



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109415524 B

(45) 授权公告日 2021.10.26

(21) 申请号 201780041119.5

(22) 申请日 2017.06.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109415524 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(30) 优先权数据
2016-200124 2016.10.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.12.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/023898 2017.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/070076 JA 2018.04.19

(73) 专利权人 DIC株式会社
地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番
58号

(72) 发明人 藤田幸子 安村隆志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 王永红

(51) Int.Cl.
C08J 5/24 (2006.01)
B29C 70/16 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
B29K 63/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1826361 A, 2006.08.30
US 5756600 A, 1998.05.26
WO 2015133289 A1, 2015.09.11
JP 2005247879 A, 2005.09.15

审查员 韩晓洁

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

纤维增强成形材料和使用其的成形品

(57) 摘要

本发明提供一种纤维增强成形材料,其以乙
烯基酯(A)、闪点为100°C以上的不饱和单体(B)、
多异氰酸酯(C)、聚合引发剂(D)、及纤维长2.5mm
~50mm的碳纤维(E)作为必需原料,所述乙烯基
酯(A)为环氧当量为180~500范围的环氧树脂
(a1)和(甲基)丙烯酸(a2)的反应物,其中,所述
乙烯基酯(A)与所述不饱和单体(B)的质量比
(A)/(B)为40/60~85/15的范围,所述多异氰
酸酯(C)的异氰酸酯基(NCO)与所述乙烯基酯(A)
的羟基(OH)的摩尔比(NCO/OH)为0.25~0.85的
范围。该纤维增强成形材料可获得成形操作时的
操作环境、处理性及成形性优异、外观和弯曲强
度等各种物性优异的成形品,因此能够合适地用
于汽车构件等。

1. 一种纤维增强成形材料,其特征在于,以乙烯基酯A、闪点为 100°C 以上的不饱和单体B、多异氰酸酯C、聚合引发剂D及纤维长 $2.5\text{mm}\sim 50\text{mm}$ 的碳纤维E作为必需原料,所述乙烯基酯A为环氧当量为 $180\sim 500$ 范围的环氧树脂a1和(甲基)丙烯酸a2的反应物,其中,所述乙烯基酯A与所述不饱和单体B的质量比即A/B为 $40/60\sim 85/15$ 的范围,所述多异氰酸酯C的异氰酸酯基NCO与所述乙烯基酯A的羟基OH的摩尔比即NCO/OH为 $0.25\sim 0.74$ 的范围。

2. 根据权利要求1所述的纤维增强成形材料,其中,所述不饱和单体B为甲基丙烯酸苯氧基乙酯和/或甲基丙烯酸苄基酯。

3. 根据权利要求1或2所述的纤维增强成形材料,其中,所述环氧树脂a1的环氧基EP与所述(甲基)丙烯酸a2的羧基COOH的摩尔比即COOH/EP为 $0.6\sim 1.1$ 的范围。

4. 根据权利要求1或2所述的纤维增强成形材料,其中,所述多异氰酸酯C为芳香族系多异氰酸酯。

5. 根据权利要求3所述的纤维增强成形材料,其中,所述多异氰酸酯C为芳香族系多异氰酸酯。

6. 一种成形品,其使用了权利要求1~5中任一项所述的纤维增强成形材料。

纤维增强成形材料和使用其的成形品

技术领域

[0001] 本发明涉及可获得成形材料的处理时的操作性、操作环境及成形性优异、弯曲强度、弯曲模量等各种物性优异的成形品的纤维增强成形材料及其成形品。

背景技术

[0002] 将碳纤维作为增强纤维来增强环氧树脂、不饱和聚酯树脂等热固化性树脂的纤维增强树脂复合材料的轻质且耐热性、机械强度优异的特征受到关注,以汽车或航空机的壳体或各种构件为代表,在各种结构体用途中的利用正在扩大。在该纤维增强树脂复合材料中,作为使用环氧树脂的材料的成形方法,已知有将称为预浸料的材料在可进行加压的高压釜中加热并使其固化的高压釜法,作为使用不饱和聚酯树脂的材料的成形方法,已知有使用称为片状模塑料(SMC)、块状模塑料(BMC)的中间材料来通过压制成形、注射成形等方法使其固化、成形的方法。特别是近年来,积极地进行生产性优异的材料开发。

[0003] 作为这种成形材料,已知有例如包含不饱和聚酯、乙烯基单体、热塑性聚合物、多异氰酸酯、填充材料、导电性炭黑及宽碳纤维束作为必需成分的碳纤维增强片状成形材料(例如,参照专利文献1。)。由该成形材料虽然可获得外观优异的成形品,但由于使用了挥发性高的苯乙烯单体,因此气味强烈,在成形操作时的操作环境方面存在问题。

