



(10) 授权公告号 CN 116194533 B

(45) 授权公告日 2025.07.04

(21) 申请号 202180063593.4

(22) 申请日 2021.10.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116194533 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(30) 优先权数据
2020-179488 2020.10.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/037088 2021.10.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/091732 JA 2022.05.05

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

(72) 发明人 后藤孝史 永浜定

(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 朱丹

(51) Int.Cl.
C08L 63/00 (2006.01)
D06M 15/55 (2006.01)
D06M 15/53 (2006.01)
D06M 15/507 (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2007107004 A, 2007.04.26
JP 2016160567 A, 2016.09.05

审查员 喻婷婷

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

水性环氧树脂组合物、纤维集束剂、纤维束、
成形材料和成形品

(57) 摘要

提供一种水性环氧树脂组合物,其特征在于,含有环氧树脂(A)、具有磺酸盐基的聚酯树脂(B)、芳香族非离子表面活性剂(C)以及水性介质,上述环氧树脂(A)的含量为总固体成分中的75~95质量%。该水性环氧树脂组合物可用于制造能够对成形品赋予优异的强度的纤维束,且长期保存稳定性和配合稳定性优异,因此适合用于纤维集束剂。

1. 一种水性环氧树脂组合物,其特征在于,含有环氧树脂(A)、具有磺酸盐基的聚酯树脂(B)、芳香族非离子表面活性剂(C)以及水性介质,

所述环氧树脂(A)为选自甲酚线型酚醛型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚A线型酚醛型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂中的至少一者,

所述环氧树脂(A)的含量为总固体成分中的75质量%~95质量%,

所述水性环氧树脂组合物的固体成分中的所述聚酯树脂(B)的含量为0.5质量%~10质量%,

所述芳香族非离子表面活性剂(C)包含具有40个以上氧亚乙基单元的表面活性剂,

所述水性环氧树脂组合物的固体成分中的所述芳香族非离子表面活性剂(C)的含量为1质量%~25质量%。

2. 根据权利要求1所述的水性环氧树脂组合物,其中,所述聚酯树脂(B)的磺酸盐基浓度为0.2mol/kg~0.6mol/kg。

3. 一种纤维集束剂,其特征在于,含有权利要求1或2所述的水性环氧树脂组合物。

4. 一种纤维束,其特征在于,是利用权利要求3所述的纤维集束剂集束而成的。

5. 一种成形材料,其特征在于,含有权利要求4所述的纤维束、及基体树脂。

6. 一种成形品,其特征在于,为权利要求5所述的成形材料的固化物。

水性环氧树脂组合物、纤维集束剂、纤维束、成形材料和成形品

技术领域

[0001] 本发明涉及水性环氧树脂组合物、纤维集束剂、纤维束、成形材料和成形品。

背景技术

[0002] 作为要求高强度且优异的耐久性的汽车构件、航空器构件等,例如使用包含环氧树脂、乙烯基酯树脂等基体树脂、及玻璃纤维、碳纤维等的纤维增强塑料。

[0003] 作为上述纤维增强塑料中使用的玻璃纤维、碳纤维,通常从赋予高强度的观点出发,大多使用通过纤维集束剂集束成大致数千~数万左右的纤维材料。

[0004] 作为上述纤维集束剂,已知一种纤维集束剂,其特征在于,含有环氧树脂、具有烷氧基聚氧亚烷基结构和环氧基的氨基甲酸酯树脂、具有磺酸盐基的聚酯树脂、以及水性介质(例如参照专利文献1.)。

[0005] 然而,该纤维集束剂有时与基体树脂的粘接性不充分,有时所得到的成形品的机械强度差。另外,对于纤维集束剂,要求配合硅烷偶联剂时的配合稳定性,因此要求配合稳定性、长期保存稳定性以及与基体树脂的粘接性优异的材料。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2016-160567号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 本发明所要解决的课题在于提供可用于制造能够对成形品赋予优异的强度的纤维束、且长期保存稳定性和配合稳定性优异的水性树脂组合物。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明人等为了解决上述课题而进行了研究,结果发现,含有环氧树脂、具有磺酸盐基的聚酯树脂、芳香族非离子表面活性剂以及水性介质的水性环氧树脂组合物能够解决上述课题,而完成了本发明。

[0013] 即,本发明涉及一种水性环氧树脂组合物,其特征在于,含有环氧树脂(A)、具有磺酸盐基的聚酯树脂(B)、芳香族非离子表面活性剂(C)以及水性介质,上述环氧树脂(A)的含量为总固体成分中的75~95质量%。

[0014] 发明效果

[0015] 本发明的水性环氧树脂组合物可用于制造能够对成形品赋予优异的强度的纤维束,且长期保存稳定性和配合稳定性优异,因而能够适合用于玻璃纤维、碳纤维的集束剂。

