨基二苯基醚 (3.3-DAS)										
	4,4'-二氨基二苯基酮										
	3,3'-二氨基二苯基酮										
二乙基甲苯二胺 ("Araclur"®5200)											
4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷 ("力ヤハ-ト"®A-A)											
双胺液											
热塑性树脂	9	9	9	10	11	11	11	11	12	7	10
聚醚醚 ("Virantage"®VW-10700RP)											
缩水甘油基的摩尔数 / 聚氨酯基的摩尔数	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.25	1.00
氨基所含的活性氢的摩尔数 / 聚氨酯基的摩尔数	0.05	0.15	0.25	0.50	0.05	0.15	0.25	0.50	0.15	0.15	0.15
相对于全部环氧树脂 100 质量份的、3 官能以上的缩水甘油基胺型环氧树脂的质量份数	100	100	100	100	0	0	0	0	0	100	100
热塑性树脂配合量 (wt%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
树脂组合物 特性	快速固化性	194 B	181 B	172 A	158 A	196 B	182 B	174 A	160 A	167 A	187 B
	贮存期	14 A	18 A	24 A	28 C	14 A	18 A	24 B	28 C	25 C	17 A
	粘性	16 良好	19 良好	27 良好	32 良好	06 良好	08 良好	09 良好	11 良好	13 良好	18 良好
	耐热性	270	265	261	255	201	197	195	191	271	259
树脂固化物 特性	耐热性	205 A	197 A	187 B	180 B	182 B	178 C	174 C	170 C	181 C	195 A
	力学特性	3.5	3.6	3.6	3.8	3.2	3.3	3.3	3.5	3.4	3.7
	弯曲弹性模量	31	32	32	31	30	31	30	30	30	31
	82°C 环境下的弯曲弹性模量	B	A	A	B	B	B	B	B	B	B

[0168]

【表2】

【表2】

		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	
热固性树脂 组合物	构成要素 [A] 环氧树脂	121	34	136	204	72	18	32	43	53		
	四缩水甘油基二苯基甲烷 ("アラルダイト"® MY721)											
	双酚 A 型环氧树脂 ("JER"® 828)							48	29	13		
	双酚 F 型环氧树脂 ("EPICLON"® 830)										93	
	三缩水甘油基-间氨基苯酚 ("アラルダイト"® MY0600)										57	
	三缩水甘油基-对氨基苯酚 ("アラルダイト"® MY0500)											
	苯酚脲清漆型环氧树脂 ("JER"® 154)											
	构成要素 [B] 氰酸酯树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	双酚 A 型氰酸酯 ("Cyfester"® TA)											
	苯酚脲清漆型氰酸酯 ("AroCy"® XU371)											
构成要素 [C] 胺化合物	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	
4,4'-二氨基二苯基醚 (七イ力キニフス)												
3,3'-二氨基二苯基醚 (3,3'-DAS)												
4,4'-二氨基二苯基醚												
3,3'-二氨基二苯基醚												
二乙基甲苯二胺 ("Aradur"® 5200)												
4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷 ("カヤハード"® A-A)												
双氰胺												
热固性树脂	12	7	13	16	10	10	10	10	9	9	9	
聚醚醚 ("Virantage"® VW-10700RP)												
缩水甘油基的摩尔数 / 氰酸酯基的摩尔数	150	0.25	100	150	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
氨基所包含的活性氢的摩尔数 / 氰酸酯基的摩尔数	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
相对于全部环氧树脂 100 质量份的、3 官能以上的缩水甘油基型环氧树脂的质量份数	100	0	0	0	20	40	60	80	0	0	100	
热固性树脂配合量 (wt%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
快速固化性	判定	判定	判定	判定	判定	判定	判定	判定	判定	判定	判定	
耐热性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
粘合性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
耐热性	251	202	190	185	212	231	248	258	189	250	250	
力学特性	3.0	3.0	3.1	3.0	3.1	3.1	3.1	3.1	3.2	3.1	3.3	

【0169】

【表3】

[0170]