[0004] 另外,在制造或包装成形材料时使用的膜在成形时需要从材料去除,因此要求膜的易于剥离。在该膜剥离性差的材料中,存在材料的增稠不充分,成形时毛刺多,成形性劣化,成形前的操作需要时间等问题。进而剥离了膜的成形材料的粘性差的情况下,不仅成形前操作时需要时间,而且成为成形材料的碳纤维含量发生变化的主要因素。因此,要求这些膜剥离性、粘性等处理性优异的材料。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2009-13306号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明要解决的问题是,提供一种可获得成形操作时的操作环境、成形材料的包括膜剥离性、粘性在内的处理性及成形性优异、外观及弯曲强度等各种物性优异的成形品的纤维增强成形材料及其成形品。

[0010] 用于解决问题的手段

[0011] 本发明人等发现:将特定的乙烯基酯、闪点为100℃以上的不饱和单体、聚合引发剂、及纤维长2.5~50mm的碳纤维作为必需成分的纤维增强成形材料可获得处理性及成形性优异、外观及弯曲强度等各种物性优异的成形品,从而完成本发明。

[0012] 即,本发明涉及一种纤维增强成形材料和使用其的成形品,所述纤维增强成形材料的特征在于,以作为环氧当量为180~500范围的环氧树脂(a1)和(甲基)丙烯酸(a2)的反

应物的乙烯基酯(A)、闪点为100℃以上的不饱和单体(B)、多异氰酸酯(C)、聚合引发剂(D)、及纤维长2.5~50mm的碳纤维(E)作为必需原料,其中,上述乙烯基酯(A)与上述不饱和单体(B)的质量比((A)/(B))为40/60~85/15的范围,上述多异氰酸酯(C)的异氰酸酯基(NCO)与上述乙烯基酯(A)的羟基(OH)的摩尔比(NCO/OH)为0.25~0.85的范围。

[0013] 发明效果

[0014] 由本发明的纤维增强成形材料获得的成形品的外观、弯曲强度、弯曲模量等优异,因此能够合适地用于汽车构件、铁路车辆构件、航空航天飞机构件、船舶构件、住宅设备构件、体育用品构件、轻型车辆构件、建筑土木构件、OA机器等的壳体等。

具体实施方式

[0015] 本发明的纤维增强成形材料以作为环氧当量为180~500范围的环氧树脂(a1)与(甲基)丙烯酸(a2)的反应物的乙烯基酯(A)、闪点为100℃以上的不饱和单体(B)、多异氰酸酯(C)、聚合引发剂(D)、及纤维长2.5~50mm的碳纤维(E)作为必需原料,其中,上述环氧树脂(a1)的环氧基(EP)与上述(甲基)丙烯酸(a2)的羧基(COOH)的摩尔比(COOH/EP)为0.6~1.1的范围,上述乙烯基酯(A)与上述不饱和单体(B)的质量比((A)/(B))为40/60~85/15的范围,上述多异氰酸酯(C)的异氰酸酯基(NCO)与上述乙烯基酯(A)的羟基(OH)的摩尔比(NCO/OH)为0.25~0.85的范围。

[0016] 需要说明的是,本发明中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸中的一者或两者。

[0017] 上述乙烯基酯(A)通过使环氧当量为180~500范围的环氧树脂(a1)与(甲基)丙烯酸(a2)反应而获得,上述乙烯基酯(A)包含每一分子链中具有2个以上羟基的分子链,因此从与芳香族异氰酸酯反应而得的本发明的纤维增强成形材料的成形时的膜剥离性、粘性等处理性和流动性的平衡优异的观点出发,优选以摩尔比(COOH/EP)为0.6~1.1的范围进行反应。另外,从该观点出发,上述环氧树脂(a1)的环氧当量更优选为200~400的范围。

[0018] 作为上述环氧树脂(a1),可举出例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚芴型环氧树脂、双甲酚芴型等双酚型环氧树脂、苯酚酚醛型环氧树脂、甲酚酚醛型环氧树脂等酚醛型环氧树脂、噁唑烷酮改性环氧树脂、这些树脂的溴化环氧树脂等酚的缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、双酚A的环氧烷加成物的二缩水甘油醚、氢化双酚A的二缩水甘油醚等多元醇的缩水甘油醚、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯、1-环氧乙基-3,4-环氧环己烷等脂环式环氧树脂、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二缩水甘油基-对氧基苯甲酸、二聚酸缩水甘油酯等缩水甘油酯、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基-间二甲苯二胺、三缩水甘油基-对氨基苯酚、N,N-二缩水甘油基苯胺等缩水甘油胺、1,3-二缩水甘油基-5,5-二甲基乙内酰脲、三缩水甘油基异氰脲酸酯等杂环式环氧树脂等。这些之中,从成形品强度和成形材料的处理性、成形材料的成形时的流动性更优异的观点出发,优选2官能性芳香族系环氧树脂,更优选双酚A型环氧树脂和双酚F型环氧树脂。需要说明的是,这些环氧树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。组合使用2种以上环氧树脂时的上述环氧树脂(a1)的环氧当量设为全部环氧树脂的平均环氧当量。

