



(10) 申请公布号 CN 119173366 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 20

(21) 申请号 202380039596.3

(22) 申请日 2023.08.24

(30) 优先权数据

2022-137548 2022.08.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/030542 2023.08.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/048416 JA 2024.03.07

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 池田胜司 辻川一辉 石川健

松井纯

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 陈彦 胡玉美

(51) Int. Cl.

B29B 15/08 (2006.01)

C08J 3/205 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

B29K 101/10 (2006.01)

B29K 105/12 (2006.01)

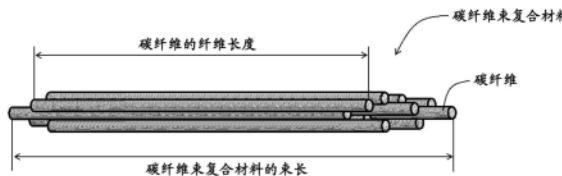
权利要求书6页 说明书23页 附图3页

(54) 发明名称

碳纤维束复合材料的制造方法以及碳纤维复合材料片的制造方法

(57) 摘要

一种碳纤维束复合材料的制造方法,其包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与配合有未固化的热固性树脂的集束液混合,得到含有所述集束液的碳纤维束;以及使所述集束液中含有固化剂从而使所述集束液能够热固化。一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与配合有未固化的热固性树脂的集束液混合,得到含有所述集束液的碳纤维束;使所述集束液中含有固化剂从而使所述集束液能够热固化;以及将所述集束液中含有所述固化剂后的多个所述碳纤维束相互粘着。



1. 一种碳纤维束复合材料的制造方法,其包括:
将由短碳纤维构成的碳纤维棉与配合有未固化的热固性树脂的集束液混合,得到含有所述集束液的碳纤维束;以及
使所述集束液中含有固化剂从而使所述集束液能够热固化。
2. 根据权利要求1所述的制造方法,所述未固化的热固性树脂包含选自由环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂和甲阶型酚醛树脂组成的组中的一种以上。
3. 根据权利要求1或2所述的制造方法,与所述碳纤维棉混合时的所述集束液的粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,优选为 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,并且可以为 $0.001\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法,所述集束液在 50°C 、优选在 40°C 、更优选在 30°C 具有 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的粘度。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有反应性稀释剂。
6. 根据权利要求1~4中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的环氧树脂和单官能环氧化合物。
7. 根据权利要求1~4和6中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的环氧树脂、以及甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐中的至少任一种。
8. 根据权利要求1~4、6和7中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种、以及分子中具有1个或2个乙烯性不饱和基且在 25°C 具有 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的粘度的化合物。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有增稠剂。
10. 根据权利要求1~8中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的环氧树脂以及选自由聚异氰酸酯、羧酸酐和胺组成的组中的一种以上。
11. 根据权利要求1~8中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种、以及聚异氰酸酯。
12. 根据权利要求1~8中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的甲阶型酚醛树脂以及选自碱土金属的氢氧化物、碱土金属的氧化物和聚异氰酸酯中的一种以上的成分。
13. 根据权利要求9~12中任一项所述的制造方法,其包括:在得到所述碳纤维束后并且在使所述集束液中含有所述固化剂后,使所述集束液增稠。
14. 根据权利要求9~13中任一项所述的制造方法,其包括:在所述混合中使用搅拌混合机,一边将在所述搅拌混合机的搅拌槽内形成的所述碳纤维束在所述搅拌槽内搅拌,一边使所述集束液增稠。
15. 根据权利要求9~13中任一项所述的制造方法,其包括:一边使所述碳纤维束在圆盘造粒机内滚动,一边使所述集束液增稠。
16. 根据权利要求1~15中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的环氧树脂,所述固化剂包含环氧固化剂。
17. 根据权利要求16所述的制造方法,所述环氧固化剂包含潜在性固化剂。
18. 根据权利要求1~17中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种,所述固化剂包含自由基聚合引发

剂。

19. 根据权利要求1~18中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的甲阶型酚醛树脂,所述固化剂包含选自自由有机酸、无机酸、胺、以及伯胺和仲胺中的至少任一种与异氰酸酯的反应产物组成的组中的一种以上。

20. 根据权利要求1~19中任一项所述的制造方法,其还包括使所述集束液中含有阻燃剂。

21. 根据权利要求1~20中任一项所述的制造方法,其包括:通过短切碳纤维束的解纤而准备所述碳纤维棉的至少一部分。

22. 根据权利要求1~20中任一项所述的制造方法,所述短碳纤维包含经热劣化的碳纤维。

23. 根据权利要求1~20和22中任一项所述的制造方法,所述碳纤维棉中混入有碳纤维以外的纤维,所述碳纤维以外的纤维可以为玻璃纤维。

24. 根据权利要求1~23中任一项所述的制造方法,所述短碳纤维的全部或99重量%以上具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

25. 根据权利要求1~24中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

26. 根据权利要求1~24中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

27. 根据权利要求1~24中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

28. 根据权利要求1~24中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

29. 根据权利要求1~28中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束的纤维重量含有率为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或70wt%以上且80wt%以下。

30. 一种碳纤维束复合材料的制造方法,其包括:通过利用集束液使不连续碳纤维凝聚而形成含有所述集束液的碳纤维束,所述集束液是含有未固化的热固性树脂和固化剂的树脂组合物。

31. 根据权利要求30所述的制造方法,所述未固化的热固性树脂包含选自自由环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂、甲阶型酚醛树脂、环氧乙烯基酯以外的(甲基)丙烯酸酯和邻苯二甲酸二烯丙酯组成的组中的一种以上。

32. 根据权利要求30或31所述的制造方法,所述集束液还含有反应性稀释剂。

33. 根据权利要求30~32中任一项所述的制造方法,所述集束液还含有增稠剂。

34. 根据权利要求33所述的制造方法,其还包括:在形成所述碳纤维束后使所述集束液增稠。

35. 根据权利要求30~34中任一项所述的制造方法,所述不连续碳纤维包含再生碳纤维。

36. 根据权利要求35所述的制造方法,所述再生碳纤维包含经热劣化的碳纤维。

37. 根据权利要求30~36中任一项所述的制造方法,所述不连续碳纤维的全部或99重

量%以上具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

38. 根据权利要求30~37中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

39. 根据权利要求30~37中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

40. 根据权利要求30~37中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

41. 根据权利要求30~37中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

42. 根据权利要求30~41中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束的纤维重量含有率为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或者70wt%以上且80wt%以下。

43. 根据权利要求42所述的制造方法,所述纤维重量含有率为30wt%以上且小于70wt%,优选为40wt%以上且小于60wt%。

44. 一种碳纤维束复合材料,其通过权利要求1~43中任一项所述的制造方法而制造。

45. 一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:

将由短碳纤维构成的碳纤维棉与配合有未固化的热固性树脂的集束液混合,得到含有所述集束液的碳纤维束;

使所述集束液中含有固化剂从而使所述集束液能够热固化;以及

在使所述集束液中含有所述固化剂之后使多个所述碳纤维束相互粘着。

46. 根据权利要求45所述的制造方法,所述未固化的热固性树脂包含选自环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂和甲阶型酚醛树脂组成的组中的一种以上。

47. 根据权利要求45或46所述的制造方法,与所述碳纤维棉混合时的所述集束液的粘度为10Pa·s以下,优选为5Pa·s以下,更优选为1Pa·s以下,并且可以为0.001Pa·s以上。

48. 根据权利要求45~47中任一项所述的制造方法,所述集束液在50°C、优选40°C、更优选30°C具有10Pa·s以下的粘度。

49. 根据权利要求45~48中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有反应性稀释剂。

50. 根据权利要求45~48中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的环氧树脂和单官能环氧化合物。

51. 根据权利要求45~48和50中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的环氧树脂、以及甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐中的至少任一种。

52. 根据权利要求45~48、50和51中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种、以及分子中具有1个或2个乙烯性不饱和基且在25°C具有1Pa·s以下的粘度的化合物。

53. 根据权利要求45~52中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有增稠剂。

54. 根据权利要求45~52中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的环氧树脂以及选自自由聚异氰酸酯、羧酸酐和胺组成的组中的一种以上。

55. 根据权利要求45~52中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的

乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种、以及聚异氰酸酯。

56. 根据权利要求45~52中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的甲阶型酚醛树脂以及选自由碱土金属的氢氧化物、碱土金属的氧化物和聚异氰酸酯组成的组中的一种以上。

57. 根据权利要求53~56中任一项所述的制造方法,其包括:在使所述集束液中含有所述固化剂后,一边使所述多个碳纤维束相互接触一边使所述集束液增稠。

58. 根据权利要求45~57中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的环氧树脂,所述固化剂包含环氧固化剂。

59. 根据权利要求57所述的制造方法,所述环氧固化剂包含潜在性固化剂。

60. 根据权利要求45~59中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种,所述固化剂包含自由基聚合引发剂。

61. 根据权利要求45~60中任一项所述的制造方法,在所述集束液中配合有未固化的甲阶型酚醛树脂,所述固化剂包含选自由有机酸、无机酸、胺、以及伯胺和仲胺中的至少任一种与异氰酸酯的反应产物组成的组中的一种以上。

62. 根据权利要求45~61中任一项所述的制造方法,其还包括使所述集束液中含有阻燃剂。

63. 根据权利要求45~62中任一项所述的制造方法,其包括通过短切碳纤维束的解纤而准备所述碳纤维棉的至少一部分。

64. 根据权利要求45~62中任一项所述的制造方法,所述短碳纤维包含经热劣化的碳纤维。

65. 根据权利要求45~62和64中任一项所述的制造方法,在所述碳纤维棉中混入有碳纤维以外的纤维,所述碳纤维以外的纤维可以为玻璃纤维。

66. 根据权利要求45~65中任一项所述的制造方法,所述短碳纤维的全部或99重量%以上具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

67. 根据权利要求45~66中任一项所述的制造方法,所述碳纤维束具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

68. 根据权利要求45~66中任一项所述的制造方法,所述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

69. 根据权利要求45~66中任一项所述的制造方法,所述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

70. 根据权利要求45~66中任一项所述的制造方法,所述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

71. 根据权利要求45~70中任一项所述的制造方法,所述碳纤维复合材料片的纤维重量含有率为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或者70wt%以上且80wt%以

下。

72. 一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:

通过利用集束液使不连续碳纤维凝聚而形成含有所述集束液的碳纤维束;以及使多个所述碳纤维束相互粘着,

所述集束液是含有未固化的热固性树脂和固化剂的树脂组合物。

73. 一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:

一边使多个碳纤维束相互接触,一边使所述多个碳纤维束各自所含有的集束液增稠,从而使所述多个碳纤维束相互粘着,

在所述多个碳纤维束的每一个中,不连续碳纤维通过所述集束液而凝聚,

所述集束液是含有未固化的热固性树脂、固化剂和增稠剂的树脂组合物。

74. 一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:

