



(10) 申请公布号 CN 119604654 A

(43) 申请公布日 2025.03.11

(21) 申请号 202380055817.6

(22) 申请日 2023.07.14

(30) 优先权数据

2022-144237 2022.09.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/025977 2023.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/057700 JA 2024.03.21

(71) 申请人 松本油脂制药株式会社

地址 日本

(72) 发明人 鸟渊泰斗 清水吉彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

*D06M 15/55* (2006.01)

*B29B 15/14* (2006.01)

*D06M 13/17* (2006.01)

*D06M 15/53* (2006.01)

*B29K 105/06* (2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

纤维用上浆剂及其用途

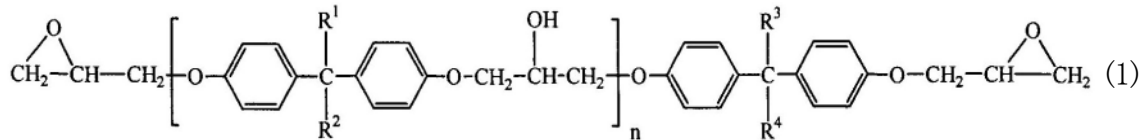
(57) 摘要

本发明提供能够抑制纤维束的经时硬化的纤维用上浆剂。一种纤维用上浆剂,其含有环氧树脂(A)及表面活性剂(B),在25°C、应变0.005、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的复数粘度为 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^4$ Pa·s,在120°C、应变1、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的损耗模量为1至15Pa。优选请求保护的技术方案1所述的纤维用上浆剂中,所述环氧树脂(A)含有下述通式(1)所示的化合物(a1)。

1. 一种纤维用上浆剂,其含有环氧树脂(A)及表面活性剂(B),  
在25°C、应变0.005、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的复数粘度为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 至 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,

在120°C、应变1、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的损耗模量为1Pa至15Pa。

2. 根据权利要求1所述的纤维用上浆剂,其中,所述环氧树脂(A)含有下述通式(1)所示的化合物(a1),



式(1)中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^4$ 分别独立为氢原子或甲基, $n$ 为0以上的整数。

3. 根据权利要求2所述的纤维用上浆剂,其中,所述环氧树脂(A)在所述上浆剂的非挥发份中所占的重量比例为20重量%以上,所述化合物(a1)含有所述 $n$ 为2以上的化合物。

4. 根据权利要求2或3所述的纤维用上浆剂,其中,所述化合物(a1)含有所述 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^4$ 为氢原子的化合物。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的纤维用上浆剂,其中,乙烯基酯树脂、饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂及松香酯树脂在所述上浆剂的非挥发份中所占的合计含量为20重量%以下。

6. 一种纤维线料,其附着有权利要求1至5中任一项所述的纤维用上浆剂。

7. 一种纤维强化复合材料,其含有基质树脂及权利要求6所述的纤维线料。

8. 根据权利要求7所述的纤维强化复合材料,其中,所述基质树脂为热固性树脂。

## 纤维用上浆剂及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纤维用上浆剂及其用途。详细而言涉及纤维用上浆剂、使用了该纤维用上浆剂的纤维线料及纤维强化复合材料。

### 背景技术

[0002] 于汽车用途、航空及宇宙用途、运动休闲用途、一般产业用途等广泛利用将塑料材料(亦称为基质树脂)以各种合成纤维补强的纤维强化复合材料。作为这些复合材料所使用的纤维,可列举碳纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维等各种无机纤维、芳纶纤维、聚酰胺纤维、聚乙烯纤维等各种有机纤维。这些各种纤维通常以长丝(filament)形状制造,其后经过各种高次加工步骤而使用,高次加工步骤是指通过热熔法、鼓缠绕法等加工为被称为单向预浸体的片状的中间材料,或是通过长丝缠绕法加工,或是视情况加工为机织物或短纤(chopped fiber)形状等。

[0003] 纤维强化复合材料的基质树脂广泛使用环氧树脂。除了环氧树脂以外也使用不饱和和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、丙烯酸系树脂等作为自由基聚合系的基质树脂。

[0004] 为了使纤维强化复合材料的机械强度提高,基质树脂与纤维的润湿性、粘接性非常重要,已提出对于上述环氧树脂、自由基聚合系的基质树脂可提高纤维的润湿性、粘接性的上浆剂。

[0005] 各种高次加工步骤中,各种纤维为了抑制断线、起毛所造成的各种物性、品质的降低而要求集束性。另外,为了制造高品质的复合体,需要可在保持形状的情况下无间隙并且均匀地扩大线料宽度的开纤性。

[0006] 专利文献1或专利文献2所记载的上浆剂可抑制断线、起毛所造成的各种物性、品质的降低,故可提高集束性。但附着有这些上浆剂的纤维束即使在刚赋予上浆剂后不会产生问题,若使用经一定期间保管的纤维束,则开纤性会降低,无法获得高品质的复合体。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2015-190067号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2016-89276号公报

### 发明内容

[0011] 发明所欲解决的课题

[0012] 本发明人调查该问题的原因,结果发现是因附着有上浆剂的纤维束的经时硬化而降低开纤性。

[0013] 本发明所欲解决的课题为提供能够抑制附着有上浆剂的纤维束的经时硬化的纤维用上浆剂、使用了该纤维用上浆剂的纤维线料及纤维强化复合材料。

[0014] 用以解决课题的手段

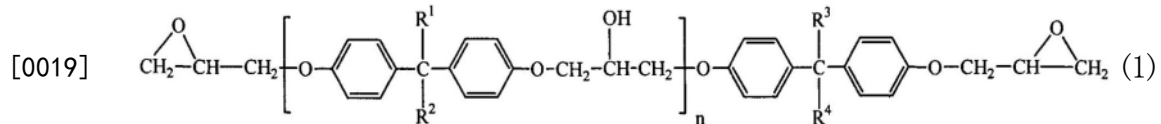
[0015] 本发明人等为了解决上述课题而深入探讨,结果发现,若为含有环氧树脂(A)及表

面活性剂且复数粘度及损耗模量为特定值的纤维用上浆剂,则能够解决上述课题。

[0016] 亦即,本发明的纤维用上浆剂包括以下方式。

[0017] <1> 一种纤维用上浆剂,其含有环氧树脂(A)及表面活性剂(B),在25℃、应变0.005、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的复数粘度为 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^4$ Pa·s,在120℃、应变1、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的损耗模量为1至15Pa。

[0018] <2> 如<1>所述的纤维用上浆剂,其中所述环氧树脂(A)含有下述通式(1)所示的化合物(a1)。



[0020] (式(1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 分别独立为氢原子或甲基。 $n$ 为0以上的整数。)

[0021] <3> 如<2>所述的纤维用上浆剂,其中所述环氧树脂(A)在所述上浆剂的非挥发份中所占的重量比例为20重量%以上,所述化合物(a1)含有所述 $n$ 为2以上的化合物。