[0019] 另外,对于上述环氧树脂(a1),为了调整环氧当量,也可以用双酚A等二元酸进行

高分子量化再使用。

[0020] 上述的环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应优选使用酯化催化剂、在60℃~140℃下进行。另外,也可以使用阻聚剂等。

[0021] 重要的是:上述不饱和单体(B)的闪点为100℃以上。由此,能够抑制成形操作时的气味,操作环境优异。进而,由于不饱和单体的沸点高,因此高温成形时的成形性优异,可实现高温单次成形,生产性提高。

[0022] 需要说明的是,本发明中的闪点设为利用JISK2265-4:2007所规定的克利夫兰开口法而测定的闪点。

[0023] 作为上述不饱和单体(B),可举出例如(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯烷基醚、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯烷基醚、甲基丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正硬脂酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、甲基丙烯酸二环戊基酯等单官能(甲基)丙烯酸酯化合物;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯化合物;邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯等,这些之中,从可获得更高强度的成形材料的观点出发,优选具有芳香族基团的不饱和单体,更优选甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯。需要说明的是,这些不饱和单体可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0024] 上述乙烯基酯(A)与上述不饱和单体(B)的质量比((A)/(B))为40/60~85/15的范围,从树脂对碳纤维中的浸渗性、处理性(粘性)和固化性的平衡更高的观点出发,优选50/50~70/30的范围。

[0025] 另外,对于上述乙烯基酯(A)与上述不饱和单体(B)的混合物的粘度,从树脂对碳纤维中的浸渗性更高的观点出发,优选为200~8000mPa·s(25℃)的范围。

[0026] 上述多异氰酸酯(C)可以使用例如二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-型、2,4'-型、或2,2'-型、或者它们的混合物)、二苯基甲烷二异氰酸酯的碳二亚胺改性体、氰尿酸改性体、缩二脲改性体、氨基甲酸亚胺改性体、用乙二醇、二丙二醇等数均分子量1,000以下的多元醇改性而得的多元改性体等二苯基甲烷二异氰酸酯改性体、甲苯二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂环式多异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的氰尿酸改性体、缩二脲改性体、加合物、二聚酸二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯等。这些之中,从可获得处理性(膜剥离性、粘性)优异的成形材料的观点出发,优选芳香族多异氰酸酯,更优选二苯基甲烷二异氰酸酯的碳二亚胺改性体。作为二苯基甲烷二异氰酸酯的碳二亚胺改性体,除了具有碳二亚胺基的物质之外,还包括对碳二亚胺基进一步加成异氰酸酯基从而具有氨基甲酸亚胺结构的物质。另外,这些多异氰酸酯(C)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0027] 上述多异氰酸酯(C)的异氰酸酯基(NCO)与上述乙烯基酯(A)的羟基(OH)的摩尔比(NCO/OH)为0.25~0.85,从基于高分子量化的处理性(膜剥离性和粘性)与成形时树脂流动

性的平衡更优异的观点出发,优选为0.5~0.8。

[0028] 作为上述聚合引发剂(D),没有特别限定,优选有机过氧化物,可举出例如二酰基过氧化物化合物、过氧化酯化合物、氢过氧化物化合物、酮过氧化物化合物、烷基过氧化酯化合物、过碳酸酯化合物、过氧缩酮等,可以根据成形条件进行合适选择。需要说明的是,这些聚合引发剂(D)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0029] 另外,这些之中,为了缩短成形时间的目的,优选使用用于获得10小时半衰期的温度为70℃以上且110℃以下的聚合引发剂。若为70℃以上且110℃以下,则纤维增强成形材料在常温下的使用期限长,并且能够通过加热而以短时间固化,因此优选,固化性和成形性的平衡更优异。作为这种聚合引发剂,可举出例如1,6-双(叔丁基过氧羰基氧基)己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、1,1-双(叔戊基过氧)环己烷、1,1-双(叔己基过氧)环己烷、叔丁基过氧乙酸二乙酯、叔丁基过氧碳酸异丙酯、叔戊基过氧碳酸异丙酯、叔己基过氧碳酸异丙酯、二叔丁基过氧六氢对苯二甲酸酯、叔戊基过氧三甲基己酸酯等。