【表3】

		实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
热固性树脂 组合物	构成要素 [A] 环氧树脂										
	四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷 ("アラルダイト"® MY721)										
	双酚 A 型环氧树脂 ("JER"® 828)										
	双酚 F 型环氧树脂 ("EPICLON"® 830)										
	三缩水甘油基-同氨基苯酚 ("アラルダイト"® MY0600)	57									
	三缩水甘油基-对氨基苯酚 ("アラルダイト"® MY0500)		96								
	苯酚经经济漆型环氧树脂 ("JER"® 154)										
	构成要素 [B] 聚氨酯树脂										
	双酚 A 型聚氨酯 ("Cytester"® TA)	100	100	80	60	20	20	80	80	60	60
	苯酚经经济漆型聚氨酯 ("AroCy"® XU871)			20	40	80	100	20	20	40	40
	构成要素 [C] 胺化合物										
	4,4'-二氨基二苯基醚 (セイキキユアス)	6.7	6.7	6.8	6.8	7.0	7.1	6.8	2.3	6.8	2.3
	3,3'-二氨基二苯基醚 (3,3'-DAS)										
	4,4'-二氨基二苯基醚										
	3,3'-二氨基二苯基醚										
二乙基甲苯二胺 ("Aradur"® 5200)											
4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷 ("カヤハート"® A-A)											
双氰胺											
热塑性树脂											
聚醚醚 ("Virantage"® VW-10700RP)	9	11	9	9	9	9	9	10	9	10	
缩水甘油基的摩尔数 / 聚氨酯基的摩尔数	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	1.00	0.75	1.00	
氨基所包的活性氢的摩尔数 / 聚氨酯基的摩尔数	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.05	0.15	
相对于全环氧树脂 100 质量份的, 3 官能以上的缩水甘油基型环氧树脂的质量份数	100	0	100	100	100	100	100	100	100	100	
热塑性树脂配合量 (WT%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
树脂组合物 特性	快速固化性 判定	177	180	179	176	173	172	184	190	180	188
	贮存期	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B
	粘合力	1.9	1.8	1.9	2.0	2.6	2.9	1.8	1.5	1.9	1.7
	耐热性	0.8	2.5	5.8	8.2	10.3	11.2	5.5	5.7	7.9	8.0
树脂固化物 特性	快速固化性 判定	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	贮存期	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	粘合力	257	225	273	281	286	290	270	276	277	284
	耐热性	194	189	215	240	258	269	214	220	238	245
力等特性	室温干燥状态的弯曲弹性模量	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
	吸湿后 82°C 环境下的弯曲弹性模量	3.7	3.3	3.7	3.8	3.8	3.9	3.8	3.6	3.9	3.7
	判定	3.2	3.1	3.3	3.4	3.3	3.3	3.2	3.2	3.3	3.3
	判定	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A

[0171]

[表4]

[0172]

[表4]

		实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37
热固性树脂 组合物	构成要素 [A] 环氧树脂							
	四缩水甘油基二苯基甲烷 ("アラルダイト"® MY721)	60	60	60	60	60	60	60
	双酚 A 型环氧树脂 ("JER"® 828)							
	双酚 F 型环氧树脂 ("EPICLON"® 830)							
	三缩水甘油基 - 同苯基苯酚 ("アラルダイト"® MY0600)							
	三缩水甘油基 - 对苯基苯酚 ("アラルダイト"® MY0500)							
	苯酚脲经济型环氧树脂 ("JER"® 154)							
	构成要素 [B] 聚氨酯树脂							
	双酚 A 型聚氨酯 ("Cytester"® TA)	100	100	100	100	100	100	100
	苯酚脲经济型聚氨酯 ("AroCy"® XU371)							
构成要素 [C] 炭化合物								
4,4'-二氨基二苯基砜 (セイキキユアス)	6.7							6.7
3,3'-二氨基二苯基砜 (3,3'-DAS)		5.7						
4,4'-二氨基二苯基酮			5.7					
3,3'-二氨基二苯基酮				1.6				
二乙基甲苯二胺 ("Aradur"® 5200)								
4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷 ("カヤハ-ド"® A-A)					2.3			
双氰胺							1.3	
热塑性树脂								
聚醚砜 ("Virantase"® VW-10700RP)	9	9	9	9	9	9	9	-
缩水甘油基的摩尔数 / 聚氨酯基的摩尔数	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
氨基所含的活性氧的摩尔数 / 聚氨酯基的摩尔数	0.5	0.15	0.15	0.05	0.05	0.15	0.15	0.15
相对于全部环氧树脂 100 质量份的, 3 官能以上的缩水甘油基型环氧树脂的质量份数	100	100	100	100	100	100	100	100
热塑性树脂配合量 (WT%)	5	5	5	5	5	5	5	-
树脂组合物 特性	快速固化性	175	172	167	154	158	181	181
	判定	A	A	A	A	A	B	B
	贮存期	1.9	2.0	2.1	2.9	2.7	2.1	1.8
	判定	A	A	B	C	C	B	A
	粘性	1.9	1.8	1.8	0.9	1.3	1.7	0.5
树脂固化物 特性	判定	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	预浸料粘性	256	265	260	228	241	225	263
	干燥状态的玻璃化转变温度 (°C)	190	202	198	172	178	170	187
	判定	A	A	A	C	C	C	B
	室温干燥状态的弯曲弹性模量	3.9	3.6	3.9	3.3	3.3	3.6	3.2
判定	A	A	A	C	C	B	A	
判定	A	A	A	C	C	B	A	

[0173]

[表5]

[0174]

[表5]

