



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202000460 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108121426

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 20 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/08 (2006.01)**

B32B37/06 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/22 日本

2018-118919

(71)申請人：日商日立製作所股份有限公司 (日本) HITACHI, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：香川博之 KAGAWA, HIROYUKI (JP)；近藤剛資 KONDO, TAKESHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：17 共 35 頁

(54)名稱

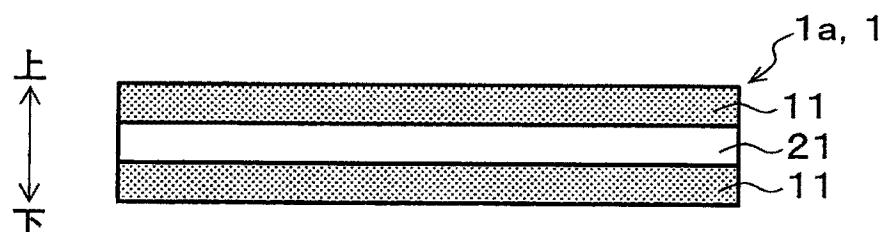
樹脂層合體及樹脂層合體之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供成形性優異的樹脂層合體及樹脂層合體之製造方法。

本發明之特徵為：於任意的 2 個熱硬化性樹脂之層間，熱塑性樹脂之層密著存在。再者特徵為：於熱硬化性樹脂之層的至少 1 個中，構成熱硬化性樹脂的分子具有動態共價鍵，其為可逆地解離及鍵結之共價鍵。而且特徵為：熱硬化性樹脂之層的至少 1 個為含纖維的熱硬化性樹脂。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

1、1a . . . 樹脂層合體

11 . . . 不含纖維的熱硬化性樹脂層(熱硬化性樹脂之層)

21 . . . 不含纖維的熱塑性樹脂層(熱塑性樹脂之層)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂層合體及樹脂層合體之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明關於樹脂層合體及樹脂層合體之製造方法之技術。

【先前技術】

【0002】以纖維為補強材的纖維強化樹脂係輕量，而且由於強度、彈性模數優異，而被使用於汽車、鐵路、航空機、建築構件等之許多領域。其中，將熱硬化性樹脂與由玻璃或碳所成的連續纖維複合化成的纖維強化熱硬化性樹脂，由於強度、耐熱性優異而利用變廣。

【0003】作為得到將熱硬化性樹脂與纖維複合化成的成形體之方法，已知樹脂轉移成型、使用高壓釜之方法、真空袋之方法、壓縮成形法等。皆為在使如布的纖維含浸硬化前的樹脂清漆後，進行加熱硬化，或使纖維與樹脂之複合材暫時成為半硬化狀態(預浸體)，成形為所欲的形狀後，進行加熱硬化之方法。

【0004】於如此之將熱硬化性樹脂與纖維複合化成的纖維強化樹脂之製造中，要求提高生產性。例如，專利文獻1中揭示「與以往的環氧樹脂組成物比較下，即使在低溫下也短時間完成硬化，且即使在室溫的保存中，也能確

保充分的能使用期間。適用於預浸體的環氧樹脂組成物。環氧樹脂組成物包含環氧樹脂與在分子內具有至少一個硫原子的胺化合物之反應生成物、在分子內具有至少一個硫原子的胺化合物之至少一者、尿素化合物及二氰二胺，環氧樹脂組成物中的硫原子及尿素化合物之含有率分別為0.2~7質量%及1~15質量%」之預浸體用環氧樹脂、預浸體、纖維強化複合材料及此等的製造方法(參照摘要)。又，非專利文獻1中揭示與金屬同樣地加壓加工已加熱硬化後的碳纖維強化熱硬化性樹脂層合板之方法。

【0005】另一方面，近年來提案使用動態共價鍵的樹脂組成物。動態共價鍵雖然為共價鍵，但是藉由熱、光等的外部刺激，在構成樹脂的分子中，為能可逆的解離-鍵結之共價鍵。專利文獻2中揭示「特徵為：硬化後能熱變形(hot transformable)的熱硬化性樹脂組成物，使包含含有羥基及/或環氧基的至少一種之熱硬化性聚合物前驅物質之組成物，於至少一種的酯交換觸媒之存在下，與由酸酐所選出的至少一種硬化劑接觸而得(惟，熱硬化性聚合物前驅物質與酸酐不是等莫耳比)，上述酯交換觸媒的總莫耳量為上述熱硬化性樹脂組成物的上述熱硬化性聚合物前驅物質中所含有的羥基與環氧基之總莫耳量的5%~25%之間，上述觸媒係選自鋅、錫、鎂、鈷、鈣、鈦及鋯的金屬鹽，該觸媒係溶解於包含上述熱硬化聚合物前驅物質之組成物中或包含上述硬化劑之組成物中，上述硬化劑之量係以上述熱硬化性樹脂組成物形成網路且成為 $2NA <$

No+2Nx之量選擇(此處，No表示上述熱硬化性聚合物前驅物質中的羥基之莫耳數，Nx表示上述熱硬化性聚合物前驅物質中的環氧基之莫耳數，NA表示能與熱硬化性聚合物前驅物質的羥基或環氧基形成鍵結之上述硬化劑的酰基之莫耳數)」之能加熱成形且能循環利用的無水環氧熱硬化性樹脂及熱硬化性組成物(參照請求項1)。專利文獻2中揭示的熱硬化性樹脂組成物係在至少一種酯交換觸媒之存在下，使含有羥基及/或環氧基的至少一種熱硬化性樹脂之前驅物質與由酸酐所選擇出至少一種硬化劑反應。因此，酸酐之量係以形成藉由酯基所維持的網路，以與前驅物質與硬化劑反應後亦殘留自由的羥基之方式選擇。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]國際公開第2004/48435號

[專利文獻2]日本發明專利第5749354號公報

[非專利文獻]

【0007】

[非專利文獻1] Journal of the JSTP, Vol.54, No.634, p.973-977(2013)

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0008】然而，熱硬化性樹脂之硬化由於是放熱反

應，於專利文獻1記載之技術中，硬化中之溫度控制困難，因溫度不均而容易發生硬化後的變形。又，含纖維的熱硬化性樹脂係藉由使如布之纖維狀者浸漬熱硬化性樹脂原料液而作成。然而，若藉由加熱該含纖維的熱硬化性樹脂而使其軟化，則因加熱而低黏度化的樹脂之流動，亦發生纖維之紊亂。纖維之紊亂係造成強度的不均。另一方面，如非專利文獻1記載之技術，以金屬板將硬化後之含纖維的熱硬化性樹脂之層合體予以成形時，可抑制因溫度不均的效果之後的變形或因樹脂的流動所成的纖維之紊亂。然而，於非專利文獻1記載之技術中，於經層合之含纖維的熱硬化性樹脂層之間，發生剝離或被稱為彈回(spring back)的在成形後回到原來之現象。

【0009】鑒於如此的背景而完成本發明，本發明之目的在於提供成形性優異的樹脂層合體及樹脂層合體之製造方法。

[解決課題的手段]

【0010】為了解決前述課題，本發明之特徵為：於任意的2個熱硬化性樹脂之層間，熱塑性樹脂之層密著存在。

其他的解決手段係在實施形態中適宜記載。

[發明的效果]

【0011】依照本發明，可提供成形性優異的樹脂層合

體及樹脂層合體之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖1係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第1例)。

