(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112424266 A
(43)申请公布日 2021.02.26

(21)申请号 201980047415.5
(22)申请日 2019.08.01
(30)优先权数据
2018-148316 2018.08.07 JP
2018-148317 2018.08.07 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.01.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/030184 2019.08.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/031834 JA 2020.02.13
(71)申请人 东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 大内山直也 大目裕千 白波濑彰彦
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 杨宏军
(51)Int.Cl.
C08J 5/04(2006.01)
B32B 5/28(2006.01)
D03D 1/00(2006.01)
D04H 3/04(2012.01)
D04H 3/115(2012.01)
D06M 17/00(2006.01)
C08L 67/00(2006.01)

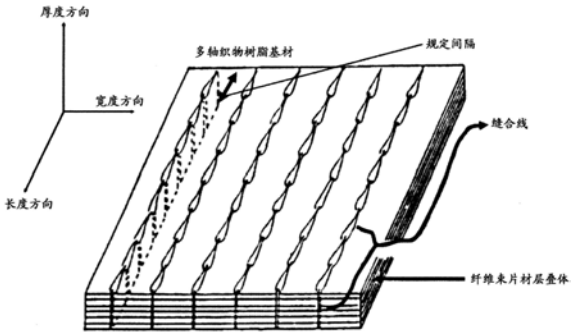
权利要求书2页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

多轴织物树脂基材及其制造方法

(57)摘要

多轴织物树脂基材,其是在多轴织物基材层叠体中含浸热固性树脂(B)而成的,所述多轴织物基材层叠体是将纤维束片材以改变角度的方式层叠而得到的,所述纤维束片材是利用由热塑性树脂(A)形成的缝合线缝合沿单向拉齐的纤维束而得到的,所述多轴织物基材层叠体在厚度方向上被另外的上述缝合线贯通,并且,其是通过上述另外的缝合线沿着长度方向设置规定间隔并往复从而经缝合得到的,构成上述缝合线的热塑性树脂(A)具有软化点,并且软化点高于上述热固性树脂(B)的树脂含浸温度。提供树脂的含浸性、高耐久性(耐水解性、耐热劣化性)、复合材料的力学物性优异、冲击后压缩强度(CAI)能够提高的多轴织物树脂基材。



CN 112424266 A

1.多轴织物树脂基材,其是在多轴织物基材层叠体中含浸热固性树脂(B)而成的,

所述多轴织物基材层叠体是将纤维束片材以改变角度的方式层叠而得到的,所述纤维束片材是利用由热塑性树脂(A)形成的缝合线缝合沿单向拉齐的纤维束而得到的,

所述多轴织物基材层叠体在厚度方向上被另外的所述缝合线贯通,并且,其是通过另外的所述缝合线沿着长度方向设置规定间隔并往复从而经缝合得到的,

所述热塑性树脂(A)具有软化点,并且所述软化点高于所述热固性树脂(B)的树脂含浸温度。

2.多轴织物树脂基材,其特征在于,其是在多轴织物中含浸热固性树脂(B)而成的,

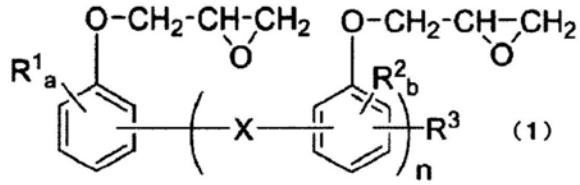
所述多轴织物是如下形成的,在将利用由热塑性树脂(A)形成的缝合线缝合沿单向拉齐的纤维束而得到的纤维束片材以改变角度的方式层叠而得到的多轴织物基材中,使另外的所述缝合线在厚度方向上贯通而制成层叠体,并且,对所述层叠体的表面与背面之间沿着表面方向设置规定间隔、且使另外的所述缝合线往复而缝合形成多轴织物,

所述热塑性树脂(A)具有软化点,并且所述软化点高于所述热固性树脂(B)的树脂含浸温度。

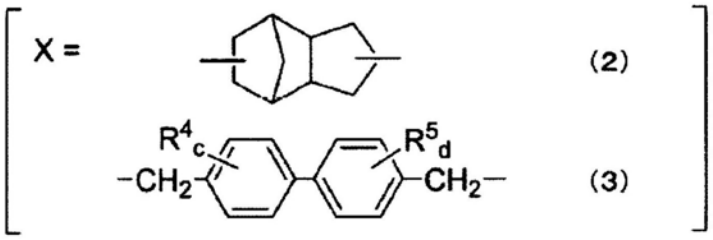
3.如权利要求1或2所述的多轴织物树脂基材,其中,所述热塑性树脂(A)包含羧基浓度为0～20eq/t的热塑性聚酯树脂组合物(C)。

4.如权利要求3所述的多轴织物树脂基材,其中,所述热塑性聚酯树脂组合物(C)是:相对于热塑性聚酯树脂100重量份配合有(a)下述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂0.05～5重量份及(b)下述通式(4)表示的还原型磷化合物0.01～1重量份的树脂组合物,

[化学式1]



(1)

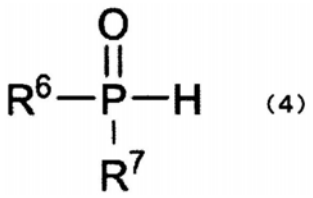


(2)

(3)

所述通式(1)中,X表示由所述通式(2)或(3)表示的二价基团;所述通式(1)及(3)中,R^1、R^2、R^4及R^5各自独立地表示碳原子数为1～8的烷基或碳原子数为6～10的芳基,各自可以相同也可以不同,R^3表示氢原子、碳原子数为1～8的烷基或碳原子数为6～10的芳基;所述通式(1)中,n表示大于0且为10以下的值;所述通式(1)及(3)中,a、c、d各自独立地表示0～4的整数,b表示0～3的整数,

[化学式2]



(4)

所述通式(4)中,R^6、R^7独立地选自氢、OM、碳原子数为1～20的烷基、碳原子数为2～20的亚烷基、碳原子数为6～20的芳基、碳原子数为1～20的烷基氧基、包含碳原子数为2～4的亚烷基的聚氧亚烷基、及碳原子数为6～20的芳基氧基,其中,O为带负电的氧原子,M为带正电的抗衡离子,并且,其中不包括R^6及R^7均为氢的情况;所述烷基、亚烷基、芳基、烷基氧基、聚氧亚烷基、及芳基氧基可以被任选地取代,被任选地取代时的取代基独立地选自OH基、卤素、COOH基、$COOR^8$基及NH_2基,其中,R^8为碳原子数1～4的烷基;所述烷基、亚烷基、芳基、烷基氧基、聚氧亚烷基、及芳基氧基被任选地取代时的取代数为1或2;另外,R^6及R^7也可以通过交联而连结。

5.如权利要求3或4所述的多轴织物树脂基材,其中,所述热塑性聚酯树脂组合物(C)为聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物。

6.如权利要求1～5中任一项所述的多轴织物树脂基材,其中,多轴织物基材的单位面积重量为10～2,000g/m^2。

7.如权利要求1～6中任一项所述的多轴织物树脂基材,其中,多轴织物基材与多孔状的热塑性树脂层通过所述另外的缝合线而被缝合一体化。

8.如权利要求7所述的多轴织物树脂基材,其中,多孔状的热塑性树脂层的单位面积重量为5～50g/m^2。

9.如权利要求7或8所述的多轴织物树脂基材,其中,多孔状的热塑性树脂层为热塑性树脂纤维的无纺布。

10.如权利要求1～9中任一项所述的多轴织物树脂基材,其中,所述纤维束包含碳纤维或玻璃纤维。

11.多轴织物树脂基材的制造方法,其是在多轴织物基材层叠体中含浸热固性树脂(B)并使所述热固性树脂(B)固化的多轴织物树脂基材的制造方法,

所述多轴织物基材层叠体是将纤维束片材以改变角度的方式层叠而得到的,所述纤维束片材是利用由热塑性树脂(A)形成的缝合线缝合沿单向拉齐的纤维束而得到的,所述多轴织物基材层叠体在厚度方向上被另外的所述缝合线贯通,并且,其是通过另外的所述缝合线沿着长度方向设置规定间隔并往复从而经缝合得到的,

所述热塑性树脂(A)具有软化点,并且所述软化点高于所述热固性树脂(B)的树脂含浸温度,

在与所述热固性树脂(B)的固化相伴的亚稳态相分离初始过程中,包括在形成(A)成分或(B)成分的结构周期为0.001～0.1μm的两相连续结构的工序之后制成结构周期为0.01～1μm的两相连续结构、或粒子间距离为0.01～1μm的分散结构的工序。

多轴织物树脂基材及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多轴织物树脂基材及其制造方法。

背景技术

[0002] 将碳纤维、芳族聚酰胺纤维用于增强材料的先进复合材料以航空航天领域为中心而谋求应用扩大，其中，三维织物增强复合材料具有较长的技术开发历史，一部分被实用化。特别地，近年来，从低成本化的观点考虑受到关注，研究技术开发正在推进。已知在利用织物技术得到的多层化纤维结构体中，有改良平面布用织机的开口方法而得到的双罗纹(interlock)织物和具有面外纱的多轴织物，特别是对于多轴织物而言，通过使斜向纱排列，从而获得良好的面内剪切特性，因此是作为复合材料预成型体有前途的技术。

[0003] 多轴织物技术中，缝合技术不可缺少，利用缝合线在厚度方向上进行贯通，沿着表面方向在层叠体的表面与背面之间往复缝合，可得到层叠结构体，由于卷曲部也少、表面平滑性优异，因此也适用于树脂含浸，在最近的技术开发中，以航空器、汽车领域为中心，除了对缝合线要求多轴织物的固定纱的功能以外，还强烈要求使用了赋予耐冲击性等附加价值的缝合线技术、赋予高耐久(耐水解性、耐热劣化性)的缝合线技术的高功能的多轴织物技术开发。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 例如，作为缝合线中使用热塑性聚酯树脂组合物的多轴织物，已知下述的专利文献1、2。

[0007] 专利文献1中公开了下述多轴织物，其是多轴织物基材与热塑性树脂膜通过缝合线进行缝合一体化而得到的。

[0008] 专利文献2中公开了一种复合片材，其是多轴织物基材与单向排列纤维增强片材(其层叠于多轴织物基材的至少一面上，且由树脂暂时粘接·束缚)通过沿该增强纤维片材方向排列的缝合线进行缝合一体化而得到的。

[0009] 专利文献1:日本特开2006-291369号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2006-150904号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 然而，专利文献1所记载的技术中，虽然得到了成型加工性及树脂含浸性优异的多轴织物，但缝合线的耐水解性、耐热劣化性未提高，此外，耐冲击性及压缩强度(CAI)也未改善，因此，并非能够满足实用的水平。

[0013] 专利文献2所记载的技术中,通过将热塑性树脂片材热熔接于多轴织物基材表面，表面平滑性、树脂含浸性提高，但另一方面，连结的缝合线的耐久性、耐冲击性未改善，在实用上存在课题。

