I770177

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I770177 B**

(45)公告日： 中華民國 111 (2022) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：107116646 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 05 月 16 日

(51)Int. Cl.： ***D06M15/55 (2006.01)*** ***D06M15/564 (2006.01)***
D06M15/53 (2006.01) ***C08L101/00 (2006.01)***
C08K7/06 (2006.01) ***C08K9/04 (2006.01)***
D06M101/40 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/26 日本 2017-104603

(71)申請人：日商迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：長尾憲治 NAGAO, KENJI (JP)

(74)代理人：黃政誠；丁國隆

(56)參考文獻：

JP 2005-213463A JP 2011-6833A
US 2016/0102180A1

審查人員：張玉台

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

纖維集束劑、纖維材料、成形材料及成形品

(57)摘要

本發明提供一種纖維集束劑，其特徵為含有具有烷氧基聚氧化烯(alkoxypolyoxyalkylene)結構及胺基甲酸酯鍵之乙烯酯樹脂(A)與水性介質。該纖維集束劑，玻璃纖維或碳纖維等各種纖維的集束性優異，且自包含該纖維集束劑之成形材料得到的成形品，因為彎曲強度、壓縮強度、層間剪切強度等各種物性優異，所以可適當使用於例如，汽車構件、航空機器構件、風車構件、產業用構件等。

I770177

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

纖維集束劑、纖維材料、成形材料及成形品

【中文】

本發明提供一種纖維集束劑，其特徵爲含有具有烷氧基聚氧化烯(alkoxypolyoxyalkylene)結構及胺基甲酸酯鍵之乙烯酯樹脂(A)與水性介質。該纖維集束劑，玻璃纖維或碳纖維等各種纖維的集束性優異，且自包含該纖維集束劑之成形材料得到的成形品，因爲彎曲強度、壓縮強度、層間剪切強度等各種物性優異，所以可適當使用於例如，汽車構件、航空機器構件、風車構件、產業用構件等。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

纖維集束劑、纖維材料、成形材料及成形品

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種對纖維之集束有用的纖維集束劑、纖維材料、成形材料及成形品。

【先前技術】

【0002】作爲需要高強度且優異之耐久性的汽車構件或航空機器構件等，可使用例如，包含環氧樹脂或乙烯酯樹脂(環氧丙烯酸酯)等基質樹脂與玻璃纖維或碳纖維等之纖維強化塑膠。

【0003】作爲使用於前述纖維強化塑膠的玻璃纖維或碳纖維，通常從賦予高強度之觀點而言，大多使用藉由纖維集束劑集束爲數千～數萬程度的纖維材料。

【0004】作爲前述纖維集束劑，已知例如，包含脂肪族環氧化合物與在一分子內具有末端不飽和基與極性基的化合物者(例如，參考專利文獻 1。)。然而，該纖維集束劑，碳纖維的集束性不足，而且，有自使用以該纖維集束劑處理的碳纖維之成形材料得到的成形品之強度也不足的問題。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻 1　日本特開 2015-7300 號公報

【發明內容】

發明所欲解決的課題

【0006】本發明欲解決的課題在於提供一種可得到纖維的集束性優異，且彎曲強度、壓縮強度、層間剪切強度等之各種物性優異的成形品之纖維集束劑、纖維材料、成形材料及其成形品。

解決課題之手段

【0007】本案發明人等爲了解決前述課題而進行探討，結果發現：藉由使用含有具有特定結構的乙烯酯樹脂、及水性介質的纖維集束劑，可解決前述課題，完成本發明。

【0008】亦即，本發明係關於一種纖維集束劑，其特徵爲含有具有烷氧基聚氧化烯(alkoxypolyoxyalkylene)結構及胺基甲酸酯鍵之乙烯酯樹脂(A)與水性介質。

發明之效果

【0009】本發明的纖維集束劑，可使用於可對成形品賦予優異之強度的纖維材料之製造，而且，由於纖維的集束性優異，故可適當使用於玻璃纖維或碳纖維等集束劑。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

