

明 細 書

発明の名称：

繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料に関する。

背景技術

[0002] 航空機等に適用される炭素繊維やガラス繊維強化複合材料（FRP）用マトリックス樹脂としては、従来よりエポキシ樹脂が主流であり、機体構造の多くに適用されている。例えば特許文献1には、マトリックスとしてのエポキシ樹脂と、粘度調整のための熱可塑性樹脂と、フィラーと、硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物が開示され、また該組成物と強化繊維とを複合させて得られるプリプレグが開示されている。

[0003] 航空機における耐熱要求は部位に応じて決定され、例えば約95℃（以上）と約70℃に大別される。それらの要求に対応したエポキシ樹脂組成物の配合としては、180℃硬化型配合と120℃硬化型配合に分類することが可能であり、それぞれの硬化温度によって180℃硬化物と120℃硬化物が得られる。

[0004] 一方、FRPは、製造コストがかかる点が指摘されている。とくにプリプレグを機械またはハンドレイアップを経てオートクレーブにより硬化成形する工程では、硬化前のバギングに用いる多くの副資材費用、またオートクレーブ設備管理費用、エネルギー費用が大きく、製造コストを引き上げる主要因とされている。このためフィラメントワインディング（FW）やレジントランスファー（RTM）成形法等の、プリプレグやオートクレーブを使用しないFRPの製造方法の検討・開発も盛んに行われている。しかし製造部品の品質再現性、信頼性の点から前記プリプレグのハンドレイアップーオート

クレーブ成形法と同等以上のレベルを得ることはできていない。オートクレーブを用いた場合の製造コストは、硬化温度、圧力、時間に比例して高くなることから、少しでも低温かつ低圧で硬化可能なプリプレグ材料を適用することが出来れば、現状最も信頼性が高いオートクレーブによる製造コストを低減することができる。例えば、現在 120℃硬化、180℃硬化に分かれたプロセスを低温側の 120℃硬化に統一することができれば、オートクレーブによる硬化の効率化を図ることができ、製造コスト低減に大きく寄与することが可能になる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2011-99094 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] したがって本発明の目的は、低温低圧で成形可能であり、実用上十分な耐熱性および機械的特性を有し、かつ製造コストを大幅に低減可能な繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、(a) 1 種類または 2 種類以上のエポキシ樹脂、(b) 芳香族ジアミン化合物、(c) ジシアンジアミド、(d) ウレア化合物、および (e) アミンアダクト化合物を、特定量で配合した樹脂組成物によって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成することができた。

[0008] すなわち本発明は、(a) 1 種類または 2 種類以上のエポキシ樹脂、(b) 芳香族ジアミン化合物、(c) ジシアンジアミド、(d) ウレア化合物、および (e) アミンアダクト化合物を、下記配合割合で配合してなることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

前記（b）芳香族ジアミン化合物の配合割合は、前記（a）エポキシ樹脂に対して0.2～0.6当量；

前記（c）ジシアンジアミドの配合割合は、前記（a）～（e）成分の全体に対し、0.5～4.0質量％；

前記（d）ウレア化合物の配合割合は、前記（a）～（e）成分の全体に対し、0.5～2.0質量％；および

前記（e）アミンアダクト化合物の配合割合は、前記（a）～（e）成分の全体に対し、0～3.0質量％。

発明の効果

[0009] 本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物（以下、単に樹脂組成物と言うことがある）は、（a）1種類または2種類以上のエポキシ樹脂、（b）芳香族ジアミン化合物、（c）ジシアンジアミド、（d）ウレア化合物、および（e）アミンアダクト化合物を、特定量で配合したので、低温低圧で成形可能であり、実用上十分な耐熱性および機械的特性を有し、かつ製造コストを大幅に低減することができる。

とくに、本発明の樹脂組成物は、現在120℃硬化、180℃硬化に分かれたプロセスを低温側の120℃硬化に統一することができる。例えば、本発明におけるプリプレグをオートクレーブにより低温低圧条件（例えば120℃、90分、0.31MPa）で硬化させた場合、従来技術の120℃硬化物と同等の耐熱性および機械的特性を有するFRPを得ることができる。またこの硬化物を後硬化（例えば180℃、2時間、大気圧）することにより、従来技術の180℃硬化物と同等の耐熱性および機械的特性を有するFRPを得ることができる。前記後硬化は、オートクレーブを用いて加圧する必要がなく、例えば空気循環式オーブン等を用いて熱のみを加えればよい。したがって、180℃硬化物を製造する場合、オートクレーブにより180℃硬化する際に必要とされる副資材も不要となり、オートクレーブを用いた場合の製造コストを低減できる。また後硬化の際には、製品を積層治具から脱型しフリースタANDING状態で加熱することが可能であることから、モ