[0014] 因此，本发明在于提供树脂的含浸性、复合材料的力学特性(机械物性、CAI)、耐水解性、耐热劣化性优异的多轴织物树脂基材。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 为了解决上述课题，本发明的纤维增强树脂基材具有以下的任意构成。即，

[0017] 多轴织物树脂基材，其是在多轴织物基材层叠体中含浸热固性树脂(B)而成的，

[0018] 所述多轴织物基材层叠体是将纤维束片材以改变角度的方式层叠而得到的，所述纤维束片材是利用由热塑性树脂(A)形成的缝合线缝合沿单向拉齐的纤维束而得到的，

[0019] 所述多轴织物基材层叠体在厚度方向上被另外的上述缝合线贯通，并且，其是通过上述另外的缝合线沿着长度方向设置规定间隔并往复从而经缝合得到的，

[0020] 上述热塑性树脂(A)具有软化点，并且上述软化点高于上述热固性树脂(B)的树脂含浸温度；

[0021] 或者，多轴织物树脂基材，其特征在于，其是在多轴织物中含浸热固性树脂(B)而成的，

[0022] 所述多轴织物是如下形成的，在将利用由热塑性树脂(A)形成的缝合线缝合沿单向拉齐的纤维束而得到的纤维束片材以改变角度的方式层叠而得到的多轴织物基材中，使另外的上述缝合线在厚度方向上贯通而制成层叠体，并且，对上述层叠体的表面与背面之间沿着表面方向设置规定间隔、且使另外的上述缝合线往复而缝合形成多轴织物，

[0023] 上述热塑性树脂(A)具有软化点，并且上述软化点高于上述热固性树脂(B)的树脂含浸温度。

[0024] 本发明的纤维增强树脂基材的制造方法具有以下的构成。即，

[0025] 多轴织物树脂基材的制造方法，其是在多轴织物基材层叠体中含浸热固性树脂(B)并使所述热固性树脂(B)固化的多轴织物树脂基材的制造方法，

[0026] 所述多轴织物基材层叠体是将纤维束片材以改变角度的方式层叠而得到的，所述纤维束片材是利用由热塑性树脂(A)形成的缝合线缝合沿单向拉齐的纤维束而得到的，所述多轴织物基材层叠体在厚度方向上被另外的上述缝合线贯通，并且，其是通过另外的上述缝合线沿着长度方向设置规定间隔并往复从而经缝合得到的，

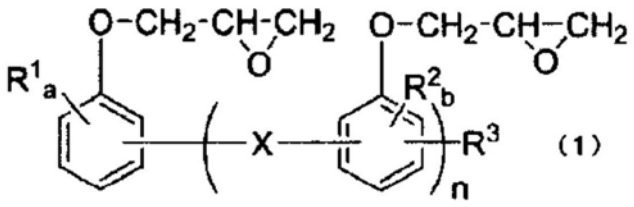
[0027] 上述热塑性树脂(A)具有软化点，并且上述软化点高于所述热固性树脂(B)的树脂含浸温度，

[0028] 在与上述热固性树脂(B)的固化相伴的亚稳态相分离初始过程中，包括在形成(A)成分或(B)成分的结构周期为0.001～0.1μm的两相连续结构的工序之后制成结构周期为0.01～1μm的两相连续结构、或粒子间距离为0.01～1μm的分散结构的工序。

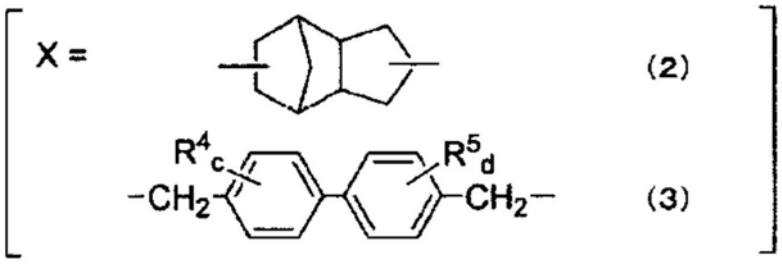
[0029] 就本发明的纤维增强树脂基材而言，上述热塑性树脂(A)优选包含羧基浓度为0～20eq/t的热塑性聚酯树脂组合物(C)。

[0030] 就本发明的纤维增强树脂基材而言，上述热塑性聚酯树脂组合物(C)优选为相对于热塑性聚酯树脂100重量份配合有(a)下述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂0.05～5重量份及(b)下述通式(4)表示的还原型磷化合物0.01～1重量份的树脂组合物。

[0031] [化学式1]

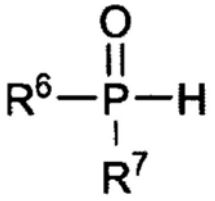


[0032]



[0033] (上述通式(1)中,X表示由上述通式(2)或(3)表示的二价基团。上述通式(1)及(3)中,R^1、R^2、R^4及R^5各自独立地表示碳原子数为1～8的烷基或碳原子数为6～10的芳基,各自可以相同也可以不同。R^3表示氢原子、碳原子数为1～8的烷基或碳原子数为6～10的芳基。上述通式(1)中,n表示大于0且为10以下的值。上述通式(1)及(3)中,a、c、d各自独立地表示0～4的整数,b表示0～3的整数。)

[0034] [化学式2]

[0035] 

[0036] (上述通式(4)中,R^6、R^7独立地选自氢(其中,不包括R^6及R^7均为氢的情况)、OM(其中,O为带负电的氧原子,M为带正电的抗衡离子)、碳原子数为1～20的烷基、碳原子数为2～20的亚烷基、碳原子数为6～20的芳基、碳原子数为1～20的烷基氧基、包含碳原子数为2～4的亚烷基的聚氧亚烷基、及碳原子数为6～20的芳基氧基。上述烷基、亚烷基、芳基、烷基氧基、聚氧亚烷基、及芳基氧基可以被任选地取代,被任选地取代的取代基独立地选自OH基、卤素、COOH基、$COOR^8$基(其中,R^8为碳原子数为1～4的烷基)及NH_2基。上述烷基、亚烷基、芳基、烷基氧基、聚氧亚烷基、及芳基氧基被任选地取代时的取代数为1或2。另外,R^6及R^7也可以通过交联而连结。)

[0037] 就本发明的纤维增强树脂基材而言,上述热塑性聚酯树脂组合物(C)优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物。

[0038] 就本发明的纤维增强树脂基材而言,多轴织物基材的单位面积重量优选为10～2,000g/m^2。

[0039] 就本发明的纤维增强树脂基材而言,多轴织物基材与多孔状的热塑性树脂层优选通过另外的上述缝合线而被缝合一体化。

[0040] 就本发明的纤维增强树脂基材而言,多孔状的热塑性树脂层的单位面积重量优选为5～50g/m^2。

[0041] 就本发明的纤维增强树脂基材而言,多孔状的热塑性树脂层优选为热塑性树脂纤维的无纺布。

[0042] 就本发明的纤维增强树脂基材而言，上述纤维束优选包含碳纤维或玻璃纤维。

[0043] 发明的效果

[0044] 根据本发明，通过将耐水解性、耐热劣化性、冲击后压缩强度优异的热塑性聚酯树脂组合物用于缝合线，从而能够得到高耐久、高冲击强度并且易含浸性的多轴织物树脂基材。

附图说明

[0045] [图1]为示出本发明的纤维增强树脂基材的一例的立体图。

[0046] [图2]为示出本发明的纤维增强树脂基材的层叠构成的一例的、下述多轴织物基材($(+45°/0°/-45°/90°)_{2s}$)的厚度方向的截面图，所述多轴织物基材是以任意角度、使层叠数为16层、以1mm的层叠厚度层叠而成的。

具体实施方式

[0047] 以下，详细地说明本发明的实施方式。

[0048] 热塑性树脂(A)

[0049] 本发明中，缝合线中使用的热塑性树脂(A)可以为结晶性树脂，也可以为非晶性树脂，(A)成分的软化点高于多轴织物基材中含浸的热固性树脂(B)的树脂含浸温度。本说明书中，所谓“软化点”，是指缝合线达到该温度以上时缝合线软化/熔融的温度，具体而言，在缝合线由结晶性树脂形成的情况下，是指熔点，由非晶性树脂形成的情况下，是指玻璃化转变点。缝合线由结晶性树脂形成的情况下，优选的软化点(即熔点)为140℃以上，更优选为180℃以上。缝合线由非晶性树脂形成的情况下，优选的软化点(即玻璃化转变点)为130℃以上，更优选为160℃以上。若由热塑性树脂(A)形成的缝合线的软化点低于热固性树脂(B)的树脂含浸温度，则在树脂含浸时，可观察到(A)成分与热固性树脂相容而增稠的倾向，含浸性变差。

[0050] 热固性树脂(B)

[0051] 本发明中，所谓“树脂含浸温度”，是使热固性树脂(B)含浸于本发明的多轴织物层叠基材时的温度，是指热固性树脂(B)具有流动性的水平的温度状态。若过度升温至本发明的树脂含浸温度以上，会达到固化温度，引起剧烈的粘度上升，造成含浸不良。

[0052] 本发明中使用的热固性环氧树脂(B)优选为以酚类、胺类、羧酸类、分子内不饱和碳等化合物为前体的环氧树脂。

[0053] 作为以酚类为前体的缩水甘油基醚型环氧树脂，可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、具有联苯骨架的环氧树脂、苯酚Novolac型环氧树脂、甲酚Novolac型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、具有萘骨架的环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、二苯基芴型环氧树脂、各自的各种异构体或烷基、卤素取代物等。另外，包含酚类的环氧树脂经氨基甲酸酯、异氰酸酯改性而成的化合物等也包括在该类型中。

[0054] 作为以胺类为前体的缩水甘油基胺型环氧树脂，可举出四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、苯二甲胺的缩水甘油基化合物、三缩水甘油基氨基苯酚、缩水甘油基苯胺的各自的位置异构体、经烷基、卤素取代的取代物。

[0055] 作为以羧酸前体的环氧树脂，可举出邻苯二甲酸的缩水甘油基化合物、六氢邻苯二甲酸、二聚酸的缩水甘油基化合物的各种异构体。

[0056] 作为以分子内不饱和碳为前体的环氧树脂，例如可举出脂环式环氧树脂。

[0057] 本发明中的环氧树脂的环氧当量优选为90以上3,000以下。环氧当量大于3,000时，存在树脂的粘度变高的情况，将树脂组合物制成预浸料坯时，有时粘性、悬垂性降低。另外，小于90时，存在树脂的交联密度变高、固化物变脆的情况。

[0058] 作为本发明中的环氧树脂的固化剂，只要使环氧树脂固化即可，没有特别限定。可以为胺、酸酐等进行加成反应的固化剂，可以为引起阳离子聚合、阴离子聚合等加成聚合的固化催化剂，也可以并用2种以上的固化剂。作为固化剂，优选地，具有氨基、酸酐基、叠氮基的化合物是合适的。例如，首先可举出双氰胺、脂环式胺、脂肪族胺、芳香族胺、氨基苯甲酸酯类、各种酸酐、苯酚Novolac树脂、甲酚Novolac树脂、咪唑衍生物、叔丁基邻苯二酚等酚系化合物，还可举出三氟化硼络合物、三氯化硼络合物这样的路易斯酸络合物等。作为进行加成反应的固化剂的添加量，相对于环氧基1当量而言，优选为0.5～1.5当量。少于0.5当量时，树脂未完全固化，无法获得良好的机械特性。另外，多于1.5当量时，固化剂的未反应物大量残留，无法获得良好的机械特性。作为固化催化剂的添加量，没有特别限定，相对于环氧树脂100重量份，优选为0.1～5重量份。