實施發明的形態

【0010】本發明的纖維集束劑爲含有具有烷氧基聚氧化烯結構及胺基甲酸酯鍵之乙烯酯樹脂(A)與水性介質者。

【0011】針對前述乙烯酯樹脂(A)進行說明。前述乙烯酯樹脂(A)具有烷氧基聚氧化烯結構，但烷氧基聚氧化烯結構爲聚氧化烯鏈的單一末端以烷氧基封端的結構。

【0012】作爲前述聚氧化烯鏈，可舉出例如，聚氧乙烯鏈、聚氧丙烯鏈、聚氧丁烯鏈等，且也包含該等配置成嵌段狀或無規狀者。

【0013】作爲前述將聚氧化烯鏈之末端封端的烷氧基，可舉出例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

【0014】從進一步提升水分散性之觀點而言，前述烷氧基聚氧化烯結構，較佳爲在其結構中具有35質量%以上之源自氧乙烯單位之結構。

【0015】又，從進一步提升水分散性之觀點而言，前述烷氧基聚氧化烯結構，較佳爲具有300～7,000之數量平均分子量。

【0016】從進一步提升水分散性之觀點而言，前述烷氧基聚氧化烯結構，在前述乙烯酯樹脂(A)中，較佳爲於3～60質量%的範圍存在，更佳爲於10～55質量%的範圍存在。

【0017】前述乙烯酯樹脂(A)，在末端具有(甲基)丙烯醯基，但從提升集束性，而且，得到更高強度的成形品之觀點而言，(甲基)丙烯醯基當量，較佳爲500～3,000g/當量的範圍，更佳爲800～2,00g/當量的範圍。

【0018】在本發明中，「(甲基)丙烯醯基」係指丙烯醯基與甲基丙烯醯基之一方或雙方，「(甲基)丙烯酸」係指丙烯酸與甲基丙烯酸之一方或雙方，「(甲基)丙烯酸

酯」係指丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯之一方或雙方，「酸(酐)」係指酸及酸酐之一方或雙方。

【0019】又，從提升集束性，而且，得到更高強度的成形品之觀點而言，前述乙烯酯樹脂(A)，較佳爲具有源自雙酚 A 型環氧樹脂的結構。

【0020】前述乙烯酯樹脂(A)，例如，可使具有烷氧基聚氧化烯結構及環氧基之胺基甲酸酯樹脂(a1)與(甲基)丙烯酸及/或(甲基)丙烯酸酐(a2)進行反應而得到。

【0021】前述胺基甲酸酯樹脂(a1)具有的環氧基與前述(甲基)丙烯酸及/或(甲基)丙烯酸酐(a2)之反應，較佳爲在 60～140℃中，使用酯化觸媒進行。又，也可使用聚合抑制劑等。

【0022】前述胺基甲酸酯樹脂(a1)具有環氧基，但從提升集束性，而且，得到更高強度的成形品之觀點而言，前述胺基甲酸酯樹脂(a1)的環氧當量，較佳爲 250～2,000g/當量的範圍。

【0023】前述胺基甲酸酯樹脂(a1)，例如，可藉由在無溶劑下或有機溶劑之存在下，採用以往已知的方法使具有環氧基及羥基的化合物(a1-1)、聚異氰酸酯(a1-2)、聚氧化烯單烷醚(a1-3)、視需要之前述化合物(a1-1)以外的多元醇(a1-4)及鏈伸長劑(a1-5)進行反應而製造。具體而言，較佳爲考慮安全性，以 50～120℃的反應溫度，進行反應 1～15 小時。

【0024】作爲前述具有環氧基及羥基的化合物(a1-1)，可使用例如，具有羥基的環氧樹脂。

【0025】作爲前述環氧樹脂，可舉出雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、酚系酚醛清漆型環氧樹脂、乙酚系酚醛清漆型環氧樹脂、丁酚系酚醛清漆型環氧樹脂、辛酚系酚醛清漆型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、間苯二酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚F酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚AD酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚S酚醛清漆型環氧樹脂等，但從提升集束性，而且，得到更高強度的成形品之觀點而言，較佳爲酚系酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、或雙酚A型環氧樹脂，更佳爲雙酚A型環氧樹脂。再者，該等之環氧樹脂，可單獨使用，也可併用2種以上。