圖2係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第2例)。

圖3係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第3例)。

圖4係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第4例)。

圖5係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第5例)。

圖6係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第6例)。

圖7係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第7例)。

圖8係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第8例)。

圖9係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第9例)。

圖10係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第10例)。

圖 11 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 11 例)。

圖 12 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 12 例)。

圖 13 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 13 例)。

圖 14 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 14 例)。

圖 15 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 15 例)。

圖 16 係比較例之樹脂層合體 1Z(CFRP 樹脂層合體)的剖面示意圖。

圖 17 係顯示製造本實施形態之樹脂層合體 1 的樹脂層合體製造系統 100 之構成例的圖。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0013】接著，一邊適宜地參照圖式，一邊詳細說明實施本發明之形態(稱為「實施形態」)。

[樹脂層合體 1 之層合例]

圖 1～圖 15 中，顯示本實施形態之樹脂層合體 1 的層合例。

圖 1～圖 15 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意

圖。圖 1～圖 15 中，斜線表示含纖維的樹脂，點表示熱硬化性樹脂，無點表示熱塑性樹脂。

即，圖 1～圖 15 中，無斜線+點表示不含纖維的熱硬化性樹脂、斜線+點表示含纖維的熱硬化性樹脂。再者，無斜線+無點表示不含纖維的熱塑性樹脂，有斜線+無點表示含纖維的熱塑性樹脂。

又，於本實施形態中，代表不含纖維的熱硬化性樹脂及含纖維的熱硬化性樹脂，適宜稱為熱硬化性樹脂。同樣地，代表不含纖維的熱塑性樹脂及含纖維的熱塑性樹脂，適宜稱為熱塑性樹脂。此處，所謂不含纖維的熱塑性樹脂及不含纖維的熱硬化性樹脂，就是不含纖維的熱塑性樹脂及熱硬化性樹脂。

再者，於本實施形態中，雖然熱硬化性樹脂(不含纖維的熱硬化性樹脂及含纖維的熱硬化性樹脂)係以具有動態共價鍵為前提，但亦可為不具有動態共價鍵的熱硬化性樹脂。

【0014】圖 1 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 1 例)。

如圖 1 所示，樹脂層合體 1a(1)係不含纖維的熱硬化性樹脂層(熱硬化性樹脂之層)11 夾持不含纖維的熱塑性樹脂層(熱塑性樹脂之層)21。即，於 2 個不含纖維的熱硬化性樹脂層 11 之間，存在不含纖維的熱塑性樹脂層 21。

【0015】圖 2 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 2 例)。

如圖2所示，樹脂層合體1b(1)係於含纖維的熱硬化性樹脂層(含纖維的熱硬化性樹脂之層)12之間夾持不含纖維的熱塑性樹脂層21。即，於2個含纖維的熱硬化性樹脂層12之間，存在不含纖維的熱塑性樹脂層21。

【0016】圖3係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第3例)。

如圖3所示，樹脂層合體1c(1)係於3個不含纖維的熱塑性樹脂層21之間各自，存在含纖維的熱硬化性樹脂層12。

【0017】圖4係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第4例)。如圖4所示，樹脂層合體1d(1)係2個不含纖維的熱塑性樹脂層21與2個含纖維的熱硬化性樹脂層12交替地層合者。

【0018】圖5係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第5例)。

如圖5所示，樹脂層合體1e(1)係於3個不含纖維的熱硬化性樹脂層11之間各自，存在含纖維的熱塑性樹脂層(含纖維的熱塑性樹脂之層、熱塑性樹脂之層)22。

【0019】圖6係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第6例)。

如圖6所示，樹脂層合體1f(1)係於3個含纖維的熱塑性樹脂層22之間各自，存在不含纖維的熱硬化性樹脂層11。

【0020】圖7係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第7例)。

如圖7所示，樹脂層合體1g(1)係2個含纖維的熱塑性

樹脂層 22 與 2 個不含纖維的熱硬化性樹脂層 11 交替地層合者。

【0021】圖 8 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 8 例)。

如圖 8 所示，樹脂層合體 1h(1)係於 2 個含纖維的熱硬化性樹脂層 12 之間，存在含纖維的熱塑性樹脂層 22。

【0022】圖 9 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 9 例)。

如圖 9 所示，樹脂層合體 1i(1)係於 3 個含纖維的熱塑性樹脂層 22 之間各自，存在含纖維的熱硬化性樹脂層 12。

【0023】圖 10 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 10 例)。

如圖 10 所示，樹脂層合體 1j(1)係於 3 個含纖維的熱硬化性樹脂層 12 之間各自，存在含纖維的熱塑性樹脂層 22。再者，圖 10 所示的樹脂層合體 1i 係多段層合圖 8 所示的樹脂層合體 1h 者。

【0024】圖 11 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 11 例)。

如圖 11 所示，樹脂層合體 1k(1)係 2 個含纖維的熱硬化性樹脂層 12 與 2 個含纖維的熱塑性樹脂層 22 交替地層合者。

【0025】圖 12 係本實施形態之樹脂層合體 1 的剖面示意圖(第 12 例)。

如圖 12 所示，樹脂層合體 1m(1)係於 2 個含纖維的熱硬

化性樹脂層12之間，存在不含纖維的熱塑性樹脂層21。而且，以從上下夾持含纖維的熱硬化性樹脂層12、不含纖維的熱塑性樹脂層21、含纖維的熱硬化性樹脂層12之層合體之方式，含纖維的熱塑性樹脂層22存在。

【0026】圖13係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第13例)。

如圖13所示，樹脂層合體1n(1)係於2個含纖維的熱硬化性樹脂層12之間，從上起依順序存在不含纖維的熱塑性樹脂層21、含纖維的熱塑性樹脂層22、不含纖維的熱塑性樹脂層21。

【0027】圖14係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第14例)。

如圖14所示，樹脂層合體1p(1)係於2個含纖維的熱硬化性樹脂層12之間，從上起依順序存在不含纖維的熱塑性樹脂層21、含纖維的熱塑性樹脂層22。

【0028】圖15係本實施形態之樹脂層合體1的剖面示意圖(第15例)。

如圖15所示，於樹脂層合體1q(1)中，從上起依順序層合含纖維的熱硬化性樹脂層12、不含纖維的熱塑性樹脂層21、不含纖維的熱硬化性樹脂層11。

【0029】

[比較例]

圖16係比較例之樹脂層合體1Z(CFRP樹脂層合體)的剖面示意圖。

如圖 16 所示，比較例之樹脂層合體 1Z 係僅層合含纖維的熱硬化性樹脂層 12 (圖 16 之例中為 4 層) 者。

使如圖 16 所示的樹脂層合體 1Z 加熱硬化後，若藉由加壓進行彎曲成形，則在彎曲的地方會發生含纖維的熱硬化性樹脂層 12 間之剝離。

【0030】如圖 1～圖 15 所示，由於在任意的熱硬化性樹脂層之間存在熱塑性樹脂層，於將樹脂層合體 1 加熱成形時，熱塑性樹脂層係軟化。因此，即使將樹脂層合體 1 加熱及加壓，進行成形，也抑制彎曲的地方中之熱硬化樹脂層之層間剝離或龜裂。再者，如前述，本實施形態中的熱硬化樹脂係以具有動態共價鍵為前提。因此，可緩和樹脂中的化學鍵之網路構造的變化所造成的應力，可大幅減少成形後的彈回。如前述，動態共價鍵為構成樹脂的分子可逆地解離及鍵結之共價鍵。