使多个碳纤维束堆积而形成碳纤维束层;

将所述碳纤维束层压扁;以及

之后使所述多个碳纤维束各自所含有的集束液增稠,

在所述多个碳纤维束的每一个中,不连续碳纤维通过所述集束液而凝聚,所述集束液是含有未固化的热固性树脂、固化剂和增稠剂的树脂组合物。

75. 根据权利要求72~74中任一项所述的制造方法,所述未固化的热固性树脂包含选自由环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂、甲阶型酚醛树脂、环氧乙烷基酯以外的(甲基)丙烯酸酯和邻苯二甲酸二烯丙酯组成的组中的一种以上。

76. 根据权利要求72~75中任一项所述的制造方法,所述集束液还含有反应性稀释剂。

77. 根据权利要求72~76中任一项所述的制造方法,所述不连续碳纤维包含再生碳纤维。

78. 根据权利要求77所述的制造方法,所述再生碳纤维包含经热劣化的碳纤维。

79. 根据权利要求72~78中任一项所述的制造方法,所述碳纤维复合材料片所含有的碳纤维的全部或99重量%以上具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

80. 根据权利要求72~79中任一项所述的制造方法,所述多个碳纤维束分别具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

81. 根据权利要求72~80中任一项所述的制造方法,所述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

82. 根据权利要求72~80中任一项所述的制造方法,所述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

83. 根据权利要求72~80中任一项所述的制造方法,所述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

84. 根据权利要求72~83中任一项所述的制造方法,所述碳纤维复合材料片的纤维重量含有率为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于

50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或者70wt%以上且80wt%以下。

85.根据权利要求84所述的制造方法,所述纤维重量含有率为30wt%以上且小于70wt%,优选为40wt%以上且小于60wt%。

86.一种碳纤维复合材料片,其通过权利要求45~85中任一项所述的制造方法而制造。

87.一种CFRP制品的制造方法,其包括:在成型模具内对权利要求44所述的碳纤维束复合材料或权利要求86所述的碳纤维复合材料片进行加热和加压而使其固化。

碳纤维束复合材料的制造方法以及碳纤维复合材料片的制造方法

技术领域

[0001] 本发明主要涉及碳纤维束复合材料(Carbon-fiber Bundle Composite)的制造方法和碳纤维复合材料片的制造方法。

背景技术

[0002] 作为增强材料使用了碳纤维的纤维增强塑料的CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastic:碳纤维增强塑料)是适于汽车、船舶、铁路车辆、有人航空器、无人航空器等输送设备的部件的、轻量且力学特性优异的材料,近年来其重要度越来越高。

[0003] 提出了通过将碳纤维颗粒添加到热塑性树脂中的方法来制造碳纤维增强热塑性塑料。碳纤维颗粒如下制造:通过将短碳纤维与上浆剂的溶液或悬浮液混合而形成碳纤维凝聚体,将其用圆盘造粒机进行颗粒化后,使其干燥,从而制造碳纤维颗粒(专利文献1)。

[0004] 已知:通过在使短碳纤维分散于水中后,进一步加入少量的氯仿并猛烈地振荡,可得到针状的自组装碳纤维束;另外,通过预先使聚醚酰亚胺溶解于该氯仿,能够使聚醚酰亚胺负载于该针状的自组装碳纤维束(非专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表平10-503812号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:J.R.Baxter,G.R.Palmese,N.J.Alvarez,Applied Materials Today 20(2020)100786

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明的目的在于提供一种使用了短碳纤维的预浸料材料的新制造方法,其可以使用原生碳纤维和再生碳纤维中的任一种作为原料。

[0012] 本发明的目的还在于提供一种使用了短碳纤维的预浸料材料的制造方法,其具有使用集束液使短碳纤维凝聚的工序,并且不需要除去该集束液中的溶剂的工序。

[0013] 在本说明书中,有时显式地或隐式地示出了通过本发明的各实施方式能够解决的课题。

[0014] 用于解决课题的方法

[0015] 根据本发明的一个方式,提供一种碳纤维束复合材料的制造方法,其包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与配合有未固化的热固性树脂的集束液混合,得到含有上述集束液的碳纤维束;以及使上述集束液中含有固化剂从而使上述集束液能够热固化。

[0016] 根据本发明的另一方式,提供一种碳纤维束复合材料的制造方法,其包括:通过利用集束液使不连续碳纤维凝聚而形成含有上述集束液的碳纤维束,上述集束液为含有未固

化的热固性树脂和固化剂的树脂组合物。

[0017] 根据本发明的又一方式,提供一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与配合有未固化的热固性树脂的集束液混合,得到含有上述集束液的碳纤维束;使上述集束液中含有固化剂从而使上述集束液能够热固化;以及在使上述集束液中含有上述固化剂后使多个上述碳纤维束相互粘着。

[0018] 根据本发明的又一方式,提供一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:通过利用集束液使不连续碳纤维凝聚而形成含有上述集束液的碳纤维束;以及使多个上述碳纤维束相互粘着,上述集束液是含有未固化的热固性树脂和固化剂的树脂组合物。

[0019] 根据本发明的又一方式,提供一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:通过一边使多个碳纤维束相互接触,一边使上述多个碳纤维束各自所含有的集束液增稠,从而使上述多个碳纤维束相互粘着,在上述多个碳纤维束的每一个中,不连续碳纤维通过上述集束液而凝聚,上述集束液是含有未固化的热固性树脂、固化剂和增稠剂的树脂组合物。

[0020] 根据本发明的又一方式,提供一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:使多个碳纤维束堆积而形成碳纤维束层;将上述碳纤维束层压扁;以及之后使上述多个碳纤维束各自所含有的集束液增稠,在上述多个碳纤维束的每一个中,不连续碳纤维通过上述集束液而凝聚,上述集束液是含有未固化的热固性树脂、固化剂和增稠剂的树脂组合物。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明的一个实施方式,提供一种使用了短碳纤维的预浸料材料的新制造方法,其可以使用原生碳纤维和再生碳纤维中的任一种作为原料。

[0023] 根据本发明的一个实施方式,提供一种使用了短碳纤维的预浸料材料的制造方法,其具有使用集束液使短碳纤维凝聚的工序,并且不需要除去该集束液中的溶剂的工序。

附图说明

[0024] [图1]图1是用于说明碳纤维束复合材料的束长与构成碳纤维束复合材料的碳纤维的纤维长度的关系的示意图。

[0025] [图2]图2是具有种子状外观的碳纤维束复合材料的照片。

[0026] [图3]图3是表示碳纤维复合材料片的制造装置的概念图。

[0027] [图4]图4是表示将碳纤维束复合材料放入带夹头的塑料袋中并压扁时的照片。

[0028] [图5]图5是表示碳纤维复合材料片的照片。

具体实施方式

[0029] 在本说明书中提及粘度值时,只要没有特别说明,是指使用旋转粘度计(例如赛默飞世尔科技(Thermo Fisher Scientific)制HAAKE MARS 40),在测定模式:应力恒定、应力值:300Pa、频率:1.59Hz、板径:25mm、板类型:平行板、板间隙:0.5mm这样的条件下测定的值。

[0030] 碳纤维通常制成具有能够卷绕于卷轴的长度的连续纤维。短碳纤维通过切断连续碳纤维而产生。短碳纤维可以改称为被切断的碳纤维或不连续碳纤维。

[0031] 以下详细说明本发明的实施方式。

[0032] 1.碳纤维束复合材料的制造方法

[0033] 本发明的一个方式涉及碳纤维束复合材料(以下有时简称为“CBC”)的制造方法。该制造方法包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与配合有未固化的热固性树脂的集束液混合,得到含有上述集束液的碳纤维束;以及使上述集束液中含有固化剂从而使上述集束液能够热固化。

[0034] 以下,分为使用原生碳纤维作为起始原料的方法和使用再生碳纤维作为起始原料的方法,对实施方式所涉及的制造方法进行说明。

[0035] 1.1. 使用原生碳纤维作为起始原料的方法

[0036] 将原生碳纤维用于起始原料的方法典型地包括以下的(i)~(iii)的工序。

[0037] (i) 短切工序

[0038] (ii) 解纤工序

[0039] (iii) 集束工序

[0040] 以下详细说明各工序。

[0041] (i) 短切工序

[0042] 在短切工序中,例如使用旋转切割器将由原生碳纤维构成的连续碳纤维束在纤维方向上以预定的间隔切断,由此形成短切碳纤维束。

[0043] 连续碳纤维束的束尺寸(构成束的碳纤维长丝的数量)例如为10K以上,可以为12K以上、15K以上、24K以上、36K以上、48K以上或50K以上。上限没有特别限定,例如为100K以下。

[0044] 在此,“K”是表示1000的记号,例如,1K是指1000,10K是指10000。

[0045] 连续碳纤维束的束尺寸越大,1片短切碳纤维束中所含的碳纤维长丝的根数越多,因此CBC的生产效率越高。此外,连续碳纤维束的生产成本也随着束尺寸的增加而降低。因此,连续碳纤维束的束尺寸优选为24K以上,更优选为36K以上,进一步优选为48K以上。

[0046] 如果是聚丙烯腈纤维为原料的PAN系碳纤维,则碳纤维长丝的直径通常在 $5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 的范围内。

[0047] 短切碳纤维束的纤维长度可设定为构成要制造的CBC的碳纤维所要求的长度。这是因为在短切工序之后,没有有意地切断碳纤维的工序。

[0048] 短切碳纤维束的纤维长度没有限定,例如为3mm以上,可以为5mm以上或10mm以上,另外,例如为60mm以下,可以为50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下。

[0049] 短切碳纤维束的纤维长度越长,使用所制造的CBC成型出的CFRP制品的机械特性越倾向于良好。另一方面,短切碳纤维束的纤维长度越短,所制造的CBC越适合于具有复杂形状的CFRP制品的成型。这是因为,CBC具有所含有的碳纤维越短则越容易在成型模具内流动的趋势。

[0050] 如图1所示,由具有相同纤维长度的多个短碳纤维形成的CBC的束长通常比短碳纤维的纤维长度长。在一例中,CBC的束长可以超过短碳纤维的纤维长度的2倍,进而可以超过3倍。

[0051] (ii) 解纤工序

[0052] 在解纤工序中,将在短切工序中得到的短切碳纤维束解开而得到碳纤维棉。

[0053] 解纤优选以短切碳纤维束中所含的碳纤维全部成为单丝状的方式进行,但不是必须的。即,解纤工序中得到的碳纤维棉可以包含由例如小于100根这样的较少根数的长丝构

成的极细碳纤维束。

[0054] 在解纤工序中可以使用一般的解纤机,但并不限于此。

[0055] 在一例中,在亨舍尔混合机那样的搅拌混合机中仅投入短切碳纤维束,在干燥状态下进行搅拌,由此能够进行解纤。该方法具有无需从搅拌混合机中取出所生成的碳纤维棉就能够进入接下来的集束工序的优点。