[0059] 热塑性聚酯树脂组合物(C)

[0060] 作为构成本实施方式中的缝合线的热塑性树脂(A)，特别优选使用热塑性聚酯树脂组合物(C)。由此，与使用聚酰胺等吸水性高的树脂的情况相比，能够提高复合材料的耐水性。结果，可使本实施方式的多轴织物树脂基材合适地用于航空器的1次结构部件等成型体。

[0061] 就本发明中使用的热塑性聚酯树脂组合物(C)而言，优选相对于热塑性聚酯树脂100重量份配合有(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂0.05～5重量份及(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物0.01～1重量份。热塑性聚酯树脂的注射成型性、机械物性优异，但酯键容易因水解而分解，结果羧基浓度增加。伴随羧基浓度的增加，热塑性聚酯树脂的分子量降低被促进，机械物性降低。本发明中，通过与热塑性聚酯树脂一同配合(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂，因水解而产生的热塑性聚酯树脂的羧基与(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的环氧基反应，能够抑制羧基浓度的增加，且能够维持热塑性聚酯树脂本来的高机械物性。

[0062] 此外，热塑性聚酯树脂在高温环境下因氧化劣化而导致酯基分解，因此羧基浓度增加，耐水解性、强度变差。因此，当长时间暴露于高温环境下时、于高温熔融滞留时，即使配合(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂，也存在耐水解性不充分的情况。因此，通过进一步配合(b)还原型磷系化合物，能够利用(b)还原型磷系化合物将因氧化劣化而产生的有机过氧化物还原，抑制作为分解物而生成的羧基的增加。

[0063] <热塑性聚酯树脂>

[0064] 本发明中，热塑性聚酯树脂组合物(C)所使用的热塑性聚酯树脂是以选自由(1)二羧酸或其酯形成性衍生物和二醇或其酯形成性衍生物、(2)羟基羧酸或其酯形成性衍生物、以及(3)内酯组成的组中的至少一种残基为主结构单元的聚合物或共聚物。此处，所谓“作为主结构单元”，是指在全部结构单元中具有50摩尔%以上的选自由上述(1)～(3)组成的

组中的至少一种残基，具有80摩尔％以上的这些残基是优选方式。这些之中，从机械物性、耐热性更优异的方面考虑，以(1)二羧酸或其酯形成性衍生物和二醇或其酯形成性衍生物的残基为主结构单元的聚合物或共聚物是优选的。

[0065] 作为上述的二羧酸或其酯形成性衍生物，例如，可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、双(对羧基苯基)甲烷、蒽二甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸、5-四丁基鏻间苯二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠等芳香族二羧酸、草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸(dodecanedioic acid)、丙二酸、戊二酸、二聚酸等脂肪族二羧酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸等脂环式二羧酸及它们的酯形成性衍生物等。可以使用它们中的两种以上。

[0066] 另外，作为上述的二醇或其酯形成性衍生物，例如，可举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、十亚甲基二醇、环己烷二甲醇、环己烷二醇、二聚物二醇等碳原子数为2～20的脂肪族或脂环式二醇、聚乙二醇、聚-1,3-丙二醇、聚四亚甲基二醇等分子量200～100,000的长链二醇、4,4'-二羟基联苯、氢醌、叔丁基氢醌、双酚A、双酚S、双酚F等芳香族二氧基化合物及它们的酯形成性衍生物等。可以使用它们中的两种以上。

[0067] 作为以二羧酸或其酯形成性衍生物和二醇或其酯形成性衍生物为结构单元的聚合物或共聚物，例如，可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸丙二醇酯、聚间苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸丙二醇酯/聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚间苯二甲酸丁二醇酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚萘苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚萘二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚癸二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯/间苯二甲酸-5-磺酸钠、聚对苯二甲酸丁二醇酯/间苯二甲酸-5-磺酸钠、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚乙二醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚乙二醇、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚四亚甲基二醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚四亚甲基二醇、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚间苯二甲酸丙二醇酯/聚四亚甲基二醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚间苯二甲酸丁二醇酯/聚四亚甲基二醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚琥珀酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚己二酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚己二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚癸二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚癸二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚间苯二甲酸丙二醇酯/聚己二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚间苯二甲酸丁二醇酯/聚琥珀酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚间苯二甲酸丁二醇酯/聚己二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚间苯二甲酸丁二醇酯/聚癸二甲酸丁二醇酯等芳香族聚酯树脂等。此处，“/”表示共聚物。

[0068] 这些之中，从进一步提高机械物性及耐热性的观点考虑，更优选为以芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物的残基和脂肪族二醇或其酯形成性衍生物的残基为主结构单元的聚合物或共聚物，进一步优选为以对苯二甲酸、萘二甲酸或其酯形成性衍生物的残基和选自丙二醇、丁二醇中的脂肪族二醇或其酯形成性衍生物的残基为主结构单元的聚合物或共聚物。

[0069] 其中，特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸丙二醇酯/聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚间苯二甲酸丁二醇酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚

萘二甲酸丙二醇酯及聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚萘二甲酸丁二醇酯等芳香族聚酯树脂，从成型性、耐热性优异的方面考虑，进一步优选聚对苯二甲酸乙二醇酯。另外，也可以以任意的含量使用它们中的两种以上。

[0070] 本发明中，相对于构成以上述的二羧酸或其酯形成性衍生物的残基和二醇或其酯形成性衍生物的残基为主结构单元的聚合物或共聚物的全部二羧酸而言，对苯二甲酸或其酯形成性衍生物的比例优选为30摩尔％以上，更优选为40摩尔％以上。

[0071] 本发明中，作为热塑性聚酯树脂，也可以使用熔融时能够形成各向异性的液晶性聚酯树脂。作为液晶性聚酯树脂的结构单元，例如，可举出芳香族氧基羰基单元、芳香族二氧基单元、芳香族及/或脂肪族二羰基单元、亚烷基二氧基单元及芳香族亚氨基氧基单元等。

[0072] 从流动性、耐水解性及耐热性的方面考虑，本发明中使用的热塑性聚酯树脂的羧基末端基团量优选为20eq/t以下，更优选为15eq/t以下。羧基末端基团量的下限值为0eq/t。其中，热塑性聚酯树脂的羧基末端基团量是使热塑性聚酯树脂溶解于邻甲酚/氯仿溶剂中后，用乙醇性氢氧化钾进行滴定所测得的值。

[0073] 从进一步提高机械物性的方面考虑，本发明中使用的热塑性聚酯树脂的重均分子量(Mw)优选在超过8,000且为500,000以下的范围内，更优选在超过8,000且为300,000以下的范围内，进一步优选在超过8,000且为250,000以下的范围内。本发明中，热塑性聚酯树脂的Mw是通过使用六氟异丙醇作为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)测定的以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)换算的值。

[0074] 本发明中使用的热塑性聚酯树脂可利用已知的缩聚法、开环聚合法等制造。制造方法可以为间歇聚合及连续聚合中的任意，另外，也可以应用酯交换反应及基于直接聚合的反应中的任意，从生产率的观点考虑，优选为连续聚合，另外，更优选使用直接聚合。

[0075] 本发明中使用的热塑性聚酯树脂为通过以二羧酸或其酯形成性衍生物和二醇或其酯形成性衍生物为主成分的缩合反应得到的聚合物或共聚物时，可以通过将二羧酸或其酯形成性衍生物和二醇或其酯形成性衍生物进行酯化反应或酯交换反应、接着进行缩聚反应来制造。

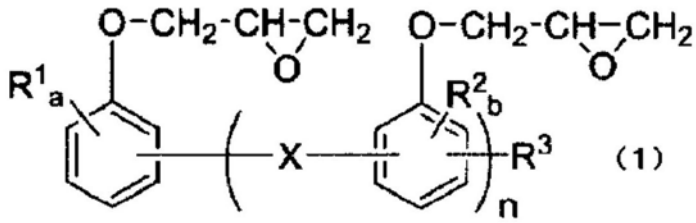
[0076] 为了使酯化反应或酯交换反应及缩聚反应有效地进行，这些反应时优选添加聚合反应催化剂。作为聚合反应催化剂的具体例，可举出钛酸的甲基酯、四正丙基酯、四正丁基酯、四异丙基酯、四异丁基酯、四叔丁基酯、环己基酯、苯基酯、苄基酯、甲苯基酯或它们的混合酯等有机钛化合物、二丁基氧化锡、甲基苯基氧化锡、四乙基锡、六乙基二氧化锡、环六己基二氧化锡、双十二烷基氧化锡、三乙基氢氧化锡、三苯基氢氧化锡、乙酸三异丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二苯基锡、单丁基三氯化锡、二丁基二氯化锡、三丁基氯化锡、二丁基硫化锡、丁基羟基氧化锡、甲基亚锡酸、乙基亚锡酸、丁基亚锡酸等烷基亚锡酸等锡化合物、四正丁氧基锆等氧化锆化合物、三氧化锑及乙酸锑等锑化合物等。可以使用它们中的两种以上。

[0077] 这些聚合反应催化剂中，优选有机钛化合物及锡化合物，进一步优选使用钛酸的四正丁基酯。相对于热塑性聚酯树脂100重量份而言，聚合反应催化剂的添加量优选为0.01～0.2重量份的范围。

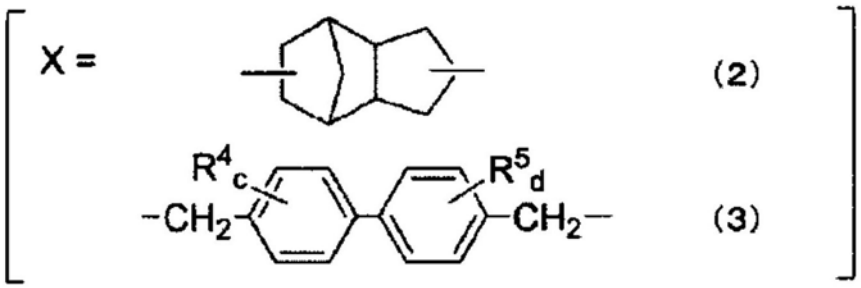
[0078] <(a)Novolac型环氧树脂>

[0079] 本发明中，热塑性聚酯树脂组合物(C)优选在热塑性聚酯树脂中配合(a)下述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂。如前文所述，热塑性聚酯树脂有容易因水解而劣化的倾向，但通过配合(a)下述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂，能够提高耐水解性。另外，通过选择上述(a)特定结构的Novolac型环氧树脂，能够抑制湿热环境下的(b)还原型磷系化合物的渗出。可以配合它们中的两种以上。

[0080] [化学式3]



[0081]