還有，於構成樹脂層合體 1 的熱硬化性樹脂層之中，可至少 1 個具有動態共價鍵。

【0031】再者，於圖 1～圖 15 所示的樹脂層合體 1 中，熱硬化樹脂層係硬化已結束。因此，於樹脂層合體 1 的加熱成形步驟中，沒有樹脂的硬化收縮或放熱，可提高成形的尺寸精度。又，熱硬化樹脂之動態共價鍵具有酯鍵。再者，由於在熱塑性樹脂中具有 $-C(C=O)-O-$ 鍵，故在熱硬化樹脂與熱塑性樹脂間生成化學鍵，兩層間之接著力升高。

還有，作為動態共價鍵，不僅酯鍵，而且亦可使用亞胺鍵、四級銨鹽鍵、噁唑啉鍵、螺環原酸酯鍵、硼酸酯

鍵、二硫醚鍵、二氧雜硼烷鍵等。

【0032】又，圖1、圖2、圖4、圖5、圖7、圖8、圖10、圖11、圖13～圖15所示的樹脂層合體1，係在構成最外層的層之中，至少1個成為熱硬化性樹脂層。由於成為如此，可提供表面硬度高的樹脂層合體1。結果，可提供不易損傷等的樹脂層合體1。

另外，熱硬化性樹脂由於成為包含氧或氮等的化學結構而極性高，故藉由將最外層設為熱硬化性樹脂，可提供容易進行塗裝的樹脂層合體1。

再者，由於使用含纖維的熱硬化性樹脂或含纖維的熱塑性樹脂，可提高強度。

【0033】又，圖1～圖15所示的樹脂層合體1，由於使用在溶液中含浸或蒸鍍等眾所周知之技術，故可在纖維表面上形成多含有能促進鍵的重組之官能基，例如羥基或酯鍵，或後述的酯交換反應觸媒等之層。由於成為如此，可緩和應力，可抑制龜裂或剝離。

即，可提供成形性優異的樹脂層合體1。

【0034】本實施形態之樹脂層合體1係在熱硬化性樹脂層間必須夾持熱塑性樹脂層。即，熱硬化性樹脂層係非連續地層合。即，於任意的熱硬化性樹脂層之間，存在熱塑性樹脂。

又，以圖1～圖15所示的樹脂層合體1為基本構成，各式各樣的層合構造為可能。例如，圖1～圖15所示的樹脂層合體1亦可進一步疊合。惟，必須於任意的熱硬化性樹

脂層之間，存在熱塑性樹脂層。換言之，熱硬化性樹脂層不是連續。

【0035】

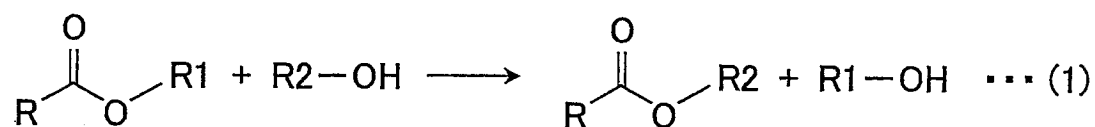
< 熱硬化性樹脂 >

本實施形態中的熱硬化性樹脂雖然取決於硬化劑及觸媒而適當的硬化溫度範圍不同，但考慮在硬化時形成動態共價鍵之單體。又，作為本實施形態之熱硬化性樹脂，在作為單體骨架，考慮具有包含動態共價鍵的構造，且能形成交聯構造之單體。或者，作為本實施形態之熱硬化性樹脂，考慮該等兩者的混合物。再者，考慮作為單體使由在硬化時能形成動態共價鍵或與其他單體能形成交聯構造之單體、硬化劑及觸媒所成之混合物含浸至在表面擔持有觸媒或硬化劑層的纖維，藉由加熱等進行硬化而得者。又，觸媒可視需要地添加，也可不添加。

【0036】硬化時間及硬化溫度係按照用途而適宜調整。硬化後所得之纖維強化樹脂係在內部具有動態共價鍵、促進鍵的重組之觸媒，適宜地發生交換反應。作為例子，在化學式(1)中顯示作為動態共價鍵之一的酯交換反應之化學式。再者，化學式(1)所示的化學式係以酯交換反應所得的結構之一部分。

【0037】

【化 1】



【0038】化學式(1)中，R、R1、R2為任意的化學結構。

【0039】本實施形態中的熱硬化性樹脂係可使用具有酯鍵、亞胺鍵、四級銨鹽鍵、噁唑啉鍵、螺環原酸酯鍵、硼酸酯鍵、二硫醚鍵等之樹脂。從機械強度之觀點來看，作為在硬化時形成酯鍵之單體，或作為單體骨架，宜為包含酯鍵的構造。作為在硬化時形成酯鍵之單體，較佳為由具有多官能的環氧基之環氧化合物所構成，及作為硬化劑，較佳為由羧酸酐或多元羧酸所構成。再者，作為環氧化合物，較佳為雙酚A型樹脂、酚醛清漆型樹脂、脂環式樹脂、環氧丙基胺樹脂。

【0040】作為環氧之例，可舉出雙酚A二環氧丙基醚、雙酚F二環氧丙基醚、雙酚S二環氧丙基醚、間苯二酚二環氧丙基醚、六氫雙酚A二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、鄰苯二甲酸二環氧丙酯、二聚酸二環氧丙酯、三環氧丙基異三聚氰酸酯、四環氧丙基二胺基二苯基甲烷、四環氧丙基間二甲苯二胺、甲酚酚醛清漆聚環氧丙基醚、四溴雙酚A二環氧丙基醚、雙酚六氟丙酮二環氧丙基醚等，惟不受此等所限定。

【0041】作為硬化劑的羧酸酐或多元羧酸之例，可舉

出鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、3-十二烯基琥珀酸酐、辛烯基琥珀酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基納迪克酸酐、十二基琥珀酸酐、氯橋酸酐、苯均四酸酐、二苯基酮四羧酸酐、乙二醇雙(去氫偏苯三甲酸酯)、甲基環己烯四羧酸酐、偏苯三甲酸酐、聚壬二酸酐、乙二醇雙去氫偏苯三甲酸酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸、4-環己烯-1,2-二羧酸、多元脂肪酸等，惟不受此等所限定。

【0042】作為酯交換反應觸媒，較佳為在混合物中均勻地分散者。例如，作為促進酯交換反應之觸媒，可舉出乙酸鋅(II)、乙醯丙酮鋅(II)、環烷酸鋅(II)、乙醯丙酮鐵(III)、乙醯丙酮鈷(II)、異丙氧化鋁、異丙氧化鈦、甲氧化(三苯基膦)銅(I)錯合物、乙氧化(三苯基膦)銅(I)錯合物、丙氧化(三苯基膦)銅(I)錯合物、異丙氧化(三苯基膦)銅(I)錯合物、甲氧化雙(三苯基膦)銅(II)錯合物、乙氧化雙(三苯基膦)銅(II)錯合物、丙氧化雙(三苯基膦)銅(II)錯合物、異丙氧化雙(三苯基膦)銅(II)錯合物、參(2,4-戊二酮酸根)鈷(III)、二乙酸錫(II)、二(2-乙基己酸)錫(II)、N,N-二甲基-4-胺基吡啶、二氮雜雙環十一烯、二氮雜雙環壬烯、三氮雜雙環癸烯、三苯基膦等，惟不受此等所限定。