[0022] <4> 如<2>至<3>中任一项所述的纤维用上浆剂,其中所述化合物(a1)含有所述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 为氢原子的化合物。

[0023] <5> 如<1>至<4>中任一项所述的纤维用上浆剂,其中乙烯基酯树脂、饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂及松香酯树脂在所述上浆剂的非挥发份中所占的合计含量为20重量%以下。

[0024] <6> 一种纤维线料,其附着有<1>至<5>中任一项所述的纤维用上浆剂。

[0025] <7> 一种纤维强化复合材料,其含有基质树脂、及<6>所述的纤维线料。

[0026] <8> 如<7>所述的纤维强化复合材料,其中所述基质树脂为热固性树脂。

[0027] 发明效果

[0028] 本发明的纤维用上浆剂能够抑制纤维束的经时硬化。通过使用本发明的强化纤维线料,可获得具有优异物性的强化纤维复合材料。

## 具体实施方式

[0029] 详细说明本发明的纤维用上浆剂的各成分。

[0030] [环氧树脂(A)]

[0031] 环氧树脂(A)为本发明的纤维用上浆剂的成分。

[0032] 环氧树脂可举例如双酚型环氧树脂、双酚线型酚醛型环氧树脂、胺型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、甲酚线型酚醛型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、具有联苯基骨架的环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂等。

[0033] 在此,双酚型环氧树脂是指双酚化合物的2个酚性羟基经缩水甘油基化的物质,可列举双酚A型、双酚F型、双酚AD型、双酚S型、或这些双酚的卤代物、烷基取代物、酸改性体、氢化物等。另外,并不限于单体,亦适合使用具有多个重复单元的高分子量体。

[0034] 胺型环氧树脂可举例如四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基氨基苯酚、三缩水甘油基氨基甲酚、四缩水甘油基苯二甲胺、或它们的卤代物、炔醇取代物、氢化物等。

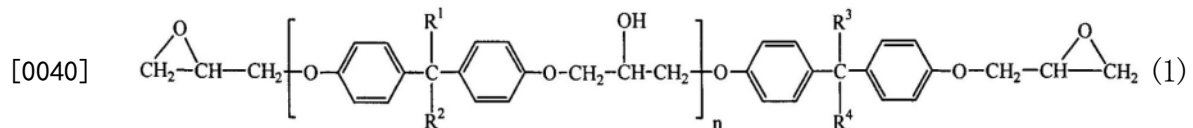
[0035] 从抑制经时硬化的观点来看,环氧树脂(A)的环氧当量优选为100至2500g/eq。该环氧当量的上限更优选为2000g/eq,进一步优选为1600g/eq。另一方面,该环氧当量的下限更优选为200g/eq,进一步优选为300g/eq。另外,环氧当量为根据JIS-K-7236而得的值。另外,例如更优选为200至2000g/eq,进一步优选为300至1600g/eq。

[0036] 从耐热性以及容易满足后述本发明的复数粘度及损耗模量的范围的观点来看,环氧树脂(A)的重均分子量优选为100至10000。该平均分子量的上限更优选为8000,进一步优选为6000。另一方面,该平均分子量的下限更优选为400,进一步优选为600。另外,例如更优选为400至8000,进一步优选为600至6000。

[0037] 从提高强化纤维与基质树脂的粘接性的观点来看,环氧树脂优选为在分子结构中具有芳香环的芳香族环氧树脂。

[0038] 上述芳香族环氧树脂可列举氢醌、间苯二酚、邻苯二酚等单核多元酚化合物的多缩水甘油基醚化合物;二羟基萘、联苯酚、双酚F、双酚A、苯酚线型酚醛、邻甲酚线型酚醛、间苯二酚线型酚醛、双酚F线型酚醛、双酚A线型酚醛、二环戊二烯改性苯酚、三苯基甲烷、四苯基乙烷等多核多元酚化合物的多缩水甘油基醚化合物等。

[0039] 这些芳香族环氧树脂中,从本申请效果的观点来看,进一步优选含有下述通式(1)所示的化合物(a1)。



[0041] (式(1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 分别独立为氢原子或甲基。 $n$ 为0以上的整数。)

[0042] 另外,所述化合物(a1)中,从开纤性以及容易满足后述本发明的复数粘度及损耗模量的范围的观点来看,优选含有 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 分别为氢原子的双酚F型环氧树脂,从复合材料物性的观点来看,优选含有 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 分别为甲基的双酚A型环氧树脂,从抑制经时硬化的观点来看,优选含有选自双酚F型环氧树脂及双酚A型环氧树脂的至少1种。

[0043] 从能够抑制经时变化且进一步容易满足后述本发明的复数粘度及损耗模量的范围的观点来看,化合物(a1)优选含有通式(1)中 $n$ 为2以上的化合物,更优选含有 $n$ 为3以上的化合物。

[0044] 上述环氧树脂的制造方法并无特别限定,可采用公知方法。另外,上述环氧树脂一般为市售品,本发明的纤维用上浆剂中可以使用这些市售的环氧树脂。

[0045] [表面活性剂(B)]

[0046] 表面活性剂(B)通过与环氧树脂(A)并用而使环氧树脂(A)容易分散于水中,使纤维用上浆剂的操作性、长期稳定性更优异。

[0047] 表面活性剂(B)无特别限定,可由非离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂及两性表面活性剂适当地选择公知的物质使用。表面活性剂(B)优选含有选自非离子系表面活性剂及阴离子系表面活性剂的至少1种,更优选含有非离子系表面活性剂。表面活性剂可使用1种或并用2种以上。

[0048] 非离子系表面活性剂是指具有亲水基及疏水基的有机化合物,亲水基可列举聚氧乙烯基、聚氧乙烯/聚氧丙烯无规共聚基。疏水基可列举烷基、烯基、芳基、烷基芳基、多环芳基、聚氧化丙烯基等。

[0049] 非离子系表面活性剂可举例如氧化烯加成非离子系表面活性剂(于高级醇、高级脂肪酸、烷基苯酚、苯乙烯化苯酚、苄基苯酚、双酚、山梨醇酐、山梨醇酐酯、蓖麻油、氢化蓖麻油等加成环氧乙烷、环氧丙烷等氧化烯(可并用2种以上)而得的物质)、于聚烷撑二醇加成高级脂肪酸等而得的物质、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物等。非离子系表面活性剂中,从发挥本申请效果的观点来看,优选为于多个末端具有聚氧乙烯基的非离子系表面活性剂。于多个末端具有聚氧乙烯基的非离子系表面活性剂可列举于山梨醇酐、山梨醇酐酯、蓖麻油、氢化蓖麻油加成环氧乙烷而得的物质、于聚丙二醇加成环氧乙烷而得的物质(亦即 Pluronic (注册商标)型表面活性剂)等。