具体实施方式

[0016] 本发明的水性环氧树脂组合物含有环氧树脂(A)、具有磺酸盐基的聚酯树脂(B)、

芳香族非离子表面活性剂(C)以及水性介质,上述环氧树脂(A)的含量为总固体成分中的75~95质量%。

[0017] 对上述环氧树脂(A)进行说明。作为上述环氧树脂(A),例如可举出邻甲酚线型酚醛型环氧树脂等甲酚线型酚醛型环氧树脂;苯酚线型酚醛型环氧树脂、乙基苯酚线型酚醛型环氧树脂、丁基苯酚线型酚醛型环氧树脂、辛基苯酚线型酚醛型环氧树脂等苯酚线型酚醛型环氧树脂;双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、萘型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、双酚A线型酚醛型环氧树脂、双酚F线型酚醛型环氧树脂、双酚AD线型酚醛型环氧树脂、双酚S线型酚醛型环氧树脂等,这些之中,从所得到的成形品的耐热性和机械强度更加提高的方面出发,优选甲酚线型酚醛型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚A线型酚醛型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂。这些环氧树脂(A)可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0018] 另外,从所得到的成形品的强度更加提高的方面出发,上述环氧树脂(A)的环氧当量优选为100~3000g/当量的范围,更优选为100~1000g/当量的范围。

[0019] 作为上述具有磺酸盐基的聚酯树脂(B),例如可以使用芳香族聚酯树脂、脂肪族聚酯树脂等,从与基体树脂的粘接强度、保存稳定性更加提高的方面出发,优选使用芳香族聚酯树脂。

[0020] 由于上述聚酯树脂(B)具有磺酸盐基,所以也可以作为在水中的分散剂发挥功能。

[0021] 从长期保存稳定性更加提高的方面出发,上述聚酯树脂(B)所具有的磺酸盐基在上述聚酯树脂(C)中优选以0.1~1.0mol/kg的范围存在,更优选以0.2~0.6mol/kg的范围存在。

[0022] 作为上述聚酯树脂(B),从所得到的成形品的机械强度、保存稳定性更加提高的方面出发,优选具有5,000~30,000的重均分子量的聚酯树脂,更优选为5,000~15,000的范围。

[0023] 作为上述聚酯树脂(B),从所得到的成形品的机械强度更加提高的方面出发,优选使用具有-20~80℃的玻璃化转变温度的聚酯树脂。

[0024] 作为上述聚酯树脂(B),可以使用使多元醇(b1)与多元羧酸(b2)反应而得到的聚酯树脂。

[0025] 另外,上述聚酯树脂(B)所具有的磺酸盐基可以通过在上述多元醇(b1)、上述多元羧酸(b2)的一部分中使用例如具有磺酸盐基的多元醇、具有磺酸盐基的多元羧酸等具有磺酸盐的化合物而导入到上述聚酯树脂(B)中。

[0026] 作为上述多元醇(b1),例如可以使用乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇等脂肪族二醇;1,4-环己烷二甲醇等具有脂肪族环式结构的二醇;甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等具有3个以上羟基的多元醇等。

[0027] 另外,作为上述多元醇(b1),也可以在其一部分或全部中使用作为具有磺酸盐基的化合物的具有磺酸盐基的多元醇,例如可以使用通过将2-丁烯-1,4-二醇等具有不饱和基团的多元醇进行磺化而得到的具有磺酸盐基的多元醇。

[0028] 作为上述多元羧酸(b2),例如可以使用对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘

二甲酸、联苯二甲酸等芳香族多元羧酸；草酸、琥珀酸、琥珀酸酐、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、氢化二聚酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、二聚酸等饱和或不饱和的脂肪族多元羧酸；1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、2,5-降冰片烯二甲酸及其酸酐、四氢邻苯二甲酸及其酸酐等具有脂肪族环式结构的多元羧酸等。这些之中，从保存稳定性更加提高的方面出发，优选使用芳香族多元羧酸，更优选使用对苯二甲酸、间苯二甲酸。

[0029] 另外，作为上述多元羧酸 (b2)，除了上述多元羧酸以外，还可以使用偏苯三酸、均苯四酸、二苯甲酮四甲酸、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四甲酸酐、均苯三酸、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、甘油三(脱水偏苯三酸酯)、1,2,3,4-丁烷四甲酸等具有3个以上羧基的多元羧酸。

[0030] 作为上述多元羧酸 (b2)，可以在其一部分或全部中使用具有磺酸盐基的多元羧酸。例如，可举出4-磺基间苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸、磺基对苯二甲酸、4-磺基萘-2,7-二甲酸等的金属盐等。这些之中，从保存稳定性更加提高的方面出发，优选使用间苯二甲酸-5-磺酸钠、间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠等间苯二甲酸-5-磺酸钠的酯化物，更优选使用间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠。

[0031] 上述聚酯树脂 (B) 可以通过在无溶剂下或有机溶剂下利用以往已知的方法将上述多元醇 (b1) 与上述多元羧酸 (b2) 进行酯化反应来制造。

[0032] 上述酯化反应具体而言可以通过如下方法进行：在非活性气体气氛中，在催化剂的存在下或不存在下，将上述多元醇 (b1) 与上述多元羧酸 (b2) 加热至180~300℃而进行酯化或酯交换反应，接着在减压下进行缩聚。

