(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103403054 B
(45)授权公告日 2016.03.09

(21)申请号 201280010908.X
(22)申请日 2012.03.22
(30)优先权数据
2011-062751 2011.03.22 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.08.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/057300 2012.03.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/128308 JA 2012.09.27
(73)专利权人 三菱丽阳株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 富冈正雄 金子学 萩原美雪
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
代理人 钟晶 於毓桢
(51)Int.Cl.
C08G 59/68(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)
C08K 5/21(2006.01)
C08K 5/49(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)
C08L 71/10(2006.01)
(56)对比文件
TW 201105696 A,2011.02.16,
US 3386955 ,1968.06.04,
TW 201041929 A,2010.12.01,
CN 1946780 A,2007.04.11,
CN 1233262 A,1999.10.27,
JP 2008214547 A,2008.09.18,
审查员 任甜甜

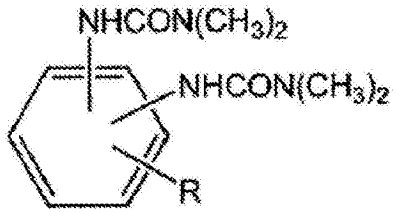
权利要求书3页 说明书21页

(54)发明名称

环氧树脂组合物、预浸料、纤维增强复合材料、电子电气设备用壳体

(57)摘要

本发明提供能够获得固化性优异，具有优异的阻燃性并且耐热性优异的纤维增强复合材料的环氧树脂组合物和预浸料、以及使用所述预浸料而得到的纤维增强复合材料和电气电子设备用壳体。所述环氧树脂组合物含有下述成分：(A)成分：磷化合物；(B)成分：环氧树脂，其为1分子内具有3个以上环氧基的环氧树脂，不相当于所述(A)成分且不含有所述(A)成分；(C)成分：分子中不具有脲结构的环氧树脂固化剂；(D)成分：式(a)所示的二甲基脲化合物。式(a)中，R为氢原子、或者碳原子数为1～10中任一个的烷基。



(a)

CN 103403054 B

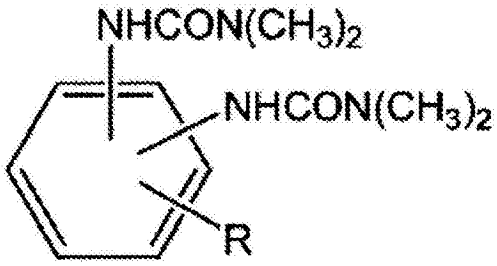
1.一种环氧树脂组合物，其为含有下述 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分和 (D) 成分的环氧树脂组合物，来自 (D) 成分的脲基的物质量为来自 (A) 成分的磷原子的物质量的 0.25 倍以上 3.00 倍以下，(A) 成分的含量相对于 100 质量份所述环氧树脂组合物中所包含的 (A) 成分以外的环氧树脂为 7 质量份以上，

(A) 成分：磷化合物，其为由下述式 (b) 所示的化合物构成的含磷环氧树脂改性物，

(B) 成分：环氧树脂，其为 1 分子内具有 3 个以上环氧基的环氧树脂，不相当于所述 (A) 成分且不含有所述 (A) 成分，

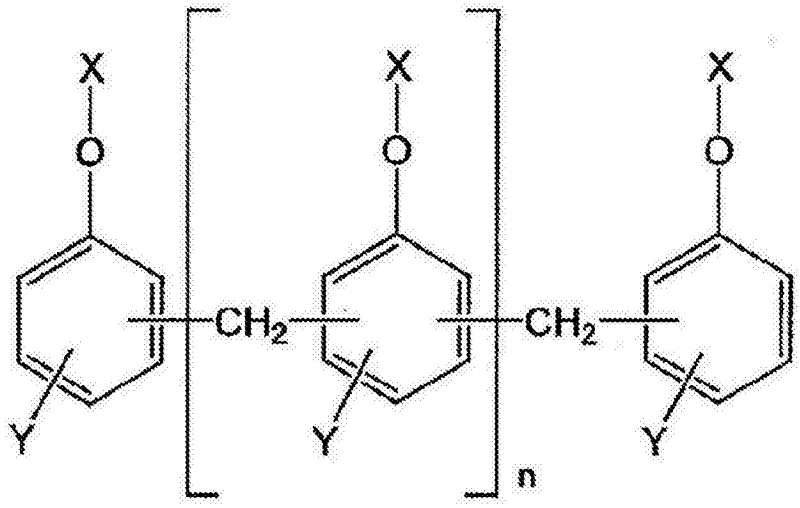
(C) 成分：分子中不具有脲结构的环氧树脂固化剂，

(D) 成分：下述式 (a) 所示的二甲基脲化合物，



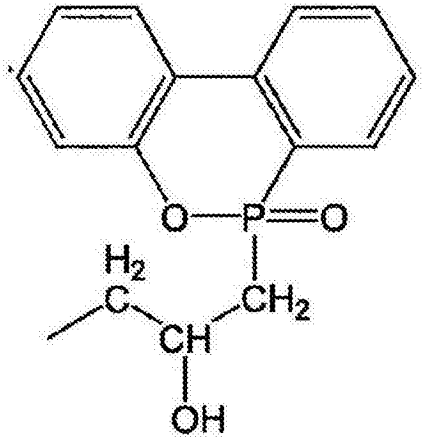
・・・(a)

R 为氢原子、或者碳原子数为 1 ～ 10 中任一个的烷基，

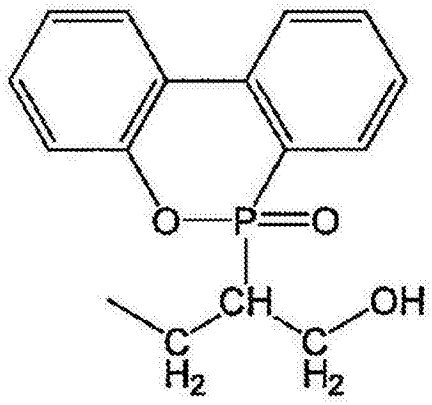


・・・(b)

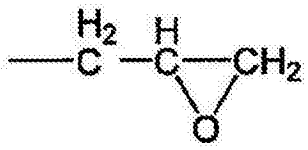
式中，n 为 0 以上的整数；X 为下述式 (I)、(II) 或 (III) 所示的基团，式中的 (n+2) 个 X 各自可以相同也可以不同；其中，(n+2) 个 X 之中，至少 1 个 X 为所述式 (I) 或 (II) 所示的基团；Y 为－ H 或－ CH_3；式中的 (n+2) 个 Y 各自可以相同也可以不同，



・・・(I)



・・・(II)



・・・(III)

2. 根据权利要求 1 所述的环氧树脂组合物，所述 (A) 成分为磷原子含有率为 1.0 质量％以上 8.0 质量％以下的磷化合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，所述 (D) 成分为 1,1’－(4－甲基－1,3－苯撑)二(3,3－二甲基脲)。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，来自所述 (D) 成分的脲基的物质量为来自 (A) 成分的磷原子的物质量的 0.48 倍以上 0.90 倍以下。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，来自所述 (D) 成分的脲基的物质量为所述环氧树脂组合物中的环氧基的物质量的 0.03 倍以上 0.25 倍以下。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，所述环氧树脂组合物中的磷原子含有率为 0.4 质量％以上 3.5 质量％以下。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，所述 (B) 成分包含选自三酚甲烷型环氧树脂、氨基苯酚型环氧树脂、二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂和它们的改性物中的至少 1 种。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，在所述环氧树脂组合物中所包含的全

部环氧树脂中除去所述 (A) 成分的环氧树脂 100 质量份中，所述 (B) 成分的含量为 18 质量份以上 100 质量份以下。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，在所述环氧树脂组合物中所包含的全部环氧树脂中除去所述 (A) 成分的环氧树脂 100 质量份中，所述 (B) 成分的含量为 58 质量份以上 100 质量份以下。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，所述 (C) 成分为双氰胺。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，其进一步含有热塑性树脂 (E)。