[0050] 构成疏水基的烷基或烯基可列举甲基、乙基、丙基、丁基、己基、2-乙基己基、癸基、月桂基、异癸基、十三烷基、十六烷基、硬脂基、油基、二十二烷基等,可为伯、仲、叔的任一者,可为直链也可具有支链结构。

[0051] 构成疏水基的烷基芳基可列举甲苯基、二甲苯基、异丙苯基、辛基苯基、2-乙基己基苯基、壬基苯基、癸基苯基、甲基萘基等,烷基的位置、数目并无限定。

[0052] 构成疏水基的多环芳基可列举苯乙烯基苯基、苯乙烯基甲基苯基、苯乙烯基壬基苯基、烷基苯乙烯基苯基、二苯乙烯基苯基、二苯乙烯基甲基苯基、三苯乙烯基苯基、苄基苯基、二苄基苯基、烷基二苯基、二苯基、异丙苯基苯基、萘基、双酚基等,取代基的位置、数目并无限定。

[0053] 上述高级脂肪酸可列举癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、二十二酸、二十八酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、蓖麻油酸、芥子酸、椰子油脂肪酸、棕榈油脂肪酸、棕榈仁油脂肪酸、牛脂脂肪酸、蓖麻油脂肪酸、菜籽油脂肪酸等。

[0054] 从发挥本申请效果的观点来看,非离子系表面活性剂中优选含有环氧乙烷/环氧丙烷共聚物。从形体保持性的观点来看,非离子系表面活性剂的平均分子量优选为2000至18000,更优选为3000至6000。

[0055] 另外,本发明中的重均分子量是使用TOSOH股份有限公司制的高速凝胶渗透层析装置HLC-8220GPC以试样浓度3mg/cc注入昭和电工股份有限公司制的分离柱KF-402HQ、KF-403HQ,并通过差示折射率检测器所测定的波峰而计算的。

[0056] 阴离子系表面活性剂可举例如有机羧酸(盐)、高级醇/高级醇醚的硫酸酯盐、有机磺酸盐、高级醇/高级醇醚的磷酸酯盐等。优选为有机硫酸酯盐、有机磷酸酯盐。

[0057] 具体而言可列举烷基硫酸酯盐、烷基芳基硫酸酯盐、多环芳基硫酸酯盐、聚氧亚烷基烷基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基烷基芳基醚硫酸酯盐(聚氧亚烷基壬基苯基醚硫酸酯盐等)、聚氧亚烷基多环芳基硫酸酯盐(聚氧亚烷基三苯乙烯基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基二苯乙烯基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基苯乙烯基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基苯乙烯基甲基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基二苯乙烯基甲基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基三苯乙烯基甲基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基苄基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基二苄基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基异丙苯基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基二异丙苯基苯基醚硫酸酯盐、聚氧亚烷基萘基醚硫酸酯盐等)、聚氧亚烷基烷基多元醇醚硫酸酯盐、烷基磺酸盐、 $\alpha$ -烯炔磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基芳基二磺酸盐(烷基二苯基二磺酸盐等)、双(聚氧亚烷基苯乙烯基苯基醚)琥珀酸酯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基磷酸酯盐、烷基芳基磷酸酯盐、聚氧亚烷基烷基醚磷酸酯盐、聚氧亚烷基烷基芳基醚磷酸酯盐、多环芳基醚磷酸酯

盐、聚氧亚烷基多环芳基醚磷酸酯盐、聚氧亚烷基烷基多元醇醚磷酸酯盐、芳香族磺酸盐(烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐等)、芳香族磺酸甲醛缩合物盐(烷基萘磺酸甲醛缩合物盐、萘磺酸甲醛缩合物盐、杂酚油磺酸盐系甲醛缩合物等)、三聚氰胺磺酸盐缩合物、双酚磺酸盐系缩合物、烷基羧酸酯盐、聚氧亚烷基烷基醚羧酸酯盐、聚羧酸盐(polycarbonate salt)、土耳其红油、木质素磺酸盐等。

[0058] 上述阴离子表面活性剂为盐时,只要是碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、有机胺盐、季铵盐等即可。碱金属可列举钠、钾、锂等。碱土金属可列举镁、钙、钡等。有机胺可列举烷基胺(三甲胺、三乙胺、单甲胺、二甲胺等)、烷醇胺(单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺等)等。季铵可列举四甲基铵、四乙基铵、四甲醇铵、四乙醇铵等。这些阴离子表面活性剂可使用1种或并用2种以上。

[0059] 因与基质的亲和性优异,故优选为铵盐、有机胺盐、季铵盐。

[0060] 阳离子系表面活性剂可举例如季铵盐型阳离子系表面活性剂(月桂基三甲基氯化铵、油基甲基乙基铵乙基硫酸盐等)、胺盐型阳离子系表面活性剂(聚氧亚乙基月桂基胺乳酸盐等)等。

[0061] 两性表面活性剂可举例如氨基酸型两性表面活性剂(月桂基氨基丙酸钠等)、甜菜碱型两性表面活性剂(硬脂基二甲基甜菜碱、月桂基二羟基乙基甜菜碱等)等。

[0062] [其他树脂]

[0063] 本发明的纤维用上浆剂可含有选自由乙烯基酯树脂、饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂及松香酯树脂所组成的组的至少1种。由于若这些树脂在该上浆剂的非挥发份中所占的合计重量比例为20重量%以下,则可抑制经时变化,故优选。该重量比例的上限更优选为15重量%以下,进一步优选为10重量%以下,特别优选为5重量%以下。另一方面,该重量比例的下限优选为0重量%。

[0064] 由于若为结构中具有聚合性双键的树脂,则具有形体保持性优异,并可提高与基质树脂的亲和性的作用,故更优选。可举例如乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂及松香酯树脂。

[0065] 乙烯基酯树脂可举例如通过使所述环氧树脂与 $\alpha, \beta$ -不饱和单羧酸酯化所得的环氧(甲基)丙烯酸酯等。 $\alpha, \beta$ -不饱和单羧酸可举例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、惕格酸(tiglic acid)及肉桂酸等,可并用它们的2种以上。乙烯基酯树脂的具体例可举例如双酚型环氧树脂(甲基)丙烯酸酯改性物(双酚A型环氧树脂的环氧基与(甲基)丙烯酸的羧基反应而得的末端(甲基)丙烯酸酯改性树脂等)等。

[0066] 饱和聚酯树脂可举例如脂肪族聚酯树脂、芳香族聚酯树脂等。通常使用芳香族聚酯树脂,例如聚亚烷基芳酯树脂或饱和芳香族聚酯树脂。

[0067] 芳香族聚酯树脂可举例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等聚对苯二甲酸C2-4亚烷基二酯;与该聚对苯二甲酸亚烷基二酯对应的聚萘二甲酸C2-4亚烷基二酯(例如聚萘二甲酸乙二酯等);对苯二甲酸1,4-环己基二甲酯(PCT)等。芳香族聚酯树脂可为含有亚烷基芳酯单元作为主成分(例如50重量%以上)的共聚酯,共聚成分可列举乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇等C2-6烷撑二醇、聚氧C2-4烷撑二醇、邻苯二甲酸、间苯二甲酸等非对称芳香族二羧酸或其酸酐、己二酸等脂肪族二羧酸等。进一步地,可使用少量多元醇和/或多元羧酸向线状聚酯导入支链结构。进一步地,亦可使用以改性化合物改性了