[0030] 关于上述聚合引发剂(D)的含量,从固化特性和保存稳定性均优异的观点出发,相对于上述乙烯基酯(A)和上述不饱和单体(B)的总量,优选为0.3~3质量%的范围。

[0031] 作为上述碳纤维(E),可使用被切割为2.5~50mm的长度的碳纤维,从成形时的模具内流动性、成形品的外观及机械物性更高的观点出发,更优选被切割为5~40mm的碳纤维。

[0032] 作为上述碳纤维(E),可以使用聚丙烯腈系、沥青系、人造丝系等各种纤维,这些之中,从可容易地获得高强度的碳纤维的观点出发,优选聚丙烯腈系的纤维。

[0033] 另外,对于作为上述碳纤维(E)所使用的纤维束的长丝数,从树脂浸渗性及成形品的机械物性更高的观点出发,优选1000~60000。

[0034] 对于本发明的纤维增强成形材料的成分中的、上述碳纤维(E)的含有率,从所得的成形品的机械物性更高的观点出发,优选25~80质量%的范围,更优选40~70质量%的范围。若碳纤维含有率低,有无法获得高强度的成形品的可能性,若碳纤维含有率高,则树脂对纤维的浸渗性不充分,有成形品发生膨胀、并且无法获得高强度的成形品的可能性。

[0035] 另外,本发明的纤维增强成形材料中的上述碳纤维(E)以纤维方向随机的状态浸渗于树脂中。

[0036] 作为本发明的纤维增强成形材料的成分,也可以使用除上述乙烯基酯(A)、上述不饱和单体(B)、上述多异氰酸酯(C)、上述聚合引发剂(D)、上述碳纤维束(E)以外的物质,可以含有例如除上述乙烯基酯(A)以外的热固化性树脂、热塑性树脂、阻聚剂、固化促进剂、填充剂、低收缩剂、脱模剂、增稠剂、减粘剂、颜料、抗氧化剂、增塑剂、阻燃剂、抗菌剂、紫外线稳定剂、增强材料、光固化剂等。

[0037] 作为上述热固化性树脂,可举出例如乙烯基聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂、丙烯酸类树脂、环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、呋喃树脂等。另外,这些热固化性树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0038] 作为上述热塑性树脂,可举出例如聚酰胺树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、聚丙烯树脂、聚乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、聚丁二烯树脂、聚异戊二烯树脂和将它们通过共聚等而使其改性的树脂。另外,这些热塑性树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0039] 作为上述阻聚剂,可举出例如氢醌、三甲基氢醌、对叔丁基儿茶酚、叔丁基氢醌、甲苯氢醌、对苯醌、萘醌、氢醌单甲醚、吩噻嗪、环烷酸铜、氯化铜等。这些阻聚剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0040] 作为上述固化促进剂,可举出例如环烷酸钴、辛烯酸钴、辛烯酸钒、环烷酸铜、环烷酸钡等金属皂类、乙酰乙酸钒、乙酰乙酸钴、乙酰丙酮铁等金属螯合物化合物。并且,作为胺类,可举出N,N-二甲基氨基-对苯甲醛、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二甲基-对甲苯胺、N-乙基-间甲苯胺、三乙醇胺、间甲苯胺、二亚乙基三胺、吡啶、苯基吗啉、哌啶、二乙醇苯胺等。这些固化促进剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0041] 作为上述填充剂,有无机化合物、有机化合物,可以用于调整成形品的强度、弹性模量、冲击强度、疲劳耐久性等物性。

[0042] 作为上述无机化合物,可举出例如碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、云母、滑石、高岭土、粘土、硅藻土、石棉、珍珠岩、氧化钡、二氧化硅、石英砂、白云石石灰石、石膏、铝微粉、中空球、氧化铝、玻璃粉、氢氧化铝、冷水石、氧化锆、三氧化二锑、氧化钛、二氧化钼、铁粉等。

[0043] 作为上述有机化合物,有纤维素、甲壳质等天然多糖类粉末、合成树脂粉末等,作为合成树脂粉末,可以使用由硬质树脂、软质橡胶、弹性体或聚合物(共聚物)等构成的有机物的粉体、具有核壳型等多层结构的粒子。具体而言,可举出由丁二烯橡胶和/或丙烯酸类橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶等形成的粒子、聚酰亚胺树脂粉末、氟树脂粉末、酚醛树脂粉末等。这些填充剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0044] 作为上述脱模剂,可举出例如硬脂酸锌、硬脂酸钙、石蜡、聚乙烯蜡、巴西棕榈蜡等。优选地可举出石蜡、聚乙烯蜡、巴西棕榈蜡等。这些脱模剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0045] 作为上述增稠剂,可举出例如氧化镁、氢氧化镁、氧化钙、氢氧化钙等金属氧化物、金属氢氧化物等、丙烯酸类树脂系微粒等,可以根据本发明的纤维增强成形材料的处理性进行合适选择。这些增稠剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0046] 从生产性优异的观点及具有设计多样性的成形性的观点出发,本发明的纤维增强成形材料优选为片状模塑料(以下简称“SMC”)或块状模塑料(以下简称“BMC”)。