12. 根据权利要求 11 所述的环氧树脂组合物，所述热塑性树脂 (E) 为苯氧树脂。

13. 一种预浸料，其为使权利要求 1 ～ 12 中任一项所述的环氧树脂组合物含浸在增强纤维中而成的。

14. 一种纤维增强复合材料，其为将权利要求 13 所述的预浸料固化而得到的。

15. 一种电气电子设备用壳体，其为部分或全部由权利要求 14 所述的纤维增强复合材料构成的。

环氧树脂组合物、预浸料、纤维增强复合材料、电子电气设备用壳体

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂组合物、预浸料、纤维增强复合材料、电子电气设备用壳体。

[0002] 本申请基于 2011 年 3 月 22 日在日本提出的日本特愿 2011 － 062751 号来主张优先权，将其内容援引至本文中。

背景技术

[0003] 组合有树脂和增强纤维的纤维增强复合材料，轻量性、刚性、耐冲击性等优异，因而被用于各种用途。特别是碳纤维增强复合材料为轻量且高强度、高刚性，因此被应用于钓竿、高尔夫球杆等运动 / 休闲用途、汽车、航空器等产业用途等广阔的领域。近年来，碳纤维增强复合材料除了其机械特性之外，还具有碳纤维的电磁波屏蔽性等特点，因此也被用作笔记本型个人电脑等电子电气设备的壳体。

[0004] 在各种用途中，有时纤维增强复合材料需要阻燃性能。例如，在电子电气设备的壳体用途中，由设备内部产生的发热带来的起火有可能成为火灾的原因，因此需要阻燃性能。

[0005] 作为纤维增强复合材料的阻燃化方法，在基体树脂中添加溴化环氧树脂的方法被广泛使用。可是，近年来，从含卤素树脂组合物燃烧时产生的有害物质对人体、环境带来负担等观点出发，作为代替溴化环氧树脂的阻燃化方法，在环氧树脂中添加红磷、磷酸酯化合物的方法（例如专利文献 1）、在环氧树脂中添加磷腈化合物的方法已成为主流。可是，这些方法存在下述问题 ：1）如果添加量多，则机械强度降低 ；2）储存稳定性不良 ；3）从长期来看，红磷、磷酸酯化合物、磷腈化合物逐渐渗出（Bleed out）、4）红磷、磷酸酯化合物容易水解 ；5）如果磷酸酯化合物、磷腈化合物的添加量多，则基体树脂的固化物的玻璃化温度（Tg）降低，固化物的耐热性变低等。因此，在上述的方法中，能够赋予的阻燃性能存在限度，其稳定性也低。特别是从 4）的问题出发，使用红磷、磷酸酯化合物的方法难以在需要高绝缘性、耐水性的印刷布线基板、电子材料等领域中采用。

[0006] 对于纤维增强复合材料的制造，一般用使用将热固性树脂含浸于增强纤维中的、作为中间材料的预浸料的方法。例如，通过在将预浸料切成所需的形状后进行赋形，在模具内加热固化，能够获得由纤维增强复合材料形成的成型品。

[0007] 作为预浸料，广泛使用含有环氧树脂作为热固性树脂的环氧树脂系的预浸料。环氧树脂难以单独固化，因此，通常配合固化剂、固化促进剂。可是，即使配合了固化剂、固化促进剂，环氧树脂系的预浸料也由于一般地成型时间（直至固化结束的时间）长，因此难以在像汽车部件那样要求大规模生产性的部件中使用。

[0008] 另一方面，作为生产率高的高周期成型法，有以高温高压进行压制成型的方法，已广泛应用于汽车用途。在这种压制成型中，作为用于进一步提高生产率而使用的方法，有提高成型模具温度而缩短固化时间的方法。可是，在将成型模具温度提高至固化物的玻璃化温度（Tg）的约 20℃以上的情况下，固化物会变软。如果在该状态下将固化物从成型模具取出，则会产生变形等问题。因此，这种情况下，在将固化物取出之前，不得不使成型模具冷

却，这在高周期成型等方面是不优选的。

[0009] 在专利文献 2 中，作为即使低温下固化也在短时间内结束的环氧树脂组合物，公开了包含下述物质的环氧树脂组合物，以及使用所述环氧树脂组合物的预浸料：所述环氧树脂组合物包含：环氧树脂、分子内具有至少一个硫原子的胺化合物和 / 或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生成物、脲化合物以及双氰胺，此外，还公开了使所述预浸料压制成型从而制造纤维增强复合材料的方法。作为脲化合物，使用 3 －(3,4 －二氯苯基）－ 1,1 －二甲基脲、苯基二甲基脲。

[0010] 可是，所述环氧树脂组合物在固化性上还有进一步改善的余地。此外，得到的固化物的 Tg 低，耐热性存在问题。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1：国际公开第 2005/082982 号小册子

[0014] 专利文献 2：国际公开第 2004/048435 号小册子

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 本发明是鉴于上述情况作出的，其目的在于提供能够获得固化性优异、具有阻燃性并且耐热性优异的纤维增强复合材料的环氧树脂组合物和预浸料、以及使用所述预浸料而得到的纤维增强复合材料和电气电子设备用壳体。

[0017] 用于解决问题的方法

[0018] 本发明具有以下的方面。

[0019] [1]一种环氧树脂组合物，其为含有下述(A)成分、(B)成分、(C)成分和(D)成分的环氧树脂组合物，来自(D）成分的脲基的物质量为来自(A）成分的磷原子的物质量的 0.25 倍以上，相对于所述环氧树脂组合物中所包含的(A）成分以外的环氧树脂 100 质量份，(A）成分的含量为 7 质量份以上。

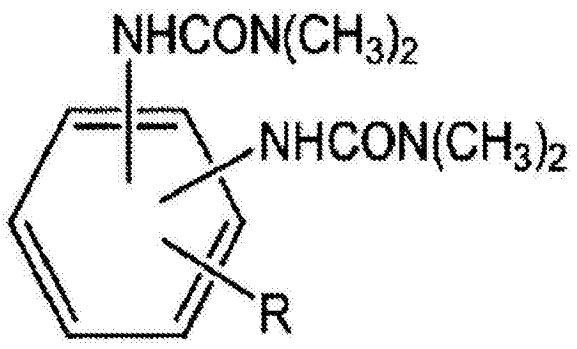
[0020] (A）成分：磷化合物。

[0021] (B）成分：环氧树脂，其为 1 分子中具有 3 个以上环氧基的环氧树脂，不相当于所述(A）成分且不含有所述(A）成分。

[0022] (C）成分：分子中不具有脲结构的环氧树脂固化剂。

[0023] (D）成分：下述式(a）所示的二甲基脲化合物。

[0024]



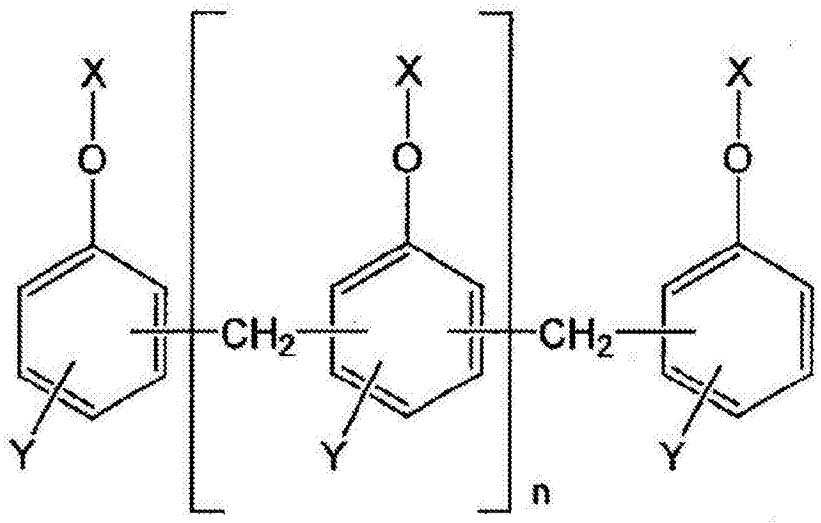
・・・(a)