的改性聚酯系树脂(例如具有选自氨基及氧亚烷基的至少一种的芳香族聚酯树脂)。改性化合物可列举多胺类(乙二胺、三亚甲基二胺、亚丙基二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷等碳数2至10左右的直链或支链状亚烷基二胺等脂肪族二胺类;异佛尔酮二胺、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、双(氨基甲基)环己烷等脂环族二胺类;例如苯二胺、苯二甲胺、二氨基二苯基甲烷等芳香族二胺类;等)、多元醇类(例如(聚)氧乙二醇、(聚)氧三亚甲基二醇、(聚)氧丙二醇、(聚)氧四亚甲基二醇等(聚)氧C2-4烷撑二醇类等)等。改性例如可将聚酯树脂与改性化合物加热混合并利用酰胺化、酯化或酯交换反应而进行。

[0068] 饱和聚酯树脂的重均分子量优选为3000至12000,更优选为6000至11000。酸价优选为5mgKOH/g以下。饱和聚酯树脂在上浆剂的非挥发份中所占的重量优选为20%以下。

[0069] 不饱和聚酯树脂可列举使含有 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和二羧酸的酸成分与醇反应所得的不饱和聚酯。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和二羧酸可举例如马来酸、富马酸、衣康酸等及它们的酸酐等衍生物等,它们可并用2种以上。另外,视需要可并用 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和二羧酸与作为 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和二羧酸以外的酸成分的邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、己二酸、癸二酸等饱和二羧酸及它们的酸酐等衍生物。醇可举例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇等脂肪族二醇、环戊二醇、环己二醇等脂环式二醇、氢化双酚A、双酚A环氧丙烷(1至100摩尔)加成物、二甲苯二醇等芳香族二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等多元醇等,可并用它们的2种以上。

[0070] 不饱和聚酯树脂的具体例可举例如富马酸或马来酸与双酚A的环氧乙烷(以下简称为E0)加成物的缩合物、富马酸或马来酸与双酚A的环氧丙烷(以下简称为P0)加成物的缩合物、富马酸或马来酸与双酚A的E0及P0加成物(E0及P0的加成可为无规或嵌段)的缩合物等。

[0071] 不饱和聚酯树脂的重均分子量优选为3000至12000,更优选为3000至8000。酸价优选为5mgKOH/g以下。不饱和聚酯树脂在上浆剂的非挥发份中所占的重量优选为20%以下。

[0072] 松香酯树脂为由松香衍生的酯化物,可举例如松香与含有羟基的化合物经酯化所形成的化合物。

[0073] 松香为由松树获得的天然树脂,为以各种比例含有松香酸(abietic acid)与其异构物等的混合物。松香酸以外的含有物的例子可举出脱氢松香酸、二氢松香酸、新松香酸、海松酸、异海松酸、左旋海松酸、长叶松酸(Palustric acid)等。

[0074] 上述含有羟基的化合物并无特别限定,可举例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、辛二醇、二丙二醇及双酚A等具有2个羟基的化合物、甘油、三羟甲基乙烷及三羟甲基丙烷等具有3个羟基的化合物、季戊四醇、山梨醇酐及二甘油等具有4个羟基的化合物、山梨醇及二季戊四醇等具有6个羟基的化合物。

[0075] 松香酯也可使用于上述酯化物进一步加成环氧乙烷或环氧丙烷等氧化烯而得的化合物。这些氧化烯的加成可根据常法进行。松香酯树脂在上浆剂的非挥发份中所占的重量优选为20%以下。

[0076] [其他成分]

[0077] 从维持上浆剂的性能、提高对于纤维的赋予性等观点来看,本发明的纤维用上浆

剂在不阻碍本发明效果的范围内,可含有水或有机溶剂、平滑剂、抗氧化剂、防腐剂等作为其他成分。

[0078] 本发明的纤维用上浆剂中水的含量无特别限定,为了使稳定性、处理性优异,优选为含有水50至95重量%。水在本发明的纤维用上浆剂中所占的含量的上限更优选为75重量%,进一步优选为70重量%。另一方面,该含量的下限更优选为55重量%,进一步优选为60重量%。另外,例如更优选为55至75重量%,进一步优选为60至70重量%。

[0079] 从操作时对人的安全性、防止火灾等灾害、防止对自然环境的污染等观点来看,本发明的纤维用上浆剂在不损及本发明效果的范围内,可使用醇(甲醇、乙醇、异丙醇等)、二醇(乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁基二醇、丁基二甘醇、异丙基二醇等)、丙酮、甲基乙酮等有机溶剂。

[0080] 为了提高附着有上浆剂的线料的处理性,本发明的纤维用上浆剂可含有平滑剂。平滑剂可列举高级脂肪酸与高级醇的酯化物、天然油脂(椰子油、牛脂、橄榄油及菜籽油等)及液体石蜡、蜡等。高级脂肪酸的例子如上述所示。高级醇的烷基的例子如上述所示的构成疏水基的烷基。蜡可列举聚乙烯、聚丙烯、氧化聚乙烯、氧化聚丙烯、改性聚乙烯、改性聚丙烯、石蜡、小烛树蜡(candelilla wax)、巴西棕榈蜡(carnauba wax)、米糠蜡、蜜蜡等。

[0081] 相对于纤维用上浆剂的非挥发份,平滑剂优选为0.1至20重量%,更优选为1至10重量%。

[0082] 从形体保持性及制品稳定性的观点来看,平滑剂中优选含有碳数30以上的脂肪酸和/或醇、及它们的酯化物。可举例如小烛树蜡、巴西棕榈蜡。

[0083] [纤维用上浆剂]

[0084] 本发明的纤维用上浆剂含有环氧树脂(A)及表面活性剂(B),通过使后述的上浆剂的非挥发份的复数粘度及损耗模量在特定范围内,能够抑制纤维束的经时硬化。

[0085] 能够抑制纤维束的经时硬化的理由认为如下,通过使复数粘度及损耗模量在特定范围内,抑制环氧树脂(A)单独或与表面活性剂(B)、其他成分的反应及交联,缓和储能模量、损耗模量的经时变化,而抑制复数粘度的增大,由此能够抑制经时硬化。

[0086] 关于本发明的纤维用上浆剂,在25℃、应变0.005、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的复数粘度为 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。该复数粘度的上限优选为 $9 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,更优选为 $7 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,进一步优选为 $5 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,特别优选为 $3.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,最优选为 $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。另一方面,该复数粘度的下限优选为 $1.5 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,更优选为 $3 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,进一步优选为 $5 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。另外,例如优选为 $1.5 \times 10^2$ 至 $9 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,更优选为 $1.5 \times 10^2$ 至 $5 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,进一步优选为 $3 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。低于 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 时,集束性不足,无法发挥作为上浆剂的作用,若超过 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 则会过硬,因此会使经时硬化后的开纤性恶化。