[0033] 另外，从保存稳定性更加提高的方面出发，制造上述聚酯树脂 (B) 时使用的具有磺酸盐基的化合物优选在上述多元醇 (b1) 和上述多元羧酸 (b2) 的合计的3~30质量%的范围内使用。

[0034] 作为上述芳香族非离子表面活性剂 (C)，例如可举出聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧化烯烷基苯基醚；聚氧乙烯单苯乙烯化苯基醚、聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚、聚氧乙烯三苯乙烯化苯基醚等聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚；聚氧乙烯聚氧丙烯三苯乙烯化苯基醚等聚氧化烯苯乙烯化苯基醚；聚氧乙烯苄基苯基醚等聚氧化烯苄基苯基醚；聚氧乙烯枯基苯基醚等聚氧化烯枯基苯基醚；聚氧乙烯萘基苯基醚等聚氧化烯萘基苯基醚；聚氧乙烯苯乙烯化(甲基苯基醚)等聚氧化烯苯乙烯化(烷基苯基醚)等。这些之中，从保存稳定性和硅烷偶联剂配合稳定性更加提高的方面出发，优选具有40个以上的氧亚乙基单元，更优选具有40个以上的氧亚乙基单元的聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚。这些芳香族非离子表面活性剂 (C) 可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0035] 另外，本发明的水性环氧树脂组合物中可以并用上述芳香族非离子表面活性剂 (C) 以外的其他表面活性剂，从保存稳定性和硅烷偶联剂配合稳定性更加提高的方面出发，表面活性剂中的其他表面活性剂优选小于10%。

[0036] 作为上述水性介质，可举出水、与水混和的有机溶剂、以及它们的混合物。作为与水混和的有机溶剂，例如可举出甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇等醇化合物；丙酮、甲乙酮等酮化合物；乙二醇、二乙二醇、丙二醇等聚亚烷基二醇化合物；聚亚烷基二醇的烷基醚化合物；N-甲基-2-吡咯烷酮等内酰胺化合物等。在本发明中，可以仅使用水，另外，也可以使用水和

与水混和的有机溶剂的混合物,还可以仅使用与水混和的有机溶剂。从安全性、对环境的负荷的方面出发,优选仅为水、或水与水混和的有机溶剂的混合物,特别优选仅为水。

[0037] 本发明的水性环氧树脂组合物例如可以通过以下方式得到:将上述环氧树脂(A)、上述聚酯树脂(B)、芳香族非离子表面活性剂(C)、溶剂混合、搅拌,接下来,将它们的混合物与水性介质混合,根据需要进行脱溶剂。

[0038] 本发明的水性环氧树脂组合物的固体成分中的上述环氧树脂(A)为75~95质量%,从所得到的成形品的层间剪切强度更加提高的方面出发,优选为80~95质量%。

[0039] 从分散稳定性和配合稳定性更加提高的方面出发,本发明的水性环氧树脂组合物的固体成分中的上述聚酯树脂(B)优选为0.5~10质量%,更优选为0.5~5质量%。

[0040] 从配合稳定性和成形品的机械强度更加提高的方面出发,本发明的水性环氧树脂组合物的固体成分中的上述芳香族非离子表面活性剂(C)优选为1~25质量%,更优选为2~20质量%。

[0041] 另外,从配合稳定性和成形品的耐久性更加提高的方面出发,本发明的纤维集束剂的固体成分中的上述聚酯树脂(B)与上述芳香族非离子表面活性剂(C)的质量比(B/C)优选为0.1~0.75。

[0042] 从保存稳定性和经济性的观点出发,本发明的水性环氧树脂组合物中的固体成分优选为40~70质量%,更优选为45~65质量%。

[0043] 从保存稳定性和经济性的观点出发,本发明的水性环氧树脂组合物中的上述水性介质优选为30~60质量%,更优选为35~55质量%。

[0044] 从使用时从容器中取出等操作变得容易的方面出发,本发明的水性环氧树脂组合物的粘度优选为1000mPa·s以下,更优选为500mPa·s以下。需要说明的是,粘度是使用旋转式粘度计、水性环氧树脂组合物的温度为25℃下测定时的值。

[0045] 从贮存中的粒子的沉降速度减少、保持长期均匀性、粒子对纤维的附着变得均匀的方面出发,本发明的水性环氧树脂组合物的体积平均粒径优选为0.1~1.0 μm ,更优选为0.1~0.5 μm 。需要说明的是,体积平均粒径是使用激光衍射式的粒度分布仪测定的值。

[0046] 另外,本发明的水性环氧树脂组合物可以根据需要并用硅烷偶联剂、固化催化剂、润滑剂、填充剂、触变赋予剂、增粘剂、蜡、热稳定剂、耐光稳定剂、荧光增白剂、发泡剂等添加剂、pH调节剂、流平剂、防凝胶化剂、分散稳定剂、抗氧化剂、自由基捕获剂、耐热性赋予剂、无机填充剂、有机填充剂、增塑剂、增强剂、催化剂、抗菌剂、防霉剂、防锈剂、热塑性树脂、热固性树脂、颜料、染料、导电性赋予剂、抗静电剂、透湿性提高剂、拒水剂、拒油剂、中空发泡体、含结晶水的化合物、阻燃剂、吸水剂、吸湿剂、除臭剂、整泡剂、消泡剂、防霉变剂、防腐剂、防藻剂、颜料分散剂、抗粘连剂、防水解剂。