【0043】又，具有可逆地解離、鍵結之共價鍵的樹脂組成，係可由具有羥基、酯鍵基及2個以上的乙烯基之乙烯基單體、聚合起始觸媒與酯交換反應觸媒所構成。

【0044】作為乙烯基單體可用的具體例，可舉出丙烯酸2-羥基甲酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸4-羥基丁酯、二乙烯基乙二醇、富馬酸單甲酯、丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸乙基2-(羥基甲基)酯、甘油二甲基丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、巴豆酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、3,3-二甲基丙烯酸甲酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、富馬酸二甲酯、富馬酸、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙丙烯酸酯、巴豆酸乙酯、巴豆酸酐、馬來酸二烯丙酯、新戊二醇二丙丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等，惟不受此等所限定。

【0045】作為聚合起始觸媒，考慮過氧化物系、偶氮系化合物等，作為具體例，可舉出2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷甲腈)、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)等之偶氮化合物、二第三丁基過氧化物、二第三己基過氧化物、二異丙苯基過氧化物等之二烷基過氧化物類、1,1-雙(第三丁基過氧)環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、2,2-雙(4,4-二第三丁基過氧環己基)丙烷等之過氧縮酮類、第三丁基過氧苯甲酸酯、第三己基過氧苯甲酸酯、第三丁基過氧乙酸酯、第三丁基過氧月桂酸酯、第三己基過氧新癸酸酯等之過氧酯

類、苯甲醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物等之二醯過氧化物類、第三丁基過氧異丙基單碳酸酯、第三己基過氧異丙基單碳酸酯、二正丙基過氧二碳酸酯、二異丙基過氧二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧二碳酸酯等之過氧碳酸酯等，惟不受此等所限定。

【0046】作為酯交換反應觸媒，較佳為在混合物中均勻地分散，促進酯交換反應者。例如，可舉出乙酸鋅(II)、乙醯丙酮鋅(II)、環烷酸鋅(II)、乙醯丙酮鐵(III)、乙醯丙酮鈷(II)、乙醯丙酮鈷(III)、異丙氧化鋁、異丙氧化鈦、甲氧化(三苯基膦)銅(I)錯合物、乙氧化(三苯基膦)銅(I)錯合物、丙氧化(三苯基膦)銅(I)錯合物、異丙氧化(三苯基膦)銅(I)錯合物、甲氧化雙(三苯基膦)銅(II)錯合物、乙氧化雙(三苯基膦)銅(II)錯合物、丙氧化雙(三苯基膦)銅(II)錯合物、異丙氧化雙(三苯基膦)銅(II)錯合物、參(2,4-戊二酮酸根)鈷(III)、環烷酸鈷(II)、硬脂酸鈷(II)、二乙酸錫(II)、二(2-乙基己酸)錫(II)、N,N-二甲基-4-胺基吡啶、二氮雜雙環十一烯、二氮雜雙環壬烯、三氮雜雙環癸烯、三苯基膦、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑等，惟不受此等所限定。

【0047】又，具有可逆地解離、鍵結之共價鍵的樹脂組成係可為導入有具有可逆地解離、鍵結之共價鍵的交聯成分之熱塑型樹脂。作為熱塑性樹脂，可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、丙烯

酸樹脂等，惟不受此等所限定。

作為具有可逆地解離、鍵結之共價鍵的交聯成分，可舉出具有烷氧基胺骨架、二芳基二苯并呋喃骨架、二氧雜硼烷骨架者，惟不受此等所限定。

【0048】

< 熱塑性樹脂 >

用於熱塑性樹脂層之熱塑性樹脂，可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS樹脂、丙烯酸樹脂、聚氯乙烯、聚醯胺、聚縮醛、聚碳酸酯、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚苯醚、聚醯胺醯亞胺、聚醚醚酮、聚苯硫、聚四氟乙烯等藉由加熱而軟化、流動的樹脂。其中，尤其宜為在化學結構中具有 $-C(C=O)=O-$ 的結構之具有酯鍵或碳酸酯基者。例如，宜為聚酯、聚碳酸酯、丙烯酸樹脂或聚醯胺。於此等之樹脂中，可藉由與熱硬化性樹脂的酯鍵之化學反應，而提高層間的接著性。

【0049】

< 纖維 >

本實施形態中的熱硬化性樹脂所用之纖維，係可使用無機纖維及有機纖維。例如，作為無機纖維，可舉出玻璃纖維、石綿纖維、碳纖維、二氧化矽纖維、二氧化矽・氧化鋁纖維、氧化鋁纖維、氧化鋯纖維、鈦酸鉀纖維、鈦纖維、碳化矽纖維、金屬纖維等。作為有機纖維，可舉出高強度聚乙烯纖維、聚縮醛纖維、脂肪族或芳香族聚醯胺纖

維、聚丙烯酸酯纖維、氟纖維、硼纖維、聚丙烯腈纖維、芳香族醯胺纖維、PBO(聚對伸苯基苯并雙噁唑)纖維、苧麻、纖維素等之來自植物的纖維(植物纖維)等。此等之纖維係可單獨或組合二種以上使用。於此等纖維之中，從機械強度等之點來看，較佳為無機纖維，特佳為碳纖維。碳纖維係依照其原料，可分類為來自合成高分子的碳纖維(聚丙烯腈系、聚乙烯醇系、嫻縈系碳纖維等與來自礦物的碳纖維(瀝青系碳纖維等)。於此等之中，從機械強度之觀點來看，較佳為來自合成高分子的碳纖維。

【0050】此等之纖維為連續纖維、長纖維、短纖維、短切等之形狀，以單向材料、平織、不織布等之形狀使用。又，亦有時在樹脂中直接添加而使用，但於本實施形態中，不限定於此等的纖維形狀、纖維狀態。

再者，本實施形態之樹脂層合體1，例如可使用於汽車、鐵路車輛、船舶、航空機等之移動體或風力發電機用葉片、風扇葉片、系統性浴室、淨化槽、印刷基板、遊戲器具、滑雪板等各種領域中使用的零件或本體。

【0051】

(第1具體例)

用以下之程序製作熱硬化性樹脂薄片。

首先，製造者係對於三菱化學(股)製的環氧樹脂之「jER828(商品名)」100重量份，添加酯交換反應觸媒的東京化成工業(股)製的乙醯丙酮鋅(II)14.2重量份，使其溶解。於其中，加入44.8重量份的日立化成(股)製的「HN-

2200(商品名)」當作硬化劑，攪拌、混合。將結果所生成的混合液稱為熱硬化性樹脂原料液。

然後，將該熱硬化性樹脂原料液在 Teflon(註冊商標)薄片上，以約 1mm 之厚度進行擴展，在 160℃ 加熱硬化 2 小時，製作熱硬化性樹脂薄片(不含纖維的熱硬化性樹脂層 11)。製造者係以所製作的熱硬化性樹脂薄片 2 片，夾入 PET 薄膜(不含纖維的熱塑性樹脂層 11)1 片，於減壓下在 160℃ 進行加壓，而得到樹脂層合體 1。

如此所作成的樹脂層合體 1 係於不含纖維的熱硬化性樹脂層 11 之間，存在不含纖維的熱塑性樹脂層 21 之樹脂層合體 1。再者，第 1 具體例之樹脂層合體 1 係相當於圖 1 之樹脂層合體 1a。