[0087] 另外,本发明中的非挥发份为通过实施例记载方法所得者。

[0088] 关于本发明的纤维用上浆剂,在120℃、应变1、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的损耗模量为1至15Pa。该损耗模量的上限优选为14Pa,更优选为12Pa,进一步优选为10Pa,特别优选为8Pa,最优选为6Pa。另一方面,该损耗模量的下限优选为1.5Pa,更优选为2Pa,特别优选为2.5Pa。另外,例如优选为1.5至14Pa,更优选为2至10Pa,进一步优选为2.5至6Pa。小于1Pa时,集束性不足。若超过15Pa,则干燥时的上浆剂的流动性较低,因此上浆剂对碳纤维的附着不均匀,容易产生局部经时硬化,而使开纤性不足。另外,复数粘度及损耗模量是

使用流变仪并以实施例所记载方法测定的。

[0089] 从复合材料物性的观点及容易满足前述的本发明的复数粘度及损耗模量的范围的观点来看,环氧树脂(A)在本发明的纤维用上浆剂的非挥发份中所占的重量比例优选为20重量%以上。该重量比例的下限更优选为30重量%,进一步优选为40重量%。另一方面,该重量比例的上限优选为90重量%,更优选为80重量%,进一步优选为70重量%。另外,例如优选为20至90重量%,更优选为30至80重量%,进一步优选为40至70重量%。

[0090] 从抑制经时硬化的观点来看,所述通式(1)中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 分别为氢原子的双酚F型环氧树脂在本发明的纤维用上浆剂的非挥发份中所占的重量比例优选为5重量%以上。该重量比例的下限更优选为10重量%,进一步优选为20重量%。另一方面,该重量比例的上限优选为90重量%,更优选为80重量%,进一步优选为70重量%。另外,例如优选为5至90重量%,更优选为10至80重量%,进一步优选为20至70重量%。

[0091] 从处理剂的稳定性的观点及容易满足前述的本发明的复数粘度及损耗模量的范围的观点来看,表面活性剂(B)在本发明的纤维用上浆剂的非挥发份中所占的重量比例优选为10重量%以上。该重量比例的下限更优选为15重量%,进一步优选为20重量%。另一方面,该重量比例的上限优选为40重量%,更优选为35重量%,进一步优选为30重量%。另外,例如优选为10至40重量%,更优选为15至35重量%,进一步优选为20至30重量%。

[0092] 从处理剂的稳定性的观点来看,相对于环氧树脂(A)100重量份的表面活性剂(B)的重量比例优选为20至100重量份。该重量比例的下限更优选为25重量份,进一步优选为30重量份。另一方面,该重量比例的上限优选为90重量份,更优选为80重量份,进一步优选为70重量份。另外,例如更优选为25至90重量份,进一步优选为30至80重量份。

[0093] 本发明的纤维用上浆剂的制造方法并无特别限定,可采用公知方法。可列举将构成上浆剂的各成分投入搅拌下的水中并形成水溶液、乳化物或水分散物的方法;在制造构成上浆剂的各成分时形成水溶液、乳化物或水分散物的方法;在加入表面活性剂的水中将构成上浆剂的各成分在搅拌下投入并进行乳化或分散的方法;将构成上浆剂的各成分与预先乳化分散的乳化分散液混合的方法;混合构成上浆剂的各成分并将所得混合物加温至软化点以上后,于使用均质机、均质混合器、球磨机等施加机械剪力的同时,逐渐投入水并进行转相乳化的方法;在赋予上浆剂的给油浴中混合乳化分散的乳化分散液的方法等。

[0094] 本发明的纤维用上浆剂为于水自乳化和/或乳化分散所成者。上浆剂的平均粒径无特别限定,从形体保持性的观点来看优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.01$ 至 $1\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.01$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 。另外,本发明中所说的平均粒径是指由以激光衍射/散射式粒度分布测定装置(堀场制的LA-920)测定的粒度分布计算的算术平均值。

[0095] 本发明的纤维用上浆剂中所占的非挥发份浓度并无特别限定,从处理容易度的观点来看,优选为5至50重量%,更优选为10至45重量%,进一步优选为15至40重量%。

[0096] 将纤维用上浆剂 $2.0$ 至 $3.0\text{g}$ 平铺于铝片,在红外线灯照射下以 $110^\circ\text{C}$ 干燥,在150秒的挥发份的变动幅度成为 $0.15\%$ 时,精秤铝片上的残留份的重量,计算加热后的残存重量相对于加热前的重量的比例(百分率),由此可得非挥发份浓度。

[0097] 从处理性的观点来看,本发明的纤维用上浆剂在 $25^\circ\text{C}$ 的粘度优选为 $10$ 至 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,更优选为 $10$ 至 $5,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。粘度可使用BL型粘度计在 $25^\circ\text{C}$ 的定温下测定。

[0098] 从配合稳定性的观点来看,本发明的纤维用上浆剂的pH优选为 $2$ 至 $12$ ,更优选为 $4$

至10。pH可在25℃的定温下使用pH计测定。

[0099] 从成本等观点来看,本发明的纤维用上浆剂优选流通时为上述高浓度,且制造纤维束时为低浓度(例如0.05至5重量%等)。亦即,以高浓度流通由此降低输送成本及保管成本等,以低浓度处理纤维,由此可以制造赋予优异成型体强度的纤维束。

[0100] [纤维线料]

[0101] 本发明的纤维线料为对于原料纤维线料使上述纤维用上浆剂附着了的物质,为用以补强热固性树脂或热塑性基质树脂的纤维。

[0102] 本发明的纤维线料的制造方法包括使所述纤维用上浆剂附着于原料纤维线料并干燥所得附着物的上浆处理步骤。

[0103] 将纤维用上浆剂附着于原料纤维线料并获得附着物的方法并无特别限定,为将纤维用上浆剂以接触辊法、辊浸渍法、喷雾法、其他公知方法附着于原料纤维线料的方法即可。这些方法中,辊浸渍法可以将纤维用上浆剂均匀附着于原料纤维线料,故优选。

[0104] 所得附着物的干燥方法并无特别限定,例如能够以加热辊、热风、热板等加热干燥。干燥温度无特别限定,例如为100至250℃。

[0105] 另外,本发明的纤维用上浆剂向原料纤维线料附着时,可将所有纤维用上浆剂的构成成分混合后进行附着,也可将构成成分分别分为二阶段以上地附着。另外,在不阻碍本发明效果的范围内,可将环氧树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂等热固性树脂和/或本发明的聚合物成分以外的聚烯烃系树脂、尼龙树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚缩醛树脂、ABS树脂、苯氧基树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚醚酮树脂等热塑性树脂附着于原料合成纤维线料。