[0082] 上述通式(1)中，X表示上述通式(2)或(3)表示的二价基团。上述通式(1)及(3)中，R^1、R^2、R^4及R^5各自独立地表示碳原子数为1～8的烷基或碳原子数为6～10的芳基，各自可以相同也可以不同。R^3表示氢原子、碳原子数为1～8的烷基或碳原子数为6～10的芳基。上述通式(1)中，n表示大于0且为10以下的值。上述通式(1)及(3)中，a、c、d各自独立地表示0～4的整数，b表示0～3的整数。

[0083] 从进一步提高长期耐水解性的观点考虑，上述通式(1)中的X优选为上述通式(2)表示的二价基团。

[0084] 作为碳原子数为1～8的烷基，例如，可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等。这些中，从反应性的方面考虑，优选甲基。作为碳原子数为6～10的芳基，例如，可举出苯基、甲基苯基、二甲基苯基、萘基等。这些之中，从反应性的方面考虑，优选苯基。从反应性的方面考虑，a、b、c及d优选为0或1。

[0085] 本发明中，相对于热塑性聚酯树脂100重量份而言，(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的优选配合量为0.05～5重量份。(a)成分的配合量在上述优选的范围内时，长期耐水解性优异，另一方面，耐热性不易降低，滞留稳定性优异。

[0086] 另外，本发明中，(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的配合量的优选范围可以根据(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的环氧当量来设定。例如，相对于来自在热塑性聚酯树脂组合物中配合的热塑性聚酯树脂的羧基末端基团的量而言的、来自在热塑性聚酯树脂组合物中配合的(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的环氧基的量之比(环氧基配合量(eq/g)/羧基配合量(eq/g))优选为1～7。(环氧基配合量(eq/g)/羧基配合量(eq/g))为1以上时，能够进一步提高长期耐水解性。优选为2以上。另外，(环氧基配合量(eq/g)/羧基配合量(eq/g))为7以下时，能够以更高的水平同时实现滞留稳定性、耐热

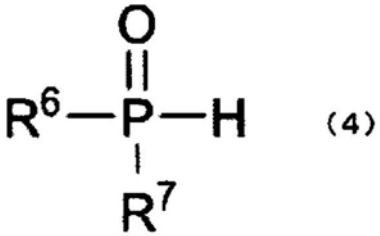
性、机械物性。优选为6以下，更优选为5以下。

[0087] 需要说明的是，本发明中，来自在热塑性聚酯树脂组合物(C)中配合的热塑性聚酯树脂的羧基末端基团的量可以根据热塑性聚酯成分的羧基末端基团浓度、和(C)热塑性聚酯树脂组合物整体中的热塑性聚酯成分的配合比例而求出。热塑性聚酯树脂的羧基末端基团浓度可以通过下述方式算出：使热塑性聚酯树脂溶解于邻甲酚/氯仿(2/1，vol/vol)混合溶液中，针对得到的溶液，以1％溴酚蓝为指示剂，用0.05mol/L的乙醇性氢氧化钾进行滴定。

[0088] <(b)还原型磷系化合物>

[0089] 本发明中，热塑性聚酯树脂组合物(C)优选在热塑性聚酯树脂中还配合有(b)下述通式(4)表示的还原型磷系化合物。如前文所述，就配合有(a)通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的聚酯组合物而言，有时在高温环境下因氧化劣化而羧基增加，耐水解性降低，但通过进一步配合(b)下述通式(4)表示的还原型磷系化合物，即使在高温环境下也能够抑制由氧化劣化导致的羧基的增加，维持优异的耐水解性。

[0090] [化学式4]

[0091] 

(4)

[0092] (上述通式(4)中，R^6、R^7独立地选自氢(其中，不包括R^6及R^7均为氢的情况)、OM(其中，O为带负电的氧原子，M为带正电的抗衡离子)、碳原子数为1～20的烷基、碳原子数为2～20的亚烷基、碳原子数为6～20的芳基、碳原子数为1～20的烷基氧基、包含碳原子数为2～4的亚烷基的聚氧亚烷基、及碳原子数为6～20的芳基氧基。上述烷基、亚烷基、芳基、烷基氧基、聚氧亚烷基、及芳基氧基可以被任选地取代，被任选地取代的取代基独立地选自OH基、卤素、COOH基、$COOR^8$基(其中，R^8为碳原子数为1～4的烷基)及NH_2基。上述烷基、亚烷基、芳基、烷基氧基、聚氧亚烷基、及芳基氧基被任选地取代时的取代数为1或2。另外，R^6及R^7也可以通过交联而连结。)

[0093] 作为(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物，具体而言，可举出膦酸酯化合物、亚膦酸酯化合物等。

[0094] 作为膦酸酯化合物，例如，可举出膦酸、膦酸烷基酯、膦酸芳基酯、及它们的金属盐等。具体而言，可举出膦酸二甲酯、膦酸二乙酯、膦酸二苯基酯、膦酸的金属盐等。

[0095] 作为亚膦酸酯化合物，例如，可举出次磷酸、次磷酸烷基酯、次磷酸芳基酯、烷基化次磷酸、芳基化次磷酸、它们的烷基酯或芳基酯、以及它们的金属盐等。具体而言，可举出次磷酸、次磷酸甲酯、次磷酸乙酯、次磷酸丙酯、次磷酸异丙酯、次磷酸丁酯、次磷酸苯基酯、次磷酸甲苯酯、次磷酸二甲苯酯、次磷酸联苯酯、次磷酸萘酯、次磷酸蒽酯、它们的烷基酯或芳基酯、以及它们的金属盐等。

[0096] 这些之中，从抑制热塑性聚酯树脂的氧化劣化、并且抑制(a)通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的氧化劣化、能够进一步提高成型品的耐水解性的方面考虑，优选为亚磷酸的金属盐或次磷酸的金属盐，进一步优选为次磷酸的金属盐，特别优选为次磷酸的钠

盐。

[0097] 另外，相对于热塑性聚酯树脂100重量份而言，(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物的优选配合量为0.01～1重量份。还原型磷系化合物的配合量在上述优选范围内时，可获得提高耐氧化劣化性的效果，另一方面，有机械物性优异、耐水解性优异的倾向。还原型磷系化合物的配合量下限更优选为0.02重量份以上，进一步优选为0.05重量份以上。还原型磷系化合物的配合量上限更优选为0.5重量份以下，进一步优选为0.3重量份以下。

[0098] 本发明中使用的热塑性聚酯树脂组合物(C)中，作为用于赋予以往的技术无法实现的耐水解性的第一要素，优选通过配合(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂及(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物，从而利用反应使热塑性聚酯树脂中原本存在的羧基减少。从该观点考虑，相对于熔融混炼后的热塑性聚酯树脂组合物(C)中的羧基浓度、即热塑性聚酯树脂、热塑性聚酯树脂与(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的反应物、以及热塑性聚酯树脂与(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物的反应物的总量而言，来自热塑性聚酯树脂的羧基浓度、来自热塑性聚酯树脂与(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的反应物的羧基浓度、以及热塑性聚酯树脂与(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物的反应物的羧基浓度优选尽可能低，优选为20eq/t以下，进一步特别优选为15eq/t以下。最优选方式为0eq/t。

[0099] 需要说明的是，相对于热塑性聚酯树脂组合物(C)中的热塑性聚酯树脂、热塑性聚酯树脂与(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的反应物、以及热塑性聚酯树脂与(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物的反应物的总量而言的、来自热塑性聚酯树脂的羧基浓度、来自热塑性聚酯树脂与(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的反应物的羧基浓度、以及来自热塑性聚酯树脂与(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物的反应物的羧基浓度可通过下述方式算出：使(A)热塑性聚酯树脂组合物溶解于邻甲酚/氯仿(2/1，vol/vol)混合溶液中，针对得到的溶液，以1％溴酚蓝为指示剂，利用0.05mol/L乙醇性氢氧化钾进行滴定。如前文所述，通过对热塑性聚酯树脂配合(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂，能够降低羧基量，通过进一步配合(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物，能够抑制熔融混炼时的热塑性聚酯树脂的氧化劣化、使羧基量进一步降低，是优选的。

[0100] 作为用于赋予以往的技术无法实现的耐水解性的第二要素，优选使因热塑性聚酯树脂的水解而新生成的羧基与环氧基反应，抑制羧基的增加。从该观点考虑，熔融混炼后的热塑性聚酯树脂组合物(C)中的环氧基浓度优选为20eq/t以上，进一步优选为30eq/t以上，特别优选为40eq/t以上。另外，热塑性聚酯树脂组合物(C)中的环氧基浓度为150eq/t以下时，能够以更高的水平同时实现长期耐水解性、高温下的滞留稳定性、机械物性，是优选的。更优选为130eq/t以下。需要说明的是，热塑性聚酯组合物中的环氧基浓度可通过下述方式算出：使热塑性聚酯树脂组合物(C)溶解于邻甲酚/氯仿(2/1，vol/vol)混合溶液中，然后加入乙酸及三乙基溴化铵/乙酸溶液，利用0.1mol/L高氯酸乙酸进行电位差滴定。

[0101] 本发明中使用的热塑性聚酯树脂组合物(C)通过通常的熔融混炼而得到。熔融混炼可举出下述方法作为代表例：供给至单螺杆、双螺杆的挤出机、班布里混合器、捏合机、及辊式混合机等通常已知的熔融混炼机，于树脂组合物的熔融峰温度+5～100℃的加工温度的温度进行混炼；等等。此时，原料的混合顺序没有特别限定，可以使用下述中的任意方法：将全部原材料配合后利用上述的方法进行熔融混炼的方法；配合一部分的原材料后，利用

上述的方法进行熔融混炼,进一步配合残留余的原材料进行熔融混炼的方法;或者,配合一部分的原材料后,通过单螺杆或双螺杆的挤出机,在熔融混炼中使用侧进料器将残留的原材料混合的方法;等等。

[0102] 另外,关于少量添加剂成分,当然也可以利用上述的方法等将其他成分混炼并进行粒料化后,在成型前添加而供于成型。另外,本发明中,针对本发明的树脂组合物,可以在不损害特性的范围内,以改性为目的,添加以下这样的化合物。可以配合聚环氧烷低聚物系化合物、硫醚系化合物、酯系化合物、有机磷系化合物等增塑剂、有机磷化合物、聚醚醚酮等结晶成核剂、褐煤酸蜡类、硬脂酸锂、硬脂酸铝等金属皂、乙二胺·硬脂酸·癸二酸缩聚物、有机硅系化合物等脱模剂、次磷酸盐等防着色剂、(3,9-双[2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧基)-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷)等这样的酚系抗氧化剂、(双(2,4-二异丙苯基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯)等这样的磷系抗氧化剂、以及水、润滑剂、抗紫外线剂、着色剂、发泡剂等通常的添加剂。上述任何化合物超出组合物整体的20重量%时,树脂本身的特性会受损,因此不优选,可以添加10重量%以下,进一步优选添加1重量%以下。