ールド占有時間短縮による生産性向上を図ることができる。なお、本発明におけるプリプレグは、オートクレーブを用いて180℃硬化物を製造することもでき、この場合も、従来技術の180℃硬化物と同等な成形品質、耐熱性、機械的特性を有する硬化物を得ることができる。

さらに上述のように、本発明によれば120℃硬化物を製造する場合も、180℃硬化物を製造する場合も、まず120℃硬化物を製造すればよいことから、従来技術のようにそれぞれの硬化物に応じた材料を準備する必要がなく、またそれぞれの硬化物を保管管理する必要もなく、製造コストを低減することができる。

以上から、本発明によれば、低温低圧で成形可能であり、実用上十分な耐熱性および機械的特性を有し、かつ製造コストを大幅に低減可能な繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物は、(a) 1種類または2種類以上のエポキシ樹脂、(b) 芳香族ジアミン化合物、(c) ジシアンジアミド、(d) ウレア化合物、および(e) アミンアダクト化合物を、下記配合割合で配合してなることを特徴とする。

前記(b) 芳香族ジアミン化合物の配合割合は、前記(a) エポキシ樹脂に対して0.2～0.6当量；

前記(c) ジシアンジアミドの配合割合は、前記(a)～(e)成分の全体に対し、0.5～4.0質量％；

前記(d) ウレア化合物の配合割合は、前記(a)～(e)成分の全体に対し、0.5～2.0質量％；および

前記(e) アミンアダクト化合物の配合割合は、前記(a)～(e)成分の全体に対し、0～3.0質量％。

[0011] (a) エポキシ樹脂

(a) エポキシ樹脂としては、好適な形態において、そのすべてが3官能以上のエポキシ樹脂からなることができる。これとは別に、(a) エポキシ樹脂は、2官能のエポキシ樹脂を併用することもでき、この場合、(a) エポキシ樹脂は、2官能のエポキシ樹脂0～80質量%および3官能以上のエポキシ樹脂20～100質量%からなることが好ましい。

[0012] 3官能以上のエポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型のような多官能タイプのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジール-m-キシリレンジアミン、トリグリシジール-p-アミノフェノール、トリグリシジール-m-アミノフェノールのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0013] 3官能以上のエポキシ樹脂は、耐熱性がより高く、粘度がより適切であり作業性（例えば、繊維基材への含浸性）に優れるという観点から、液状または半固形状のエポキシ樹脂が好ましい。

3官能以上のエポキシ樹脂は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0014] 2官能のエポキシ樹脂としては、例えば、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ビフェニル型のようなビスフェニル基を有するエポキシ化合物、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物、ナフタレン環を有するエポキシ化合物、フルオレン基を有するエポキシ化合物等が挙げられる。

2官能のエポキシ樹脂は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

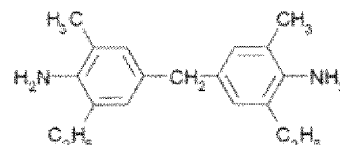
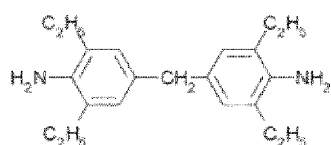
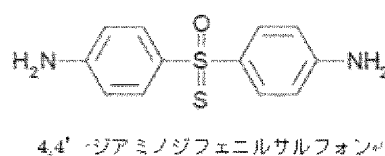
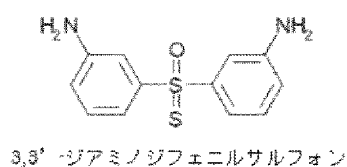
[0015] (b) 芳香族ジアミン化合物