【0052】

(第 2 具體例)

製造者係用以下之程序製作含有熱硬化性樹脂之含纖維的樹脂體。

製造者係調整第 1 具體例中記載的熱硬化性樹脂原料液，於減壓下使該熱硬化性樹脂原料液含浸至碳纖維布的東麗(股)製的「CO6343(商品名)」。然後，製造者係將所含浸的碳纖維布在 160℃ 加熱硬化 2 小時，而製作含碳纖維的熱硬化性樹脂薄片(含纖維的熱硬化性樹脂層 12)。接著，製造者係於所製作之含碳纖維的熱硬化性樹脂薄片 3 片之各層間，各夾入 1 片的聚碳酸酯薄膜(不含纖維的熱塑性樹脂層 21)，於減壓下在 160℃ 進行加壓，而得到樹脂層

合體 1。

如此所作成的樹脂層合體 1 係於含纖維的熱硬化性樹脂層 12 間，具有不含纖維的熱塑性樹脂層 21 之樹脂層合體 1。再者，第 2 具體例之樹脂層合體係相當於圖 2 之樹脂層合體 1b。

【 0053】

(第 3 具體例)

製造者係用以下之程序製作樹脂為半硬化狀態之含纖維的熱硬化性樹脂薄片。首先，製造者係與第 2 具體例中記載之方法同樣地，製作含浸有熱硬化性樹脂原料液之碳纖維布(含碳纖維的熱硬化性樹脂薄片；含纖維的熱硬化性樹脂層 12)。然後，製造者係將含碳纖維的熱硬化性樹脂薄片在 80℃ 加熱 1 小時。藉此，製作樹脂為半硬化狀態之含纖維的熱硬化性樹脂薄片。於所製作之樹脂為半硬化狀態之含纖維的熱硬化性樹脂薄片 4 片之各層間，各夾入 1 片的 PET 薄膜(不含纖維的熱塑性樹脂層 21)，於減壓下在 180℃ 進行加壓。如此地，得到樹脂層合體 1。

如此所製作的樹脂層合體 1 係於由樹脂為半硬化狀態所製作之含纖維的熱硬化性樹脂層 12 之間，存在不含纖維的熱塑性樹脂層 21 樹脂層合體 1。第 3 具體例之樹脂層合體 1 係相當於使用半硬化狀態之含纖維的熱硬化性樹脂層 12，製作圖 2 之樹脂層合體 1b 者。

【 0054】

(第 4 具體例)

於第3具體例所製作的樹脂為半硬化狀態之含纖維的熱硬化性樹脂薄片(含纖維的熱硬化性樹脂層12)4片之各層間，各夾入1片的由東麗(股)製的碳纖維布1片與聚碳酸酯所成的一村產業(股)製之含纖維的熱塑性樹脂薄片(含纖維的熱塑性樹脂層22)。然後，將此等之層合體於減壓下在180℃進行加壓，而得到樹脂層合體1。

如此所製作的樹脂層合體1係於含纖維的熱硬化性樹脂層12之間，存在含纖維的熱塑性樹脂層22之樹脂層合體1(相當於圖8)。第4具體例之樹脂層合體1係相當於圖8之樹脂層合體1h。

【0055】

(第5具體例)

製造者係對於硬化劑的日立化成(股)製的「HN-2200(商品名)」89.6重量份，添加硬化促進劑的四國化成製的「2E4MZ-CN(商品名)」0.3重量份，攪拌、混合。於該混合液中加入環氧樹脂的三菱化學製的「jER828(商品名)」100重量份，攪拌、混合，而得到樹脂原料液。於其混合比中，環氧樹脂與硬化劑係以等量比進行混合。製造者係使所得之樹脂原料液，於減壓下含浸至第2具體例所用的碳纖維布1片。再者，製造者係將所含浸的碳纖維布在160℃加熱硬化2小時。製造者係於所製作之含碳纖維的熱硬化性樹脂薄片(含纖維的熱硬化性樹脂層12)4片之各層間，各夾入1片的PET薄膜，於減壓下在180℃進行加壓，而得到樹脂層合體1。

【0056】如此所製作的樹脂層合體1係於含纖維的熱硬化性樹脂層12之間，存在不含纖維的熱塑性樹脂層21之樹脂層合體1。惟，第5具體例所製作之樹脂層合體1係具有非動態共價鍵的熱硬化性樹脂層之樹脂層合體1。

第5具體例之樹脂層合體1係相當於圖2之樹脂層合體1b中，含纖維的熱硬化性樹脂層12不具有動態鍵者。

【0057】

(比較具體例)

用以下之程序，製作圖16之樹脂層合體1Z當作比較具體例。

於第1具體例所製作之樹脂原料液中，於第2具體例所使用之碳纖維布重疊4片之狀態下，在減壓下含浸。然後，所含浸的碳纖維布4片係在160℃被加熱硬化2小時，而得到僅由含纖維的熱硬化性樹脂層12所構成之樹脂層合體1Z。

如此所製作的樹脂層合體1Z係僅含纖維的熱硬化性樹脂層12所4層層合成的樹脂層合體1Z。

【0058】

(比較結果)

依照以下之方法，實施樹脂層合體1、1Z之再成形。

第3具體例所得之樹脂層合體1、比較具體例所得之樹脂層合體1Z之各自係被切割加工成寬度5cm、長度20cm之板。此處，如前述，第3具體例之樹脂層合體1係於含纖維的熱塑性樹脂層22間，於由樹脂為半硬化之狀態所製作之

含纖維的熱硬化性樹脂層12之間，存在不含纖維的熱塑性樹脂層21之樹脂層合體1。又，如前述，比較具體例之樹脂層合體1Z係圖16中所示之僅含纖維的熱硬化性樹脂層12所4層層合者。

【0059】然後，將所得之各自的板狀樹脂層合體1、1Z在恆溫槽內，加熱至180℃。又，將上下分離的曲率半徑200mm之SUS性的模具加熱至180℃。然後於該上下模具之間，夾入經加熱的板狀之第3具體例的樹脂層合體1與比較具體例之樹脂層合體1Z各自，放置2小時。2小時後，從恆溫槽取出模具後，放置冷卻。觀察從模具所取出的各自之樹脂層合體1、1Z，結果於比較具體例之樹脂層合體1Z中，在凹部(彎曲部分之內側)觀察到層間剝離。此係因為彎曲時所產生的層間應力而造成的剝離。另一方面，於第3具體例之樹脂層合體1中，未觀察到剝離。

【0060】隨後，從由模具所取出的板狀樹脂層合體1、1Z之彎曲部分的高度，測定其彎曲角度。將模具的彎曲角度 θ_{on} 與再成形後的樹脂層合體1、1Z的彎曲角度 θ_{off} 之差當作彈回量 $\Delta\theta$ 。

【0061】接著，比較第4具體例之樹脂層合體1(有動態共價鍵)與第5具體例之樹脂層合體1(無動態共價鍵)之彈回量。結果，相對於第4具體例之樹脂層合體1的彈回為5°，第5具體例之樹脂層合體1的彈回為15°。如此地，第4具體例之樹脂層合體1(有動態共價鍵)係可將彈回量減到比第5具體例之樹脂層合體1(無動態共價鍵)小。

【 0062】

(樹脂層合體製造系統100)