[0025] (R 为氢原子、或者碳原子数为 1 ～ 10 中任一个的烷基）

[0026] [2]根据[1]所述的环氧树脂组合物，所述(A)成分为磷原子含有率为1.0质量%以上8.0质量%以下的磷化合物。

[0027] [3]根据[1]或[2]所述的环氧树脂组合物，所述(A)成分为由下述式(b)所示的化合物(b)构成的含磷环氧树脂改性物。

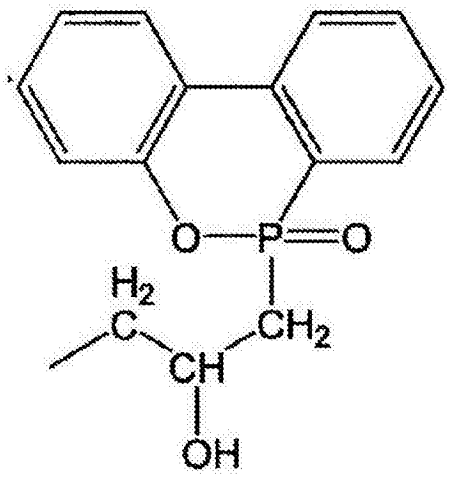
[0028]



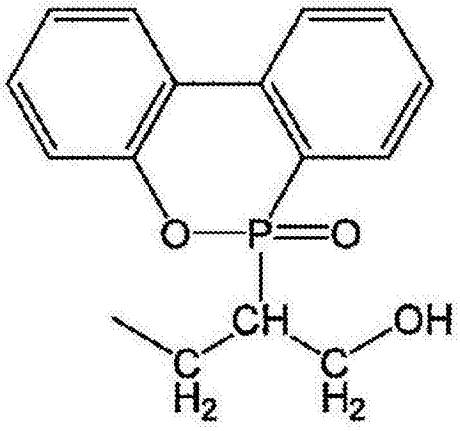
• • • (b)

[0029] [式中，n为0以上的整数。X为下述式(I)、(II)或(III)所示的基团，式中的(n＋2)个X各自可以相同也可以不同。其中，(n＋2)个X之中，至少1个X为所述式(I)或(II)所示的基团。Y为－H或－CH_3，式中的(n＋2)个Y各自可以相同也可以不同。]

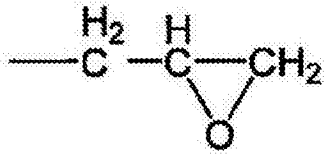
[0030]



・・・(I)



・・・(II)



・・・(III)

[0031] [4]根据[1]～[3]所述的环氧树脂组合物，所述(D)成分为1,1’－(4－甲基－1,3－苯撑)二(3,3－二甲基脲)。

[0032] [5]根据[1]～[4]所述的环氧树脂组合物，来自所述(D)成分的脲基的物质量为来自(A)成分的磷原子的物质量的0.48倍以上0.90倍以下。

[0033] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的环氧树脂组合物，来自所述(D)成分的脲基的物质量为所述环氧树脂组合物中的环氧基的物质量的0.03倍以上0.25倍以下。

[0034] [7]根据[1]～[6]中任一项所述的环氧树脂组合物，所述环氧树脂组合物中的磷原子含有率为0.4质量％以上3.5质量％以下。

[0035] [8]根据[1]～[7]中任一项所述的环氧树脂组合物，所述(B)成分包含选自三酚甲烷型环氧树脂、氨基苯酚型环氧树脂、二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂和它们的改性物中的至少1种。

[0036] [9]根据[1]～[8]中任一项所述的环氧树脂组合物，在所述环氧树脂组合物中所包含的全部环氧树脂中除去所述(A)成分的环氧树脂100质量份中，所述(B)成分的含量为

18 质量份以上 100 质量份以下。

[0037] [10]根据[1]～[8]中任一项所述的环氧树脂组合物，在所述环氧树脂组合物中所包含的全部环氧树脂 100 质量份中，所述(B)成分的含量为 58 质量份以上 100 质量份以下。

[0038] [11]根据[1]～[10]中任一项所述的环氧树脂组合物，所述(C)成分为双氰胺。

[0039] [12]根据[1]～[11]中任一项所述的环氧树脂组合物，其进一步含有热塑性树脂(E)。

[0040] [13]根据[12]所述的环氧树脂组合物，所述热塑性树脂(E)为苯氧树脂。

[0041] [14]一种预浸料，其为使[1]～[13]中任一项所述的环氧树脂组合物含浸在增强纤维中而成的。

[0042] [15]一种纤维增强复合材料，其为将[14]所述的预浸料固化而得到的。

[0043] [16]一种电气电子设备用壳体，其为部分或全部由[15]所述的纤维增强复合材料构成的。

[0044] 发明效果

[0045] 根据本发明，可以提供能够获得固化性优异、不含有卤素系阻燃剂、红磷、磷酸酯、磷腈化合物而具有优异的阻燃性并且耐热性优异的纤维增强复合材料的环氧树脂组合物和预浸料、以及使用所述预浸料而得到的纤维增强复合材料和电气电子设备用壳体。

具体实施方式

[0046] 以下对于本发明进行详细地说明。

[0047] [环氧树脂组合物]

[0048] 本发明的环氧树脂组合物含有以下的(A)～(D)成分作为必需成分。

[0049] ＜(A)成分＞

[0050] 作为(A)成分的磷化合物只要为分子中含有磷原子的物质就没有特别限定，但优选使用磷酸酯、缩合磷酸酯、磷杂菲系化合物等含磷化合物、红磷。这些磷化合物在固化反应中结合在环氧树脂骨架中、分散或溶于环氧树脂组合物中都没关系。

[0051] 红磷比重为 2.2，比金属氧化物小，并且红磷中所包含的赋予阻燃剂功能的磷原子含有率非常大，因此，为了获得充分的阻燃效果而必须添加的阻燃剂的添加量为少量即可。

[0052] 红磷更优选使用将红磷的表面用金属氢氧化物和／或树脂被覆而提高了稳定性的物质。作为金属氧化物，可以列举氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化锌、氢氧化钛等。关于树脂的种类、被覆量没有特别限定，但作为树脂优选与作为基础树脂的环氧树脂的亲和性高的酚树脂、环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等。此外，相对于 100 重量％红磷，被覆量优选为 1 重量％以上 20 重量％以下。在比 1 重量％少的情况下，被覆效果不足，有时会在高温下混炼时等产生磷化氢气体。从如果该被覆量大则意味着越多稳定性越高的观点优选，但从阻燃效果、纤维增强复合材料的轻量化等观点出发，优选不超过 20 重量％。

[0053] 作为磷酸酯的具体例子，可以列举三烯丙基磷酸酯、烷基烯丙基磷酸酯、烷基磷酸酯、膦酸酯等。作为三烯丙基磷酸酯，有三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三(二甲苯基)磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、甲苯基二(2,6－二甲苯基)磷酸酯、羟基二苯基磷酸酯等。作为烷基烯丙基磷酸酯，有辛基二苯基磷酸酯等。作为烷基磷酸酯，有磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、

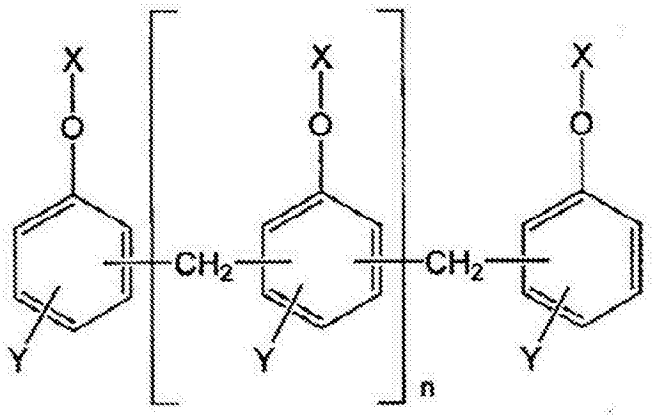
磷酸三正丁酯、磷酸三异丁酯、磷酸三(2 甲基己基)酯等。作为膦酸酯,有二甲基甲基膦酸酯等。