[0047] 在将本发明的水性环氧树脂组合物用于玻璃纤维的集束剂的情况下,在更进一步提高集束剂对玻璃纤维的粘接强度的方面,优选组合使用硅烷偶联剂。

[0048] 作为上述硅烷偶联剂,例如可以使用 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-羟基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2-羟基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -(2-羟基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2-羟基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷或 γ -(N,N-二-

2-羟基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷或 γ -(N-苯基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基苯基三甲氧基硅烷等。

[0049] 上述硅烷偶联剂优选以相对于本发明的水性环氧树脂组合物的固体成分100质量份为1~30质量份的范围使用。

[0050] 另外,本发明的水性环氧树脂组合物例如也可以与乙酸乙烯酯系、乙烯乙酸乙烯酯系、丙烯酸系、环氧系、氨基甲酸酯系、聚酯系、聚酰胺系等的乳液;苯乙烯-丁二烯系、丙烯腈-丁二烯系、丙烯酸-丁二烯系等的胶乳、以及聚乙烯醇、纤维素等水溶性树脂等组合使用。

[0051] 本发明的纤维集束剂含有本发明的水性环氧树脂组合物,例如出于防止玻璃纤维、碳纤维等的断丝、起毛等目的,可以用于多个纤维的集束、表面处理。

[0052] 作为可使用本发明的纤维集束剂进行处理的纤维材料,例如可举出玻璃纤维、碳纤维、碳化硅纤维、纸浆、麻、棉、尼龙、聚酯、丙烯酸、聚氨酯、聚酰亚胺、或者由Kevlar、Nomex等芳族聚酰胺等形成的聚酰胺纤维等。这些之中,玻璃纤维、碳纤维为高强度,因此优选使用。

[0053] 作为可使用上述纤维集束剂进行处理的玻璃纤维,例如可以使用以含碱玻璃、低碱玻璃、无碱玻璃等作为原料而得到的玻璃纤维,特别优选使用经时劣化也少、机械特性稳定的无碱玻璃(E玻璃)。

[0054] 另外,作为可使用上述纤维集束剂进行处理的碳纤维,通常可以使用聚丙烯腈系、沥青系等碳纤维。其中,作为上述碳纤维,从赋予优异的强度的观点出发,优选使用聚丙烯腈系碳纤维。

[0055] 另外,作为上述碳纤维,从赋予更进一步优异的强度等的观点出发,优选使用具有0.5~20 μm 的单丝直径的碳纤维,更优选使用2~15 μm 的碳纤维。

[0056] 作为上述碳纤维,例如可以使用进行了捻丝、纺丝、纺织加工、无纺加工的碳纤维。另外,作为上述碳纤维,可以使用长丝、纱线、粗纱、原丝、短切原丝、毛毡、针刺物、织物、粗纱织物、研磨纤维等的碳纤维。

[0057] 作为使用本发明的纤维集束剂将上述玻璃纤维、碳纤维集束化、并在上述玻璃纤维束、碳纤维束的表面形成被膜的方法,例如可举出将纤维集束剂通过吻合式涂布机法、辊法、浸渍法、喷雾法、刷毛等其他公知的方法在纤维表面均匀地涂布纤维集束剂的方法。在上述纤维集束剂包含水性介质、有机溶剂作为溶剂的情况下,优选在上述涂布后使用加热辊、热风、热板等进行加热干燥。

[0058] 在上述纤维材料的表面形成的被膜的附着量相对于经集束化且实施了表面处理的纤维束的总质量优选为0.1~5质量%,更优选为0.3~1.5质量%。

[0059] 由上述方法得到的经集束化且实施了表面处理的纤维材料、特别是玻璃纤维、碳纤维通过与后述的基体树脂(D)等组合使用,从而能够在用于制造高强度的成形品的成形材料中使用。

[0060] 特别是,利用本发明的纤维集束剂实施了表面处理的纤维材料在与基体树脂(D)组合使用而形成成形品等时,能够显著提高上述纤维与基体树脂(D)的界面的密合性,因此可提高成形品的强度。

[0061] 作为上述基体树脂(D),例如可以使用热固性树脂(D1)或热塑性树脂(D2)。作为上述热固性树脂(D1),可以使用酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂、乙烯基酯树脂等。作为上述热塑性树脂(D2),例如可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等饱和聚酯树脂、聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚苯醚、6-尼龙、6,6-尼龙等聚酰胺树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚缩醛、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮等。

[0062] 从得到高强度的成形品的方面来看,使用本发明的纤维集束剂进行集束化等而得的纤维更优选与环氧树脂、不饱和聚酯树脂、6-尼龙、6,6-尼龙等聚酰胺树脂、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚醚醚酮的基体树脂组合使用。