[0103] 本发明所用的使用了热塑性树脂(A)的缝合线的纤维形态为长丝,可以为在长度方向上均匀、有粗细的形态,纤维的截面形状可以为圆形、三角、L型、T型、Y型、W型、八叶型、扁平型(平面度1.3～4左右,有W型、I型、回旋镖型、波型、串丸型、蚕茧型、长方体型等)、狗骨头型等多边形型、多叶型、中空型、不规则型。

[0104] 作为本发明所用的使用了热塑性树脂(A)的缝合线的纱条形态,为复丝纱、单丝纱,从实现本发明目的的方面考虑,优选复丝纱。

[0105] 就优选的单丝纤度而言,复丝纱的情况下,为0.01～10dtex的范围,更优选为0.1～10dtex的范围,特别优选为0.5～5dtex的范围,单丝纱的情况下,为10～100,000dtex的范围。另外,优选的总纤度为10～100,000dtex,更优选为30～50,000dtex。

[0106] 就本发明涉及的多轴织物树脂基材而言,在与含浸的热固性环氧树脂(B)的固化反应相伴的亚稳态相分离初始过程中,优选在形成(A)成分或(B)成分的结构周期为0.001～0.1μm的两相连续结构后,进一步发展成结构周期为0.01～1μm的两相连续结构、或粒子间距离为0.01～1μm的分散结构。

[0107] 通过控制在上述范围的两相连续结构、或粒子间距离,能够呈现优异的耐冲击性及压缩特性。

[0108] 另外,为了确认这些两相连续结构、或分散结构,优选确认规则的周期结构。例如,除了通过光学显微镜观察、透射电子显微镜观察来确认形成两相连续结构以外,还需要在使用小角X射线散射装置或光散射装置进行的散射测定中确认出现散射极大。该散射测定中的散射极大的存在是具有带一定周期的规律的相分离结构的证明,就该周期Λm(nm)而言,在两相连续结构的情况下,与结构周期相对应,在分散结构的情况下,与粒子间距离相对应。另外,该值可使用散射光在散射体内的波长λ(nm)、提供散射极大的散射角θm(deg),利用下式(1)计算。

[0109] $\Lambda m = (\lambda/2)/\sin(\theta m/2)$ ・・・(1)

[0110] 另外,即使两相连续结构中的结构周期或分散结构中的粒子间距离的尺寸在上述的范围内,若有一部分结构上粗大的部分等,则例如在受到冲击时,有时以此为起点,破坏

进展等，无法获得本来的特性。因此，本发明的两相连续结构中的结构周期或分散结构中的粒子间距离的均匀性是重要的。该均匀性可通过上述的小角X射线散射测定或光散射测定来评价。

[0111] 此外，本发明的亚稳态相分离初始过程如下定义。

[0112] 在亚稳态相分离中，在使暂时于相容区域的温度均匀地相容的混合体系的温度快速地成为不稳定区域的温度时，体系朝向共存组成快速地开始相分离。此时浓度在一定的波长处被单色化，以结构周期(Λ_m)(单位nm)形成两分离相均连续而有规律地缠结的两相连续结构。形成该两相连续结构后，将其结构周期保持恒定而仅两相的浓度差增大的过程称为亚稳态相分离的初始过程。

[0113] 此外，上述的亚稳态相分离的初始过程中的结构周期(Λ_m)(单位nm)在热力学上有下式这样的关系。

[0114] $\Lambda_m \sim [|T_s-T|/T_s]^{-1/2}$($T_s$为亚稳态曲线上的温度)

[0115] 在亚稳态相分离中，在经历这样的初始过程后，会经历波长的增大和浓度差的增大同时发生的中期过程、浓度差达到共存组成后自相似地发生波长增大的后期过程，最终进行至分离为宏观的2相，本发明中，只要是在最终分离成宏观的2相之前的到达所期望的结构周期的阶段将结构固定即可。

[0116] 本发明中，所谓多轴织物基材，是指以下述方式得到的织物：针对将沿单向拉齐的纤维束片材以改变角度的方式层叠而得到的层叠体(多轴织物基材)，利用由热塑性树脂(A)形成的缝合线在该层叠体的厚度方向贯通，沿着层叠体的表面方向往复而将层叠体的表面与背面之间缝合。另外，本发明中，将多轴织物基材缝合的缝合线可以作为将本发明的热塑性树脂(A)的缝合线用于芯部、将低熔点聚合物线用于鞘部的鞘芯结构线使用，也可以通过加热成型使缝合线熔融。

[0117] 另外，为了避免因缝合导致的表面凹凸，可以将多轴织物基材与多孔状的热塑性树脂层(包括具有树脂能够通过的通孔的膜、无纺布)层叠(各自使用一片或多片，在多轴织物基材的单面、两面及或层间层叠)后用缝合线缝合一体化，也可以利用树脂将单向排列增强纤维片材(包括在该增强纤维片材的单面或两面热熔接有上述热塑性树脂片材的制品)粘接·束缚在多轴织物基材的单面或两面，并用缝合线缝合一体化。

[0118] 多孔状是指沿平面上的厚度方向开有孔的形状，为该形态时，不仅能够在多轴织物基材的厚度方向上确保基体树脂、空气的流路，而且由于具有平面方向的连接，因此能够提高使用增强纤维纱条时的宽度稳定性、或者提高使用增强纤维纱条组、布帛时的基材的形态稳定性。作为形成该多孔状的热塑性树脂层的树脂材料，例如可举出无纺布状、毡状、网状、网眼状、机织物状、针织物状、短纤维组状、穿孔膜状、多孔膜状等。其中，无纺布、毡或网眼状物能够廉价地获得，并且在平面方向上也可形成基体树脂、空气的流路，因此高度呈现上述的效果，故优选。该树脂材料为无纺布时，所构成的纤维的纤维直径优选为1μm以上且小于100μm，更优选为5μm以上且小于80μm，进一步优选为10μm以上且小于60μm。纤维直径在上述优选范围内时，树脂材料的表面积小，在后述的树脂含浸工序中，不妨碍树脂的流动，另一方面，制成FRP时的增强纤维基材层间的厚度变小，纤维体积含有率(Vf)不易降低。

[0119] 本发明中使用的多孔状的热塑性树脂层可以使用选自由聚酰胺、聚丙烯、聚砜、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、芳香族聚酰胺、芳香族聚酯、聚亚芳基硫醚、芳香族聚

碳酸酯、聚芳醚、热塑性聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯组成的组中的一种或两种以上的树脂。另外，根据用途，也可以与一部分热固性树脂混合而使用。其中，从高耐热性、高强度、片材加工性的方面考虑，特别优选使用聚酰胺、芳香族聚酰胺、聚亚芳基硫醚、聚醚酰亚胺。

[0120] 作为多孔状的热塑性树脂层的单位面积重量，优选5～50g/m^2，进一步优选10～30g/m^2。通过使多孔状的热塑性树脂层的单位面积重量为5g/m^{2}以上，可获得充分的韧性提高效果。另外，通过使热塑性树脂层的单位面积重量为50g/m^{2}以下，碳纤维增强复合材料中的增强纤维以外的纤维的比例变少，能够抑制强度、弹性模量这样的机械特性的降低。

[0121] 多轴织物基材进行层叠而使用的情况下，优选以成为面对称的方式进行选择。多轴织物基材的单位面积重量优选为10～2,000g/m^2，特别优选为50～1500g/m^2。作为优选的多轴织物基材的例子，可举出〔+45°/-45°/-45°/+45°〕、〔0°/-45°/-45°/0°〕、〔0°/+45°/-45°/-45°/+45°/0°〕、〔0°/+45°/90°/-45°/-45°/90°/+45°/0°〕等。

[0122] 层叠而成为面对称的多轴织物基材的组合例如可举出〔+45°/-45°〕及〔-45°/+45°〕、〔0°/+45°/-45°〕及〔-45°/+45°/0°〕、〔0°/+45°/-45°/90°〕及〔90°/-45°/+45°/0°〕等。0°、+45°、-45°、90°表示构成多轴织物基材的各层的层叠角度，各自表示相对于织物的长度方向而言沿单向拉齐的纤维束的纤维轴向为0°、+45°、-45°、90°。层叠角度不限于这些角度，可以为任意的角度。

[0123] 构成本发明的多轴织物的纤维束的纤维只要为纤维增强材料即可，没有特别限定，可以使用碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、金属纤维，尤其可优选使用碳纤维、玻璃纤维这样的无机纤维。

[0124] 〈碳纤维纱条〉

[0125] 作为本发明中使用的碳纤维纱条，拉伸弹性模量为200GPa以上、拉伸强度为4.5GPa以上的碳纤维纱条不仅强度高且弹性模量高，而且耐冲击性也优异，因此可优选使用。另外，作为碳纤维纱条的粗细度，没有特别限定，优选为550dtex至27,000dtex的范围，进一步优选为550dtex至23,000dtex的范围。需要说明的是，每一根碳纤维纱条的长丝数为550dtex时，为1,000根左右，为270,000dtex时，为400,000根左右。

[0126] 另外，本实施方式中使用的碳纤维纱条可以附着有树脂成分，所述树脂成分作为将碳纤维层的层间、碳纤维纱条间固着的固着材料。作为该固着材料，可以使用通过加热而粘度降低的加热熔融性树脂。作为固着材料，例如，可举出(i)聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸1,3-丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、液晶聚酯等聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等聚烯烃、聚甲醛、聚酰胺、聚苯硫醚等聚亚芳基硫醚、聚酮、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚醚腈、聚四氟乙烯等氟系树脂、液晶聚合物等结晶性热塑性树脂、(ii)苯乙烯树脂、以及聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚苯醚、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚丙烯酸酯等非晶性热塑性树脂，作为其他固着材料，还可举出(iii)聚苯乙烯系、聚烯烃系、聚氨酯系、聚酯系、聚酰胺系、聚丁二烯系、聚异戊二烯系、氟系树脂、及丙烯腈系等热塑性弹性体等、(i)至(iii)中示例的物质的共聚物、改性体等，此外，还可以使用酚醛树脂、苯氧基树脂、环氧树脂、及将2种以上这些树脂共混而得到的树脂等。另外，根据所期望的用途，也可以使用向示例的树脂成分中混合填充材料、导电性赋予材料、阻燃剂、阻燃助剂等添加剂而成的材料。

[0127] 将多轴织物基材无褶皱地添加于复杂形状的成型模具时、也即使多轴织物基材适应于复杂形状的成型模具时，有时在模具的曲面部，纤维的位置局部地偏移、或者碳纤维的交错角度发生变化。因此，多轴织物基材中，优选具有针对变形的自由度。例如，针对热塑性树脂片材，使用纸、膜形状等来代替无纺布状物时，对于变形的自由度小，若添加于曲面部，则有时碳纤维层叠基材中产生褶皱。基材中引入有褶皱时，增强纤维在褶皱部分弯折，因此在制成碳纤维增强复合材料时，褶皱部分变弱，成为破坏的起点，故不优选。