[0054] 作为缩合磷酸酯,有间苯二酚双(二磷酸酯)、双酚 A 双(二苯基磷酸酯)等。

[0055] 所述(A)成分的磷原子含有率优选为 1.0 质量 % 以上 8.0 质量 % 以下。所述磷原子含有率越高,则所述环氧树脂组合物的固化物的阻燃性越高,得到的复合材料的阻燃性越高。所述磷原子含有率越低,则所述环氧树脂组合物的固化物的耐热性越高,得到的复合材料的耐热性越高。

[0056] (A)成分更优选为由下述式(b)所示的化合物(b)构成的含磷环氧树脂改性物。使用所述含磷环氧树脂改性物的环氧树脂组合物能够获得固化性优异、不含有卤素系阻燃剂、红磷、磷酸酯、磷腈化合物而具有优异的阻燃性并且耐热性优异的纤维增强复合材料,因而进一步优选。

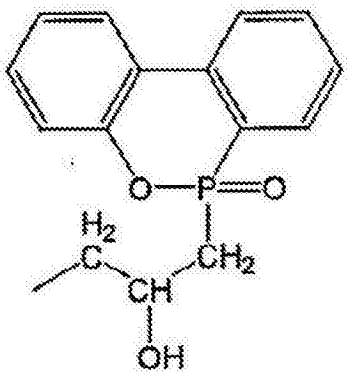
[0057]



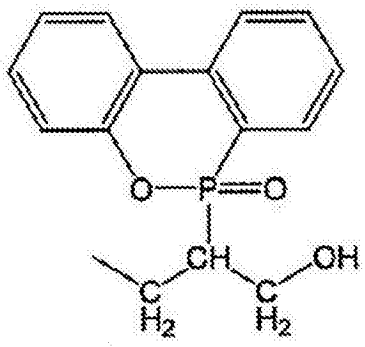
• • • (b)

[0058] [式中,n 为 0 以上的整数。X 为下述式(I)、(II)或(III)所示的基团,式中的(n + 2)个 X 各自可以相同也可以不同。其中,(n + 2)个 X 之中,至少 1 个 X 为所述式(I)或(II)所示的基团。Y 为－ H 或－ CH_3,式中的(n + 2)个 Y 各自可以相同也可以不同。]

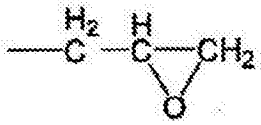
[0059]



・・・(I)



・・・(II)



・・・(III)

[0060] 式(b)中,n为0以上的整数,优选为0～10的整数,更优选为0～5的整数。如果在10以下,则耐热性与流动性的平衡优异。

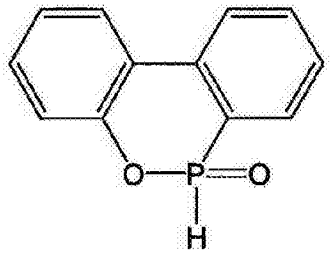
[0061] 构成(A)成分的化合物(b)可以为1种也可以为2种以上。例如,(A)成分可以仅由式(b)中的(n+2)个X之中的一部分为所述式(I)或(II)所示的基团、另一部分为所述式(III)所示的基团的化合物构成,也可以仅由式(b)中的(n+2)个X之中全部为所述式(I)或(II)所示的基团的化合物构成,还可以是式(b)中的(n+2)个X之中的一部分为所述式(I)或(II)所示的基团、另一部分为所述式(III)所示的基团的化合物与式(b)中的(n+2)个X之中全部为所述式(I)或(II)所示的基团的化合物的混合物。

[0062] (A)成分可以使用市售品,也可以使用通过公知的制造方法合成的物质。

[0063] 作为市售品,可以列举例如新日铁化学株式会社制FX－289FA。

[0064] 作为(A)成分的制造方法,可以列举例如在式(b)中的(n+2)个X全部为式(III)所示的基团的环氧树脂(例如,苯酚酚醛清漆型环氧树脂或甲酚酚醛清漆型环氧树脂)中,使下述式(c)所表示的化合物(9,10－二氢－9－氧杂－10－磷杂菲－10－氧化物)在高温、催化剂存在下反应的方法。

[0065]



···(c)

[0066] 本发明的环氧树脂组合物中，相对于所述环氧树脂组合物中的(A)成分以外的环氧树脂((B)成分和任意地配合的其他的环氧树脂)100质量份，(A)成分的含量优选为7质量份以上100质量份以下，进一步优选为25质量份以上90质量份以下。通过设为7质量份以上，得到优异的阻燃性。另外，优选为100质量份以下。通过设为100质量份以下，能够赋予固化物以适当的耐热性。

[0067] 此外，本发明的环氧树脂组合物中，(A)成分的含量优选为所述环氧树脂组合物中的磷原子含有率为0.4质量％以上3.5质量％以下的配合量，更优选为1.2质量％以上2.9质量％以下的配合量。通过设为0.4质量％以上，则能够赋予充分的阻燃性能。通过设为3.5质量％以下，则能够赋予固化物以适当的耐热性。

[0068] ＜(B)成分＞

[0069] (B)成分为环氧树脂，其为1分子内具有3个以上环氧基的环氧树脂，不相当于所述(A)成分且不含有所述(A)成分。

[0070] 作为(B)成分，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、DPP (Diphenylolpropane)酚醛清漆型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、二萘甲烷型环氧树脂、二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、氨基苯酚甲烷型环氧树脂、它们的改性物等。它们可以单独使用任意1种，也可以并用2种以上。

[0071] 在上述之中，从阻燃性、固化物的耐热性等优异的观点出发，(B)成分优选包含选自三酚甲烷型环氧树脂、氨基苯酚型环氧树脂、二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂和它们的改性物中的至少1种，更优选包含选自三酚甲烷型环氧树脂、二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、氨基苯酚甲烷型环氧树脂中的至少1种。

[0072] 本发明的环氧树脂组合物中，在所述环氧树脂组合物中所包含的全部环氧树脂中除去所述(A)成分的环氧树脂100质量份中，(B)的含量优选为18质量份以上100质量份以下，更优选为58质量份以上100质量份以下。通过设为18质量份以上，获得充分的耐热性。

[0073] 这里，在本发明中，环氧树脂定义为1分子中具有2个以上环氧基并且环氧当量为1400g/eq以下的树脂。

[0074] 在(A)成分包含1分子中具有2个以上环氧基的化合物(例如，式(b)中的n为1以上的整数(X的数目为3以上)并且(n ＋ 2)个X之中2个以上为所述式(III)所示的基团的化合物)的情况，且作为(A)成分全体的环氧当量为1400g/eq以下的情况下，(A)成分相当于环氧树脂。

[0075] 不包含1分子中具有2个以上环氧基的化合物的情况下、作为(A)成分全体的环氧当量超过1400g/eq的情况下，(A)成分不相当于环氧树脂。

[0076] ＜(C)成分＞

[0077] (C)成分为分子中不具有脲结构的环氧树脂固化剂。

[0078] 作为(C)成分,只要是分子中不具有脲结构、可以使环氧树脂固化的物质即可,可以使用公知的固化剂。作为具体例子,可以列举胺、酸酐、酚醛清漆树脂、酚化合物、硫醇、路易斯酸胺配位化合物、鎓盐、咪唑化合物等。

[0079] 作为(C)成分,优选胺、咪唑化合物等胺型的固化剂。作为胺型的固化剂,可以列举例如二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砜等芳香族胺、脂肪族胺、咪唑衍生物、双氰胺、四甲基胍、硫脲加成胺、它们的异构体、改性体等。