[0056] 在一例中,也可以通过将短切碳纤维束浸渍于丙酮那样的能够溶解短切碳纤维束所含有的上浆剂的有机溶剂中并进行超声波照射的方法来进行解纤。冲洗上浆剂后,残留成为棉状的碳纤维。

[0057] (iii)集束工序

[0058] 在集束工序中,将解纤工序中得到的碳纤维棉与集束液混合。集束液为树脂组合物。

[0059] 构成碳纤维棉的碳纤维长丝或极细的碳纤维束通过基于集束液的表面张力的毛细管力而凝聚,形成含有集束液的碳纤维束。

[0060] <集束液的粘度>

[0061] 集束液的粘度越低,与碳纤维棉的混合越容易,碳纤维束的形成所需的时间越短。从该观点出发,集束工序中与碳纤维棉混合时的集束液的粘度优选为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,进一步优选为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。该粘度没有特别的下限,例如可以为 $0.001\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。

[0062] 在集束工序中,集束液可以加热使用。例如, 25°C 时的粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的集束液在温度 25°C 的房间中进行集束工序时,可以不加热而使用,但在温度 15°C 的房间中进行集束工序时,优选加热至粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下而使用。

[0063] 为了使在 50°C 粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的集束液在加热至 50°C 而与碳纤维棉混合的中途不固化,作为集束液所含有的固化剂,选择在 50°C 以下不显示固化作用的固化剂即可。

[0064] 如果是在 40°C 粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的集束液,则在选择在 40°C 以下不显示固化作用的固化剂作为集束液所含有的固化剂时,不会在加热至 40°C 而与碳纤维棉混合的中途固化。

[0065] 这样,集束液的粘度达到 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的温度越低,则选择在上述温度下与碳纤维棉混合时不使集束液固化的固化剂时的选择项越宽。

[0066] 因此,集束液的粘度优选在 50°C 为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选在 40°C 为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,进一步优选在 30°C 为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

[0067] 如后所述,集束液的粘度可以通过反应性稀释剂来调整。

[0068] <热固性树脂>

[0069] 在集束液中配合有未固化的热固性树脂。热固性树脂的种类没有限定,作为优选例,可举出环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂和甲阶型酚醛树脂。

[0070] 集束液中可含有的热固性树脂的例子还包含环氧乙烷基酯以外的各种(甲基)丙烯酸酯(具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物)和邻苯二甲酸二烯丙酯。在各种(甲基)丙烯酸酯中,包含可以在烷基上具有取代基的(甲基)丙烯酸烷基酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0071] 集束液可以含有两种以上的热固性树脂。

[0072] <环氧树脂>

[0073] 集束液中可含有的环氧树脂的种类没有限定,可以使用包含双酚型环氧树脂、萘

型环氧树脂、联苯型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、具有噁唑烷酮环结构的环氧树脂、脂环式环氧树脂、脂肪族环氧树脂的各种环氧树脂。

[0074] 在组合使用粘度彼此不同的环氧树脂的情况下,通常越多含有粘度更低的环氧树脂,则集束液的粘度越低。

[0075] 集束液中可以特别优选含有的环氧树脂为双酚A型环氧树脂(以双酚A的二缩水甘油醚为主成分的环氧树脂)和双酚F型环氧树脂(以双酚F的二缩水甘油醚为主成分的环氧树脂)这样的双酚型环氧树脂。

[0076] 市售的双酚型环氧树脂中有在25°C具有5Pa·s以下的粘度的品种,可以优选使用。

[0077] 在一例中,集束液所含有的环氧树脂整体的50wt%以上、60wt%以上、65wt%以上、70wt%以上或75wt%以上可以为双酚型环氧树脂。

[0078] 双酚型环氧树脂、尤其是双酚A型环氧树脂具有固化时的收缩较小的优点、固化物的耐热性较好的优点。因此,集束液优选含有双酚A型和双酚F型环氧树脂中的至少一者,更优选含有双酚A型环氧树脂。

[0079] <乙烯基酯树脂>

[0080] 集束液中可含有的乙烯基酯树脂的种类没有特别限定,作为典型例,可举出双酚型乙烯基酯树脂和酚醛清漆型乙烯基酯树脂。

[0081] 双酚型乙烯基酯树脂可通过将双酚A型环氧树脂之类的双酚型环氧树脂典型地用作作为丙烯酸或甲基丙烯酸的不饱和单羧酸进行酯化来制造。

[0082] 酚醛清漆型乙烯基酯树脂可通过将苯酚酚醛清漆型环氧树脂之类的酚醛清漆型环氧树脂典型地用作作为丙烯酸或甲基丙烯酸的不饱和单羧酸进行酯化来制造。

[0083] <不饱和聚酯树脂>

[0084] 集束液中可含有的不饱和聚酯树脂的种类没有特别限定。不饱和聚酯树脂以包含富马酸、马来酸和/或马来酸酐的二羧酸与二醇缩聚而成的结构的聚合物为主成分。

[0085] <反应性稀释剂>

[0086] 如上所述,集束液的粘度可以通过反应性稀释剂来调整。集束液中作为反应性稀释剂而含有的化合物可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0087] 在集束液中配合有环氧树脂时,可以适当使用环氧树脂用公知的反应性稀释剂。粘度降低效果高的环氧树脂用反应性稀释剂的例子包含分子中仅具有1个环氧基的单官能环氧化合物,但不限于于此。

[0088] 甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐在作为环氧树脂的增稠剂或固化剂发挥作用的同时,也作为稀释剂发挥作用,因此可以视为反应性稀释剂的一种。

[0089] 在集束液中配合有乙烯基酯树脂和不饱和聚酯树脂中的至少一者时,作为反应性稀释剂,可以优选同时配合分子中具有1个或2个乙烯性不饱和基且在25°C优选为1Pa·s以下的低粘度化合物。

[0090] 上述化合物的例子包括:苯乙烯、甲基苯乙烯、卤化苯乙烯、二乙烯基苯等苯乙烯系化合物;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸甲基苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲基苯氧基乙酯、吗

啉(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯基苄酯、甲基丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、甲基丙烯酸二环戊酯等单官能(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等含羟基(甲基)丙烯酸酯；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、1,6-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)丙烯酸酯等二官能(甲基)丙烯酸酯。

[0091] <增稠剂>

[0092] 在优选例中,可以通过在集束液中配合增稠剂,从而在集束工序之后使集束液的粘度在25°C增加至例如50Pa·s以上。通过这样使集束液增稠,从而集束工序中形成的CBC的形态稳定化。

[0093] 例如,在为了搬运、保管而将大量的CBC装入大容量的容器中时,在容器的底部附近,因自重产生的较强压力施加于CBC。在该情况下,如果集束液增稠,则不易发生CBC的破坏、CBC彼此的粘着、液体成分从CBC的渗出。

[0094] 使用增稠剂时,优选在即将将集束液与碳纤维棉混合之前,将增稠剂配合于集束液中。

[0095] 在一方式中,可以将集束液分为不含增稠剂的第一液和含有增稠剂的第二液这两种。在该方式中,可以在将第一液与碳纤维棉混合之后,在由此得到的混合物中混合第二液,也可以调换顺序,在将第二液与碳纤维棉混合之后,在由此得到的混合物中混合第一液。在该方式中,在集束工序中混合第一液和第二液而完成集束液。

[0096] 增稠剂的种类和配合量以在集束工序的中途集束液的粘度上升而不妨碍碳纤维束形成的方式确定。

[0097] 集束液的粘度为10Pa·s以下时,集束工序可以在1小时以内完成,因此在优选例中,可以在在与碳纤维棉混合时的温度下保持1小时时粘度不超过10Pa·s的方式确定配合于集束液中的增稠剂的种类和量。

[0098] 配合有增稠剂的集束液的增稠后的粘度在25°C可以为100Pa·s以上、进一步为200Pa·s以上、进一步为1000Pa·s以上、进一步为2000Pa·s以上、进一步为5000Pa·s以上,也可以为超过了使用旋转粘度计可测定的范围的值。

[0099] 在将集束工序中形成的CBC用于制造后述的碳纤维复合材料片的情况下,配合有增稠剂的集束液的增稠后的粘度例如可以在200Pa·s以上且100000Pa·s以下的范围内。如果使用增稠后的粘度适度低的集束液,则可得到柔软的碳纤维复合材料片。

[0100] 在一例中,也可以在集束工序之后,将集束工序中形成的碳纤维束保持为比常温(20°C±15°C的范围内的温度)高的温度、即超过35°C的温度,由此促进碳纤维束所含有的集束液的增稠。保持温度和保持时间设定在不会因固化剂的作用而发生集束液的固化的范围内。

[0101] 在一例中,可以不将在搅拌混合机的搅拌槽内形成的碳纤维束从搅拌槽取出,而是一边在搅拌槽内进行搅拌,一边使碳纤维束所含有的集束液增稠。

[0102] 在另一例中,也可以将在搅拌混合机的搅拌槽内形成的碳纤维束转移至圆盘造粒机,一边滚动一边使碳纤维束所含有的集束液增稠。

[0103] 在集束液中配合环氧树脂时可使用的增稠剂的例子包括聚异氰酸酯、羧酸酐和

胺。

[0104] 聚异氰酸酯的优选例包括：双(4-异氰酸根合苯基)甲烷、甲苯二异氰酸酯之类的在分子结构中具有芳香族环的二异氰酸酯；以及异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯之类的脂肪族二异氰酸酯。聚合MDI(粗MDI)也包含在聚异氰酸酯的优选例中。

[0105] 低粘度(优选在25°C为1Pa·s以下)的聚异氰酸酯在添加到集束液中后的短暂期间也可以作为反应稀释剂发挥功能。

[0106] 聚异氰酸酯可以与多元醇一起配合在集束液中。多元醇的例子包括乙二醇、聚乙二醇、异山梨醇、新戊二醇、环己二醇、环己烷二甲醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇和1,6-己二醇。

[0107] 低粘度(优选在25°C为1Pa·s以下)的多元醇在添加到集束液中后的短暂期间也可作为反应稀释剂发挥功能。

[0108] 羧酸酐的优选例包括甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐。如上所述,它们在添加到集束液中后的短暂期间也作为反应性稀释剂发挥功能。

[0109] 胺的优选例包括异佛尔酮二胺、双(4-氨基环己基)甲烷和1,3-双(氨基甲基)环己烷。

[0110] 在配合有环氧树脂的集束液中,可以与自由基聚合引发剂一起配合作为增稠剂的苯乙烯和马来酸酐。在该情况下,通过自由基聚合引发剂的作用使苯乙烯与马来酸酐共聚,由此能够使集束液增稠。聚合前的苯乙烯也可以作为反应性稀释剂发挥功能。