[0063] 作为包含上述实施了表面处理的纤维材料、上述基体树脂(D)和根据需要的聚合性单体等的成形材料,例如可举出预浸料、片状模塑料(SMC)等。

[0064] 上述预浸料例如可以通过将上述基体树脂(D)涂布于脱模纸上、在其涂布面载置实施了表面处理的纤维材料、并根据需要使用辊等进行按压浸渗来制造。

[0065] 在制造上述预浸料时,作为上述基体树脂(D),优选使用双酚A型环氧树脂、四缩水甘油基氨基二苯基甲烷等缩水甘油基胺型环氧树脂、线型酚醛型环氧树脂等环氧树脂。

[0066] 另外,上述片状模塑料例如可以通过将上述基体树脂(D1)与苯乙烯等聚合性不饱和单体的混合物充分浸渗于上述实施了表面处理的纤维材料、并加工成片状等来制造。在制造上述片状模塑料时,作为上述基体树脂(D1),优选使用不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂。

[0067] 上述成形材料的固化例如通过利用加压或常压下、加热或光照射进行自由基聚合来进行。在该情况下,可以组合使用公知的热固化剂、光固化剂等。

[0068] 另外,作为上述成形材料,例如可举出将上述热塑性树脂(D2)和上述实施了表面处理的纤维材料在加热下进行混炼等而得的材料。该成形材料可使用于例如利用注射成形法等二次加工。

[0069] 另外,利用上述热塑性树脂(D2)的预浸料例如可以通过将实施了表面处理的纤维材料载置成片状、并浸渗已熔融的上述热塑性树脂(D2)来制造。

[0070] 利用上述热塑性树脂(D2)的预浸料可使用于例如基于层叠1张以上并接下来在加压或常压下加热而成形等的二次加工。

[0071] 使用上述成形材料得到的成形品为高强度,因此可使用于例如汽车构件、航空器构件、产业用构件等。

[0072] 实施例

[0073] 以下,通过实施例更具体地说明本发明。需要说明的是,树脂的平均分子量是在下述GPC测定条件下测定的。

[0074] [GPC测定条件]

[0075] 测定装置:高速GPC装置(东曹株式会社制“HLC-8220GPC”)

[0076] 柱:将东曹株式会社制的下述柱串联连接而使用。

[0077] “TSKgel G5000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0078] “TSKgel G4000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0079] “TSKgel G3000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

- [0080] “TSKgel G2000” (7.8mm I.D. × 30cm) × 1根
- [0081] 检测器:RI (差示折射计)
- [0082] 柱温:40℃
- [0083] 洗脱液:四氢呋喃 (THF)
- [0084] 流速:1.0mL/分钟
- [0085] 注入量:100μL (试样浓度4mg/mL的四氢呋喃溶液)
- [0086] 标准试样:使用下述单分散聚苯乙烯制作校正曲线。
- [0087] (单分散聚苯乙烯)
- [0088] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-500”
- [0089] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-1000”
- [0090] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-2500”
- [0091] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-5000”
- [0092] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-1”
- [0093] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-2”
- [0094] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-4”
- [0095] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-10”
- [0096] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-20”
- [0097] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-40”
- [0098] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-80”
- [0099] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-128”
- [0100] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-288”
- [0101] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-550”
- [0102] (制造例1:聚酯树脂 (B-1) 的制造)
- [0103] 在调整为180℃的反应容器中投入乙二醇558质量份、乙二醇478质量份、对苯二甲酸896质量份、间苯二甲酸478质量份、丁基羟基氧化锡0.5质量份,用4小时升温至240℃,然后在240℃继续反应,收集约260质量份的溜出液。接下来,冷却至180℃后,投入间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠213质量份、钛酸四异丙酯0.5质量份,进一步升温至260℃,在汞柱2.0mm的减压下进行1小时缩聚反应,由此得到重均分子量为8900、玻璃化转变温度为44℃的聚酯树脂 (B-1)。该聚酯 (B-1) 的磺酸盐基浓度为0.31mol/kg,羧基浓度为0.05mmol/g。
- [0104] (制造例2:聚酯树脂 (RB-1) 的制造)
- [0105] 使用偏苯三酸53质量份来代替制造例1中使用的间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠的总量,除此以外,利用与制造例1同样的方法进行缩聚反应,由此得到聚酯树脂 (RB-1)。该聚酯 (RB-1) 的重均分子量为11,000,羧基浓度为0.31mmol/g。
- [0106] (实施例1:水性环氧树脂组合物 (1) 的制造和评价)
- [0107] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器的反应容器中,加入甲酚线型酚醛型环氧树脂 (环氧当量209g/当量,软化点75℃;以下简记为“环氧树脂 (A-1)”)。180质量份、聚酯树脂 (B-1) 4质量份、聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚 (氧乙烯平均加成摩尔数40;以下简记为“芳香族非离子表面活性剂 (C-1)”)。8质量份、聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚 (氧乙烯平均加成摩尔数18;以下简记为“芳香族非离子表面活性剂 (C-2)”)。8质量份和甲乙酮77质量份,在75℃溶