[0080] 上述物质中,就能够对环氧树脂组合物赋予热活化型的潜在性、环氧树脂组合物的保存稳定性优异的观点而言,优选双氰胺。

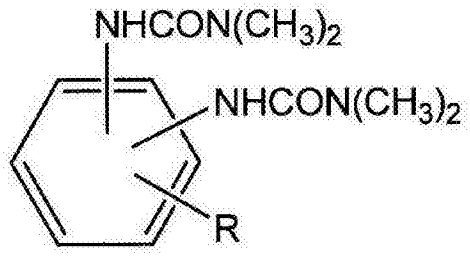
[0081] 其中,此处所谓热活化型的潜在性,是指在室温下为低活性状态,但通过实施一定的热过程,则发生相变、化学变化等,从而变为高活性状态的性质。

[0082] 本发明的环氧树脂组合物中,(C)成分的配合量优选为(C)成分的活性氢当量数相对于除去(C)成分的所述环氧树脂组合物的环氧当量数的比为0.4以上0.9以下的量。所述比更优选为0.5以上0.8以下。通过设为0.4以上,能够赋予环氧树脂组合物以充分的固化性。通过设为0.9以下,能够提高得到的固化物的韧性。

[0083] <(D)成分>

[0084] (D)成分需要为下述式(a)所示的二甲基脲化合物。

[0085]



・・・(a)

[0086] (R为氢原子、或者碳原子数为1～10中任一个的烷基)

[0087] 作为(D)成分,可以列举例如1,1'－(4－甲基－1,3－苯撑)二(3,3－二甲基脲)等。

[0088] 作为(D)成分的市售品,可以列举omicure(オミキュア)24(PTI Japan(株)制)等。

[0089] 本发明的环氧树脂组合物中,(D)成分的含量为来自所述(D)成分的脲基的物质量为来自(A)成分的磷原子的物质量的0.25倍以上的量。也就是说,来自(D)成分的脲基的物质量相对于来自(A)成分的磷原子的物质量的比率(以下有时称为"脲当量－对磷")为0.25倍以上。通过设为0.25倍以上,则得到优异的固化性。如果为3.00倍以下,则耐热性高而优选。更优选为1.85倍以下。此外,如果为0.48倍以上0.90倍以下,则在使使用所述树脂组合物的预浸料固化从而制造纤维增强复合材料时,在以150℃左右成型的情况下,即使在刚成型后就将纤维增强复合材料取出也难以发生变形,因而更优选。

[0090] 此外,本发明的环氧树脂组合物中,(D)成分的含量优选为来自所述(D)成分的脲基的物质量为所述环氧树脂组合物中所包含的环氧基的物质量的0.03倍以上0.25倍以下的量。通过为0.03倍以上,则得到充分的固化性,通过为0.25倍以下,则固化物得到充分

的耐热性。这里，以下有时将来自（D）成分的脲基的物质量相对于所述环氧树脂组合物中所包含的环氧基的物质量的比率称为“脲当量－对环氧基”。

[0091] 为了成型中的树脂流动控制、赋予固化物的韧性，在不损害本发明的效果的范围内，本发明的环氧树脂组合物还可以含有热塑性树脂（E）。

[0092] 作为热塑性树脂（E），可以列举例如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚醚、聚烯烃、液晶聚合物、聚芳酯、聚砜、聚丙烯腈苯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、ABS、AES、ASA、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩甲醛、苯氧树脂等。它们可以单独使用任意 1 种，也可以并用 2 种以上。

[0093] 上述之中，从树脂流动控制性、固化性、固化物的阻燃性等优异的观点出发，优选苯氧树脂。

[0094] 根据需要，在不损害本发明的效果的范围内，本发明的环氧树脂组合物还可以含有所述（A）成分和（B）成分以外的环氧树脂（以下称为其他的环氧树脂）。

[0095] 作为其他的环氧树脂，可以列举 1 分子中具有 2 个环氧基、环氧当量为 1400g/eq 以下且不相当于（A）成分的树脂，作为其具体例子，可以列举例如双酚型环氧树脂、脂环式环氧树脂、具有联苯基骨架的环氧树脂、萘型环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂等。它们可以单独使用任意 1 种，也可以并用 2 种以上。其中，优选双酚型环氧树脂。

[0096] 作为双酚型环氧树脂，可以列举双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 E 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂等，使用任一种均可。

[0097] 根据需要，在不损害本发明的效果的范围内，本发明的环氧树脂组合物还可以含有公知的各种添加剂。作为所述添加剂，可以列举例如硅油、天然蜡类、合成蜡类、直链脂肪酸的金属盐、酸酰胺、酯类、石蜡类等脱模剂、结晶二氧化硅、熔融二氧化硅、硅酸钙、氧化铝、碳酸钙、滑石、硫酸钡等粉体、玻璃纤维、碳纤维等无机填充剂、炭黑、铁丹等着色剂、硅烷偶联剂等。它们可以单独使用任意 1 种，也可以并用 2 种以上。

[0098] ＜环氧树脂组合物的调制方法＞

[0099] 本发明的环氧树脂组合物可以通过混合上述各成分来调制。

[0100] 作为各成分的混合方法，可以列举使用三辊研磨机、行星搅拌机、捏合机、万能搅拌机、均质器、均匀分散机等混合机的方法。

[0101] ［预浸料］

[0102] 本发明的预浸料是使所述本发明的环氧树脂组合物含浸在增强纤维中而成的。

[0103] 本发明的预浸料中，相对于预浸料总重量，环氧树脂组合物的含有率（以下称为树脂含有率）优选为 15 质量％以上 50 质量％以下，更优选为 20 质量％以上 45 质量％以下，进一步优选为 25 质量％以上 35 质量％以下。如果树脂含有率小于 15 质量％，则增强纤维与环氧树脂组合物的粘接性降低，如果超过 50 质量％，则有可能阻燃性能降低。

[0104] 作为增强纤维，没有特别限定，根据用途等从作为构成纤维增强复合材料的增强纤维而公知的纤维中适当选择即可。例如，可以使用碳纤维、芳族聚酰胺纤维、尼龙纤维、高强度聚酯纤维、玻璃纤维、硼纤维、氧化铝纤维、氮化硅纤维等各种无机纤维或有机纤维。其中，从阻燃性的观点出发，优选碳纤维、芳族聚酰胺纤维、玻璃纤维、硼纤维、氧化铝纤维、氮化硅纤维，从比强度、比弹性和电磁波屏蔽性优异的观点出发，特别优选碳纤维。

[0105] 碳纤维优选按照 JIS R7601（1986）测定的股线拉伸强度为 1.0GPa 以上 9.0GPa 以

下、股线拉伸弹性模量为 150GPa 以上 1000GPa 以下的纤维，更优选股线拉伸强度为 1.5GPa 以上 9.0GPa 以下、股线拉伸弹性模量为 200GPa 以上 1000GPa 以下的纤维。

[0106] 作为增强纤维的形态，可以为在一个方向上并合的纤维，也可以为织物或无皱折织物。

[0107] 本发明的预浸料可以使用本发明的环氧树脂组合物和增强纤维，用公知的方法来制造。

[0108] 本发明的预浸料使用本发明的环氧树脂组合物，因而固化性优异，例如，在固化温度 140℃时，可以在 5 分钟以内进行固化。

[0109] 此外，本发明的环氧树脂组合物，固化物的玻璃化温度（Tg）比较高，耐热性优异。因此，即使在通过使用高温高压的高周期压制成型进行本发明的预浸料的成型的情况下，固化物也难以变软，可以不发生变形等不良状况而在短时间内实施从成型模具的取出。

[0110] 因此，根据本发明的预浸料，能够在比使用以往的环氧树脂组合物的情况以短的成型时间制造纤维增强复合材料。因此，本发明的预浸料也可以用于要求生产率的部件的制造。

[0111] ［纤维增强复合材料］

[0112] 本发明的纤维增强复合材料是使所述预浸料固化而得到的。

[0113] 本发明的纤维增强复合材料的阻燃性、耐热性、电磁波屏蔽性、机械特性等优异，因而优选为包含碳纤维作为增强纤维的碳纤维增强复合材料。

[0114] 本发明的纤维增强复合材料可以使用本发明的预浸料，通过公知的方法进行制造，可以列举例如使用模具进行压制成型的方法。进行使用模具的压制成型时的一般条件为固化温度为 100℃以上 150℃以下、成型时的压力为 1MPa 以上 15MPa 以下、固化时间为 1 分钟以上 20 分钟以下，但如前所述，本发明的环氧树脂组合物的固化性优异，因而可以通过高周期压制成型，例如在固化温度 140℃时，在 5 分钟以内那样短的时间内成型。