[0111] 在集束液中配合乙烯基酯树脂和/或不饱和聚酯树脂时可使用的优选的增稠剂中,包含聚异氰酸酯、氢氧化镁和氢氧化钙之类的碱土金属的氢氧化物以及氧化镁和氧化钙之类的碱土金属的氧化物。

[0112] 聚异氰酸酯的优选例与在集束液中配合环氧树脂时可用作增稠剂的聚异氰酸酯的优选例相同。

[0113] 低粘度(优选在25°C为1Pa·s以下)的聚异氰酸酯在添加到集束液中后的短暂期间也可以作为反应稀释剂发挥功能。

[0114] 聚异氰酸酯可以与多元醇一起配合在集束液中。多元醇的例子与在集束液中配合环氧树脂时能够与聚异氰酸酯一起配合的多元醇的例子相同。

[0115] 低粘度(优选在25°C为1Pa·s以下)的多元醇在添加到集束液中后的短暂期间也可作为反应稀释剂发挥功能。

[0116] 在集束液中配合甲阶型酚醛树脂时可优选使用的增稠剂的例子包括氢氧化镁和氢氧化钙之类的碱土金属的氢氧化物、氧化镁和氧化钙之类的碱土金属的氧化物、以及聚异氰酸酯。

[0117] 在配合于集束液中的热固性树脂不属于环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂和甲阶型酚醛树脂中的任一种的情况下,聚异氰酸酯也可以适合用作增稠剂。在热固性树脂不包含含羟基成分时,将聚异氰酸酯与多元醇一起配合到集束液中即可。聚异氰酸酯和多元醇的优选例与在集束液中配合环氧树脂时可使用的聚异氰酸酯和多元醇的优选例相同。

[0118] <固化剂>

[0119] 集束液通过含有适合于所配合的热固性树脂的固化剂而能够热固化。

[0120] 在集束液中配合环氧树脂时,使集束液中含有环氧树脂用固化剂(以下也称为“环氧固化剂”)。

[0121] 环氧固化剂的典型例包括双氰胺类、包含酚醛清漆的酚类、胺类、羧酸酐类、硫醇类和咪唑类。

[0122] 可特别优选使用的环氧固化剂为潜在性固化剂,即,在常温下为对环氧树脂的溶解性低的固体,但若加热至预定的温度则溶解或溶解于环氧树脂中而表现出固化作用的固化剂。

[0123] 咪唑类、双氰胺和三氟化硼-胺络合物是潜在性固化剂的典型例。

[0124] 咪唑类是指具有咪唑环的化合物,除了咪唑的氢原子被取代基取代的取代咪唑以外,咪唑鎓盐、咪唑络合物等也包含在咪唑类中。

[0125] 作为潜在性固化剂而优选的取代咪唑的例子包括:2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-对甲苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-对甲苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-间甲苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-间甲苯基-4,5-二羟基甲基咪唑和1-氰基乙基-2-苯基咪唑之类的在分子中具有可以为杂芳香族环的芳香族环的取代咪唑。

[0126] 1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑鎓偏苯三酸盐、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸盐和1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐之类的咪唑鎓盐也是咪唑系潜在性固化剂的优选例。

[0127] 包含2-苯基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑和2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑的各种取代咪唑的异氰脲酸加成物、尤其是2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基-均三嗪、1-(4,6-二氨基-均三嗪-2-基)乙基-2-十一烷基咪唑和2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪之类的具有三嗪环的取代咪唑的异氰脲酸加成物是特别优选的咪唑系潜在性固化剂。

[0128] 胺加合物也是潜在性固化剂的优选例之一。胺加合物是使咪唑和/或叔胺与环氧树脂和/或异氰酸酯反应而高分子量化而得的,其在环氧树脂中的溶解性较低。

[0129] 潜在性固化剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0130] 使用双氰胺作为环氧固化剂时,优选并用4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)、2,4-双(3,3-二甲基脲基)甲苯之类的脲衍生物作为固化促进剂。

[0131] 在集束液中配合乙烯基酯树脂和/或不饱和聚酯树脂时,使集束液中含有自由基聚合引发剂作为固化剂。自由基聚合引发剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0132] 自由基聚合引发剂的典型例为酮过氧化物、氢过氧化物、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化缩酮、烷基过酸酯和过碳酸酯之类的有机过氧化物。

[0133] 有机过氧化物的优选例包括:1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔戊酯、过氧化甲乙酮、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化乙酰丙酮和过氧化氢异丙苯。

[0134] 自由基聚合引发剂优选在70~120°C的范围内具有10小时半衰期温度,更优选在80~110°C的范围内具有,进一步优选在90~100°C的范围内具有。10小时半衰期温度是指使溶解于苯的聚合引发剂在一定温度下热分解时的半衰期达到10小时的温度,测定中使用

以浓度0.2摩尔/L含有聚合引发剂的苯溶液。

[0135] 关于10小时半衰期温度在上述优选范围内的有机过氧化物,例如可以参照国际公开第2019/017254号。

[0136] 使集束液中含有自由基聚合引发剂时,优选在集束液中一并含有自由基阻聚剂。自由基阻聚剂对于本领域技术人员而言是熟知的,优选例包括邻苯二酚、氢醌、苯醌和亚硝基化合物。

[0137] 在集束液中配合甲阶型酚醛树脂时,在集束液中可作为固化剂含有的成分的例子包括:苯磺酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸和苯酚磺酸之类的有机酸;磷酸、盐酸和硫酸之类的无机酸;三乙胺、三正丙胺、二乙胺、正丙胺、正丁胺、苯胺和苄胺之类的胺;以及异氰酸酯与伯胺和/或仲胺的反应产物。

[0138] <任意成分>

[0139] 集束液中可含有的成分并不限定于以上所述的成分。

[0140] 集束液中可含有的成分的例子中还包含低收缩剂、抗氧化剂、内部脱模剂、着色剂、改性剂(例如橡胶、弹性体或热塑性树脂)、阻燃剂、填充剂和抗菌剂。

[0141] 低收缩剂的例子包括聚乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯系热塑性弹性体、交联聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯-聚苯乙烯嵌段共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯和饱和聚酯树脂。

[0142] 填充剂的例子包括可以为氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐或粘土矿物的无机填充剂。填充剂的其他例子包括可以为酚醛树脂、间苯二酚树脂之类的热固性树脂的固化物的有机填充剂。

[0143] 若对集束液中可含有的阻燃剂进行说明,则如下所述。

[0144] 作为优选的阻燃剂,可举出含磷阻燃剂。

[0145] 含磷阻燃剂的例子可举出:磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯基二苯酯、磷酸辛基二苯酯、芳香族聚磷酸酯之类的非卤素磷酸酯。

[0146] 作为含磷阻燃剂的其他例子,可举出三(氯乙基)磷酸酯、三(二氯丙基)磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯、双(2,3-二溴丙基)2,3-二氯丙基磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、双(氯丙基)辛基磷酸酯、卤代烷基聚磷酸酯、卤代烷基聚磷酸酯之类的卤代磷酸酯。

[0147] 作为含磷阻燃剂的又一例,可举出次磷酸金属盐。这里所说的次磷酸金属盐不仅包括不具有有机基团的次磷酸的金属盐,还包括二苯基次磷酸、单苯基次磷酸、二烷基次磷酸、单烷基次磷酸、烷基苯基次磷酸之类的有机次磷酸的金属盐,此外还包括甲烷(二甲基次磷酸)、苯-1,4-二(甲基次磷酸)之类的二次磷酸的金属盐。

[0148] 作为二烷基次磷酸的例子,可举出二甲基次磷酸、乙基甲基次磷酸、二乙基次磷酸、甲基正丙基次磷酸。

[0149] 作为单烷基次磷酸的例子,可举出甲基次磷酸、乙基次磷酸、正丙基次磷酸。

[0150] 作为烷基苯基磷酸的例子,可举出甲基苯基磷酸。

[0151] 次磷酸金属盐可以是铝盐、锌盐、钙盐、镁盐等,但不限于此。

[0152] 作为含磷阻燃剂的又一例子,可举出红磷、聚磷酸铵、磷酸三聚氰胺、磷酸胍、磷酸胍脒等。

[0153] 在集束液中,除了含磷阻燃剂以外,还可以混合不含磷的阻燃剂。

[0154] 作为不含磷的阻燃剂,可例示三聚氰胺氰脲酸酯等三聚氰胺化合物、三嗪化合物、胍化合物、碳酸铵等氮系阻燃剂、氢氧化铝、氢氧化镁之类的水合金属、二茂铁、乙酰丙酮金属络合物之类的有机金属盐系阻燃剂。

[0155] 在优选例中,对于在集束液中配合的全部材料,选择不含卤素的材料,由此能够使作为最终产物的CBC无卤素。

[0156] 集束液中可含有的任意成分的又一例是在将集束液与碳纤维棉混合时的温度下为固体且不溶解于集束液的未固化的热固性树脂粉末。

[0157] 例如,在集束液中含有液态的环氧树脂时,作为上述未固化的热固性树脂粉末,可以使用未固化的环氧树脂粉末。

[0158] 例如,在集束液中含有液态的酚醛树脂时,作为上述未固化的热固性树脂粉末,可以使用未固化的酚醛树脂粉末。

[0159] <碳纤维棉与集束液的混合>

[0160] 将碳纤维棉与集束液混合的方法没有限定,但为了在短时间内高效地混合,优选进行搅拌。

[0161] 搅拌时可以优选使用作为亨舍尔混合机已知的粉体用搅拌混合机。搅拌混合机可以是仅具备搅拌叶片(搅拌翼)的类型,也可以是附带有切碎机的类型。在带夹套的搅拌混合机中,通过使热介质在夹套内部流动,能够调节搅拌槽的温度。

[0162] 在碳纤维棉与集束液的混合时,不仅可以使使用搅拌混合机,也可以使用不具有搅拌机构的转鼓混合机。

[0163] 在一例中,集束液或集束液中应含有的液态成分可以通过喷雾而供给至混合机的混合槽内。

[0164] 集束液的粘度成为上述优选范围内的温度 T_A 高于进行集束工序的房的温度 T_B 时,在搅拌混合机的搅拌槽内混合集束液与碳纤维棉之前,可以将集束液、碳纤维棉和搅拌槽中的至少任一者、优选全部加热至温度 T_A 。在该情况下,集束液和碳纤维棉中的任一者可以在搅拌槽内加热至温度 T_A 。