[0106] 本发明的强化纤维线料可作为以各种热固性树脂或各种热塑性树脂作为基质树脂的复合材料的强化纤维使用,所使用的形态可为连续纤维的状态,也可为裁切为特定长度的状态。

[0107] 对原料纤维线料的纤维用上浆剂的非挥发份的附着量可适当地选择,只要为合成纤维线料具有所求功能的必要量即可,但相对于原料纤维线料,其附着量优选为0.1至20重量%。在连续纤维的状态的纤维线料中,相对于原料纤维线料,其附着量更优选为0.1至10重量%,进一步优选为0.5至5重量%。另外,在裁切为特定长度的状态的线料中更优选为0.5至20重量%,进一步优选为1至10重量%。

[0108] 纤维用上浆剂的附着量若较少,则难以获得与形体保持性相关的本发明效果,另外,纤维线料的集束性不足,有操作性变差的情形。另外,纤维用上浆剂的附着量若过多,则纤维线料会过于刚性,反而会使形体保持性变差、或是复合体成型时树脂浸渗性变差,故不佳。

[0109] 可适用本发明的纤维用上浆剂的(原料)纤维线料的纤维可列举碳纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维等各种无机纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维、聚对苯二甲酸乙二酯纤维、聚对苯二甲酸丁二酯纤维、聚萘二甲酸乙二酯纤维、聚芳酯纤维、聚缩醛纤维、PBO纤维、聚苯硫醚纤维、聚酮纤维等各种有机纤维。从作为所得纤维强化复合材料的物性的观点来看,优选为选自碳纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维、聚对苯二甲酸乙二酯纤维、聚对苯二甲酸丁二酯纤维、聚萘二甲酸乙二酯纤维、聚芳酯纤维、聚缩醛纤维、PBO纤维、聚苯硫醚纤维及聚酮纤维的至少1种。进一步优选为碳纤维。

[0110] 本发明的纤维线料为将选自这些纤维所组成的组的至少1种单纱(长丝)绑束3000至10万条而得的纤维束。从处理性、形体保持性的观点来看优选为10000条以上,更优选为20000条以上。本发明的合成纤维线料有时会进行扩大线料宽度的开纤步骤。开纤的方法可举例如与金属面的摩擦等。开纤步骤时的温度例如为20至100℃。

[0111] [纤维强化复合材料]

[0112] 本发明的纤维强化复合材料含有热固性基质树脂或热塑性基质树脂、及上述的强化纤维线料。强化纤维线料被经由本发明的纤维用上浆剂处理,故与强化纤维线料及基质树脂的亲合性良好,可形成粘接性优异的纤维强化复合材料。

[0113] 本发明的纤维强化复合材料含有基质树脂及上述的纤维线料。纤维线料被经由本发明的纤维用上浆剂处理,上浆剂均匀附着,与纤维线料及基质树脂的亲合性良好,可形成粘接性优异的纤维强化复合材料。进一步地,能够抑制高温处理时的上浆剂的热分解,且能够抑制热分解所造成的与基质树脂的粘接阻碍。在此,基质树脂是指含有热固性树脂或热塑性树脂的基质树脂,可含有1种或2种以上。热固性树脂并无特别限制,可列举环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、氰酸酯树脂、聚酰亚胺树脂等。热塑性树脂并无特别限制,可列举聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚缩醛树脂、ABS树脂、苯氧基树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚醚酮树脂等。它们中,从基于本发明的纤维用上浆剂的粘接性提高效果更高的观点来看,优选为热固性树脂,更优选为环氧树脂、乙烯基酯树脂。

[0114] 出于进一步提高与强化纤维线料的粘接性等目的,这些基质树脂也可为其一部分或全部经改性的树脂。

[0115] 纤维强化复合材料的制造方法并无特别限定,可采用利用短纤、长纤维颗粒等的塑料注射成型、利用UD片、机织物片等的压制成型、其他长丝缠绕成型等公知方法。

[0116] 纤维强化复合材料中纤维线料的含量无特别限定,根据纤维的种类、形态、热塑性基质树脂的种类等适当地选择即可,但相对于所得纤维强化复合材料,优选为5至70重量%,更优选为20至60重量%。

[0117] 实施例

[0118] 以下通过实施例具体说明本发明,但本发明并不限于此处记载的实施例。另外,以下实施例所示百分比(%)、份在未特别限定下表示“重量%”、“重量份”。各特性值的测定根据以下所示方法进行。

[0119] <集束性>

[0120] 将上浆剂处理碳纤维线料使用不锈钢制剪刀裁切为约5mm的短纤维,以下述基准目视判定此时的集束状态(散开程度)。

[0121] ○:与裁切短纤维前几乎为相同状态,集束性优异。

[0122] ×:短纤维大幅散开或产生破裂,集束性较差。

[0123] <开纤性的评估(经时前)>

[0124] 以质感试验机(HANDLE-0-METERHOM-2,大荣科学精器制作所股份有限公司制,狭缝宽度5mm)测定上浆剂处理碳纤维线料(长度:约50cm)的开纤性。另外,测定进行10次,其平均值越小则判断开纤性越良好。

[0125] (判定基准)

- [0126] ◎:50g以下,碳纤维线料非常柔软且开纤性非常好。
- [0127] ○:超过50g且60g以下,碳纤维线料柔软且开纤性良好。
- [0128] ×:超过60g,碳纤维线料较硬且开纤性不良。
- [0129] <开纤性的评估(经时后)>
- [0130] 将上浆剂处理碳纤维线料(长度:约50cm)静置于调温为50℃的恒温器(perfect oven PV-110,Tabai ESPEC股份有限公司制)1个月后,通过上述开纤性测定方法及基准而评估。另外,经时后开纤性良好的上浆剂表示能够抑制纤维束的经时硬化。
- [0131] <制作纤维用上浆剂的非挥发份试样>
- [0132] 将纤维用上浆剂2.0至3.0g平铺于铝片,在红外线灯照射下以110℃干燥,在150秒的挥发份的变动幅度成为0.15%时,以铝片上的残留份作为纤维用上浆剂的非挥发份。
- [0133] <复数粘度及损耗模量>
- [0134] 以通过上述方法得到的纤维用上浆剂的非挥发份作为测定试样,使用流变仪(HAAKEM ARS40,ThermoFisher SCIENTIFIC公司制)分别以下述条件测定复数粘度及损耗模量。
- [0135] 复数粘度:试样温度25℃,频率1Hz,应变0.005。
- [0136] 损耗模量:将试样温度于120℃保持1分钟后,试样温度120℃,频率1Hz,应变1。
- [0137] 实施例所使用成分如下。
- [0138] [环氧树脂(A)]
- [0139] (A1-1):jER(注册商标)807(三菱化学股份有限公司制)双酚F型环氧树脂(环氧当量:160至175g/eq)
- [0140] (A1-2):Epotohito(注册商标)YD-128(NIPPON STEEL Chemical & Material股份有限公司制)双酚A型环氧树脂(环氧当量:184至194g/eq)
- [0141] (A1-3):Epotohito(注册商标)YD-011(NIPPON STEEL Chemical & Material股份有限公司)双酚A型环氧树脂(环氧当量:440至510g/eq)
- [0142] (A1-4):D.E.R.664U(Olin Corporation制)双酚A型环氧树脂(环氧当量:875至955g/eq)
- [0143] (A1-5):jER(注册商标)4005P(三菱化学股份有限公司制)双酚F型环氧树脂(环氧当量:950至1200g/eq)
- [0144] (A1-6):jER(注册商标)4007P(三菱化学股份有限公司制)双酚F型环氧树脂(环氧当量:2000至2500g/eq)
- [0145] (A2):jER(注册商标)157S70(三菱化学股份有限公司制)双酚A线型酚醛型环氧树脂(环氧当量:200至220g/eq)
- [0146] (A3):jER(注册商标)872(三菱化学股份有限公司制)二聚酸型半固形环氧树脂(环氧当量:600至700g/eq)
- [0147] [表面活性剂(B)]
- [0148] (B-1):Pluronic(注册商标)P-85(ADEKA股份有限公司制)POEO聚醚
- [0149] (B-2):Pluronic(注册商标)L-121(ADEKA股份有限公司制)POEO聚醚
- [0150] (B-3):Pluronic(注册商标)P-103(ADEKA股份有限公司制)POEO聚醚
- [0151] (B-4):Pluronic(注册商标)F-108(ADEKA股份有限公司制)POEO聚醚