[0047] 作为上述SMC的制造方法,可举出:使用通常的搅拌机、混合机、行星式搅拌机、辊、捏合机、挤出机等混合机,将上述乙烯基酯(A)、上述不饱和单体(B)、上述多异氰酸酯(C)、上述聚合引发剂(D)等各成分混合、分散,将所得的树脂组合物以成为均匀厚度的方式涂布于上下设置的载体膜,将上述碳纤维(E)用上述上下设置的载体膜上的树脂组合物夹持,接下来,使整体通过浸渗辊之间,施加压力使树脂组合物浸渗于上述碳纤维(E)之后,卷绕成筒状或折叠成连续之状的方法等。进而,之后优选以25~60℃的温度进行熟成。作为载体膜,可以使用聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚乙烯和聚丙烯的层叠膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙等。

[0048] 作为上述BMC的制造方法,与上述SMC的制造方法同样地,可举出:使用通常的搅拌机、混合机、行星式搅拌机、辊、捏合机、挤出机等混合机,将上述乙烯基酯(A)、上述不饱和单体(B)、上述多异氰酸酯(C)、上述聚合引发剂(D)等各成分混合、分散,使上述碳纤维(E)混合、分散于所得的树脂组合物的方法等。另外,优选与SMC同样地在25~60℃的温度下进行熟成。

[0049] 本发明的成形品可由上述纤维增强成形材料得到,从生产性优异的方面和设计多样性优异的观点出发,作为其成形方法,优选SMC或BMC的加热压缩成形。

[0050] 作为上述加热压缩成形,例如可以使用下述制造方法:称量规定量SMC、BMC等成形材料,投入预先加热至110~180℃的模具,利用压缩成形机进行合模,使成形材料赋型,通过保持0.1~30MPa的成形压力,使成形材料固化,然后取出后成形品而得到成形品。作为具体的成形条件,优选为在模具内以模具温度120~160℃、每1mm成形品厚度保持1~10MPa的成形压力1~2分钟的成形条件,从生产性更高的观点出发,更优选以模具温度140~160℃、每1mm成形品厚度保持1~10MPa的成形压力30~90秒钟的成形条件。

[0051] 由本发明的纤维增强成形材料得到的成形品的外观、弯曲强度、弯曲模量等优异,因此能够合适地用于汽车构件、铁路车辆构件、航空航天飞机构件、船舶构件、住宅设备构件、体育用品构件、轻型车辆构件、建筑土木构件、OA机器等的壳体等。

[0052] 实施例

[0053] 以下列举具体的实施例来更详细地说明本发明。需要说明的是,羟值是基于JIS K-0070所规定的方法,测定将树脂试样1g使用乙酰化剂以规定温度及时间反应时,将所生成的乙酸中和所需的氢氧化钾的毫克数(mgKOH/g)。

[0054] (合成例1:乙烯基酯(A-1)的合成)

[0055] 在设有温度计、氮导入管、搅拌机的2L烧瓶中投入环氧树脂(DIC株式会社制“Epiclon 850”、双酚A型环氧树脂、环氧当量188)661质量份、双酚A 58.8质量份、及2-甲基咪唑0.36质量份,升温至120℃使其反应3小时,测定环氧当量。在确认环氧当量如所设定地成为240后,冷却至60℃附近为止后,投入甲基丙烯酸253质量份、及叔丁基氢醌0.28质量份,在将氮和空气以1比1混合而得的气体流通下,升温至90℃为止。于其中加入2-甲基咪唑0.25质量份,升温至110℃使其反应10小时,酸值成为6以下,因此结束反应。冷却至60℃附近为止后,从反应容器取出,得到羟值206mg/KOH的乙烯基酯(A-1)。

[0056] (合成例2:乙烯基酯(A-2)的合成)

[0057] 在与合成例1同样的烧瓶中投入环氧树脂(DIC株式会社制“Epiclon850”、双酚A型环氧树脂、环氧当量188)667质量份、双酚A 96.9质量份、及2-甲基咪唑0.38质量份,升温至120℃使其反应3小时,测定环氧当量。在确认环氧当量如所设定地成为283后,冷却至60℃附近为止后,投入甲基丙烯酸228质量份、及叔丁基氢醌0.29质量份,在将氮和空气以1比1混合而得的气体流通下,升温至90℃为止。于其中加入2-甲基咪唑0.23质量份,升温至110℃使其反应10小时,酸值成为6以下,因此结束反应。冷却至60℃附近为止后,从反应容器取出,得到羟值204mgKOH/g的乙烯基酯(A-2)。