[0165] 使集束液中含有固化剂的时机可以在将集束液与碳纤维棉混合之前,也可以与集束液和碳纤维棉的混合同时。

[0166] 可以使集束液在相同的时机含有全部固化剂,也可以使集束液在不同的时机含有固化剂的一部分和另一部分。

[0167] 在使用两种以上的固化剂的情况下,也可以根据种类改变使其含在集束液中的时机。

[0168] 在将集束液与碳纤维棉混合时的温度下为液态或者溶解于集束液的固化剂优选在集束液与碳纤维棉混合前含在集束液中。

[0169] 在将集束液与碳纤维棉混合时的温度下为固体且不溶解于集束液的固化剂可以在集束液与碳纤维棉混合前含在集束液中,也可以在集束液与碳纤维棉混合的同时含在集束液中。上述固化剂为粉体或微粉体,其最大粒径例如为 $150\mu\text{m}$ 以下,优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0170] 为了在将集束液与碳纤维棉混合的同时使集束液中含有固化剂,首先将碳纤维棉与固化剂混合,接着,在得到的混合物中加入配合有固化剂以外的成分的集束液即可。

[0171] 使集束液中含有固化剂以外的成分的时机也没有特别限制。

[0172] 与固化剂同样地,在将集束液与碳纤维混合时的温度下为液态或者溶解于集束液的成分优选在集束液与碳纤维棉混合前含在集束液中。但是,根据需要也允许在集束工序中使集束液中含有上述成分。

[0173] 在将集束液与碳纤维棉混合时的温度下为固体且不溶解于集束液的成分可以在集束液与碳纤维棉混合前含在集束液中,也可以在集束液与碳纤维棉混合的同时含在集束液中。上述成分通常为粉体或微粉体,其最大粒径例如为150 μm 以下,优选为100 μm 以下,更优选为50 μm 以下,进一步优选为20 μm 以下。

[0174] 碳纤维棉的重量相对于相互混合的集束液和碳纤维棉的重量合计的比率可以为20%以上且小于30%、30%以上且小于40%、40%以上且小于50%、50%以上且小于60%、60%以上且小于70%、或70%以上且80%以下。该比率与作为最终产物的CBC中的纤维重量含有率大致相等。实际上,由于在由原生碳纤维构成的碳纤维棉中包含上浆剂,因此将碳纤维棉中的碳纤维的重量比乘以上述比率而得到的值成为CBC的纤维重量含有率。

[0175] 在将相同的碳纤维棉和集束液用于原料时,存在上述比率越小,所形成的CBC越粗,且其束长越长的倾向。所使用的碳纤维棉相同时,存在集束液的粘度越高,所形成的CBC的束长越长的倾向。根据本发明人等进行的实验中所观察到的结果,在与碳纤维棉混合时的温度下,使集束液中含有由为固体且不溶解于集束液的成分构成的粉体和/或微粉体时,这两种倾向会减弱。

[0176] 1.2.使用再生碳纤维作为起始原料的方法

[0177] 在上述1.1.中记载的CBC的制造方法中,可以将起始原料的原生碳纤维的全部或一部分置换为再生碳纤维。

[0178] 再生碳纤维的优选例为从SMC(片状模塑料)的端材那样的废弃SMC或来自SMC的废弃CFRP(使SMC固化而成的CFRP)回收的碳纤维。SMC所含的碳纤维几乎全部具有相同的纤维长度,其通常在3mm~60mm的范围内。SMC中有时包含少量的因制造工序中的碳纤维束误切而产生的、比预期的纤维长度更长的碳纤维。该碳纤维在SMC所含的全部碳纤维中所占的比例通常不足1重量%。

[0179] 从废弃SMC或来自SMC的废弃CFRP中回收碳纤维的方法大致分为热分解法和化学分解法。

[0180] 在热分解法的优选例中,将废弃SMC或来自SMC的废弃CFRP在优选600 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度进行干馏,进而在氧化性气氛下加热至例如550 $^{\circ}\text{C}$ 以上、优选600 $^{\circ}\text{C}$ 以上。如果通过上述2阶段处理,使基体树脂完全热分解,则残留由几乎全部具有相同纤维长度的再生碳纤维构成的碳纤维棉。该再生碳纤维发生了热劣化,与原生碳纤维相比强度低,但作为FRP用增强材料使用时具有充分的强度。

[0181] 热分解法中使用的加热手段的典型例为电炉,也可以使用微波加热、感应加热等手段。在热分解法的一例中,可以在过热水蒸气中处理废弃CFRP。

[0182] 作为化学分解法的例子,可举出常压溶解法、超临界流体法(使用亚临界流体或超临界流体使基体树脂分解的方法)、半导体热活化法和电解氧化法。为了得到棉状的再生碳纤维,需要充分除去基体树脂。通过化学分解法未完全除去的树脂残渣(残留碳)可以通过在氧化性气氛下进行热处理来除去。

[0183] 代替使通过1阶段的热分解或化学分解未完全除去的树脂残渣在氧化性气氛下热分解,而是机械地破坏由树脂残渣导致的碳纤维间的结合,由此也能够得到成为棉状的再生碳纤维。该操作可以使用例如亨舍尔混合机那样的具有旋转叶片的搅拌混合机来进行。

[0184] 作为从废弃SMC中回收碳纤维的其他方法,可举出使用可以为亚临界流体或超临界流体的溶剂来洗出未固化的基体树脂的方法。根据该方法,能够得到具有与原生碳纤维同等强度的、未发生热劣化的再生碳纤维。

[0185] 从来自SMC的废弃CFRP或废弃SMC中回收的再生碳纤维通常为具有3mm~60mm范围内的纤维长度的短纤维,用于制造CBC时不需要进一步切断,此外还除去了上浆剂。仅使用这样的再生碳纤维作为起始原料时,与使用原生碳纤维作为起始原料时不同,不需要(i)短切工序和(ii)解纤工序,仅进行上述(iii)集束工序即可。

[0186] 作为再生碳纤维,也可以使用通过上述热分解法或化学分解法从废弃UD预浸料或来自UD预浸料的废弃CFRP(使UD预浸料固化而成的CFRP)中回收的碳纤维。

[0187] 由废弃UD预浸料或来自UD预浸料的废弃CFRP得到的再生碳纤维在用于制造CBC之前被切断为适当的长度。切断后的再生碳纤维的长度例如为3mm以上,可以为5mm以上或10mm以上,另外,例如为60mm以下,可以为50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下。

[0188] 再生碳纤维的纤维长度越长,使用所制造的CBC成型出的CFRP制品的机械特性越倾向于良好。另一方面,再生碳纤维的纤维长度越短,所制造的CBC越适合于具有复杂形状的CFRP制品的成型。这是因为,CBC具有所含有的碳纤维越短则越容易在成型模具内流动的倾向。

[0189] 也有时在棉状的再生碳纤维中混入有碳纤维以外的纤维。例如,在从将包含由玻璃纤维构成的线圈的碳纤维布用于增强材料的CFRP回收的再生碳纤维棉中,可确认到玻璃纤维的混入。

[0190] 在使用再生碳纤维作为起始原料的情况下,可以在除去混入碳纤维棉中的碳纤维以外的纤维后使用,但不是必须的。即,在实施方式所涉及的制造方法中,也可以使用混入有碳纤维以外的纤维的再生碳纤维棉作为CBC的起始原料。

[0191] 2.碳纤维束复合材料

[0192] 本发明的另一个实施方式是通过上述1.项中说明的制造方法制造的CBC。该CBC由多个短碳纤维和集束液构成,通过该集束液将该多个短碳纤维保持为形成束的状态。由于该制造方法,使得在CBC的各末端,上述多个短碳纤维的前端的位置不对齐。集束液为树脂组合物,含有未固化的热固性树脂和固化剂。

[0193] 形成束的短碳纤维的根数(长丝数)、即1个CBC所含的短碳纤维的根数例如可以为1000至10000。在1个CBC中形成束的短碳纤维的99重量%以上、优选全部可以具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

[0194] 所含有的全部短碳纤维的纤维长度为60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下、20mm以下这样越短,CBC越适合于具有复杂形状的CFRP制品的成型。这是因为,CBC具有所含有的碳纤维越短则越容易在成型模具内流动的倾向。

[0195] 纤维长度过短的碳纤维作为增强材料的效果低,因此在1个CBC中以形成束的短碳纤维的重量计大部分具有优选3mm以上、更优选5mm以上、进一步优选10mm以上的纤维长度。

[0196] 在优选例中,CBC不含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其量也小于构成

CBC的全部碳纤维的5wt%。

[0197] 在另一优选例中,CBC不含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其量也小于构成CBC的全部碳纤维的5wt%。

[0198] 在又一优选例中,CBC不含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其量也小于构成CBC的全部碳纤维的5wt%。

[0199] 以形成束的短碳纤维的重量计大部分具有L(mm)以上的纤维长度的CBC通常束长超过L(mm)。

[0200] CBC的形状可以是种子状(纺锤形)、针状或线状。图2表示种子状(纺锤形)的CBC的外观照片。

[0201] 在一个实施方式中,通过使CBC仅包含具有同等纤维长度的短碳纤维,能够抑制制造批次间的品质偏差。此时,形成束的短碳纤维间的纤维长度的最大值与最小值之差优选为5mm以内,更优选为4mm以内,进一步优选为3mm以内。

[0202] 形成束的短碳纤维的长丝直径没有特别限制,例如可以在PAN系碳纤维通常具有的长丝直径的范围内、即 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 的范围内。

[0203] CBC所含有的集束液是用于形成该CBC的集束液本身。因此,CBC可含有的未固化的热固性树脂的种类、其优选例与集束液中的热固性树脂的种类、其优选例相同(例如,CBC可含有的未固化的热固性树脂的优选例与集束液中可含有的未固化的热固性树脂的优选例相同,包括环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂和甲阶型酚醛树脂)。

[0204] CBC所含的除未固化的热固性树脂以外的成分的种类和优选例也同样,与用于形成该CBC的集束液中的除未固化的热固性树脂以外的成分的种类和优选例相同。但是,集束液所含有的成分未必全部以与形成CBC时相同的状态包含在CBC中。特别是参与增稠反应的化合物,通常在形成CBC后,随着时间的经过而变化为其他化合物。

[0205] CBC中的纤维重量含有率例如可以为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或70wt%以上且80wt%以下。

[0206] 从提高使用CBC成型出的CFRP制品的机械特性的观点出发,上述纤维含有率优选为30wt%以上,更优选为40wt%以上,进一步优选为50wt%以上。

[0207] 另一方面,上述纤维含有率越低,CBC在成型模具内越容易流动,因此更适于具有复杂形状的CFRP制品的成型。从该观点出发,上述纤维含有率优选小于70wt%,更优选小于60wt%。

[0208] CBC所含的碳纤维可以全部为原生碳纤维,也可以一部分为原生碳纤维且剩余部分为再生碳纤维,或者也可以全部为再生碳纤维。

[0209] CBC所含的碳纤维可以是全部未发生热劣化的碳纤维,也可以是一部分未发生热劣化的碳纤维且剩余部分发生了热劣化的碳纤维,或者也可以是全部发生了热劣化的碳纤维。