- [0152] (B-5): EMULGEN (注册商标) A-500 (花王股份有限公司制) POE二苯乙烯化苯基醚
- [0153] (B-6): POE氢化蓖麻油醚 (E050摩尔)
- [0154] 另外, POEO是指聚氧丙烯聚氧乙烯。
- [0155] [其他树脂]
- [0156] (C-1): 下述所示不饱和聚酯树脂 (C-1)
- [0157] (C-2): 下述所示饱和聚酯树脂 (C-2)
- [0158] (C-3): 下述所示不饱和聚酯树脂 (C-3)
- [0159] (C-4): 下述所示饱和聚酯树脂 (C-4)
- [0160] (C-5): Ripoxy (注册商标) VR-60 (昭和电工股份有限公司制) 乙烯基酯树脂
- [0161] (D-1): 于双酚A的两端加成各1mol的环氧丙烷的化合物
- [0162] (D-2): 硬脂酸2-乙基己酯
- [0163] [不饱和聚酯 (C-1) 的合成]
- [0164] 用氮气对反应器内进行置换, 投入马来酸酐88份及双酚A的环氧乙烷4摩尔加成物404份, 于140℃反应5小时, 使水馏除而获得酸价2.5mgKOH/g的不饱和聚酯 (C-1)。重均分子量Mw为3550。
- [0165] [饱和聚酯树脂 (C-2) 的合成]
- [0166] 用氮气对反应器内进行置换, 投入间苯二甲酸二甲酯890份、间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠118份、乙二醇530份、乙酸锌0.5份及三氧化铋0.5份, 于140至220℃反应5小时, 于240至270℃馏除乙二醇, 而获得酸价3.4mgKOH/g的饱和聚酯树脂 (C-2)。重均分子量Mw为10300。
- [0167] [不饱和聚酯树脂 (C-3) 的合成]
- [0168] 用氮气对反应器内进行置换, 投入双酚A的环氧乙烷4摩尔加成物690份、富马酸154份及四丁氧基钛酸酯0.3份, 于170℃反应8小时, 使水馏除而获得酸价3.9mgKOH/g的不饱和聚酯 (C-3)。重均分子量Mw为2120。
- [0169] [饱和聚酯树脂 (C-4) 的合成]
- [0170] 用氮气对反应器内进行置换, 投入对苯二甲酸200份、双酚A的环氧乙烷4摩尔加成物490份、乙二醇80份、聚乙二醇 (平均分子量2000) 370份、乙酸锌0.5份及三氧化铋0.5份, 于140至180℃反应10小时, 而获得酸价8.4mgKOH/g的饱和聚酯树脂 (C-4)。重均分子量Mw为3300。
- [0171] 将表1至6所示的水以外的成分投入乳化装置, 于60℃在搅拌下慢慢地加入并进行转相乳化, 而获得非挥发份浓度为40重量%的上浆剂水分散体。以水稀释所得上浆剂水分散体, 制备非挥发份浓度3重量%的上浆剂稀释液, 使上浆剂未处理的碳纤维线料 (平均直径8μm, 长丝数24000条) 浸渍、浸渗后, 于120℃热风干燥5分钟, 而获得理论附着量为1.0%的上浆剂处理碳纤维线料。通过上述的方法评估本上浆剂及本线料的各特性值。其结果示于表1至6。

[表1]

		实施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
非挥发份 组成 (重量%)	A1-1	40	40	40	40				35	35	35	
	A1-2					40	40	40				
	A1-3	40										
	A1-4		40			40			35			
	A1-5			40			40			35		
	A1-6				40			40			35	
	A2											
	A3											
	B-1								15	15	15	
	B-2											
	B-3								15	15	15	
	B-4											
	B-5	15	15	15	15	15	15	15				
	B-6											
	C-2											
	C-5											
D-1												
D-2	5	5	5	5	5	5	5					
环氧树脂比例 (重量%)		80	80	80	80	80	80	80	70	70	70	
通式(1)中的R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> 为 氢原子的化合物的比例(重量%)		40	40	80	80	0	40	40	35	70	70	
复数粘度 (×10 <sup>2</sup> ) (Pa·s)		2.8	7.8	8	31	8.7	9.5	39	4.7	5.2	18	
损耗模量 (Pa)		1.6	2.8	1.8	3.6	3	2.2	4.5	2.5	1.4	3	
评估结果	集束性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	开纤性	经时前 评估	18	22.2	26.3	36	24.7	28.9	39.1	18.8	21.9	28
		经时前 判定	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		经时后 评估	21.3	26	29.5	40.1	29.7	33.2	44.1	22.6	24.2	31.6
		经时后 判定	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0172]

[表2]