[0128] 〈多轴织物层叠基材〉

[0129] 就本实施方式中的多轴织物层叠基材而言，层叠有至少两层纤维层，且在纤维层之间具有热塑性树脂形成为网眼状的热塑性树脂片材。

[0130] 本实施方式中，所谓“在纤维层之间具有热塑性树脂形成为网眼状的热塑性树脂片材”，不仅指纤维层与热塑性树脂片材简单地层叠的情况，还包括通过进行加热和加压中的至少一者而使纤维层与热塑性树脂片材一体化的情况。作为一体化的方法，例如，可以使用(i)使用烘箱、红外线加热器等的加热方法、基于激光照射的加热方法；或者(ii)基于电磁感应加热、通电加热的使碳纤维纱条直接发热的加热方法；(iv)使用平板上的压头、辊的加压方法。

[0131] 作为使纤维纱条与热塑性树脂片材一体化的方法，可优选使用以缝合线使碳纤维层与热塑性树脂的至少一部分缝合的方法。通过该方法，能够抑制纤维纱条的纤维取向的紊乱、抑制纤维纱条间的间隔的紊乱、抑制将多轴织物层叠基材赋形时的紊乱。此外，通过该方法，能够使纤维纱条的截面形状变化，由此能够在纤维层中形成树脂含浸流路。

[0132] 另外，在使纤维层中的纤维纱条与热塑性树脂片材一体化时，也可以不使纤维纱条的整个面一体化，而是局部地固着。通过这样的方式，能够缓和由热塑性树脂片材带来的对纤维纱条的束缚，制成多轴织物层叠基材时，能够容易地赋形成所期望的模具形状。作为局部地固着的方法，例如，在使用平板上的压头、辊的情况下，可举出使用具有排列成格子状的突起的压头、辊的方法。

[0133] 此外，作为使纤维纱条与热塑性树脂片材一体化的方法，可以使用通过针刺、基于空气、水等流体的刺入等而使碳纤维层与热塑性树脂片材机械一体化的方法。对于使纤维层与热塑性树脂片材一体化的方法而言，可以根据多轴织物层叠基材或碳纤维增强复合材料的目标形态、物性，将它们组合而使用。

[0134] 〈预成型体〉

[0135] 本发明实施方式中，也可以根据目标纤维增强树脂成型体的形态，使用赋形模具、夹具等对多轴织物层叠基材赋予立体形状，使多轴织物层叠基材的形状固定。特别是在成型模具为立体形状的情况下，通过使多轴织物层叠基材的形状固定，能够容易地抑制闭模时、树脂注入时、或树脂含浸时的纤维紊乱、褶皱的发生。

[0136] 〈纤维增强复合材料〉

[0137] 本发明实施方式中，纤维增强树脂成型体可通过下述方式得到：利用注入成型法，使基体树脂含浸于多轴织物层叠基材或预成型体。

[0138] 作为本实施方式中使用的注入成型法，例如，可举出RTM(树脂传递模塑成型，Resin Transfer Molding)、及VaRTM(真空辅助树脂传递模塑成型，Vacuum Assist Resin Transfer Molding)、RFI(树脂膜渗透成型，Resin Film Infusion)等。

[0139] <单位面积重量的评价方法>

[0140] 本发明的多轴织物基材及热塑性树脂片材的单位面积重量(W[g/m^2])通过以下的步骤(1)～步骤(3)算出。

[0141] 步骤(1):从形成为片状的多轴织物基材及热塑性树脂片材中,切出10张100mm×100mm的正方形试验片。此时,以切出的位置不偏在化的方式,在形成为片状的多轴织物基材及热塑性树脂片材中,从至少两端部分及中央部分的3处切出。

[0142] 步骤(2):对切出的正方形试验片的质量(wn[g])进行测定,并除以试验片面积(0.01m^2),由此算出每单位面积的质量(Wn[g/m^2])。

[0143] 步骤(3):算出各试验片的每单位面积的质量的算出平均,将其作为热塑性树脂层的单位面积重量(W[g/m^2])。

[0144] 实施例

[0145] 以下,示出实施例更具体地对本发明进行说明,但本发明不限于这些实施例。各实施例及比较例中的物性评价按照下述的方法实施。

[0146] [体积含有率(Vf)]

[0147] 在对由各实施例及比较例得到的纤维增强树脂基材的质量W0进行测定后,在空气中,于550℃将该纤维增强树脂基材加热240分钟,烧除树脂成分,对残留的增强纤维的质量W1进行测定,利用下式(VI),算出纤维增强树脂基材的增强纤维体积含有率(Vf)。

[0148] $Vf(\text{体积}\%) = (W1/\rho f)/\{W1/\rho f+(W0-W1)/\rho 1\}\times 100 \cdots (VI)$

[0149] 此处,ρf表示增强纤维的密度(g/cm^3)。

[0150] [熔点]

[0151] 使用TA Instrument公司制差示扫描量热仪(DSC Q20),称量由各实施例及比较例得到的树脂组合物5～7mg,在氮气氛下,以20℃/min的升温速度从20℃升温至250℃。将升温时出现的吸热峰的顶点作为Tm(熔点)。

[0152] [聚合物机械物性(拉伸强度及拉伸伸长率)]

[0153] 使用住友重工SE75DUZ注射成型机,在将(A)热塑性聚酯树脂组合物进行注射成型的情况下,在成型温度为熔点+30℃、模具温度为80℃的温度条件下,以注射时间和保压时间合计为10秒、冷却时间为10秒的成型循环条件,得到试验片厚度为1/8英寸(约3.2mm)厚的ASTM1号哑铃的拉伸物性评价用试验片。使用得到的拉伸物性评价用试验片,按照ASTMD638(2005年),测定拉伸最大点强度(拉伸强度)及拉伸最大点伸长率(拉伸伸长率)。值设为5片的测定值的平均值。拉伸强度及拉伸伸长率的值大的材料可以称韧性优异。

[0154] [聚合物长期耐水解性(拉伸强度保持率)]

[0155] 使用住友重工SE75DUZ注射成型机,在与上述的拉伸物性评价用试验片的制作条件相同的注射成型条件下,得到试验片厚度为1/8英寸(约3.2mm)厚的ASTM1号哑铃的拉伸物性评价用试验片。将得到的ASTM1号哑铃投入设定为121℃×100%RH的温度和湿度的ESPEC(株)公司制高度加速寿命试验装置EHS-411中,进行湿热处理120小时(5天)。针对湿热处理后的成型品,在与上述的拉伸试验相同的条件下测定拉伸最大点强度,求出5片的测定值的平均值。根据湿热处理后的拉伸最大点强度和湿热处理未处理的拉伸最大点强度,利用下式,求出拉伸强度保持率。

[0156] 拉伸强度保持率(%)=(湿热处理后的拉伸最大点强度÷湿热处理未处理的拉伸

最大点强度)×100

[0157] [羧基浓度]

[0158] 相对于热塑性聚酯树脂组合物(C)中的、热塑性聚酯树脂、热塑性聚酯树脂与(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的反应物、以及热塑性聚酯树脂与(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物的反应物的总量而言的、来自热塑性聚酯树脂的羧基浓度、来自热塑性聚酯树脂与(a)上述通式(1)表示的Novolac型环氧树脂的反应物的羧基浓度、以及来自热塑性聚酯树脂与(b)上述通式(4)表示的还原型磷系化合物的反应物的羧基浓度通过下述方式求出:使树脂组合物2g溶解于邻甲酚/氯仿(2/1,vol/vol)混合溶液50mL中,针对得到的溶液,以1%溴酚蓝为指示剂,用0.05mol/L乙醇性氢氧化钾进行滴定,算出组合物中的羧基浓度后,乘以热塑性聚酯树脂的配合比。

[0159] [环氧基浓度]

[0160] 热塑性聚酯组合物(C)中的环氧基浓度通过下述方式算出:使树脂组合物2g溶解于邻甲酚/氯仿(2/1,vol/vol)30mL混合溶液中,然后,加入乙酸20mL及溴化三乙基铵/乙酸20wt%溶液10mL,利用0.1mol/L高氯酸乙酸进行电位差滴定。

[0161] [聚合物耐热劣化性(羧基浓度增加率)]

[0162] 使用住友重工SE75DUZ注射成型机,在与上述的拉伸物性评价用试验片的制作条件相同的注射成型条件下,得到试验片厚度为1/8英寸(约3.2mm)厚的ASTM1号哑铃的拉伸物性评价用试验片。对得到的ASTM1号哑铃进行氧化劣化处理后取出,所述氧化劣化处理是在设定为270℃的温度的ESPEC制热风烘箱PVH-222中铺上铝箔后,放置15分钟。将取出的试验片冷却至室温后,在与上述相同的条件下测定羧基浓度。

[0163] 根据氧化劣化后成型品的羧基浓度和未处理成型品的羧基浓度,利用下式求出羧基浓度增加率。

[0164] 羧基浓度增加率(%)=(氧化劣化处理成型品的羧基浓度-未处理成型品的羧基浓度÷未处理成型品的羧基浓度)×100

[0165] 羧基浓度增加率为70%以下的材料称为耐氧化劣化性优异,进而,3.0%以下的材料称为特别优异。

[0166] [聚合物耐渗出性]

[0167] 使用住友重工SE75DUZ注射成型机,在与上述的拉伸物性评价用试验片的制作条件相同的注射成型条件下,得到试验片厚度为1/8英寸(约3.2mm)厚的ASTM1号哑铃的渗出评价用试验片。将得到的ASTM1号哑铃投入设定为121℃×100%RH的温度和湿度的ESPEC(株)公司制高度加速寿命试验装置EHS-3.11中,进行120小时(5天)湿热处理。对湿热处理后的成型品外观进行目视观察,利用以下的基准进行渗出的判定。

[0168] 良:成型品中未观察到液状或白粉状的渗出。

[0169] 合格:成型品的一部分中观察到液状或白粉状的渗出。

[0170] 不合格:在成型品的各处观察到液状或白粉状的渗出。

[0171] [多轴织物层叠基材]

[0172] 对于使用碳纤维、且使长纤维沿单向取向的单位面积重量200g/m^2的多轴织物基材而言,利用AFP装置,以准各向同性层叠〔45°/0°/-45°/90°〕$_{3s}$(24层:此处所谓的“3s”,是指将以〔〕内所示的取向角度的顺序层叠的结构与成为对称(Symmetry)配置的方式层叠的

结构合并作为1组(4层×2＝8层),示出使其层叠3组(8层×3＝24层)而成的方式。以下相同)的构成,在中间插入PA6无纺布(单位面积重量30g/m^2),利用由热塑性树脂(A)纺纱加工而成的缝合线进行缝合一体化。

[0173] 接着,将上述的多轴织物层叠基材配置于平面状的预成型体模具上,然后,用背膜和密封剂进行密闭,在减压至真空的状态下,用90℃的烘箱加热1小时,然后从烘箱中取出,将预成型体模具冷却至室温后,释放压力,得到多轴织物层叠基材。

[0174] [多轴织物树脂基材/弯曲试验]