[0210] 未发生热劣化的碳纤维的典型例为原生碳纤维。

[0211] 经热劣化的碳纤维的典型例为从废弃CFRP回收的碳纤维,在使基体树脂热分解而除去的过程中发生了热劣化。

[0212] CBC中也可以混入有碳纤维以外的纤维。例如,在将混入了玻璃纤维的再生碳纤维

用于起始原料时,可得到由与玻璃纤维一起形成束的多个短碳纤维、以及含有未固化的热固性树脂和固化剂的树脂组合物构成的CBC。

[0213] 在CBC包含碳纤维以外的纤维的情况下,其含量相对于CBC所含有的碳纤维的总量优选小于10wt%,更优选小于5wt%,进一步优选小于1wt%。

[0214] 在本说明书中,混入了碳纤维以外的纤维的CBC中的纤维重量含有率是指该CBC所含有的碳纤维的总重量相对于CBC的重量的比例。

[0215] CBC例如可以用作通过压制成型来制造CFRP制品时的中间材料。

[0216] CBC还可以用于制造下述3.中说明的碳纤维复合材料片。

[0217] 3.碳纤维复合材料片

[0218] 使用CBC,例如依次执行以下的第一步~第三步,从而能够制造片状的热固性成型材料即碳纤维复合材料片。

[0219] 第一步:提供第一保护膜和第二保护膜。

[0220] 第二步:在第一保护膜上散布CBC而使CBC层堆积。

[0221] 第三步:在CBC层上盖上第二保护膜后,使CBC层所含有的CBC相互粘着。

[0222] 第一保护膜和第二保护膜的材料可以从聚乙烯、聚丙烯这样的聚烯烃、聚偏氯乙烯、氯乙烯树脂、聚酰胺等中适当选择。第一保护膜和第二保护膜可以任一者或两者为多层膜。

[0223] 第一保护膜和第二保护膜中的至少一者可以为在碳纤维预浸料的制造中通常使用的剥离纸。

[0224] 在第三步中,例如也可以使用压制装置将CBC层压扁。压制装置例如可以为双带压机、辊压机。CBC硬时,可以在压扁前或压扁时加热CBC层,使CBC所含有的集束液的粘度降低。在该情况下,调节温度和加热时间,以免集束液发生凝胶化而失去流动性。若通过冷却而使集束液的粘度增加,则在被压扁的CBC层中CBC彼此相互粘着而形成片。

[0225] 在优选例的制造方法中,在CBC所含有的集束液中配合增稠剂,并且在增稠剂的效果充分显现之前,除了第一步和第二步以外,还在CBC层上盖上第二保护膜,然后例如使用压制装置将CBC层压扁,至此完成。之后,若使集束液充分增稠,则在被压扁的CBC层中CBC彼此粘着而形成片。在使集束液增稠时,CBC层可以保持为高于常温的温度。保持温度和保持时间设定在不会因固化剂的作用而发生集束液的固化的范围内。

[0226] 图3中示出了可用于按上述步骤制造碳纤维复合材料片的制造装置的概念图。

[0227] 该制造装置具有:在从辊卷出的第一保护膜上散布CBC而使CBC层堆积的区段(section)、将从辊卷出的第二保护膜盖在CBC层上的区段、对CBC层进行加压的区段、卷绕碳纤维复合材料片的区段。在一例中,也可以在对CBC层进行加压的区段的上游侧设置对CBC层进行加热的区段。在另一例中,对CBC层进行加压的区段也可以兼用作对CBC层进行加热的区段。

[0228] CBC层中的CBC的取向可以是无规的,也可以偏向一个方向。例如,第一保护膜的行进速度越低,CBC的取向越接近无规。若提高第一保护膜的行进速度,则CBC有沿着其行进方向取向的倾向。

[0229] 在一例中,通过在制造碳纤维复合材料片时补充集束液的成分,能够调整碳纤维复合材料片的纤维重量含有率。因此,在使CBC层堆积之前,用包含集束液的一部分或全部

成分的糊剂对第一保护膜的表面进行涂布即可。也可以取而代之,或者在此基础上,在覆盖CBC层之前用相同的糊剂对第二保护膜的表面进行涂布。

[0230] 简单地说,通过上述步骤制造的碳纤维复合材料片是由相互粘着的多个CBC构成的片。因此,可以说如下内容。

[0231] 碳纤维复合材料片所含有的碳纤维的99重量%以上、优选全部可以具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

[0232] 在优选例中,碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其量也小于碳纤维复合材料片所含有的全部碳纤维的5wt%。

[0233] 在另一优选例中,碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其量也小于碳纤维复合材料片所含有的全部碳纤维的5wt%。

[0234] 在又一优选例中,碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其量也小于碳纤维复合材料片所含有的全部碳纤维的5wt%。

[0235] 碳纤维复合材料片中含有来自CBC所含的集束液的树脂组合物。该树脂组合物可含有的成分及其优选例与CBC所含的集束液的成分及其优选例相同。

[0236] 碳纤维复合材料片中的纤维重量含有率例如可以为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或者70wt%以上且80wt%以下。

[0237] 从提高使用碳纤维复合材料片所成型出的CFRP制品的机械特性的观点出发,上述纤维重量含有率优选为30wt%以上,更优选为40wt%以上,进一步优选为50wt%以上。

[0238] 另一方面,上述纤维重量含有率越低,碳纤维复合材料片越容易在成型模具内流动,因此更适于具有复杂形状的CFRP制品的成型。从该观点出发,上述纤维重量含有率优选小于70wt%,更优选小于60wt%。

[0239] 在本说明书中,混入有碳纤维以外的纤维的碳纤维复合材料片中的纤维重量含有率是指该碳纤维复合材料片所含的碳纤维的总重量相对于碳纤维复合材料片的重量的比例。

[0240] 碳纤维复合材料片的单位面积重量可以根据用途适当设计。该单位面积重量例如可以为300g/m²以上且小于500g/m²、500g/m²以上且小于1000g/m²、1000g/m²以上且小于2000g/m²、2000g/m²以上且小于4000g/m²、4000g/m²以上且小于6000g/m²、6000g/m²以上且小于8000g/m²、或者8000g/m²以上且小于10000g/m²。

[0241] 碳纤维复合材料片的厚度例如可以设计为0.5mm以上且小于1.5mm、1.5mm以上且小于3mm或3mm以上且5mm以下,但没有限定。

[0242] 碳纤维复合材料片是用于CFRP的成型的预浸料材料。

[0243] 使用碳纤维复合材料片来制造CFRP制品时,作为成型方法,可以优选使用压制成型法,但没有限定,例如也可以使用高压釜成型法这样的除压制成型法以外的成型方法。

[0244] 4. 实施方式的总结

[0245] 本发明的实施方式包括以下内容,但不限于此。

[0246] [实施方式1]一种碳纤维束复合材料的制造方法,其包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与配合有未固化的热固性树脂的集束液混合,得到含有上述集束液的碳纤维束;以及使上述集束液中含有固化剂从而使上述集束液能够热固化。

[0247] [实施方式2]根据实施方式1所述的制造方法,上述未固化的热固性树脂包含选自环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂和甲阶型酚醛树脂组成的组中的一种以上。

[0248] [实施方式3]根据实施方式1或2所述的制造方法,与上述碳纤维棉混合时的上述集束液的粘度可以为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,优选为 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,并且可以为 $0.001\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。

[0249] [实施方式4]根据实施方式1~3中任一项所述的制造方法,上述集束液在 50°C 、优选在 40°C 、更优选在 30°C 具有 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的粘度。

[0250] [实施方式5]根据实施方式1~4中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有反应性稀释剂。

[0251] [实施方式6]根据实施方式1~4中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的环氧树脂和单官能环氧化合物。

[0252] [实施方式7]根据实施方式1~4和6中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的环氧树脂、以及甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐中的至少任一种。

[0253] [实施方式8]根据实施方式1~4、6和7中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种、以及分子中具有1个或2个乙烯性不饱和基且在 25°C 具有 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的粘度的化合物。

[0254] [实施方式9]根据实施方式1~8中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有增稠剂。

[0255] [实施方式10]根据实施方式1~8中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的环氧树脂以及选自聚异氰酸酯、羧酸酐和胺组成的组中的一种以上。

[0256] [实施方式11]根据实施方式1~8中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种、以及聚异氰酸酯。

[0257] [实施方式12]根据实施方式1~8中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的甲阶型酚醛树脂以及选自碱土金属的氢氧化物、碱土金属的氧化物和聚异氰酸酯中的一种以上的成分。

[0258] [实施方式13]根据实施方式9~12中任一项所述的制造方法,其包括:在得到上述碳纤维束后并且在使上述集束液中含有上述固化剂后,使上述集束液增稠。

[0259] [实施方式14]根据实施方式9~13中任一项所述的制造方法,其包括:在上述混合中使用搅拌混合机,一边将在上述搅拌混合机的搅拌槽内形成的上述碳纤维束在上述搅拌槽内搅拌,一边使上述集束液增稠。

[0260] [实施方式15]根据实施方式9~13中任一项所述的制造方法,其包括:一边使上述碳纤维束在圆盘造粒机内滚动,一边使上述集束液增稠。

[0261] [实施方式16]根据实施方式1~15中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的环氧树脂,上述固化剂包含环氧固化剂。

[0262] [实施方式17]根据实施方式16所述的制造方法,上述环氧固化剂包含潜在性固化剂。

[0263] [实施方式18]根据实施方式1~17中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种,上述固化剂包含

自由基聚合引发剂。

[0264] [实施方式19]根据实施方式1~18中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的甲阶型酚醛树脂,上述固化剂包含选自由有机酸、无机酸、胺、以及伯胺和仲胺中的至少任一种与异氰酸酯的反应产物组成的组中的一种以上。

[0265] [实施方式20]根据实施方式1~19中任一项所述的制造方法,其还包括使上述集束液中含有阻燃剂。

[0266] [实施方式21]根据实施方式1~20中任一项所述的制造方法,其包括:通过短切碳纤维束的解纤而准备上述碳纤维棉的至少一部分。

[0267] [实施方式22]根据实施方式1~20中任一项所述的制造方法,上述短碳纤维包含经热劣化的碳纤维。

[0268] [实施方式23]根据实施方式1~20和22中任一项所述的制造方法,上述碳纤维棉中混入有碳纤维以外的纤维,上述碳纤维以外的纤维可以为玻璃纤维。

[0269] [实施方式24]根据实施方式1~23中任一项所述的制造方法,上述短碳纤维的全部或99重量%以上具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

[0270] [实施方式25]根据实施方式1~24中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

[0271] [实施方式26]根据实施方式1~24中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于上述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

[0272] [实施方式27]根据实施方式1~24中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束不含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于上述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

[0273] [实施方式28]根据实施方式1~24中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

[0274] [实施方式29]根据实施方式1~28中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束的纤维重量含有率为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或70wt%以上且80wt%以下。