[0058] (合成例3:乙烯基酯(A-3)的合成)

[0059] 在与合成例1同样的烧瓶中投入环氧树脂(DIC株式会社制“Epiclon850”、双酚A型环氧树脂、环氧当量188)656质量份、双酚A 147质量份、及2-甲基咪唑0.4质量份,升温至120℃使其反应3小时,测定环氧当量。在确认环氧当量如所设定地成为365后,冷却至60℃附近为止后,投入甲基丙烯酸185质量份、及叔丁基氢醌0.29质量份,在将氮和空气以1比1混合而得的气体流通下,升温至90℃为止。于其中加入2-甲基咪唑0.18质量份,升温至110℃使其反应10小时,酸值成为6以下,因此结束反应。冷却至60℃附近为止后,从反应容器取出,得到羟值202mgKOH/g的乙烯基酯(A-3)。

[0060] (合成例4:乙烯基酯(A-4)的合成)

[0061] 在与合成例1同样的烧瓶中投入环氧树脂(DIC株式会社制“Epiclon850”、双酚A型环氧树脂、环氧当量188)677质量份、甲基丙烯酸310质量份、及叔丁基氢醌0.29质量份,在将氮和空气以1比1混合而得的气体流通下,升温至90℃为止。于其中加入2-甲基咪唑0.60质量份,升温至110℃使其反应10小时,酸值成为6以下,因此结束反应。冷却至60℃附近为止后,从反应容器取出,得到羟值213mgKOH/g的乙烯基酯(A-4)。

[0062] (合成例5:乙烯基酯(RA-1)的合成)

[0063] 在与合成例1同样的烧瓶中投入环氧树脂(DIC株式会社制“Epiclon850-CRP”、双酚A型环氧树脂、环氧当量170)680质量份、甲基丙烯酸337质量份、及叔丁基氢醌0.29质量份,在将氮和空气以1比1混合而得的气体流通下,升温至90℃为止。于其中加入2-甲基咪唑0.67质量份,升温至110℃使其反应10小时,酸值成为6以下,因此结束反应。冷却至60℃附近为止后,从反应容器取出,得到羟值210mgKOH/g的乙烯基酯(RA-1)。

[0064] (实施例1:纤维增强成形材料(1)的制作及评价)

[0065] 使在合成例1中得到的乙烯基酯(A-1)60质量份溶解于甲基丙烯酸苯氧基乙酯40质量份,在所得的树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(三井化学株式会社制“Cosmonate LL”,以下简记为“多异氰酸酯(C-1)”)23.3质量份、及聚合引发剂(阿克苏医药株式会社制“Kayacalbon AIC-75”,有机过氧化物,以下简记为“聚合引发剂(D-1)”)1份,得到树脂组合物(X-1)。该树脂组合物(X-1)的摩尔比(NCO/OH)为0.71。

[0066] 将上述得到的树脂组合物(X-1)以涂布量成为平均 $1\text{kg}/\text{m}^2$ 的方式涂布于聚乙烯和聚丙烯的层叠膜上,在其上从空中均匀地落下将碳纤维粗纱(东丽株式会社制“T700SC-12000-50C”)切割为25mm的碳纤维(以下简记为碳纤维(E-1)。),以使得没有纤维方向性且厚度均匀、碳纤维含有率为50质量%,用同样地涂布了树脂组合物(X-1)的膜夹持,使树脂浸渗至碳纤维后,在45℃恒温机中放置24小时,得到片状的纤维增强成形材料(1)。该片状的纤维增强成形材料(1)的单位面积重量为 $2\text{kg}/\text{m}^2$ 。

[0067] [处理性(膜剥离性)的评价]

[0068] 将上述得到的纤维增强成形材料(1)在室温下从膜剥离时的处理性根据下述基准进行评价。

[0069] ○:无树脂附着于膜

[0070] △:有少量树脂附着于膜

[0071] ×:有树脂附着于膜

[0072] [处理性(粘性)的评价]

[0073] 将上述得到的纤维增强成形材料(1)在室温下从膜剥离后的粘性根据下述基准进行评价。

[0074] ○:无成形材料附着于手指

[0075] △:有少量成形材料附着于手指

[0076] ×:有成形材料附着于手指

[0077] [成形品的制作]

[0078] 将上述所得的片状的纤维增强成形材料(1)从膜剥离,切割为 $30\text{cm}\times 15\text{cm}$,将所有的材料重叠3张,设置于 $30\times 30\text{cm}^2$ 的平板模具的左半部分,以压制模具温度150℃、压制时间2