解后,冷却至40℃。接下来,一边用均质混合机搅拌一边缓慢加入离子交换水530质量份,得到水分散体。从该水分散体中减压蒸馏除去溶剂,浓缩至不挥发成分60%,由此得到水性环氧树脂组合物(1)。

[0108] (实施例2:水性环氧树脂组合物(2)的制造和评价)

[0109] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器的反应容器中,加入苯酚线型酚醛型环氧树脂(环氧当量182g/当量,半固态型;以下简记为“环氧树脂(A-2)”)184质量份、聚酯树脂(B-1)2质量份、聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚(氧乙烯平均加成摩尔数60;以下简记为“芳香族非离子表面活性剂(C-3)”)10质量份、聚氧乙烯聚氧丙烯三苯乙烯化苯基醚(氧乙烯平均加成摩尔数21,氧丙烯平均加成摩尔数4;以下简记为“芳香族非离子表面活性剂(C-4)”)4质量份和甲乙酮79质量份,在75℃溶解后,冷却至40℃。接下来,一边用均质混合机搅拌一边缓慢加入离子交换水530质量份,得到水分散体。从该水分散体中减压蒸馏除去溶剂,浓缩至不挥发成分50质量%,由此得到水性环氧树脂组合物(2)。

[0110] (实施例3:水性环氧树脂组合物(3)的制造和评价)

[0111] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器的反应容器中,加入双酚A型环氧树脂(环氧当量475g/当量,软化点70℃;以下简记为“环氧树脂(A-3)”)188质量份、聚酯树脂(B-1)4质量份、聚氧乙烯三苯乙烯化苯基醚(氧乙烯平均加成摩尔数40;以下简记为“芳香族非离子表面活性剂(C-5)”)8质量份和甲乙酮81质量份,在75℃溶解后,冷却至40℃。接下来,一边用均质混合机搅拌一边缓慢加入离子交换水520质量份,得到水分散体。从该水分散体中减压蒸馏除去溶剂,浓缩至不挥发成分55质量%,由此得到水性环氧树脂组合物(3)。

[0112] (实施例4:水性环氧树脂组合物(4)的制造和评价)

[0113] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器的反应容器中,加入双酚A线型酚醛型环氧树脂(环氧当量210g/当量,软化点85℃;以下简记为“环氧树脂(A-4)”)180质量份、聚酯树脂(B-1)6质量份、芳香族非离子表面活性剂(C-3)8质量份、芳香族非离子表面活性剂(C-4)4质量份、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物(重均分子量17000,氧亚乙基成分80质量%)2质量份和甲乙酮77质量份,在75℃溶解后,冷却至40℃。接下来,一边用均质混合机搅拌一边缓慢加入离子交换水511质量份,得到水分散体。从该水分散体中减压蒸馏除去溶剂,浓缩至不挥发成分50质量%,由此得到水性环氧树脂组合物(4)。

[0114] (比较例1:水性环氧树脂组合物(R1)的制造和评价)

[0115] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器的反应容器中,加入环氧树脂(A-1)200质量份和聚酯树脂(B-1)200质量份、N-甲基-2-吡咯烷酮130质量份和甲乙酮50质量份,在75℃溶解后,冷却至60℃。接下来,一边用均质混合机搅拌一边缓慢加入离子交换水1000质量份,得到水分散体。从该水分散体中减压蒸馏除去甲乙酮,浓缩至不挥发成分35质量%,由此得到水性环氧树脂组合物(R1)。

[0116] (比较例2:水性环氧树脂组合物(R2)的制造和评价)

[0117] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器的反应容器中,加入环氧树脂(A-2)70质量份、聚酯(B-1)6质量份、芳香族非离子表面活性剂(C-3)60质量份、芳香族非离子表面活性剂(C-2)64质量份和甲乙酮30质量份,在75℃溶解后,冷却至40℃。接下来,一边用均质混合机搅拌一边缓慢加入离子交换水570质量份,得到水分散体。从该水分散体中减压蒸馏除去溶剂,浓缩至不挥发成分35质量%,由此得到水性环氧树脂组合物(R2)。

[0118] (比较例3:水性环氧树脂组合物(R3)的制造和评价)

[0119] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器的反应容器中,加入环氧树脂(A-2)180质量份、聚酯(RB-1)4质量份、芳香族非离子表面活性剂(C-3)8质量份、芳香族非离子表面活性剂(C-2)8质量份和甲乙酮77质量份,在75℃溶解后,冷却至40℃。接下来,加入三乙胺6.2质量份,搅拌、混合至均匀。接下来,缓慢加入离子交换水530质量份,得到水分散体。从该水分散体中减压蒸馏除去溶剂,浓缩至不挥发成分35质量%,由此得到水性环氧树脂组合物(R3)。

[0120] (比较例4:水性环氧树脂组合物(R4)的制造和评价)