[0275] [实施方式30]一种碳纤维束复合材料的制造方法,其包括:通过利用集束液使不连续碳纤维凝聚而形成含有上述集束液的碳纤维束,上述集束液是含有未固化的热固性树脂和固化剂的树脂组合物。

[0276] [实施方式31]根据实施方式30所述的制造方法,上述未固化的热固性树脂包含选自由环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂、甲阶型酚醛树脂、除环氧乙烷基酯以外的(甲基)丙烯酸酯和邻苯二甲酸二烯丙酯组成的组中的一种以上。

[0277] [实施方式32]根据实施方式30或31所述的制造方法,上述集束液还含有反应性稀释剂。

[0278] [实施方式33]根据实施方式30~32中任一项所述的制造方法,上述集束液还含有增稠剂。

[0279] [实施方式34]根据实施方式33所述的制造方法,其还包括在形成上述碳纤维束后使上述集束液增稠。

[0280] [实施方式35]根据实施方式30~34中任一项所述的制造方法,上述不连续碳纤维包含再生碳纤维。

[0281] [实施方式36]根据实施方式35所述的制造方法,上述再生碳纤维包含经热劣化的碳纤维。

[0282] [实施方式37]根据实施方式30~36中任一项所述的制造方法,上述不连续碳纤维的全部或99重量%以上具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

[0283] [实施方式38]根据实施方式30~37中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

[0284] [实施方式39]根据实施方式30~37中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于上述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

[0285] [实施方式40]根据实施方式30~37中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于上述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

[0286] [实施方式41]根据实施方式30~37中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于上述碳纤维束中的全部碳纤维的5wt%。

[0287] [实施方式42]根据实施方式30~41中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束的纤维重量含有率为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或70wt%以上且80wt%以下。

[0288] [实施方式43]根据实施方式42所述的制造方法,上述纤维重量含有率为30wt%以上且小于70wt%,优选为40wt%以上且小于60wt%。

[0289] [实施方式44]一种碳纤维束复合材料,其通过实施方式1~43中任一项所述的制造方法而制造。

[0290] [实施方式45]一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与配合有未固化的热固性树脂的集束液混合,得到含有上述集束液的碳纤维束;使上述集束液中含有固化剂从而使上述集束液能够热固化;以及在使上述集束液中含有上述固化剂之后使多个上述碳纤维束相互粘着。

[0291] [实施方式46]根据实施方式45所述的制造方法,上述未固化的热固性树脂包含选自由环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂和甲阶型酚醛树脂组成的组中的一种以上。

[0292] [实施方式47]根据实施方式45或46所述的制造方法,与上述碳纤维棉混合时的上述集束液的粘度为10Pa·s以下,优选为5Pa·s以下,更优选为1Pa·s以下,并且可以为0.001Pa·s以上。

[0293] [实施方式48]根据实施方式45~47中任一项所述的制造方法,上述集束液在50℃、优选在40℃、更优选在30℃具有10Pa·s以下的粘度。

[0294] [实施方式49]根据实施方式45~48中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有反应性稀释剂。

[0295] [实施方式50]根据实施方式45~48中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的环氧树脂和单官能环氧化合物。

[0296] [实施方式51]根据实施方式45~48和50中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的环氧树脂、以及甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐中的至少任一种。

[0297] [实施方式52]根据实施方式45~48、50和51中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种、以及分子中具有1个或2个乙烯性不饱和基且在25°C具有1Pa·s以下的粘度的化合物。

[0298] [实施方式53]根据实施方式45~52中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有增稠剂。

[0299] [实施方式54]根据实施方式45~52中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的环氧树脂以及选自由聚异氰酸酯、羧酸酐和胺组成的组中的一种以上。

[0300] [实施方式55]根据实施方式45~52中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种、以及聚异氰酸酯。

[0301] [实施方式56]根据实施方式45~52中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的甲阶型酚醛树脂以及选自由碱土金属的氢氧化物、碱土金属的氧化物和聚异氰酸酯组成的组中的一种以上。

[0302] [实施方式57]根据实施方式53~56中任一项所述的制造方法,其包括:在使上述集束液中含有上述固化剂后,一边使上述多个碳纤维束相互接触,一边使上述集束液增稠。

[0303] [实施方式58]根据实施方式45~57中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的环氧树脂,上述固化剂包含环氧固化剂。

[0304] [实施方式59]根据实施方式57所述的制造方法,上述环氧固化剂包含潜在性固化剂。

[0305] [实施方式60]根据实施方式45~59中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的乙烯基酯树脂和未固化的不饱和聚酯树脂中的至少任一种,上述固化剂包含自由基聚合引发剂。

[0306] [实施方式61]根据实施方式45~60中任一项所述的制造方法,在上述集束液中配合有未固化的甲阶型酚醛树脂,上述固化剂包含选自由有机酸、无机酸、胺、以及伯胺和仲胺中的至少任一种与异氰酸酯的反应产物组成的组中的一种以上。

[0307] [实施方式62]根据实施方式45~61中任一项所述的制造方法,其还包括使上述集束液中含有阻燃剂。

[0308] [实施方式63]根据实施方式45~62中任一项所述的制造方法,其包括:通过短切碳纤维束的解纤而准备所述碳纤维棉的至少一部分。

[0309] [实施方式64]根据实施方式45~62中任一项所述的制造方法,上述短碳纤维包含经热劣化的碳纤维。

[0310] [实施方式65]根据实施方式45~62和64中任一项所述的制造方法,在上述碳纤维

棉中混入有碳纤维以外的纤维,上述碳纤维以外的纤维可以为玻璃纤维。

[0311] [实施方式66]根据实施方式45~65中任一项所述的制造方法,上述短碳纤维的全部或99重量%以上具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

[0312] [实施方式67]根据实施方式45~66中任一项所述的制造方法,上述碳纤维束具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

[0313] [实施方式68]根据实施方式45~66中任一项所述的制造方法,上述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于上述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

[0314] [实施方式69]根据实施方式45~66中任一项所述的制造方法,上述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于上述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

[0315] [实施方式70]根据实施方式45~66中任一项所述的制造方法,上述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于上述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

[0316] [实施方式71]根据实施方式45~70中任一项所述的制造方法,上述碳纤维复合材料片的纤维重量含有率为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或者70wt%以上且80wt%以下。

[0317] [实施方式72]一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:通过利用集束液使不连续碳纤维凝聚而形成含有上述集束液的碳纤维束;以及使多个上述碳纤维束相互粘着,上述集束液是含有未固化的热固性树脂和固化剂的树脂组合物。

[0318] [实施方式73]一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:一边使多个碳纤维束相互接触,一边使上述多个碳纤维束各自所含有的集束液增稠,从而使上述多个碳纤维束相互粘着,在上述多个碳纤维束的每一个中,不连续碳纤维通过上述集束液而凝聚,上述集束液是含有未固化的热固性树脂、固化剂和增稠剂的树脂组合物。

[0319] [实施方式74]一种碳纤维复合材料片的制造方法,其包括:使多个碳纤维束堆积而形成碳纤维束层;将上述碳纤维束层压扁;以及之后使上述多个碳纤维束各自所含有的集束液增稠,在上述多个碳纤维束的每一个中,不连续碳纤维通过上述集束液而凝聚,上述集束液是含有未固化的热固性树脂、固化剂和增稠剂的树脂组合物。

[0320] [实施方式75]根据实施方式72~74中任一项所述的制造方法,上述未固化的热固性树脂包含选自由环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂、甲阶型酚醛树脂、除环氧乙烯基酯以外的(甲基)丙烯酸酯和邻苯二甲酸二烯丙酯组成的组中的一种以上。

[0321] [实施方式76]根据实施方式72~75中任一项所述的制造方法,上述集束液还含有反应性稀释剂。

[0322] [实施方式77]根据实施方式72~76中任一项所述的制造方法,上述不连续碳纤维包含再生碳纤维。

[0323] [实施方式78]根据实施方式77所述的制造方法,上述再生碳纤维包含经热劣化的碳纤维。

[0324] [实施方式79]根据实施方式72~78中任一项所述的制造方法,上述碳纤维复合材

料片所含有的碳纤维的全部或99重量%以上具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

[0325] [实施方式80]根据实施方式72~79中任一项所述的制造方法,上述多个碳纤维束分别具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

[0326] [实施方式81]根据实施方式72~80中任一项所述的制造方法,上述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

[0327] [实施方式82]根据实施方式72~80中任一项所述的制造方法,上述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

[0328] [实施方式83]根据实施方式72~80中任一项所述的制造方法,上述碳纤维复合材料片不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其含量也小于所述碳纤维复合材料片中的全部碳纤维的5wt%。

[0329] [实施方式84]根据实施方式72~83中任一项所述的制造方法,上述碳纤维复合材料片的纤维重量含有率为20wt%以上且小于30wt%、30wt%以上且小于40wt%、40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或者70wt%以上且80wt%以下。

[0330] [实施方式85]根据实施方式84所述的制造方法,上述纤维重量含有率为30wt%以上且小于70wt%,优选为40wt%以上且小于60wt%。

[0331] [实施方式86]一种碳纤维复合材料片,其通过实施方式45~85中任一项所述的制造方法来制造。

[0332] [实施方式87]一种CFRP制品的制造方法,其包括:在成型模具内对实施方式44所述的碳纤维束复合材料或者实施方式86所述的碳纤维复合材料片进行加热和加压而使其固化。

[0333] 5. 实验结果

[0334] 以下记载本发明人等进行的实验的结果。

[0335] 各实验中使用的材料如下。

[0336] 碳纤维:通过将用水进行了上浆的纤维长度6mm的短切碳纤维在120°C干燥1小时后,用手解开而得到的棉状的碳纤维。

[0337] 环氧树脂1:作为双酚F型环氧树脂的三菱化学株式会社的jER(注册商标)807。

[0338] 环氧树脂2:以N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺为成分的三菱瓦斯化学株式会社的TETRAD-X(注册商标)。

[0339] 环氧固化剂1:以2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑-(1')]-乙基-均三嗪为成分的四国化成工业株式会社的Curezol 2MZA-PW。

[0340] 环氧固化剂2:作为胺加合物系的环氧树脂用潜在性固化剂的味之素精细化学株式会社的Amicure(注册商标)PN-23J。

[0341] 增稠剂:以3或4-甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐为成分的株式会社Resonac的HN-2200。

[0342] [集束液的制备]

[0343] 将环氧树脂、环氧固化剂和增稠剂以表1所示的重量比混合,从而制备集束液。

[0344] [表1]

成分	重量比
环氧树脂1	95
环氧树脂2	5
固化剂1	4
固化剂2	4
增稠剂	12

[0346] 制备后立即用B型旋转粘度计(Brookfield制LVDV-1,Spindle S63,10rpm)测定集束液的粘度,结果在22°C为4Pa·s。将该集束液在22°C放置6天后,再次用B型旋转粘度计(Brookfield制数字粘度计HBDVE、Spindle S07,10rpm)测定其粘度,结果在22°C为470Pa·s。