(b) 芳香族ジアミン化合物は、(a) エポキシ樹脂を硬化させる作用を有する。本発明で使用される(b) 芳香族ジアミン化合物は、上記作用を有

するものであればとくに制限されないが、本発明の効果向上の観点から、3, 3'-ジアミノジフェニルサルフォン、4, 4'-ジアミノジフェニルサルフォン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン) および 4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチル)ベンゼンアミンからなる群から選択される1種以上が好ましい。

[0016] これらの好適な(b)芳香族ジアミン化合物の構造を下記に示す。

[0017] [化1]



[0018] 本発明の樹脂組成物において、(b)芳香族ジアミン化合物の配合割合は、前記(a)エポキシ樹脂に対して0.2～0.6当量である。この配合割合の範囲外であると、耐熱性が低下する。(b)芳香族ジアミン化合物の好ましい配合割合は、前記(a)エポキシ樹脂に対して、0.3～0.5当量である。

[0019] (c)ジシアンジアミド

(c)ジシアンジアミドは、(a)エポキシ樹脂を硬化させる作用を有し、下記構造を有する。

[0020] [化2]



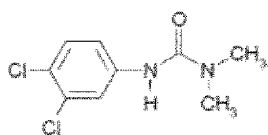
[0021] 本発明の樹脂組成物において、(c) ジシアンジアミドの配合割合は、(a) ～ (e) 成分の全体に対し、0.5 ～ 4.0 質量%である。この範囲外であると耐熱性の低下または120℃など低温での硬化性が低下する。(c) ジシアンジアミドの好ましい配合割合は、(a) ～ (e) 成分の全体に対し、1.0 ～ 3.0 質量%である。

[0022] (d) ウレア化合物

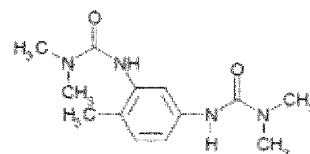
(d) ウレア化合物は、(a) エポキシ樹脂の硬化反応を促進させる作用を有する。本発明で使用される(d) ウレア化合物は、上記作用を有するものであればとくに制限されないが、本発明の効果向上の観点から、3-(3,4'-ジクロロフェニル)-1,1'-ジメチルウレア、2,4-トルエンビスジメチルウレアおよび4,4'-メチレンビス(フェニルジメチルウレア)からなる群から選択される1種以上が好ましい。

[0023] これらの好適な(d) ウレア化合物の構造を下記に示す。

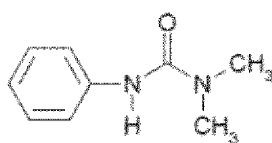
[0024] [化3]



3-(3,4'-ジクロロフェニル)-1,1'-ジメチルウレア



2,4-トルエンビスジメチルウレア



4,4'-メチレンビス(フェニルジメチルウレア)

[0025] 本発明の樹脂組成物において、(d) ウレア化合物の配合割合は、(a) ～ (e) 成分の全体に対し、0.5 ～ 2.0 質量%である。この範囲外であると耐熱性または硬化性が低下する。(d) ウレア化合物の好ましい配合割合は、(a) ～ (e) 成分の全体に対し、0.5 ～ 1.5 質量%である。

[0026] (e) アミンアダクト化合物

(e) アミンアダクト化合物は、(a) エポキシ樹脂の硬化反応を促進させる作用を有する。(e) アミンアダクト化合物はアミンのアダクト体であり、例えば、アミンと、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物および尿素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物とのアダクト体が挙げられる。

[0027] 前記アミンとしては、例えば、エポキシ基またはフェノール基、イソシアネート基と付加反応し得る活性水素を1分子内に1個以上有し、かつ第1級アミノ基、第2級アミノ基および第3級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を1分子内に1個以上有するものであればよい。具体的には例えば、2-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-メチルピペラジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-ジマチルアミノエタノール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-オクタデシルイミダゾールが挙げられる。

[0028] 前記エポキシ樹脂は特に制限されない。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、カテコール、レゾルシノール等の多価フェノール、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールとエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；p-ヒドロキシ安息香酸、 β -ヒドロキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸と、エピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル；エポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、環式脂肪族エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、4, 4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノールなどから得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0029] 前記イソシアネート化合物は特に制限されない。例えば、n-ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのよ

うな単官能イソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート等のような多官能化合物が挙げられる。

[0030] 前記尿素化合物は、ウレイド結合、ウレイレン結合およびNH-CO-Nからなる群から選ばれる少なくとも1種を有する化合物であれば特に制限されない。例えば、尿素、リン酸尿素、シュウ酸尿素、酢酸尿素、ジアセチル尿素、ジベンゾイル尿素、トリメチル尿素が挙げられる。

[0031] 本発明の樹脂組成物において、(e) アミンアダクト化合物の配合割合は、(a) ~ (e) 成分の全体に対し、0 ~ 3.0質量%である。(e) アミンアダクト化合物の配合割合が3.0質量%を超えると樹脂の硬化性におけるバランスが崩れ120℃での低温硬化性が悪化または硬化物の耐熱性が低下する。(e) アミンアダクト化合物の好ましい配合割合は、(a) ~ (e) 成分の全体に対し、0 ~ 2質量%である。

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を逸脱することのない範囲内で用途に応じた添加剤を追加することが出来る。例えば難燃剤類や、硬化樹脂の靱性を向上させるための熱可塑樹脂類やゴム類、硬化の際の樹脂流動性制御や樹脂剛性向上のための無機粒子類等を添加可能な成分として挙げることが出来る。

[0032] 本発明の樹脂組成物は、優れた硬化性を有する。例えば、120℃、1.5時間の硬化条件でモールドから脱型可能な状態まで硬化可能である。また、得られた硬化物のガラス転移温度は、110℃以上であり、高い耐熱性を有する。本発明の樹脂組成物は、昇温速度10℃/分の示差走査型熱量分析(DSC分析)による反応開始温度(発熱ピーク開始温度)が、90℃以上120℃以下であることから、120℃における硬化が確実に進行する。

なお本発明で言うガラス転移温度は、熱機械分析(TMA)により測定され、具体的な条件は以下の通りである。

使用機器：ブルカー・エイエックスエス社製TMA4000S型熱機械分

析装置

昇温速度：10℃／分

測定モード：膨張モード

印加荷重：2 g

測定雰囲気：空気

また前記DSC分析の具体的な条件は以下の通りである。

使用機器：TAインスツルメント社製DSC 2500型示差走査型熱量分

析装置

昇温速度：10℃／分

測定雰囲気：窒素ガス

- [0033] また本発明では、前記硬化物を後硬化（例えば180℃、2時間、大気圧）することにより、従来技術の180℃硬化物と同等の耐熱性および機械的特性を有する硬化物となり得る。前記後硬化は、オートクレーブを用いて加圧する必要がなく、例えば空気順環式オープン等を用いて熱のみを加えればよい。したがって、オートクレーブにより180℃硬化する際に必要とされる副資材も不要となり、オートクレーブを用いた場合の製造コストを低減できる。また後硬化の際には、製品を積層治具から脱型しフリースタンディング状態で加熱することが可能であることから、モールド占有時間短縮による生産性向上を図ることができる。

この後硬化後の硬化物は、ガラス転移温度が180℃以上となり、高い耐熱性を有する。

- [0034] 本発明のプリプレグは、本発明の樹脂組成物と繊維基材とを用いて得られる。

具体的には、本発明のプリプレグは本発明の樹脂組成物を繊維基材に含浸させることにより得られる。

本発明のプリプレグに使用される繊維基材は、とくに制限されないが、例えば、ガラス繊維、クォーツ繊維、アラミド繊維またはカーボン繊維の何れかが好ましい。繊維基材の形態は、例えば、織物、ロービング、不織布、編

物、チュールなどが挙げられる。

本発明におけるプリプレグの製造方法について特に制限されない。例えば、溶剤を使用するディッピング法、無溶剤法であるホットメルト法が挙げられる。

[0035] 本発明の繊維強化複合材料は、本発明のプリプレグの硬化物である。本発明の繊維強化複合材料の用途はとくに制限されず、例えば、レドーム、フェアリング、フラップ、リーディングエッジ、フロアパネル、プロペラ、胴体などの航空機部品；オートバイフレーム、カウル、フェンダー等の二輪車部品；ドア、ボンネット、テールゲート、サイドフェンダー、側面パネル、フェンダー、エネルギー吸収部材、トランクリッド、ハードトップ、サイドミラーカバー、スポイラー、ディフューザー、スキーキャリア、エンジンシリンダーカバー、エンジンフード、シャシー、エアースポイラー、プロペラシャフト等の自動車部品；先頭車両ノーズ、ルーフ、サイドパネル、ドア、台車カバー、側スカートなどの車輛用外板；荷物棚、座席等の鉄道車輛部品；インテリア、ウイングトラックにおけるウイングのインナーパネル、アウターパネル、ルーフ、フロアー等、自動車や単車に装着するサイドスカートなどのエアロパーツ；ノートパソコン、携帯電話等の筐体用途；X線カセット、天板等のメディカル用途；フラットスピーカーパネル、スピーカーコーン等の音響製品用途；ゴルフヘッド、フェースプレート、スノーボード、サーフィンボード、プロテクター等のスポーツ用品用途；板バネ、風車ブレード、エレベーター（籠パネル、ドア）のような一般産業用途が挙げられる。