[0121] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器的反应容器中,加入环氧树脂(A-1)180质量份、芳香族非离子表面活性剂(C-1)10质量份、芳香族非离子表面活性剂(C-2)10质量份和甲乙酮77质量份,在75℃溶解后,冷却至40℃。接下来,一边用均质混合机搅拌一边缓慢加入离子交换水530质量份,得到水分散体。从该水分散体中减压蒸馏除去溶剂,浓缩至不挥发成分40质量%,由此得到水性环氧树脂组合物(R4)。

[0122] [不挥发成分的测定方法]

[0123] 在预先精确称量了皮重至小数点后第4位的金属培养皿(内径65mm,深度14mm)中,精确称量上述得到的水性环氧树脂组合物的约1g至小数点后第4位,加入离子交换水5ml,根据在热风循环式干燥机内以107℃干燥1.5小时后的试样的剩余量求出不挥发成分。以下示出不挥发成分的计算式。

[0124] 不挥发成分(质量%) = $[(W_3 - W_1) / (W_2 - W_1)] \times 100$

[0125] W_1 : 金属培养皿的质量(g)

[0126] W_2 : 金属培养皿的质量+称取的试样的质量(g)

[0127] W_3 : 金属培养皿的质量+干燥后的试样的质量(g)

[0128] [粘度的测定方法]

[0129] 对于上述得到的刚制造后的水性环氧树脂组合物,使用下述的测定设备进行测定。

[0130] 测定设备:VISCOMETER MODEL RB100L(东机产业株式会社制),测定温度:25℃,转子转速:60rpm,测定时间:60秒

[0131] [平均粒径的测定方法]

[0132] 对于上述得到的刚制造后的水性环氧树脂组合物,以环氧树脂的浓度成为数十~数百ppm的范围的方式使用离子交换水进行稀释,将所得到的溶液用作测定溶液,使用下述测定设备测定体积平均粒径。

[0133] 测定设备:SALD-2300(株式会社岛津制作所制),测定温度:23℃

[0134] [保存稳定性(外观)的评价]

[0135] 将上述得到的水性环氧树脂组合物在40℃保存30天,目视确认有无沉淀物的产生、液体的固化现象,根据下述基准评价保存稳定性。

[0136] ○:无变化

[0137] △:有若干沉淀物

[0138] ×:沉淀物的产生剧烈、或固化

[0139] [保存稳定性(环氧基残存率)的评价]

[0140] 将上述得到的水性环氧树脂组合物在40℃保存30天,通过盐酸吡啶法测定保存前后的环氧当量,算出环氧基的残存率。

[0141] “环氧基的残存率(%)” = “保存前的环氧当量(g/当量)” / “保存后的环氧当量(g/当量)” × 100

[0142] [配合稳定性的评价]

[0143] 在上述得到的水性环氧树脂组合物中加入离子交换水和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷,制作环氧树脂/ γ -氨基丙基三乙氧基硅烷=10/1(固体成分比)的不挥发成分20质量%水稀释液。接下来,在40℃静置3天,目视确认有无凝聚物的产生、液体的固化现象,根据下述基准评价配合稳定性。

[0144] ○:无变化

[0145] △:有若干沉淀物

[0146] ×:沉淀物的产生剧烈、或固化

[0147] [碳纤维的集束剂处理]

[0148] 将聚丙烯腈系碳纤维(直径7 μ m/7000根)的未上浆丝进行捆扎,利用浸渍法来浸渗以离子交换水将上述得到的水性环氧树脂组合物稀释至不挥发成分5质量%而得的物质,利用辊进行挤压,由此将有效成分的附着量调整为1质量%,接下来,在150℃进行30分钟热处理,由此得到利用水性环氧树脂组合物实施了表面处理的碳纤维束。

[0149] [环氧成形品的制作]

[0150] 在双酚A型液状环氧树脂(环氧当量188g/当量)50质量份、双酚A型固态环氧树脂(环氧当量475g/当量,软化点70℃)20质量份、甲酚线型酚醛型环氧树脂(环氧当量209g/当量,软化点75℃)30质量份中调配双氰胺4质量份和N-(3,4-二氯苯基)-N',N'-二甲基脒4质量份,涂布在脱模纸上。在涂布的树脂膜上将上述得到的碳纤维束以等间隔沿一个方向并齐排列后,进行加热而浸渗环氧树脂,制作碳纤维含有率为60体积%的预浸料。将制成的预浸料层叠,在150℃加压下处理1小时,接着在140℃处理4小时,由此得到成形品。

[0151] [环氧成形品的层间剪切强度的评价]

[0152] 对于成形品的厚度2.5mm、宽度6.0mm的试验板,通过依据ASTM D-2344的方法测定层间剪切强度。另外,对于将同样的试验板在蒸馏水中煮沸处理72小时后的试验板,也同样地测定层间剪切强度。

[0153] [碳纤维短切原丝的制作]

[0154] 将聚丙烯腈系碳纤维(直径7 μ m/6000根)的未上浆丝进行捆扎,利用浸渍法来浸渗以离子交换水将上述得到的水性环氧树脂组合物稀释至不挥发成分5质量%而得的物质,用辊进行挤压,由此将有效成分的附着量调整为1质量%。接下来,将碳纤维束裁切成约4mm的长度,在150℃进行30分钟热处理,由此得到利用碳纤维集束剂实施了表面处理的碳纤维短切原丝。