比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9	比较例10
构成要素 [A] 环氧树脂									
60	102			16	141	60	60	20	
四缩水甘油基二苯基甲烷 ("アラルダイト"®MY721)									
双酚 A 型环氧树脂 ("EPICLON"®830)									
三缩水甘油基 - 对氨基苯酚 ("アラルダイト"®MY0600)									
三缩水甘油基 - 对氨基苯酚 ("アラルダイト"®MY0500)									
苯酚脲清漆型环氧树脂 ("JER"®154)									
构成要素 [B] 聚酯树脂									
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
双酚 A 型聚酯 ("Cylester"®TA)									
苯酚脲清漆型聚酯 ("AroCy"®XU371)									
构成要素 [C] 酯化合物									
4,4'-二苯基二苯基醚 (セイクユアPS)									
3,3'-二苯基二苯基醚 (3,3'-DAS)									
4,4'-二苯基二苯基醚									
3,3'-二苯基二苯基醚									
二苯基甲烷二胺 ("Aradur"®5200)									
4,4'-二苯基-3,3'-二乙基二苯基甲烷 ("カヤハート"®A-A)									
双氰胺									
热塑性树脂									
8	11	5	6	7	13	9	10	6	
聚醚醚 ("Virantage"®VW-10700RP)									
固化促进剂									
四苯基磷四 - 对甲基苯磺酸盐 ("TPP-MK"®)									
缩水甘油基的摩尔数 / 聚酯基的摩尔数									
0.75	0.75	0	0	0.20	1.75	0.75	0.75	0.25	
0	0	0.05	0.15	0.25	0.15	0.02	0.60	0	
相对于全部环氧树脂 100 质量份的, 3 官能以上的缩水甘油基胺型环氧树脂的质量份数									
100	0	-	-	100	100	100	100	100	100
热塑性树脂配合量 (wt%)									
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
258	259	177	157	149	162	195	228	148	267
快速固化性判定									
D	D	A	A	A	A	B	D	A	D
80°C下保持 2 小时的增殖倍率 (-)									
1.0	1.0	2.4	2.8	3.2	2.6	1.4	1.2	3.1	1.0
贮存期判定									
A	A	B	C	D	C	A	A	D	A
30°C储能弹性模量 (GPa)									
1.4	0.5	固体	固体	固体	固体	3.1	1.5	3.5	1.30
粘接剂粘合力判定									
良好	良好	不良	不良	不良	不良	良好	良好	良好	良好
耐热性判定									
272	203	271	260	251	272	235	270	248	273
干燥状态的玻璃化转变温度 (°C)									
210	185	165	157	150	178	175	208	174	190
吸湿后的玻璃化转变温度 (°C)									
A	B	D	D	D	C	C	A	C	A
室温干燥状态的弯曲弹性模量									
3.3	3.0	3.5	3.7	3.9	3.4	3.6	3.4	3.8	3.3
吸湿后 82°C 环境下的弯曲弹性模量									
2.9	2.8	3.0	2.8	2.7	3.0	2.8	3.0	2.8	3.1
力学特性判定									
C	C	B	C	D	B	C	B	C	B

[0175]

[表6]

[0176]

【表6】

		比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16	比较例 17	比较例 18	比较例 19	比较例 20	比较例 21
构成要素 [A] 环氧树脂		81	121	34	136	204	93					100
四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷 ("アラルダイト"®MY721)												
双酚 A 型环氧树脂 ("ER"®828)												
双酚 F 型环氧树脂 ("EPICLON"®830)												
三缩水甘油基-间氨基苯酚 ("アラルダイト"®MY0600)							57					
三缩水甘油基-对氨基苯酚 ("アラルダイト"®MY0500)									57			
苯酚脲清漆型环氧树脂 ("ER"®154)										96		
构成要素 [B] 聚氨酯树脂		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
双酚 A 型聚氨酯 ("Cytelster"®JA)												
苯酚脲清漆型聚氨酯 ("AroCy"®XU371)												
构成要素 [C] 硬化剂												
热固性树脂组合物												89.1
4,4'-二氨基二苯基醚 (セイクニユアス)												
3,3'-二氨基二苯基醚 (33'-DAS)												
4,4'-二氨基二苯基醚												
3,3'-二氨基二苯基醚												
二乙基甲苯二胺 ("Aradur"®5200)												
4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷 ("カヤハード"®A-A)												
双氰胺												
热塑性树脂		10	12	7	12	16	10	8	8	10	10	5
聚醚醚 ("Virantage"®VW-10700RP)												
固化促进剂												
四苯基锡四-对甲苯基硼酸酯 ("TPP-MK"®)												
缩水甘油基的摩尔数/聚氨酯基的摩尔数		1.00	1.50	0.25	1.00	1.50	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0
氨基所包含的活性基的摩尔数/聚氨酯基的摩尔数		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
相对于全部环氧树脂 100 质量份的、3 官能以上的缩水甘油基胺型环氧树脂的质量份数		100	100	0	0	0	0	100	100	0	100	-
热塑性树脂配合量 (wt%)		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
快速固化性		245	238	269	246	240	258	250	252	255	213	217
贮存期		D	D	D	D	D	D	D	D	D	C	C
耐热性		1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.1
判定		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
粘合力		1.1	0.9	5.8	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	2.1	17.1	固体
判定		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
耐热性		268	261	205	203	195	192	265	265	232	261	286
判定		215	195	174	185	179	179	200	207	195	188	169
判定		A	A	C	B	C	C	A	A	A	B	D
力学特性		3.4	3.5	3.2	3.1	3.0	3.2	3.6	3.4	3.1	3.9	3.4
判定		2.9	2.8	2.8	2.8	2.5	2.8	2.9	2.8	2.8	2.5	3.3
判定		C	C	C	C	D	C	C	C	C	D	A