圖17係顯示製造本實施形態之樹脂層合體1的樹脂層合體製造系統100之構成例之圖。

樹脂層合體製造系統100具有2個第1輥101、第2輥102、恆溫槽111、切刀112。第1輥101係將樹脂為半硬化狀態之含纖維的熱硬化性樹脂薄片(含纖維的熱硬化性樹脂層12)，例如加工成寬度5cm、長度1m，捲繞在直徑5cm的筒上者。然後，第2輥102例如係將寬度5cm、長度1m的PET薄膜(不含纖維的熱塑性樹脂層21)捲繞在直徑5cm的筒上者。再者，第1輥101、第2輥102上的各薄片之寬、長度、捲繞筒的直徑係不限定於此等之尺寸。此處，由於含纖維的熱硬化性樹脂薄片為半硬化狀態，可捲繞成輥狀。

然後，如圖17所示，半硬化狀態之含纖維的樹脂薄片的輥2支與PET薄膜的輥1支係被交替地堆疊，藉由恆溫槽111進行加熱，連續地製造樹脂層合體1。藉由加熱所製造的樹脂層合體1係被切刀112切割成適當的長度。

【 0063】再者，於圖17之例中，製造以含纖維的熱硬化性樹脂層12夾住1層的不含纖維的熱塑性樹脂層21之構成的樹脂層合體1(相當於圖2之樹脂層合體1b)，但不受此限定。即，亦可製造將圖1、圖3～圖15所示的樹脂層合體1，或圖1～圖15所示的樹脂層合體1，進一步層合的樹脂層合體1(惟，於熱硬化性樹脂層之間，必須存在熱塑性樹脂層)。

又，於圖 17 之例中，將半硬化狀態的熱硬化性樹脂層捲繞成輥狀，但是亦可將硬化狀態的熱硬化性樹脂層投入至恆溫槽 111。

【0064】本發明不受前述實施形態所限定，可包含各式各樣的變形例。例如，前述的實施形態係為了容易了解說明本發明而詳細說明者，不必限定於具有所說明的全部構成者。

【符號說明】

【0065】

1、1a～1q：樹脂層合體

11：不含纖維的熱硬化性樹脂層(熱硬化性樹脂之層)

12：含纖維的熱硬化性樹脂層(含纖維的熱硬化性樹脂之層、熱硬化性樹脂之層)

21：不含纖維的熱塑性樹脂層(熱塑性樹脂之層)

22：含纖維的熱塑性樹脂層(含纖維的熱塑性樹脂之層、熱塑性樹脂之層)

100：樹脂層合體製造系統

101：第 1 輥(半硬化狀態的熱硬化性樹脂層)

102：第 2 輥



202000460

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂層合體及樹脂層合體之製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供成形性優異的樹脂層合體及樹脂層合體之製造方法。

本發明之特徵為：於任意的2個熱硬化性樹脂之層間，熱塑性樹脂之層密著存在。再者特徵為：於熱硬化性樹脂之層的至少1個中，構成熱硬化性樹脂的分子具有動態共價鍵，其為可逆地解離及鍵結之共價鍵。而且特徵為：熱硬化性樹脂之層的至少1個為含纖維的熱硬化性樹脂。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1、1a：樹脂層合體

11：不含纖維的熱硬化性樹脂層(熱硬化性樹脂之層)

21：不含纖維的熱塑性樹脂層(熱塑性樹脂之層)

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種樹脂層合體，其特徵為：於任意的2個熱硬化性樹脂之層間，熱塑性樹脂之層密著存在。

【第2項】

如請求項1之樹脂層合體，其中於前述熱硬化性樹脂之層的至少1個中，構成前述熱硬化性樹脂的分子具有動態共價鍵，其為可逆地解離及鍵結之共價鍵。

【第3項】

如請求項2之樹脂層合體，其中具有前述動態共價鍵的前述熱硬化性樹脂為含酯鍵的樹脂。

【第4項】

如請求項1之樹脂層合體，其中前述熱硬化性樹脂之層的至少1個為含纖維的熱硬化性樹脂之層。

【第5項】

如請求項4之樹脂層合體，其中前述含纖維的熱硬化性樹脂中所包含的纖維係包含芳香族醯胺纖維、玻璃纖維、碳纖維、植物纖維中的至少1者。

【第6項】

如請求項1之樹脂層合體，其中當前述熱塑性樹脂之層係複數存在時，該熱塑性樹脂之層的至少1個為含纖維的熱塑性樹脂之層。

【第7項】

如請求項6之樹脂層合體，其中前述含纖維的熱塑性

樹脂中所包含纖維係包含芳香族醯胺纖維、玻璃纖維、碳纖維、植物纖維中的至少1者。

【第8項】

如請求項1之樹脂層合體，其中前述熱塑性樹脂為具有 $-C(=O)-(O)-$ 鍵的樹脂。

【第9項】

如請求項1之樹脂層合體，其中前述熱塑性樹脂為聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺、丙烯酸樹脂中的1者。

【第10項】

一種樹脂層合體之製造方法，其特徵為包含：

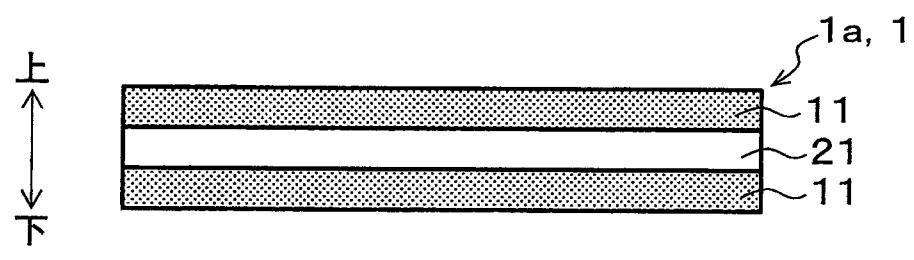
以熱塑性樹脂存在於任意的2個熱硬化性樹脂之層間的方式，密著前述熱硬化性樹脂之層及前述熱塑性樹脂之層及配置之配置步驟，與