分钟、压制压力8MPa进行成形,得到厚度2mm的平板状的成形品(1)。

[0079] [成形性(流动性)的评价]

[0080] 将上述成形品(1)制作时的成形性根据下述基准进行评价。

[0081] ○:成形材料有流动性、成形品无缺损

[0082] ×:成形材料的流动性不充分,成形品有缺损

[0083] [成形性(外观)的评价]

[0084] 在上述所得的成形品(1)中,对于纤维增强成形材料(1)在模具内流动而得的右半部分,通过目视根据下述基准对外观进行评价。

[0085] ○:无鼓起

[0086] ×:有鼓起

[0087] [弯曲强度、弯曲模量的评价]

[0088] 在上述所得的成形品(1)中,对于纤维增强成形材料(1)流动而得的右半部分,根据JIS K7074进行3点弯曲试验,测定弯曲强度、弯曲模量。

[0089] (实施例2:纤维增强成形材料(2)的制作及评价)

[0090] 使在合成例2中得到的乙烯基酯(A-2)55质量份溶解于甲基丙烯酸苯氧基乙酯45质量份,在所得的树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(C-1)21.9质量份、及聚合引发剂(D-1)1份,得到树脂组合物(X-2)。该树脂组合物(X-2)的摩尔比(NCO/OH)为0.74。

[0091] 将在实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(X-2),除此以外,与实施例1同样地操作,制作纤维增强成形材料(2),进行各评价。

[0092] (实施例3:纤维增强成形材料(3)的制作及评价)

[0093] 使在合成例2中得到的乙烯基酯(A-2)55质量份溶解于甲基丙烯酸苄基酯45质量份,在所得的树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(C-1)21.9质量份、及聚合引发剂(D-1)1份,得到树脂组合物(X-3)。该树脂组合物(X-3)的摩尔比(NCO/OH)为0.74。

[0094] 将在实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(X-3),除此以外,与实施例1同样地操作,制作纤维增强成形材料(3),进行各评价。

[0095] (实施例4:纤维增强成形材料(4)的制作及评价)

[0096] 使在合成例3中得到的乙烯基酯(A-3)50质量份溶解于甲基丙烯酸苯氧基乙酯50质量份,在所得的树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(C-1)14.6质量份、及聚合引发剂(D-1)1份,得到树脂组合物(X-4)。该树脂组合物(X-4)的摩尔比(NCO/OH)为0.55。

[0097] 将在实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(X-4),除此以外,与实施例1同样地操作,制作纤维增强成形材料(4),进行各评价。

[0098] (实施例5:纤维增强成形材料(5)的制作及评价)

[0099] 使在合成例4中得到的乙烯基酯(A-4)60质量份溶解于甲基丙烯酸苯氧基乙酯40质量份,在所得的树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(C-1)24.9质量份、及聚合引发剂(D-1)1份,得到树脂组合物(X-5)。该树脂组合物(X-5)的摩尔比(NCO/OH)为0.74。

[0100] 将在实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(X-5),除此以外,与实施例1同样地操作,制作纤维增强成形材料(5),进行各评价。

[0101] (比较例1:纤维增强成形材料(R1)的制作及评价)

[0102] 使在合成例3中得到的乙烯基酯(A-3)55质量份溶解于苯乙烯45质量份,在所得的

树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(C-1) 10.7质量份、及聚合引发剂(D-1) 1份,得到树脂组合物(RX-1)。该树脂组合物(RX-1)的摩尔比(NCO/OH)为0.37。

[0103] 将在实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(RX-1),除此以外,与实施例1同样地操作,制作纤维增强成形材料(R1),进行各评价。

[0104] (比较例2:纤维增强成形材料(R2)的制作及评价)

[0105] 使在合成例3中得到的乙烯基酯(A-3) 70质量份溶解于甲基丙烯酸甲酯30质量份,在所得的树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(C-1) 10.7质量份、及聚合引发剂(D-1) 1份,得到树脂组合物(RX-2)。该树脂组合物(RX-2)的摩尔比(NCO/OH)为0.29。

[0106] 将在实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(RX-2),除此以外,与实施例1同样地操作,制作纤维增强成形材料(R2),进行处理性和成形性的评价。

[0107] (比较例3:纤维增强成形材料(R3)的制作及评价)

[0108] 使在合成例5中得到的乙烯基酯(RA-1) 60质量份溶解于甲基丙烯酸苯氧基乙酯40质量份,在所得的树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(C-1) 24.2质量份、及聚合引发剂(D-1) 1份,得到树脂组合物(RX-3)。该树脂组合物(RX-3)的摩尔比(NCO/OH)为0.74。