		实施例									
		11	12	13	15	16	17	18	19	20	
非挥发份 组成 (重量%)	A1-1										
	A1-2	35	35	35							
	A1-3						35				
	A1-4	35			35			35			
	A1-5		35			35			35		
	A1-6			35							
	A2				35	35				40	
	A3						35	35	35	40	
	B-1	15	15	15			10	10	10		
	B-2				10	10					
	B-3	15	15	15							
	B-4									20	
	B-5				10	10	10	10	10		
	B-6				10	10	10	10	10		
	C-2										
	C-5										
D-1											
D-2											
环氧树脂比例 (重量%)		70	70	70	70	70	70	70	70	80	
通式(1)中的R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> 为 氢原子的化合物的比例(重量%)		0	35	35	0	35	0	0	35	0	
复数粘度 ( $\times 10^2$ ) (Pa·s)		5.3	5.9	21	54	58	6.1	30	33	55	
损耗模量 (Pa)		2.8	2.2	3.2	8.3	6.8	2.9	10.8	7.9	8.4	
评估结果	集束性		○	○	○	○	○	○	○	○	
	开纤性	经时前 评估	20.1	24.5	31.1	41.7	43	28.8	37.2	39.7	40.5
		经时前 判定	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
		经时后 评估	24.7	28.6	35	50.2	49.8	34.6	45.3	47.6	52.6
		经时后 判定	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○

[0173]

[表3]

[0174]

		实施例										
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
非挥发份 组成 (重量%)	A1-1											
	A1-2											
	A1-3				70	60	60	60	50	50	10	
	A1-4	35				10			20		40	
	A1-5		35				10			20		
	A1-6			35				10				
	A2											
	A3											
	B-1											
	B-2				15	15	15	15	15	15		
	B-3				15	15	15	15	15	15		
	B-4	10	10	10							30	
	B-5											
	B-6	20	20	20								
	C-2											
	C-5											
D-1	35	35	35							20		
D-2												
环氧树脂比例 (重量%)		35	35	35	70	70	70	70	70	70	50	
通式(1)中的R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> 为 氢原子的化合物的比例(重量%)		0	35	35	0	0	10	10	0	20	0	
复数粘度 (×10 <sup>2</sup> ) (Pa·s)		11	12	32	42	59	63	98	82	84	24	
损耗模量 (Pa)		3.2	2.5	4.3	5.4	9.7	7.6	10.2	11.4	9.4	5.1	
评估结果	集束性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	开纤性	经时前 评估	20.6	25	28.8	38.8	40.1	42.3	49.7	48.6	49	30.2
		经时前 判定	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		经时后 评估	24	26.5	31.2	46.7	49	50.2	58.9	57.2	56.5	40.1
		经时后 判定	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎

[表4]

		实施例										
		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	
非挥发份 组成 (重量%)	A1-1				40	40						
	A1-2						40		35			
	A1-3	10	10							35	20	20
	A1-4			45	15						45	
	A1-5	40				15	15	10	10			45
	A1-6		40									
	A2											
	A3			25								
	B-1			10	15	15	15	15	15	15	15	15
	B-2											
	B-3				15	15	15	15	15	15	15	15
	B-4	30	30									
	B-5			10								
	B-6			10								
	C-2				15	15	15	25	25			
	C-5									5	5	
D-1	20	20										
D-2												
环氧树脂比例 (重量%)		50	50	70	60	60	60	50	50	65	65	
通式(1)中的R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> 为 氢原子的化合物的比例(重量%)		40	40	0	40	55	15	45	10	0	45	
复数粘度 (×10 <sup>2</sup> ) (Pa·s)		24	84	64	17.2	18.8	20	27	28	27	29	
损耗模量 (Pa)		3.8	9.7	14.2	4	3.9	4.1	5.8	5.4	6.4	6.1	
评估结果	集束性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	开纤性	经时前 评估	33.4	46.3	49.3	26.7	29.9	31.2	38.8	40.3	34.6	36.2
		经时前 判定	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		经时后 评估	38.9	52.4	59.1	38.6	39.8	41.3	54	57.8	44	42.5
		经时后 判定	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎

[0175]

[表5]

		比较例							
		1	2	3	4	5	6	7	
非挥发份 组成 (重量%)	A1-2	35	35			20			
	A1-3	35	30	35		10	80		
	A1-4			35	70	50		40	
	A3							45	
	B-1	15	15					5	
	B-2			15	15				
	B-3	15	15	15	15				
	B-4					5			
	B-5						10	5	
	B-6					15	10	5	
	C-1								
	C-2		5						
	C-3								
	C-4								
C-5									
环氧树脂比例 (重量%)		70	65	70	70	80	80	85	
通式(1)中的R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> 为 氢原子的化合物的比例(重量%)		0	0	0	0	0	0	0	
复数粘度 (×10 <sup>2</sup> ) (Pa·s)		0.7	1.1	150	1400	490	1000	84	
损耗模量 (Pa)		0.4	0.8	13.2	37.8	24.8	24.3	19.5	
评估结果	集束性		×	×	○	○	○	○	
	开纤性	经时前 评估	-	-	58.4	108	84	57.6	54.3
		经时前 判定	-	-	○	×	×	○	○
		经时后 评估	-	-	70.4	140	114	86	87.6
		经时后 判定	-	-	×	×	×	×	×

[0176]

[表6]

		比较例						
		8	9	10	11	12	13	
非挥发份 组成 (重量%)	A1-2	35	20	35				
	A1-3		15		20			
	A1-4				15			
	A3							
	B-1	15				100		
	B-2							
	B-3	15	30					
	B-4				30			
	B-5			30				
	B-6						30	
	C-1		35					
	C-2							
	C-3				35			
	C-4			35				
	C-5	35					70	
环氧树脂比例 (重量%)		35	60	35	35	0	0	
通式(1)中的R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> 为 氢原子的化合物的比例(重量%)		0	0	0	0	0	0	
复数粘度 ( $\times 10^2$ ) (Pa·s)		37	105	107	134	< 0.1	1500	
损耗模量 (Pa)		27.6	10.8	4.2	13.7	< 0.1	44.4	
评估结果	集束性		○	○	○	○	×	○
	开纤性	经时前 评估	48	54.4	47.3	52.9	-	180
		经时前 判定	⊙	○	⊙	○	-	×
		经时后 评估	89	98.4	100	89.4	-	310
		经时后 判定	×	×	×	×	-	×

[0178] 由表1至6可知,实施例1至40的纤维用上浆剂含有环氧树脂(A)及表面活性剂(B),且在25℃、应变0.005、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的复数粘度为 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^4$ Pa·s,在120℃、应变1、频率1Hz的所述上浆剂的非挥发份的损耗模量为1至15Pa,故能够抑制纤维束的经时硬化。

[0179] 另一方面,由于所述复数粘度不在 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^4$ Pa·s的范围时(比较例3及9至11)、所述损耗模量不在1至15Pa的范围时(比较例2、7及8)、所述复数粘度及损耗模量均不在所述范围时(比较例1、4至6)、以及不含有环氧树脂(A)时(比较例12、13),集束性不足,故无法作为上浆剂使用,或无法解决抑制纤维束的经时硬化这样的课题。

[0180] 产业上的可利用性

[0181] 将基质树脂以强化纤维补强的纤维强化复合材料可用于汽车用途、航空及宇宙用途、运动休闲用途、一般产业用途等。强化纤维可列举碳纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维等各种无机纤维、芳纶纤维、聚酰胺纤维、聚乙烯纤维等各种有机纤维。