[0347] [实验1]

[0348] 将碳纤维30g和集束液16.2g放入容量500mL的塑料容器(亚速旺株式会社的PP扁平瓶(PP Flat Bottle)500mL)中,用手摇动约5分钟。通过与集束液混合,从而碳纤维形成束。在摇动后观察容器的内容物时,未确认到不参与束的形成的碳纤维,另外,全部束为种子状(纺锤形),几乎全部的束长在10~20mm的范围内,最大直径在3~5mm的范围内。最大直径是束的粗细最大的部位处的束的直径,也可以说是长度方向(纤维方向)的中央处的束的直径(以下也相同)。

[0349] [实验2]

[0350] 除了将集束液的量增加至20.0g以外,与实验1同样地操作,将碳纤维和集束液放入容器中进行摇动。在摇动后观察容器的内容物时,未确认到不参与束的形成的碳纤维,另外,全部束为种子状(纺锤形),几乎全部的束长在15~25mm的范围内,最大直径在5~10mm的范围内。

[0351] [实验3]

[0352] 除了将碳纤维的量减少至20g并且将集束液的量增加至20.0g以外,与实验1同样地操作,将碳纤维和集束液放入容器中进行摇动。在摇动后观察容器的内容物时,未确认到不参与束的形成的碳纤维,另外,全部束为种子状(纺锤形),几乎全部的束长在20~30mm的范围内,最大直径在10~20mm的范围内。

[0353] [实验4]

[0354] 使用由具有100mm×60mm的平坦底面的型腔和型芯构成的压制模具,由实验2中得到的碳纤维束复合材料15g成型出纵横为100mm×60mm的CFRP板。压制时间设为1小时30分钟,最初的30分钟设为温度150°C、压力8MPa,其后的1小时设为温度180°C、压力8MPa。

[0355] 得到的CFRP板具有平滑的表面,厚度为2.5mm,密度为0.92g/cm³。

[0356] [实验5]

[0357] 将与实验2相同的步骤制作的碳纤维束复合材料15g放入纵横为100mm×70mm的带夹头的塑料袋中。将该塑料袋放置在平台上,通过手工作业按压烧杯的底部,如图4所示,将塑料袋中的碳纤维复合材料压扁。

[0358] 刚被压扁后的碳纤维束彼此未相互牢固地粘着,无法将塑料袋的内容物作为自支

撑的片进行处理。

[0359] 但是,在压扁后,通过在22°C放置6天,从而塑料袋的内容物变化为自支撑的片。如图5所示,该片即使弯折也不会损坏。

[0360] 备注:若将种子状的碳纤维束复合材料在22°C放置6天,则成为在上述方法中无法压扁的硬度,无法相互粘结。

[0361] [实验6]

[0362] 将实验5中得到的碳纤维复合材料片切割成纵横90mm×50mm,使用切割后的碳纤维复合材料片,成型出纵横100mm×60mm的CFRP板。所使用的压制模具和成型条件与实验4相同。放置于压制模具内的碳纤维复合材料片的面积为压制模具的型腔底面的面积的75%,由此可知在成型时碳纤维复合材料片发生了流动。

[0363] 得到的CFRP板具有平滑的表面,厚度为1.2mm,密度为1.58g/cm³。

[0364] 以上,根据具体的实施方式对本发明进行了说明,但各实施方式是作为例子而提出的,并不限定本发明的范围。本说明书所记载的各实施方式能够在起到发明效果的范围内进行各种变形,并且能够在可实施的范围内与通过其他实施方式说明的特征进行组合。

[0365] 本申请基于在2022年8月31日提出的日本专利申请2022-137548,其整体通过引用而被援用。

[0366] 产业上的可利用性

[0367] 通过各实施方式所涉及的制造方法得到的碳纤维束复合材料和碳纤维复合材料片除了汽车、摩托车、自行车、船舶、铁路车辆、有人航空器、无人航空器等运输用设备以外,还可以优选用于制造运动用品、休闲用品、家电制品、农机具、建材等中使用的各种CFRP部件。

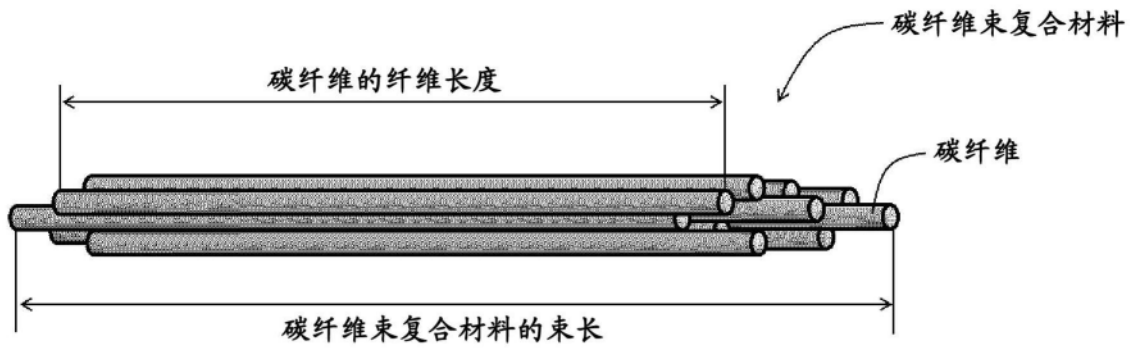


图1



图2

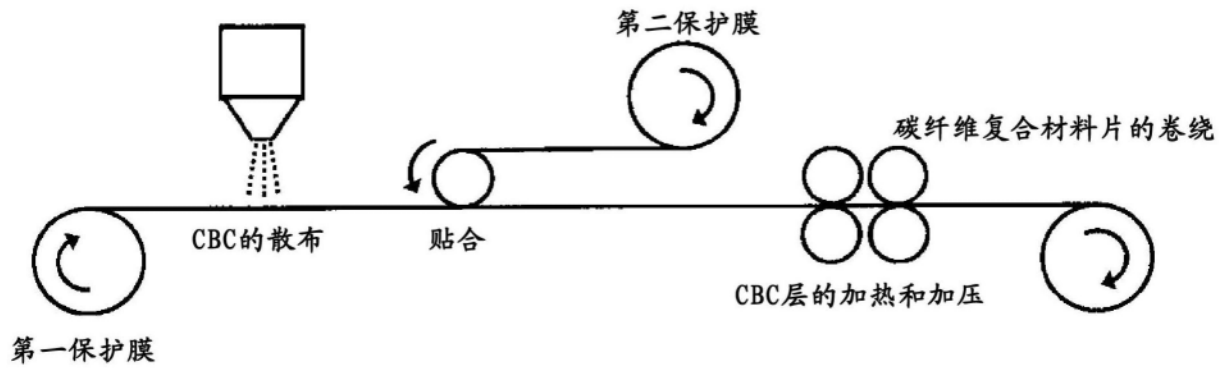


图3



图4

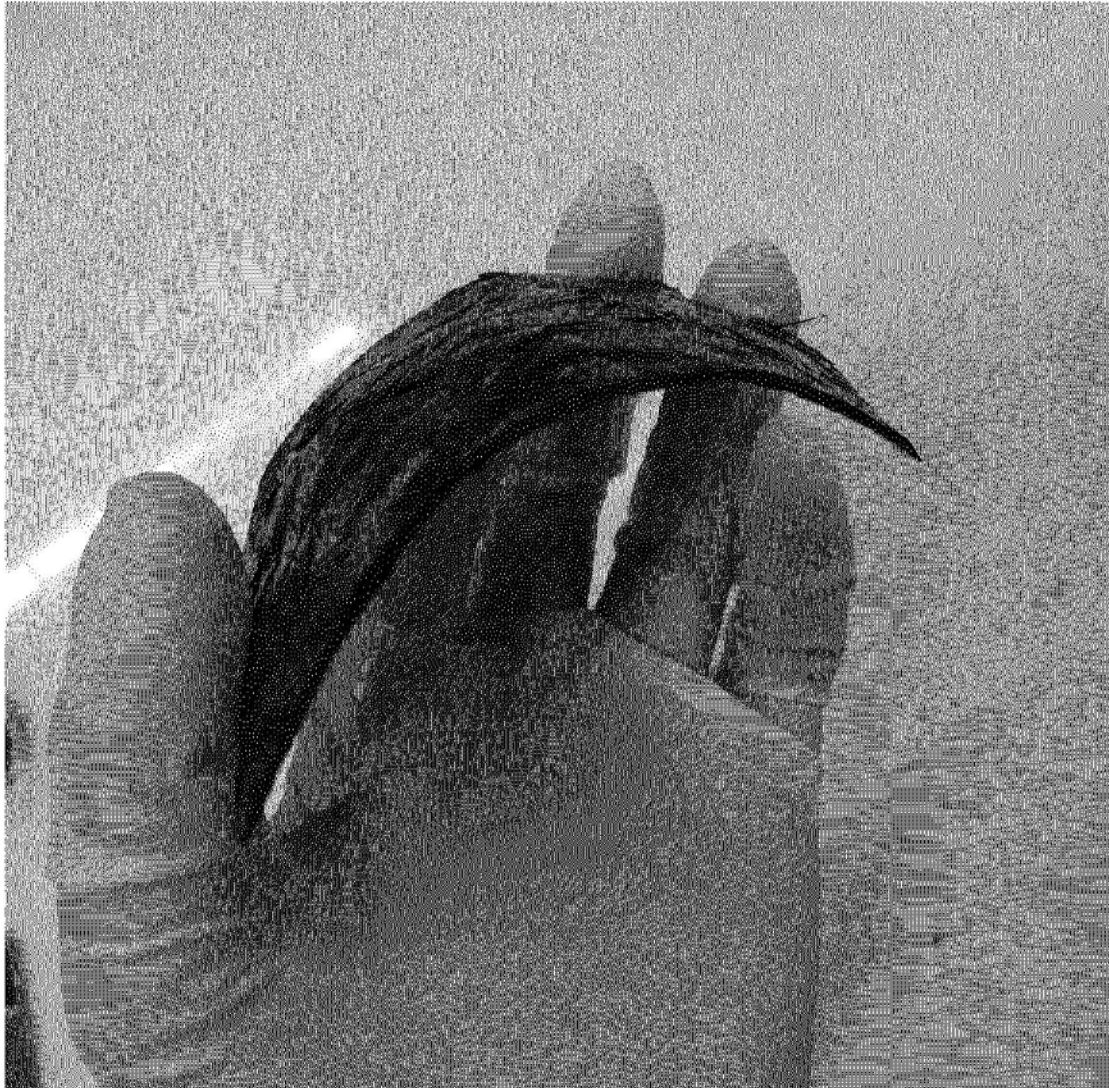


图5