[0175] 在上文中得到的多轴织物层叠基材上层叠树脂扩散介质(铝金属网),用平面状的成型模具和背材,以密封剂进行密闭,由此形成腔室,放入100℃的烘箱中。增强纤维层叠基材的温度达到100℃后,将密闭的腔室减压至真空,将热固性树脂(B)保持在100℃的同时仅以与大气压的差压注入。热固性树脂(B)含浸后,一边继续减压一边升温至180℃,放置2小时使其固化,脱模,得到碳纤维含量Vf＝50％的多轴织物树脂基材。接着,对其切削加工而切出5个弯曲试验片(宽度15mm×长度100mm×厚度2mm),使用5kN万能材料试验机(Instron5565),在3点弯曲模式、试验速度5mm/分钟、跨距间距离80mm的试验条件下,测定弯曲强度、弯曲弹性模量(各n＝5),采用Vf50％换算值。需要说明的是,该数值大时,可以说是高强度、高刚性的纤维增强复合材料。

[0176] [多轴织物树脂基材/长期耐水解性]

[0177] 将由与上述同样的方法得到的弯曲试验片投入设定为121℃×100％RH的温度和湿度的ESPEC(株)公司制高度加速寿命试验装置EHS-3.11中,进行120小时(5天)湿热处理。然后,在与上述的方法同样的试验条件下,利用弯曲试验,测定弯曲强度、弯曲弹性模量(各n＝5),采用Vf50％换算值。需要说明的是,该数值大时,可以说是耐水解性优异的纤维增强复合材料。

[0178] [多轴织物树脂基材/CAI试验]

[0179] 使用由上文中同样的方法得到的多轴织物树脂基材(Vf50％),从其中切出宽度100mm×长度150mm×厚度4mm的试验片,按照ASTM D7136及ASTM D7137,实施CAI(赋予冲击后的常温压缩强度)试验。此时,冲击能量以270英寸-磅(≈30.5J)实施。

[0180] [原料]

[0181] 实施例及比较例中,原料使用以下所示的物质。

[0182] <参考例1>热塑性树脂

[0183] 作为热塑性聚酯树脂,实施例中使用以下的树脂。

[0184] PBT-1:聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(东丽(株)制,羧基末端基团浓度为30eq/t,熔点为220℃)

[0185] PET-1:聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(东丽(株)制,羧基末端基团浓度为40eq/t,熔点为260℃)

[0186] CoPBT-1:

[0187] 以(i)酸成分为对苯二甲酸34.5mol％、间苯二甲酸9.2mol％、己二酸6.3mol％、(ii)二醇成分为丁二醇41.8mol％、乙二醇8.2mol％的方式进行制备,得到共聚聚对苯二甲酸丁二醇酯(CoPBT-1,熔点为190℃)。

[0188] CoPBT-2:

[0189] 以(i)酸成分为对苯二甲酸50.0mol％、(ii)二醇成分为丁二醇22.7mol％、乙二醇0.9mol％、二乙二醇13.3mol％、聚乙二醇13.1mol％的方式进行制备，得到共聚聚对苯二甲酸丁二醇酯(CoPBT-2，熔点为200℃)。

[0190] 比较例中，作为热塑性树脂，使用以下的树脂。

[0191] PP：聚丙烯树脂(日本Polypro(株)制，Novatec SA3A，熔点为160℃)

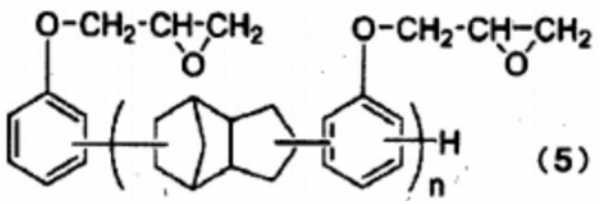
[0192] PC：聚碳酸酯树脂(Mitsubishi Chemical(株)制，Iupilon ML200，玻璃化转变温度为150℃)

[0193] PS：聚苯乙烯树脂(PS Japan株式会社制，GPPS679，玻璃化转变温度为70℃)

[0194] <参考例2>(a)通式(1)表示的Novolac型环氧树脂

[0195] (a-1)：Novolac型环氧树脂(日本化药制，商品名XD-1000，环氧当量为253g/eq)

[0196] [化学式5]

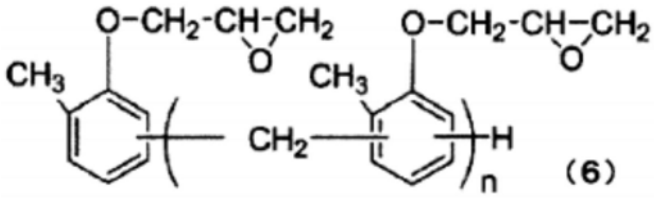
[0197] 

[0198] 上述通式中的n表示1～3的值。

[0199] <参考例3>(a')通式(1)以外的Novolac型环氧树脂

[0200] (a'-1)Novolac型环氧树脂(日本化药制，商品名EOCN-102S，环氧当量为211g/eq)

[0201] [化学式6]

[0202] 

[0203] 上述通式中的n表示3～5的值。

[0204] <参考例4>(b)通式(4)表示的还原型磷系化合物

[0205] (b-1)亚磷酸二钠(东京化成工业制试剂)

[0206] <参考例5>(b')通式(4)表示的还原型磷系化合物以外的磷系化合物

[0207] (b'-1)2-羧基乙基(苯基)次磷酸(东京化成工业制试剂)

[0208] <参考例6>多轴织物基材中使用的纤维纱条

[0209] CF-1：碳纤维纱(东丽(株)制，“Torayca”(注册商标)T800SC，纤度为10，300dtex，长丝数为24000根)

[0210] <参考例7>热塑性树脂片材中使用的热塑性树脂

[0211] PA6：尼龙树脂(东丽(株)制，“Amilan”(注册商标)CM1007，熔点为225℃)

[0212] <参考例8>热固性树脂(B)

[0213] 向以下的主液100重量份中加入以下的固化液39重量份，于80℃均匀地搅拌，制成环氧树脂组合物。溶解度参数为11.0，80℃时的基于E型粘度计的粘度为55mPa·s，1小时后的粘度为180mPa·s，于180℃固化2小时后的玻璃化转变点为197℃，弯曲弹性模量为3.3GPa。该热固性树脂的树脂含浸温度为180℃。

[0214] 主液:作为环氧树脂,分别量取四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷型环氧树脂(“Araldite”(注册商标)MY-721,环氧当量为112,HUNTSMAN·Japan(株)制)40重量份、液态双酚A型环氧树脂(“EPON”(注册商标)825,环氧当量为170～180,三菱化学(株)制)35重量份、二缩水甘油基苯胺(GAN,日本化药(株)制)15重量份、及三缩水甘油基氨基苯酚型环氧树脂(“jER”(注册商标)630,环氧当量为98,三菱化学(株)制)10重量份,于70℃搅拌1小时,使其均匀溶解。

[0215] 固化液:分别量取改性芳香族聚胺(“jER Cure”(注册商标)W,三菱化学(株)制)70重量份、3,3’-二氨基二苯砜(三井化学精密(株)制)20重量份、及4,4’-二氨基二苯砜(“SEIKACURE”S,SEIKA(株)制)10重量份,于100℃搅拌1小时而使其均匀后,降温至70℃,作为固化促进剂,量取叔丁基邻苯二酚(DIC-TBC,DIC(株)制)2重量份,进一步于70℃搅拌30分钟,使其均匀溶解。

[0216] (实施例1～9、比较例1～4:热塑性树脂(A)粒料的制造方法)

[0217] 以表1所示的比例将表1所示的碳纤维纱条以外的各原料干混,然后,使用具备真空排气口的日本制钢所公司制TEX30α型双螺杆挤出机(螺杆直径为30mm,L/D=45,捏合部5处,同向旋转完全咬合型螺杆),在螺杆转速为300rpm、排出量为20Kg/hr的条件下,以模出树脂温度成为树脂组合物熔点+20℃的方式设定料筒温度,进行熔融混炼,利用线束切割器进行粒料化,供于上述评价。

[0218] [表1]

[0219]

[表1]

				实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
缝合线中使用的热塑性树脂组合物（C）	热塑性树脂(A)	树脂成分 树脂成分量	重量份	PBT-1 100	PET-1 100	CoPBT-1 100	CoPBT-2 100	PET-1 100	PET-1 100	PET-1 100	PET-1 100	- -	PP 100	PC 100	PS 100
	Novolac环氧树脂（a）	(a)成分 (a)成分量*1	重量份	a-1 2.0	a-1 2.0	- -	- -	a-1 2.0	- -	a-1 2.0	- -	- -	- -	- -	- -
	Novolac环氧树脂（a'）	(a')成分 (a')成分量*1	重量份	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	a'-1 2.0	- -	- -	- -	- -
	还原性磷化合物（b）	(b)成分 (b)成分量*1	重量份	b-1 0.1	b-1 0.1	- -	- -	b-1 0.1	- -	- -	b-1 0.1	- -	- -	- -	
	还原性磷化合物（b'）	(b')成分 (b')成分量*1	重量份	- -	- -	- -	- -	- -	- -	b'-1 0.1	- -	- -	- -	- -	- -
热塑性树脂片材	无纺布	聚合物成分 单位面积重量	g/m^2	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30
纤维纱条	CF-1（T800SC）	Vf	%	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
多轴织物树脂基材	缝合线中使用的热塑性聚酯树脂组合物（C）的物性	热塑性树脂(A)的软化点	℃	223	260	190	200	260	260	260	260	-	160	150	70
		热固性树脂(B)的含浸温度	℃	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
		拉伸强度	MPa	60	54	49	48	53	54	52	53	-	36	60	40
		拉伸伸长率	%	5.0	4.6	5.5	5.7	4.9	3.8	4.1	3.9	-	20.0	100.0	2.0
		长期耐水解性*3	%	72	67	20	19	45	17	13	40	-	90	35	90
		羧基浓度	eq/t	10	13	15	17	12	18	15	12	-	-	-	-
		耐热劣化性*4	%	39	52	125	125	127	80	180	45	-	-	-	-
		环氧基浓度	eq/t	50	55	45	48	52	12	13	49	-	-	-	
		耐渗出性（湿热处理）		良	良	良	良	良	合格	良	良	-	-	-	
	多轴织物层叠树脂基材的力学特性	弯曲弹性模量（室温）	GPa	45	42	42	44	43	43	43	42	40	40	44	40
		CV	%	4	4	5	6	4	4	4	4	4	6	5	5
		弯曲弹性模量（PCT处理）	GPa	43	39	35	33	35	34	33	34	39	39	40	38
		CV	%	4	4	5	5	4	4	4	4	5	5	6	5
		弯曲强度（室温）	MPa	550	520	500	490	520	520	525	520	350	450	450	440
		CV	%	5	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5
		弯曲强度（PCT处理）	MPa	505	490	430	420	470	450	452	495	340	420	350	425
		CV	%	4	4	4	4	4	4	4	4	5	7	6	6
		CAI*5	MPa	200	190	200	150	189	188	190	190	110	115	121	112
		CV	%	5	6	6	7	6	5	5	5	12	10	5	11

*1相对于聚酯成分计100重量份而言的配合量，*2Vf：多轴织物层叠基材中的增强纤维体积含有率，*3长期耐水解性：强度保持率，
*4耐热劣化性：羧基浓度增加率，*5CAI：赋予冲击后的常温压缩强度