[0115] 本发明的纤维增强复合材料，基体树脂为所述本发明的环氧树脂组合物的固化物，因而，不含有卤素系阻燃剂、红磷、磷酸酯而具有优异的阻燃性，例如，在制成 0.6mm 厚的纤维增强复合材料成型板时，能够获得以 UL － 94V 计 V － 0 水平的阻燃性。

[0116] 因此，本发明的纤维增强复合材料在要求高度的阻燃性能的用途中是有用的。作为涉及的用途，可以列举电气电子设备用壳体、航空器、汽车的内装用材料等。

[0117] 此外，本发明的纤维增强复合材料的耐热性也良好。因此，本发明的纤维增强复合材料在除了高度的阻燃性能以外还要求优异的耐热性的用途中的有用性高，特别优选用于电气电子设备用壳体。

[0118] ［电气电子设备用壳体］

[0119] 本发明的电气电子设备用壳体是部分或全部由所述本发明的纤维增强复合材料构成的。

[0120] “电子电气设备”是电子设备和电气设备的总称，作为电气电子设备，可以列举例如个人电脑（笔记本型、台式机型）、便携电话、电子记事本、便携式音乐播放器、电子书籍阅读器等。

[0121] 本发明的电气电子设备用壳体可以由本发明的纤维增强复合材料构成，也可以由本发明的纤维增强复合材料与其他材料（金属、注射样热塑性树脂等）构成。

[0122] 实施例

[0123] 下面通过实施例对本发明进一步进行详细地说明。

[0124] 以下，示出以下的各例中所使用的原料(树脂等)、环氧树脂组合物调制方法、碳纤维预浸料制成方法、碳纤维复合材料板制成方法、物性的评价方法。

[0125] ＜原料＞

[0126] [(A)成分]

[0127] FX－289FA：含磷环氧树脂改性物(式(b)中的Y为－H、n为0～8的化合物的混合物)、环氧当量7740g/eq、磷原子含有率7.4质量%、新日铁化学(株)制。

[0128] [(B)成分]

[0129] TX－0911：液态苯酚酚醛清漆型环氧树脂、环氧当量172g/eq、新日铁化学(株)制。

[0130] jER152：液态苯酚酚醛清漆型环氧树脂、环氧当量177g/eq、三菱化学(株)制。

[0131] jER1032H60：三酚甲烷型环氧树脂、环氧当量169g/eq、三菱化学(株)制)。

[0132] EPICLON N－540：3官能改性苯酚酚醛清漆型环氧树脂、环氧当量170g/eq、DIC(株)制。

[0133] jER630：对氨基苯酚型环氧树脂、环氧当量97g/eq、三菱化学(株)制。

[0134] jER604：二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、环氧当量120g/eq、三菱化学(株)制。

[0135] [其他的环氧树脂]

[0136] jER828：液态双酚A型环氧树脂、环氧当量189g/eq、三菱化学(株)制。

[0137] jER807：液态双酚F型环氧树脂、环氧当量168g/eq、三菱化学(株)制。

[0138] [(C)成分]

[0139] DICY15：双氰胺、活性氢当量21g/eq、三菱化学(株)制。

[0140] [(D)成分]

[0141] omicure24：1,1’－(4－甲基－1,3－苯撑)二(3,3－二甲基脲)、PTI Japan(株)制。

[0142] [其他的脲化合物]

[0143] DCMU99：3－(3,4－二氯苯基)－1,1－二甲基脲、保土谷化学工业(株)制。

[0144] omicure94：1－苯基－3,3－二甲基脲、PTI Japan (株)制。

[0145] omicure52：4,4’-亚甲基双(苯基二甲基脲)、PTI Japan (株)制。

[0146] [热塑性树脂(E)]

[0147] YP－70：苯氧树脂、三菱化学(株)制。

[0148] E2020P micro：聚醚砜、BASF Japan (株)制。

[0149] [碳纤维]

[0150] 碳纤维：PYROFIL TR50S15L、三菱丽阳(株)制。

[0151] ＜环氧树脂组合物调制方法＞

[0152] 通过以下的步骤，调制实施例1～28、比较例1～10的环氧树脂组合物。

[0153] 按照表1～6的组成，首先，将作为固体成分的(C)成分、(D)成分或其他的脲化合物、作为液态成分的jER152以所述固体成分加起来与所述液态成分的质量比为1：1的量在容器中计量，搅拌、混合。利用三辊研磨机将其进一步精细地混合，从而得到固化剂母料(其

中，在实施例 17 ～ 23、26 和 27 中，使用 jER828 代替 jER152）。

[0154] 然后，将表 1 ～ 6 的组成之中除所述固化剂母料以外的成分计量至烧瓶中，使用油浴在 160℃加热并溶解混合。之后，冷却至 65℃左右，通过在其中加入所述固化剂母料并搅拌混合，得到环氧树脂组合物（其中，比较例 2 和比较例 5 通过将所述固化剂母料和 jER152 在 65℃搅拌混合而得到环氧树脂组合物）。

[0155] ＜碳纤维预浸料制成方法＞

[0156] 通过（株）Hirano Tecseed 制 M － 500 逗号涂布机使得到的环氧树脂组合物成为膜状，制作树脂目付 37g/m^{2}的树脂膜。将该树脂膜贴合在以鼓风方式并合的碳纤维的两面，用加热辊含浸，从而得到纤维目付 170g/m^2、树脂含有率 30 质量％的碳纤维预浸料。

[0157] ＜碳纤维复合材料板制成方法 1 ＞

[0158] 将得到的碳纤维预浸料切成适当的大小，以纤维方向为[0° /90°]s ＝ 0° /90° /90° /0° 的方式重叠 4 片，利用高压釜在 130℃ ×90 分钟、升温速度 2℃ / 分钟、压力 0.6MPa 的条件下进行固化，得到 0.6mm 厚的碳纤维复合材料板（[0/90]s）。

[0159] ＜碳纤维复合材料板制成方法 2 ＞

[0160] 将得到的碳纤维预浸料切成适当的大小，以纤维方向为[0°]14 ＝ 0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° /0° 的方式重叠 14 片，利用压制机在 150℃ ×5 分钟、压力 8MPa 的条件下进行固化，得到 2mm 厚的碳纤维复合材料板（[0]14）。

[0161] ＜评价方法＞

[0162] （1）UL － 94V 燃烧试验（树脂固化物）：

[0163] 将未固化的环氧树脂组合物以烘箱气氛温度 130℃ ×120 分钟（升温速度为 2℃ / min）进行固化从而制成 2mm 厚的树脂板后，加工成长度 127mm× 宽度 12.7mm，作为试验片。对于所述试验片，使用 Suga 试验机制燃烧试验机，按照 UL － 94V 标准实施燃烧试验。即，将试验片垂直夹在夹具中，用 20mm 火焰进行 10 秒火焰接触，测定燃烧时间。对 5 个试验片进行燃烧试验，记录燃烧直至夹具的样品的数目、各燃烧时间中的最大值、和 5 个的燃烧时间的合计（总燃烧时间）。此外，基于其结果进行判定[V － 0、V － 1、V － 2、失败]。阻燃性以 V － 0 为最优，按照 V － 1、V － 2、失败的顺序越来越差。

[0164] （2）UL － 94V 燃烧试验（碳纤维复合材料板）：

[0165] 除了将试验片变更为将通过碳纤维复合材料板制成方法 1 得到的碳纤维复合材料板（[0/90]s）加工成长度 127mm× 宽度 12.7mm 的试验片以外，与上述（1）UL － 94V 燃烧试验（树脂固化物）同样地进行评价。

[0166] （3）通过差示扫描量热测定（DSC）的放热峰的测定（固化性评价）：

[0167] 使用 TA Instrument 社制 Q1000 作为测定设备，将未固化的环氧树脂组合物 8 ～ 12mg 在氮气气氛下以升温速度 10℃ /min 进行加热，记录放热峰成为极大的温度。