在特定的溫度以上，加熱經前述配置步驟所配置的前述熱硬化性樹脂之層及前述熱塑性樹脂之層之加熱步驟。

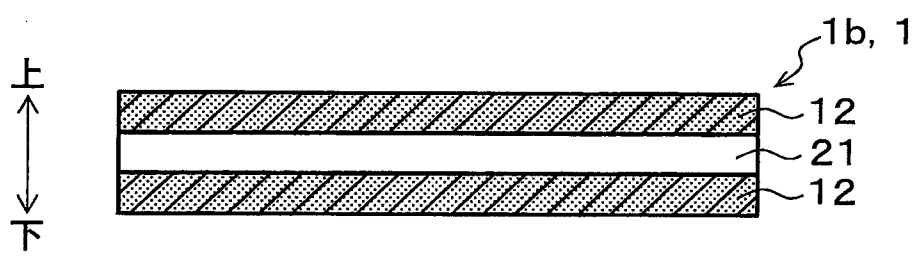
【第11項】

如請求項10之樹脂層合體之製造方法，其中於前述配置步驟中，前述熱硬化性樹脂之層為半硬化之狀態。

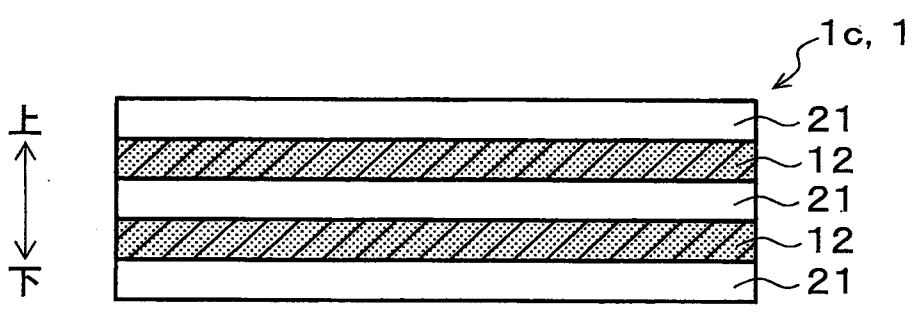
【發明圖式】



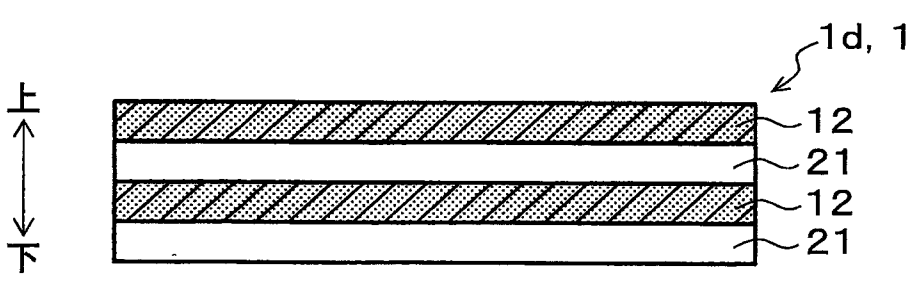
【圖 1】



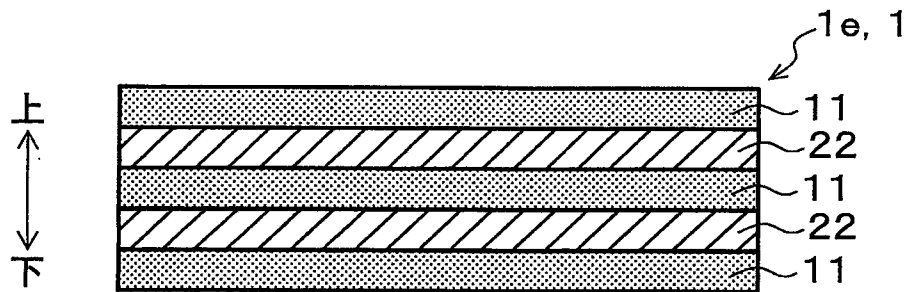
【圖 2】



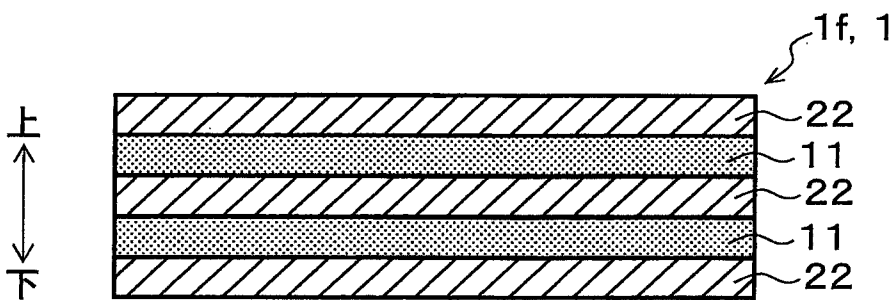
【圖 3】



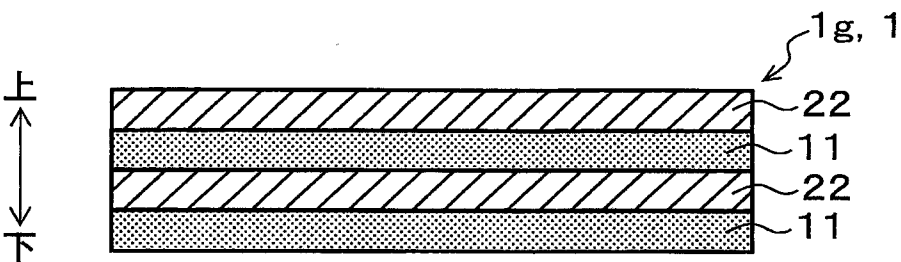
【圖 4】



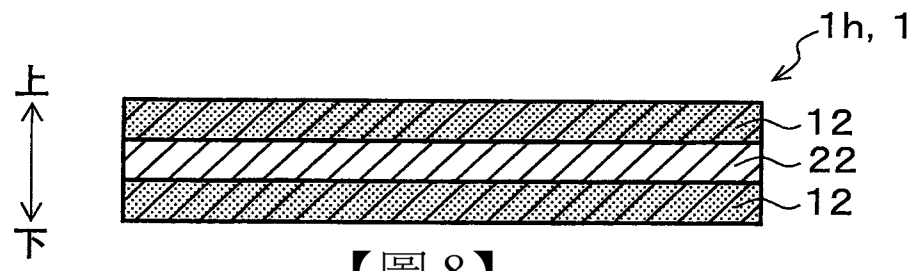
【圖 5】