実施例

[0036] 以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

[0037] 実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 8

実施例および比較例では、以下の材料を使用した。

（a）エポキシ樹脂

・ 3 官能以上のエポキシ樹脂（日鉄ケミカル＆マテリアル（株）製 YH-4

04、エポキシ当量＝115)

・3官能以上のエポキシ樹脂 (Huntsman Advanced Material社製MY-05

10、エポキシ当量＝101)

・3官能以上のエポキシ樹脂 ((株) プリンテック製VG3101L、エポキシ当量＝210)

・2官能のエポキシ樹脂 (日鉄ケミカル&マテリアル(株) 製YD-128

、エポキシ当量＝191)

・2官能のエポキシ樹脂 (DIC(株) 製HP-4032SS、エポキシ当量＝143) ・2官能のエポキシ樹脂 ((株) プリンテック製Epoxy MKSR35K

、エポキシ当量＝962)

[0038] (b) 芳香族ジアミン

・4, 4'-ジアミノジフェニルサルフォン (和歌山精化工業(株) 製)

[0039] (c) ジシアンジアミド

・ジシアンジアミド (三菱ケミカル(株) 製Dicy15)

[0040] (d) ウレア化合物

・4, 4'-メチレンビス (フェニルジメチルウレア) (CVC Thermoset Specialities社製Omicure U-24M)

[0041] (e) アミンアダクト化合物

・アミン-エポシアダクト化合物 (味の素ファインテクノ(株) 製PN-40J)

[0042] 下記表1に示す配合割合(質量部)にしたがい、各材料をニーダーを用いて混練し、樹脂組成物を調製した。

[0043] 次に、調製した樹脂組成物を200mm×200mm×3mmの寸法を有する金型に流し込んだ上、120℃、1.5時間の条件で加熱を行い、120℃硬化物の製造を試みた。表1に、硬化の可否、得られた硬化物の外観、ガラス転移温度を示した。なおガラス転移温度は樹脂硬化物の一部を約3mm角に切り出し、上記の方法により測定した。

続いて、前記120℃硬化物に対し、180℃、3時間の後硬化を行い、

180℃硬化物を製造した。なおこの後硬化は、樹脂硬化物を金型を使用しないフリースタANDING状態で空気順環式オーブンをういて大気圧下の加熱により行ったものである。得られた硬化物の外観、ガラス転移温度を調べた。

それぞれ結果を表1に示す。

[0044] また、前記で得られた120℃硬化物および180℃硬化物に対し次の機械的特性を測定した。

- [0045] ・引張強さ（ASTM D638に準拠して測定）
・引張弾性率（ASTM D638に準拠して測定）
・引張伸度（ASTM D638に準拠して測定）
・曲げ強さ（ASTM D790に準拠して測定）
・曲げ弾性率（ASTM D790に準拠して測定）
・曲げ伸度（ASTM D790に準拠して測定）
・引張靱性（引張試験における荷重－歪曲線より算出）
・曲げ靱性（曲げ試験における荷重－歪曲線より算出）

[0046] 結果を表2に示す。

[0047]

[表1]