[0168] 放热峰成为极大的温度越低，则固化性越优异。

[0169] （4）DSC － Tg 的测定：

[0170] 使用 TA Instrument 社制 Q1000，将 8 ～ 12mg 未固化的环氧树脂组合物以 130℃ ×2 小时或 150℃ ×2 小时或 155℃ ×1 小时进行加热后（升温速度均为 60℃ /min），接着，使用同样的 TA Instrument 社制 Q1000，按照 JISK7121，在氮气流量 50ml/min、升温速度 10℃ /min 的测定条件下，测定中间点玻璃化温度，将其作为 DSC － Tg。

[0171] DSC — Tg 越高，则耐热性越优异。

[0172] (5) DMA G' — Tg 的测定：

[0173] 将未固化的环氧树脂组合物以烘箱气氛温度 150℃ ×15 分钟(升温速度为 10℃ / min)进行固化，制成 2mm 厚的树脂板(用热电偶记录此时的树脂表面温度，记录树脂的温度成为 150℃以上的时间)后，加工成长度 55mm× 宽度 12.7mm，作为试验片。对于所述试验片，使用 TA Instrument 社制 ARES — RDS，以测定频率 1Hz、升温速度 5℃ / 分钟，将储存弹性模量 G' 对温度取对数，记录从 logG' 的平坦区域的近似直线与 G' 转移区域的近似直线的交点求出的温度，作为 DMA G' — Tg。

[0174] DSC G' — Tg 越高，则耐热性越优异。

[0175] (6) 碳纤维复合材料板的弯曲试验：

[0176] 将由碳纤维复合材料板制成方法 2 得到的碳纤维复合材料板([0]14)以纤维方向为长边的方式加工成长度 127mm× 宽度 12.7mm，作为试验片。对于所述试验片，使用英斯特朗社制英斯特朗万能试验机 5565，按照 ASTM D790 进行 3 点弯曲试验，记录弯曲强度、弯曲弹性模量。

[0177] (实施例 1)

[0178] 如表 1 所示，使用 FX — 289FA 作为(A)成分、TX — 0911 和 jER152 作为(B)成分、DICY15 作为(C)成分、omicure24 作为(D)成分，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 1 中。

[0179] (比较例 1)

[0180] 如表 1 所示，除了作为(D)成分的 omicure24 以外，与实施例 1 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 1 中。

[0181] (比较例 2)

[0182] 如表 1 所示，使用 jER152 作为(B)成分、DICY15 作为(C)成分、DCMU99 作为其他的脲化合物，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 1 中。

[0183] (比较例 3)

[0184] 如表 1 所示，使用 FX — 289FA 作为(A)成分、TX — 0911 和 jER152 作为(B)成分、DICY15 作为(C)成分、DCMU99 作为其他的脲化合物，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 1 中。

[0185] (比较例 4)

[0186] 如表 1 所示，使用 FX — 289FA 作为(A)成分、TX — 0911 和 jER152 作为(B)成分、DICY15 作为(C)成分、omicure94 作为其他的脲化合物，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 1 中。

[0187] (比较例 10)

[0188] 如表 1 所示，使用 FX — 289FA 作为(A)成分、TX — 0911 和 jER152 作为(B)成分、DICY15 作为(C)成分、omicure52 作为其他的脲化合物，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 1 中。

[0189] (比较例 5)

[0190] 如表 2 所示，使用 jER152 作为(B)成分、DICY15 作为(C)成分、omicure24 作为(D)成分，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 2 中。

[0191] (比较例 6)

[0192] 如表 2 所示,准备(B)成分的 TX － 0911 和 jER152,使作为(A)成分的 FX － 289FA 减量,除此以外,与实施例 1 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 2 中。

[0193] (实施例 2 ～ 5)

[0194] 如表 2 所示,准备(B) 成分的 TX － 0911 和 jER152,增减作为(A) 成分的 FX － 289FA,除此以外,与实施例 1 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 2 中。

[0195] (比较例 7)

[0196] 如表 2 所示,除了使作为(D)成分的 omicure24 减量以外,与实施例 6 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 2 中。

[0197] (实施例 6)

[0198] 如表 2 所示,使用 FX － 289FA 作为(A)成分、TX － 0911 和 jER152 作为(B)成分、DICY15 作为(C) 成分、omicure24 作为(D) 成分,调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 2 中。

[0199] (比较例 8、9)

[0200] 如表 3 所示,除了使作为(D)成分的 omicure24 减量以外,与实施例 1 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 3 中。

[0201] (实施例 7 ～ 12、28)

[0202] 如表 3 所示,除了使作为(D)成分的 omicure24 增量以外,与实施例 1 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 3 中。

[0203] (实施例 13)

[0204] 如表 4 所示,除了使作为(C) 成分的 DICY15 减量以外,与实施例 9 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 4 中。

[0205] (实施例 14,15)

[0206] 如表 4 所示,除了使作为(D) 成分的 omicure24 增量以外,与实施例 13 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 4 中。

[0207] (实施例 16)

[0208] 如表 4 所示,除了使作为(C) 成分的 DICY15 和作为(D) 成分的 omicure24 增量以外,与实施例 9 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 4 中。

[0209] (实施例 17 ～ 20)

[0210] 如表 5 所示,使用 FX － 289FA 作为(A) 成分、TX － 0911、jER1032H60 和 jER630 作为(B) 成分、DICY15 作为(C) 成分、omicure24 作为(D) 成分、jER828 作为其他的环氧树脂、YP － 70 作为热塑性树脂,调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 5 中。

[0211] (实施例 21)

[0212] 如表 5 所示,使用 FX － 289FA 作为(A) 成分、TX － 0911、jER1032H60 和 jER630 作为(B) 成分、DICY15 作为(C) 成分、omicure24 作为(D) 成分、jER828 作为其他的环氧树脂、YP － 70 作为热塑性树脂,调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 5 中。

[0213] 此外,制成碳纤维复合材料板并评价其物性。结果记录在表 6 中。

[0214] (实施例 22、23)

[0215] 如表 5 所示,使用 FX － 289FA 作为(A)成分、TX － 0911 和 jER604 作为(B)成分、

DICY15 作为(C)成分、omicure24 作为(D)成分、jER828 作为其他的环氧树脂、YP － 70 作为热塑性树脂，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 5 中。

[0216] (实施例 24)

[0217] 如表 5 所示，使用 FX － 289FA 作为(A)成分、TX － 0911、jER152、N － 540 和 jER630 作为(B)成分、DICY15 作为(C)成分、omicure24 作为(D)成分、E2020P micro 作为热塑性树脂，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 5 中。

[0218] (实施例 25)

[0219] 如表 5 所示，除了将作为热塑性树脂的 E2020P micro 变更为 YP － 70 以外，与实施例 24 同样地调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 5 中。

[0220] (实施例 26)

[0221] 如表 5 所示，使用 FX － 289FA 作为(A)成分、TX － 0911、jER1032H60 和 jER604 作为(B)成分、DICY15 作为(C)成分、omicure24 作为(D)成分、jER828 作为其他的环氧树脂、YP － 70 作为热塑性树脂，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 5 中。

[0222] (实施例 27)

[0223] 如表 5 所示，使用 FX － 289FA 作为(A)成分、TX － 0911、jER1032H60 和 jER604 作为(B)成分、DICY15 作为(C)成分、omicure24 作为(D)成分、jER828 和 jER807 作为其他的环氧树脂、YP － 70 作为热塑性树脂，调制环氧树脂组合物并评价物性。结果记录在表 5 中。

[0224] 此外，制成碳纤维复合材料板并评价其物性。结果记录在表 6 中。

[0225] [表 1]