[0155] [PPS成形品的制作]

[0156] 将上述得到的碳纤维短切原丝30质量份或玻璃纤维短切原丝30质量份与聚苯硫醚(PPS)70质量份均匀地混合。接下来,向带出口的双螺杆挤出机中投入上述配合材料,以设定树脂温度330℃进行熔融混炼,得到树脂组合物的粒料。使用该粒料,利用注射成形机进行成形,得到PPS成形品。

[0157] [PPS成形品的拉伸强度的测定]

[0158] 按照ISO527的测定方法,对各试验片测定拉伸强度。试验片使用全长170mm、窄的平行部长度80mm、窄的平行部宽度10mm、宽的平行部分的距离109mm、宽的平行部宽度20mm、厚度4mm的哑铃型拉伸试验片。

[0159] [PPS成形品的耐湿热性的测定]

[0160] 将各试验片在140℃的高温下在乙二醇水溶液(50质量%)中浸渍3000小时后,按照ISO527的测定方法,对各试验片测定拉伸强度。

[0161] 将上述实施例1~4的组成和评价结果示于表1。

[0162] [表1]

[0163]

表1		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	
水性环氧树脂组合物		(1)	(2)	(3)	(4)	
固体成分组成 (质量份)	环氧树脂(A-1)	180				
	环氧树脂(A-2)		184			
	环氧树脂(A-3)			188		
	环氧树脂(A-4)				180	
	具有磺酸盐基的聚酯树脂(B-1)	4	2	4	6	
	芳香族非离子表面活性剂(C-1) (氧乙烯平均加成摩尔数 40)	8				
	芳香族非离子表面活性剂(C-2) (氧乙烯平均加成摩尔数 18)	8				
	芳香族非离子表面活性剂(C-3) (氧乙烯平均加成摩尔数 60)		10		8	
	芳香族非离子表面活性剂(C-4) (氧乙烯平均加成摩尔数 21、 氧丙烯平均加成摩尔数 4)		4		4	
	芳香族非离子表面活性剂(C-5) (氧乙烯平均加成摩尔数 40)			8		
其他表面活性剂				2		
评价	保存稳定性(外观)	○	○	○	○	
	保存稳定性(环氧基残存率)	0.95	0.98	0.97	0.95	
	配合稳定性	○	○	○	○	
	环氧成形品的 层间剪切强度(MPa)	煮沸处理前	115	120	105	107
		煮沸处理后	103	107	95	95
	PPS成形品的拉伸强度 (MPa)	拉伸强度	215	208	198	200
		耐湿热试验后	187	177	155	168
	不挥发成分(%)	60	50	55	50	
粘度(mPa·s)	200	180	130	175		
平均粒径(μm)	0.3	0.2	0.3	0.4		

[0164] 将上述比较例1~4的组成和评价结果示于表2。

[0165] [表2]

表2		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	
水性环氧树脂组合物		(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	
固体成分组成 (质量份)	环氧树脂(A-1)	200			180	
	环氧树脂(A-2)		70	180		
	具有磺酸盐基的聚酯树脂(B-1)	200	6			
	聚酯树脂(RB-1)			4		
	芳香族非离子表面活性剂(C-1) (氧乙烯平均加成摩尔数 40)				10	
	芳香族非离子表面活性剂(C-2) (氧乙烯平均加成摩尔数 18)		64	8	10	
	芳香族非离子表面活性剂(C-3) (氧乙烯平均加成摩尔数 60)		60	8		
评价	保存稳定性(外观)	○	○	×	×	
	保存稳定性(环氧基残存率)	0.95	0.94	0.55	0.95	
	配合稳定性	×	○	△	○	
	环氧成形品的 层间剪切强度(MPa)	煮沸处理前	80	71	95	109
		煮沸处理后	48	42	84	92
	PPS 成形品的拉伸强度 (MPa)	拉伸强度	195	185	190	210
		耐湿热试验后	100	95	143	172
	不挥发成分(%)	35	35	35	40	
	粘度(mPa·s)	350	300	960	840	
平均粒径(μm)	0.2	0.2	0.5	0.4		

[0166]

[0167] 确认了作为本发明的水性环氧树脂组合物的实施例1~4的水性环氧树脂组合物的保存稳定性和配合稳定性优异,使用其得到的成形品的层间剪切强度和拉伸强度优异。

[0168] 另一方面,比较例1是不含有作为本发明的必需成分的芳香族非离子表面活性剂(C)的例子,确认了配合稳定性差,成形品的层间剪切强度也不充分。

[0169] 比较例2是环氧树脂(A)的含量比本申请发明的下限更少的例子,确认了成形品的层间剪切强度和耐湿热试验后的拉伸强度不充分。

[0170] 比较例3和4是不含有作为本发明的必需成分的具有磺酸盐基的聚酯树脂(B)的例子,确认了保存稳定性不充分。