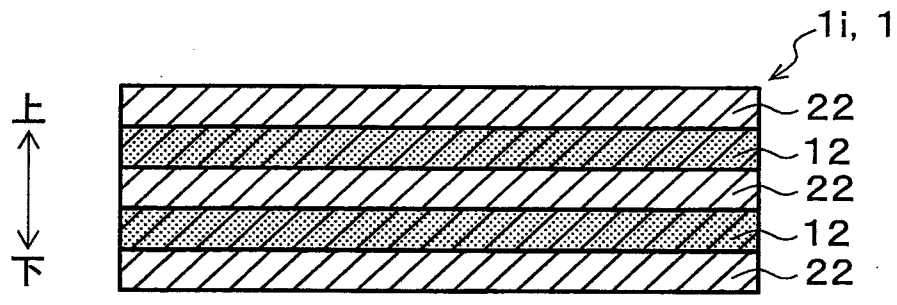
【圖 6】



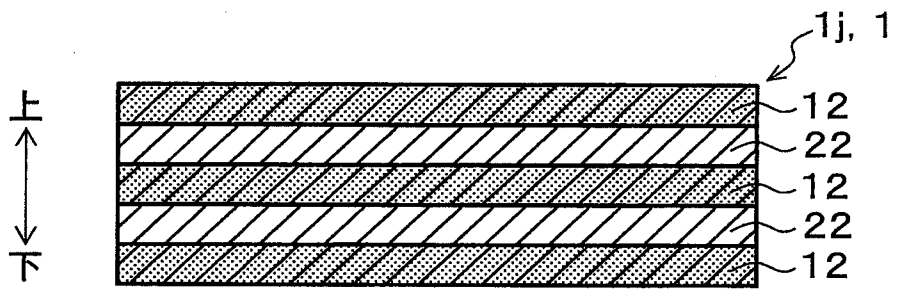
【圖 7】



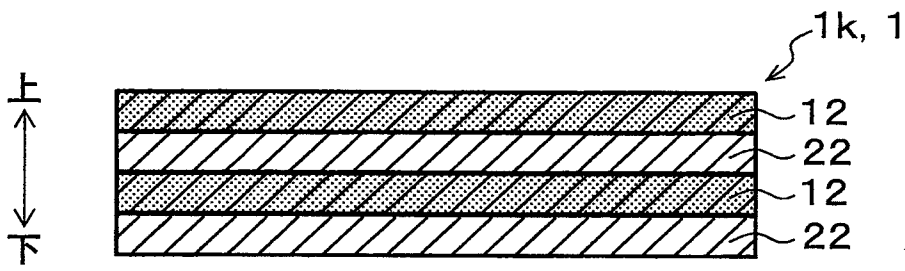
【圖 8】



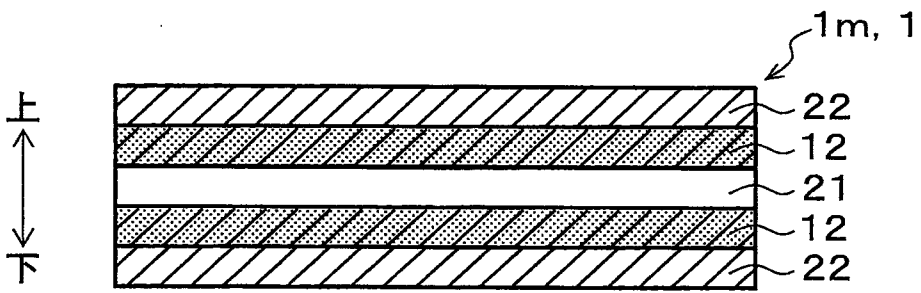
【圖 9】



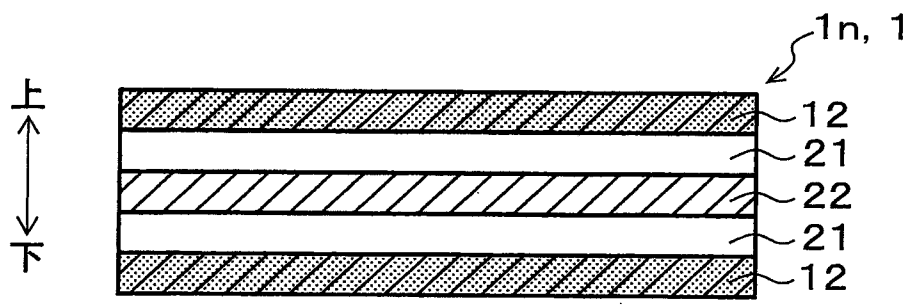
【圖 10】



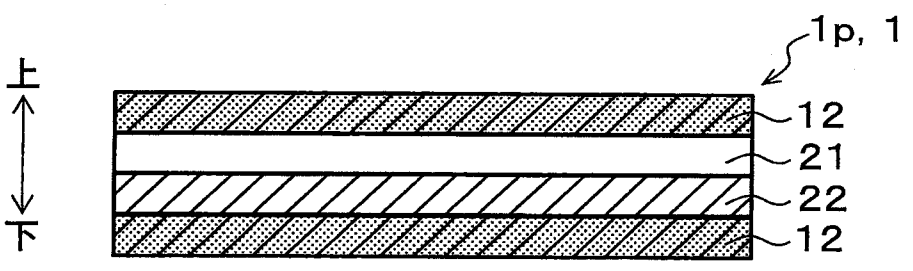
【圖 11】



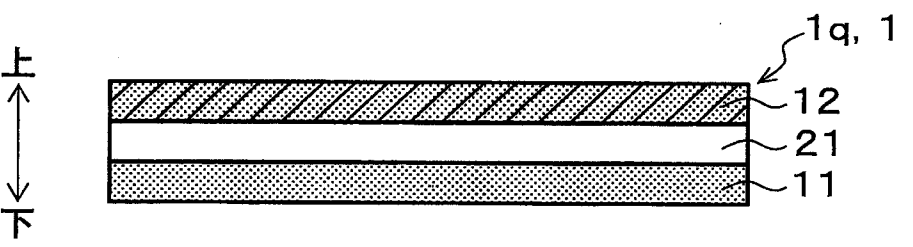
【圖 12】



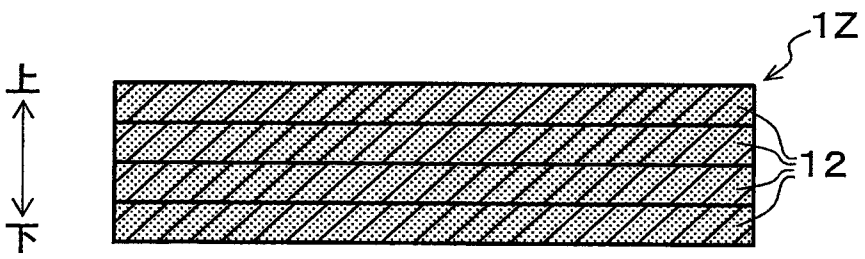
【圖 13】



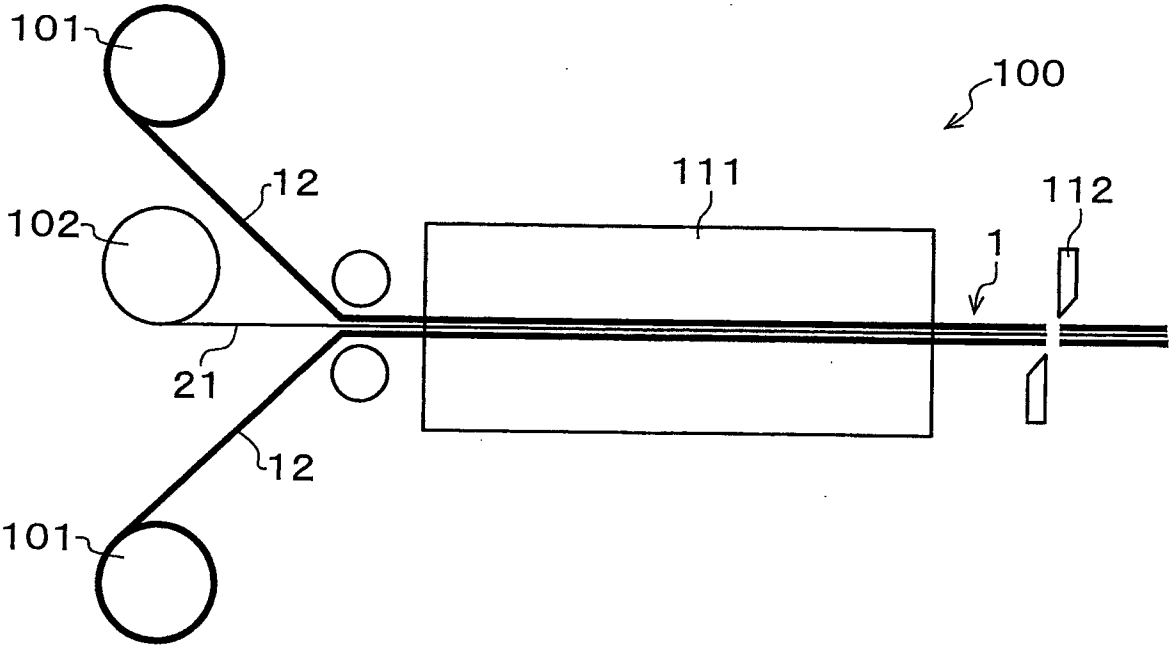
【圖 14】



【圖 15】



【圖 16】



【圖 17】