[0226]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	实施例1	比较例10
(A)成分	FX-289FA	40	-	40	40	40	40
(B)成分	TX-0911	40	-	40	40	40	40
	jER152	60	100	60	60	60	60
(C)成分	DICY15	7	7	7	7	7	7
(D)成分	omicure24	-	-	-	-	5	-
其他的环化合物	DCMU99	-	8.8	8.8	-	-	-
	omicure94	-	-	-	6.2	-	-
	omicure52	-	-	-	-	-	6.4
(磷原子含有率)(质量%)		2.0	0	1.9	1.9	1.9	1.9
(胺当量-对环氧基)		0	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
(胺当量-对磷)		0	∞	0.40	0.40	0.40	0.40
物性	阻燃性(固化树脂组合物)	-	失败	V-0	V-0	V-0	V-0
	DSC放热峰(℃)	187.2	156.3	161.2	160.2	156.5	160.8
	DSC-Tg(℃) 130℃×2h固化	-	138	138	141	146	142
	DSC-Tg(℃) 150℃×2h固化	-	-	134	142	153	142

[0227] [表 2]

[0228]

		比较例5	比较例6	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例7	实施例6
(A)成分	FX-289FA	—	5	10	20	30	60	80	80
(B)成分	TX-0911	—	5	10	20	30	60	80	80
	JER152	100	95	90	80	70	40	20	20
(C)成分	DICY15	7	7	7	7	7	7	7	7
(D)成分	amicure24	5	5	5	5	5	5	5	10
(磷原子含有率)(质量%)		0	0.3	0.6	1.1	1.6	2.6	3.1	3.0
(脲当量-对环氧基)		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.13
(脲当量-对磷)		∞	3.22	1.61	0.80	0.54	0.27	0.20	0.40
物性	阻燃性(固化树脂组合物)	失败	失败	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
	DSC放热峰(℃)	141.2	148.6	150.9	154.9	155.4	159.4	170.8	153
	DSC-Tg(℃)130℃×2h固化	148	150	151	151	148	143	132	142
	DSC-Tg(℃)150℃×2h固化	150	155	156	157	155	146	135	143

[0229] [表3]

[0230]

		比较例8	比较例9	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例28
(A)成分	FX-289FA	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(B)成分	TX-0911	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	ER152	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(C)成分	DICY15	7	7	7	7	7	7	7	7	7
(D)成分	omicure24	1	3	6	9	12	15	18	23	37.3
(磷原子含有率)(质量%)		2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.7	1.6
(脲当量-对环氧基)		0.01	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24	0.30	0.49
(脲当量-对磷)		0.08	0.24	0.48	0.72	0.97	1.21	1.45	1.85	3.00
物性	阻燃性(固化树脂组合物)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	—
	DSC放热峰(℃)	179.3	166.5	155.0	151.1	148.3	147.8	148.0	144.6	142.4
	DSC-Tg(℃) 130℃×2h固化	未固化	138	150	149	146	146	145	142	121
	DSC-Tg(℃) 150℃×2h固化	131	147	154	153	144	133	132	128	101

[0231] [表4]

[0232]

		实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
（A）成分	FX-289FA	40	40	40	40
（B）成分	TX-0911	40	40	40	40
	jER152	60	60	60	60
（C）成分	DICY15	6	6	6	8
（D）成分	omicure24	12	14	16	13.7
（磷原子含有率）（质量%）		1.9	1.9	1.8	1.8
（豚当量－对环氧基）		0.16	0.18	0.21	0.18
（豚当量－对磷）		0.97	1.13	1.29	1.10
物性	阻燃性（固化树脂组合物）	V-0	V-0	V-0	V-0
	DSC 放热峰（℃）	153.0	154.6	153.0	153.0
	DSC－Tg（℃） 130℃×2h固化	150	148	149	150
	DSC－Tg（℃） 150℃×2h固化	151	146	145	149

[0233] [表5]

[0234]

		实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	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
(A)成分	FX-289FA	40	40	40	40	40	40	40	36	36	30	30
(B)成分	TX-0911	40	40	40	40	40	40	40	36	36	30	30
	jER152	–	–	–	–	–	–	–	24	24	–	–
	jER1032H60	8	10	12	14	16	–	–	–	–	31	30
	N-540	–	–	–	–	–	–	–	25	25	–	–
	jER630	10	12.5	15	17.5	20	–	–	15	15	–	–
	jER604	–	–	–	–	–	36	27	–	–	15	8
(C)成分	DICY15	8	7.5	7.7	7.8	8	8	7.7	7	7	8	8
(D)成分	omicure24	12	11.3	11.5	11.8	13.7	12	11.5	14	14	12	12
其他的环氧树脂	jER828	42	37.5	33	28.5	24	24	33	–	–	24	24
	jER807	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8
热塑性树脂(E)	YP-70	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	–	10	8.3	8.3
	E2022P micro	–	–	–	–	–	–	–	10	–	–	–
(磷原子含有率)(质量%)		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6	1.4	1.4
(脲当量-对环氧基)		0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.16	0.16	0.15	0.15
(脲当量-对碱)		0.87	0.91	0.93	0.95	1.10	0.97	0.93	1.25	1.25	1.29	1.29
物性	阻燃性(固化树脂组合物)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	DSC放热峰(℃)	154.4	154.6	153.6	152.5	151.3	154.5	158.0	154.0	146.9	147.2	144.9
	DMA G'-Tg(℃) 150℃×15min固化(树脂150℃以上保持时间)	134 (4分钟)	139 (4分钟)	144 (4分钟)	147 (3分钟)	151 (5分钟)	152 (3分钟)	147 (4分钟)	–	–	163 (5分钟)	154 (3分钟)

[0235] [表6]

[0236]

		实施例21	实施例27
(A)成分	FX-289FA	40	30
(B)成分	TX-0911	40	30
	jER1032H60	16	30
	jER630	20	-
	jER604	-	8
(C)成分	DICY15	8	8
(D)成分	omicure24	13.7	12
其他的环氧树脂	jER828	24	24
	jER807	-	8
热塑性树脂(E)	YP-70	11.1	8.3
(磷原子含有率)(质量%)		1.7	1.4
(脲当量-对环氧基)		0.14	0.15
(脲当量-对磷)		1.10	1.29
物性	阻燃性(碳纤维复合材料板)	V-0	V-0
	碳纤维复合材料弯曲强度(MPa)	2030	2080
	碳纤维复合材料弯曲弹性模量(GPa)	143	145

[0237] 表1～6中,“磷原子含有率(质量%)”、“脲当量-对环氧基”、“脲当量-对磷”分别表示环氧树脂组合物中的磷原子含有率(质量%)、来自(D)成分的脲基的物质量相对于环氧树脂组合物中所包含的环氧基的物质量的比率、来自(D)成分的脲基的物质量相对于来自(A)成分的磷原子的物质量的比率。

[0238] 如上述结果所示,含有(A)～(D)成分、“脲当量-对磷”为0.25以上、(A)成分的含量相对于100质量份(A)成分以外的环氧树脂((B)成分和其他的环氧树脂)为7质量份以上的实施例1～28的环氧树脂组合物,放热峰温度均低至160℃以下,固化性优异。此外,得到的固化物的阻燃性和耐热性优异。此外,使使用实施例21、27的环氧树脂组合物制成的预浸料固化的碳纤维复合材料与固化物同样地阻燃性优异,机械特性也良好。

[0239] 另一方面,不含有(D)成分的比较例1的固化性低。不含有(A)成分、含有DCMU99代替(D)成分的比较例2的阻燃性和耐热性低。含有DCMU99或omicure94或omicure52代替(D)成分的比较例3～4、10的固化性和耐热性低。不含有(A)成分的比较例5、(A)成分的含量相对于100质量份(A)成分以外的环氧树脂为5质量份的比较例6的阻燃性低。“脲当量-对磷”小于0.25的比较例7～9的固化性和耐热性低,特别是“脲当量-对磷”为0.08的比较例8在130℃×2小时的条件下未固化。

[0240] 产业可利用性

[0241] 根据本发明,可以提供能够获得固化性优异,不含有卤素系阻燃剂、红磷、磷酸酯、磷腈化合物而具有优异的阻燃性,并且耐热性优异的纤维增强复合材料的环氧树脂组合物和预浸料、以及使用所述预浸料而得到的纤维增强复合材料和电气电子设备用壳体。