[0220] 通过上述实施例与比较例的比较可知，本发明的包含由热塑性树脂(A)形成的缝合线、热固性树脂(B)的多轴织物层叠树脂基材能够以高水平使含浸性、高耐久性(耐水解性、耐热劣化性)及复合材料的力学特性(机械物性、CAI)均衡化。

[0221] 产业上的可利用性

[0222] 本发明的多轴织物及使用其的复合材料发挥其优异的特性，可以用于航空器部件、汽车部件、电气·电子部件、建筑部件、各种容器、日用品、生活杂货及卫生用品等各种用途。本发明的实施方式的纤维增强树脂基材及其成型品尤其特别优选用于要求含浸性、耐水解性、耐热劣化性的航空器发动机周边部件、航空器用部件外装部件、汽车车身部件车辆骨架、汽车发动机周边部件、汽车机罩下部件、汽车齿轮部件、汽车内装部件、汽车外装部件、吸排气系统部件、发动机冷却水系统部件、汽车电装部件、电气·电子部件用途。具体而言，本发明的实施方式的纤维增强树脂及其成型品可优选用于：风扇叶片等航空器发动机周边部件、起落架舱、小翼、扰流器、肋条边、舵、电梯、整流罩、肋条等航空器相关部件；各种座椅、前部主体、底部主体、各种支柱、各种构件、各种框架、各种横梁、各种支架、各种轨道、各种铰链等汽车主体部件；发动机盖板、进气管、同步带盖板、进气歧管、填料封盖、节气门、冷却风扇等汽车发动机周边部件；散热风扇、散热器水箱的顶部及底部、气缸盖罩、油底壳、制动管、燃料配管用管、排气系统部件等汽车发动机罩内部件；齿轮、致动器、轴承承托、轴承罩、链条导板、紧链器等汽车齿轮部件；变速杆托架、方向盘锁托架、锁芯、车门内拉手、门把手壳体、后视镜架、空调器开关、仪表板、控制台盒、贮物箱、方向盘、内饰等汽车内装部件；前护盖、后挡泥板、加油口盖、车门、气缸盖罩、后视镜(door mirror stay)、后挡板(tail gate panel)、牌照装饰(license garnish)、车顶纵梁、发动机座支架、后部装饰、后扰流板、行李箱盖、车门槛板、嵌线(molding)、灯罩、出风格栅、挡泥板、边挡等汽车外部装饰部件；进气歧管、中间冷却器入口、涡轮增压器、排气盖管、轴承内衬套、轴承承托、发动机支架、发动机缸盖罩、共振器、及节流阀体等吸排气系统部件；链罩、恒温器壳体、出水管、散热器箱、发电机、及输送管等发动机冷却水系统部件；连接器、线束连接器、电机部件、灯座、车载传感开关(in-vehicle sensor switch)、组合开关等汽车电装部件；作为电气·电子部件，例如，发电机、电动机、变压器、变流器、电压调节器、整流器、电阻器、逆变器、继电器、电力用触点、开关器、阻断器、开关、闸刀开关、多极棒、电机外壳、电视机外壳、笔记本电脑外壳及内部部件、CRT显示器外壳及内部部件、打印机外壳及内部部件、移动电话、移动计算机、手持式移动装置等便携终端的外壳及内部部件、IC或LED对应的外壳、电容器挡板、保险丝支架、各种齿轮、各种壳体、工业机箱机柜(cabinet)等电气部件；连接器、SMT对应的连接器、卡连接器、插口、线圈、线圈骨架、传感器、LED灯、插座、电阻器、继电器、继电器壳体、反射器、小型开关、电源部件、线圈骨架、电容器、可变电容器壳体、光学拾波器底盘(chassis)、共振器、各种端子板、互感器(transformer)、插头、印刷电路板、调谐器、扬声器、传声器、耳机、小型电动机、磁头底座、功率模块、Si功率模块、SiC功率模块、半导体、液晶、FDD托架、FDD底盘、电动机刷握、变压器构件、抛物面天线、计算机相关部件等电子部件等。

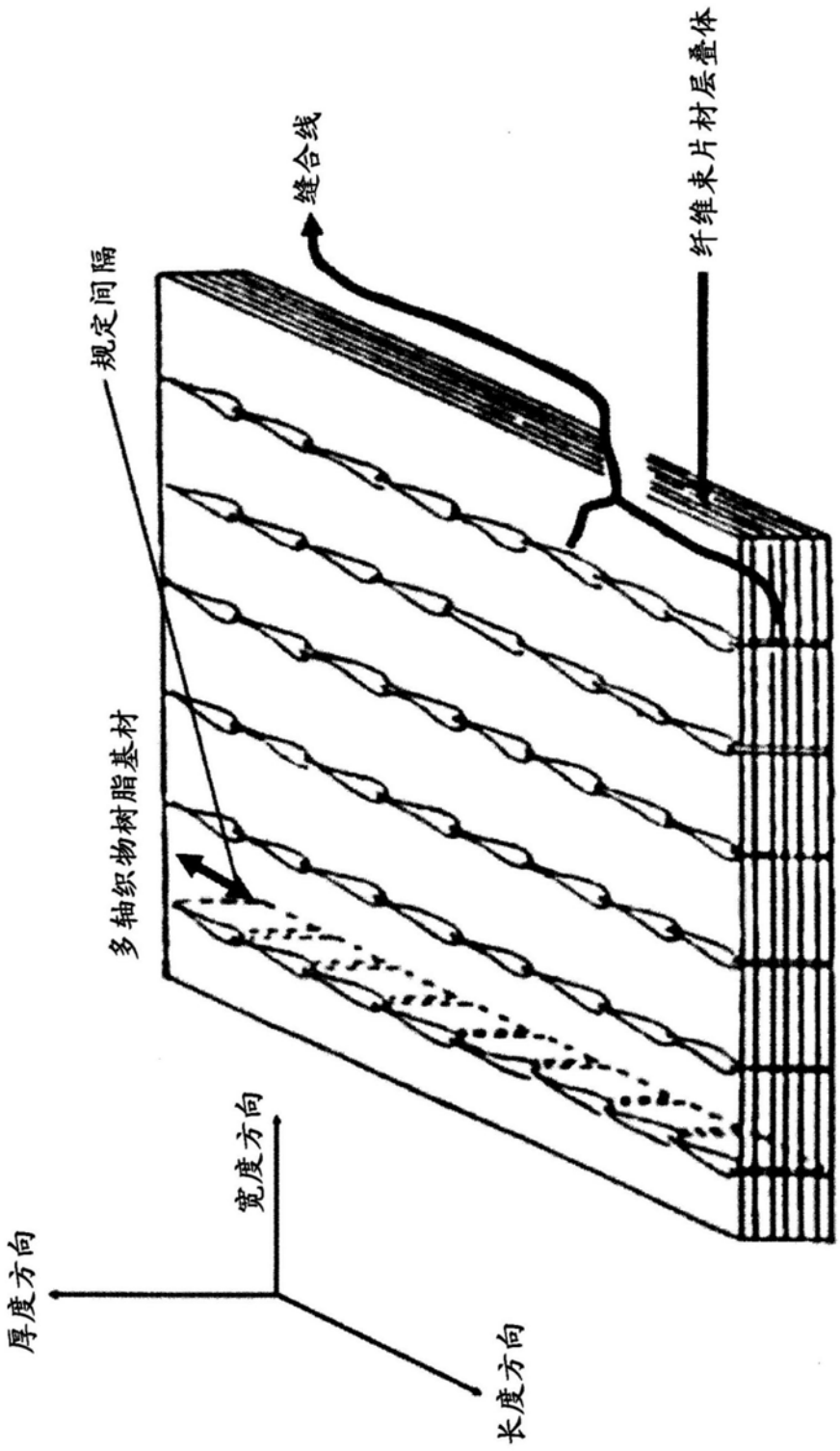


图1

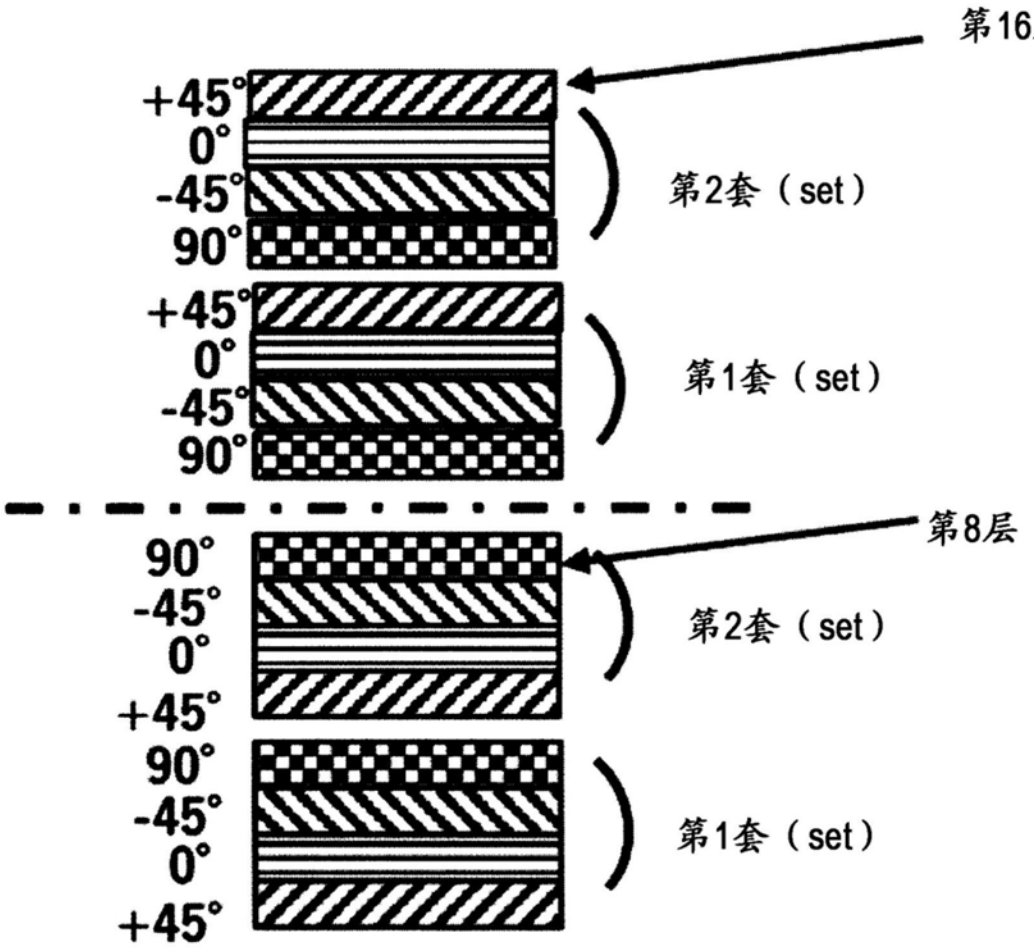

第16层
+45°
0°
-45°
90°
第2套（set）
+45°
0°
-45°
90°
第1套（set）
第8层
90°
-45°
0°
+45°
第2套（set）
90°
-45°
0°
+45°
第1套（set）

图2