[0109] 将在实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(RX-3),除此以外,与实施例1同样地操作,制作纤维增强成形材料(R3),进行处理性的评价。

[0110] (比较例4:纤维增强成形材料(R4)的制作及评价)

[0111] 使在合成例1中得到的乙烯基酯(A-1) 35质量份溶解于甲基丙烯酸苯氧基乙酯65质量份,在所得的树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(C-1) 15.4质量份、及聚合引发剂(D-1) 1份,得到树脂组合物(RX-4)。该树脂组合物(RX-4)的摩尔比(NCO/OH)为0.80。

[0112] 将在实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(RX-4),除此以外,与实施例1同样地操作,制作纤维增强成形材料(R4),进行处理性的评价。

[0113] (比较例5:纤维增强成形材料(R5)的制作及评价)

[0114] 使在合成例2中得到的乙烯基酯(A-2) 55质量份溶解于甲基丙烯酸苯氧基乙酯45质量份,在所得的树脂溶液100质量份中混合多异氰酸酯(C-1) 28.1质量份、及聚合引发剂(D-1) 1份,得到树脂组合物(RX-5)。该树脂组合物(RX-5)的摩尔比(NCO/OH)为0.95。

[0115] 将在实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(RX-5),除此以外,与实施例1同样地操作,制作纤维增强成形材料(R5),进行处理性和成形性的评价。

[0116] 将上述得到的纤维增强成形材料(1)~(5)的评价结果示于表1。

[0117] [表1]

[0118]

表 1		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
纤维增强成形材料		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
乙烯基酯(A)		(A-1)	(A-2)	(A-2)	(A-3)	(A-4)
环氧树脂的环氧当量		240	283	283	365	188
不饱和单体(B)		甲基丙烯酸 苯氧基乙酯	甲基丙烯酸 苯氧基乙酯	甲基丙烯酸 苯氧基乙酯	甲基丙烯酸 苯氧基乙酯	甲基丙烯酸 苯氧基乙酯
闪点(°C)		120	120	115	120	120
多异氰酸酯(C)		(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)
质量比((A)/(B))		60/40	55/45	55/45	50/50	60/40
摩尔比(NCO/OH)		0.71	0.74	0.74	0.55	0.74
处理性	膜剥离性	○	○	○	○	△
	粘性	○	○	○	○	△
成形性 (150°C)	流动性	○	○	○	○	○
	外观	○	○	○	○	○
模具内流动部分的弯曲强度(MPa)		360	374	384	375	310
模具内流动部分的弯曲模量(GPa)		18	19	21	19	17

[0119] 将上述得到的纤维增强成形材料(R1)~(R5)的评价结果示于表2。

[0120] [表2]

[0121]

表 2		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
纤维增强成形材料		(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)
乙烯基酯(A)		(A-3)	(A-3)	(RA-1)	(A-1)	(A-2)
环氧树脂的环氧当量		365	365	170	240	283
不饱和单体(B)		苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸 苯氧基乙酯	甲基丙烯酸 苯氧基乙酯	甲基丙烯酸 苯氧基乙酯
闪点(°C)		31	10	120	120	120
多异氰酸酯(C)		(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)
质量比((A)/(B))		55/45	70/30	60/40	35/65	55/45
摩尔比(NCO/OH)		0.37	0.29	0.74	0.80	0.95
处理性	膜剥离性	○	○	×	×	○
	粘性	○	○	×	×	○
成形性 (150°C)	流动性	○	×	无法评价	无法评价	×
	外观	×	×	无法评价	无法评价	○
模具内流动部分的弯曲强度(MPa)		264	无法评价	无法评价	无法评价	无法评价
模具内流动部分的弯曲模量(GPa)		17	无法评价	无法评价	无法评价	无法评价

[0122] 确认了:实施例1~5的本发明的纤维增强成形材料的处理性及成形性优异,所得

的成形品的弯曲强度及弯曲模量优异。

[0123] 另一方面,比较例1是作为不饱和单体而使用了闪点小于100℃的苯乙烯的例子,成形品产生鼓起。另外,确认了模具内流动部分的弯曲强度差。

[0124] 比较例2是作为不饱和单体而使用了闪点小于100℃的甲基丙烯酸甲酯的例子,确认了成形性差。因此,没有进行弯曲强度・弯曲模量的评价。

[0125] 比较例3是环氧树脂的环氧当量小于下限即180的例子,确认了处理性差。因此,没有进行成形评价。

[0126] 比较例4是质量比((A)/(B))在40/60~85/15的范围外的例子,确认了处理性差。因此,没有进行成形评价。

[0127] 比较例5是摩尔比(NCO/OH)大于上限即0.85的例子,确认了成形性差。因此,没有进行弯曲强度、弯曲模量的评价。