配合成分	品名	当量	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
(a) 3官能以上のエポキシ樹脂	YH-404	115	40	70	80	35	100		60	100	100	100		60
	MY-0510	101				30								
	VG3101L	210	30											
(a) 2官能エポキシ樹脂	YD-128	191	30					100						
	HP-4032SS	143		30	30	30			30					30
	Epoxy MKSR35K	962			10	5			10					10
3官能以上/2官能エポキシ比率			70/30	70/30	60/40	65/35	100/0	0/100	60/40	100/0	100/0	100/0	100/0	60/40
(b) 芳香族ジアミン化合物	4,4'-DDS	63	16.3	25.8	18.7	20.6	38.3	23.1	14.0	21.9	21.9		32.9	32.7
(c) ジシアジンジアミド	Dicy 15	-	2.0	1.0	2.0	2.0			5.0	2.0	2.0	2.0		1.0
(d) ウレシア化合物	Onicure U-24M	-	1.0	1.0	1.0	1.0			1.0			1.0		1.0
(e) アミンアダクト化合物	PN-40J	-	1.0	1.0	1.0				1.0	2.0	3.0	1.0	9.9	1.0
配合計		(phr)	120.3	128.8	122.7	123.6	138.3	123.1	121.0	125.9	126.9	104.0	142.8	135.7
(b) 当量比	(a)に対する当量比		0.4	0.5	0.4	0.4	0.7	0.7	0.3	0.4	0.4		0.6	0.7
(c) 配合割合	(a)-(c)全体に対するwt%		1.65	0.78	1.63	1.62			4.13	1.59	1.58	1.92		0.74
(d) 配合割合	(a)-(d)全体に対するwt%		0.83	0.78	0.82	0.81			0.83			0.96		0.74
(e) 配合割合	(a)-(e)全体に対するwt%		0.83	0.78	0.82				0.83	1.59	2.36	0.96	6.94	0.74
反応温度 (DSC発熱ピーク) 硬化状態	開始温度	℃	98	96	90	104	154	132	105	94	88	110	98	100
	オンセット温度	℃	124	146	124	132	203	179	129	153	116	147	124	151
	120℃硬化物	硬化可否	可	可	可	可	否	否	可	否	否	可	否	可
	180℃硬化物	外観	透明	透明	若干濁り	可	可	可	可	若干曇	若干曇	可	中心部未硬化	可
	180℃硬化物	外観	透明	透明	若干濁り	可	透明	透明	可	若干曇	若干曇	可	断端部のムラ	可
ガラス転移温度	120℃硬化物	℃	135	118	138	136	-	-	118	-	-	108	48	115
	180℃硬化物	℃	189	182	182	183	220	115	156	205	204	161	166	134

[0048] [表2]

項 目	単 位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
引張強度	[MPa]	59	64	70	80			71
引張弾性率	[GPa]	4.0	4.1	4.1	4.1			4.1
引張伸度	[%]	1.7	1.7	1.9	2.3			2.0
引張強度	[MPa]	31	53	42	41	43	45	42
引張弾性率	[GPa]	3.2	3.5	3.5	3.5	4.0	4.0	3.6
引張伸度	[%]	1.0	1.7	1.3	1.3	1.2	1.2	1.3
曲げ強度	[MPa]	139	167	157	162			182
曲げ弾性率	[GPa]	3.9	4.3	4.1	4.2			4.2
曲げ伸度	[%]	4.1	4.4	4.6	4.5			5.7
曲げ強度	[MPa]	113	158	148	153	151	167	159
曲げ弾性率	[GPa]	3.3	3.5	3.5	3.4	3.8	4.0	3.7
曲げ伸度	[%]	4.0	5.9	5.5	6.4	4.8	6.1	6.0
引張靱性	[kgf-mm/mm ²]	1546	1224	2152	4146			1835
	[kgf-mm/mm ²]	371	1055	651	748	744	842	692
曲げ靱性	[kgf-mm/mm ²]	1126	1302	1343	1337			1844
	[kgf-mm/mm ²]	870	1768	1511	1963	1312	2153	1699

[0049] 表1および2の結果から、各実施例では、120℃で良好に硬化し、また得られた硬化物の耐熱性および機械的特性も実用上十分であることが確認された。また、120℃硬化物を180℃で後硬化した180℃硬化物も、耐

熱性および機械的特性も実用上十分であることが確認された。

これに対し、比較例 1、2 は、本発明における (c) ジシアンジアミドおよび (d) ウレア化合物を配合していないので、180℃での硬化は確認できたものの、120℃では硬化できなかった。

比較例 3 は、(c) 成分の配合割合が本発明で規定する上限を超えているので、180℃硬化物の耐熱性が悪化した。

なお、比較例 4～8 は、硬化度の確認のみを行い、その結果を表 1 に示した。