【0026】作爲前述化合物(a1-1)，較佳爲使用具有羥基的酚系酚醛清漆型環氧樹脂、具有羥基的甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、或具有羥基的雙酚A型環氧樹脂，但從提升集束性，而且，得到更高強度的成形品之觀點而言，該等中，更佳爲具有羥基的雙酚A型環氧樹脂。

【0027】作爲前述化合物(a1-1)，較佳爲使用環氧當量爲150～2,000g/當量者，更佳爲使用150～900g/當量者，進一步更佳爲使用150～500g/當量者。

【0028】從提升集束性，而且，得到更高強度的成形品之觀點而言，前述化合物(a1-1)具有的羥基，相對於前述胺基甲酸酯樹脂(A)具有的環氧基之總量，較佳爲5～150莫耳%的範圍，更佳爲5～130莫耳%的範圍，進一步更佳爲5～120莫耳%的範圍。

【0029】作爲前述聚異氰酸酯(a1-2)，可使用例如，1,3-及 1,4-苯二異氰酸酯、1-甲基-2,4-苯二異氰酸酯(2,4-TDI)、1-甲基-2,6-苯二異氰酸酯(2,6-TDI)、1-甲基-2,5-苯二異氰酸酯、1-甲基-2,6-苯二異氰酸酯、1-甲基-3,5-苯二異氰酸酯、1-乙基-2,4-苯二異氰酸酯、1-異丙基-2,4-苯二異氰酸酯、1,3-二甲基-2,4-苯二異氰酸酯、1,3-二甲基-4,6-苯二異氰酸酯、1,4-二甲基-2,5-苯二異氰酸酯、二乙苯二異氰酸酯、二異丙苯二異氰酸酯、1-甲基-3,5-二乙苯二異氰酸酯、3-甲基-1,5-二乙苯-2,4-二異氰酸酯、1,3,5-三乙苯-2,4-二異氰酸酯、萘-1,4-二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、1-甲基-萘-1,5-二異氰酸酯、萘-2,6-二異氰酸酯、萘-2,7-二異氰酸酯、1,1-二萘基-2,2'-二異氰酸酯、聯苯-2,4'-二異氰酸酯、聯苯-4,4'-二異氰酸酯、3-3'-二甲基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯、二苯甲烷-2,2'-二異氰酸酯、二苯甲烷-2,4-二異氰酸酯等芳香族聚異氰酸酯；四亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、十二亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯；1,3-伸環戊基二異氰酸酯、1,3-伸環己基二異氰酸酯、1,4-伸環己基二異氰酸酯、1,3-二(異氰酸酯甲基)環己烷、1,4-二(異氰酸酯甲基)環己烷、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2,2'-二環己基甲烷二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯等脂環式聚異氰酸酯；及該等之三聚物等。

【0030】前述聚氧化烯單烷醚(a1-3)爲下述通式(1)所示者。

【0031】化 1

$$R^1-(-OR^2-)_n-OH \qquad (1)$$

(式中，R^1爲烷基，R^2爲伸烷基，n爲 1 以上的整數。)

【0032】從進一步提升保存安定性之觀點而言，作爲前述聚氧化烯單烷醚(a1-3)，較佳爲上述通式(1)中的R^1爲甲基、乙基、丙基或丁基，更佳爲甲基。

【0033】又，從進一步提升保存安定性及纖維集束性之觀點而言，上述通式(1)中的 R^2，較佳爲伸乙基或伸丙基，更佳爲伸乙基。

【0034】從進一步提升保存安定性、纖維集束性、得到之成形品的強度之觀點而言，上述通式(1)中的 n，較佳爲 5～150 的整數，更佳爲 5～100 的整數。

【0035】又，從進一步提升保存安定性之觀點而言，作爲前述聚氧化烯單烷醚(a1-3)，較佳爲羥價爲 10～200 的範圍者，更佳爲 15～200 的範圍者。

【0036】從進一步提升保存安定性及纖維集束性之觀點而言，作爲前述聚氧化烯單烷醚(a1-3)，更佳爲使用聚氧乙烯單烷醚，特佳爲使用聚氧乙烯單甲醚。

【0037】作爲前述多元醇(a1-4)，可使用例如，聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、丙三醇、三羥甲基丙烷、在丙烯酸共聚物導

入羥基的丙烯酸多元醇、爲在分子內具有羥基的丁二烯之共聚物的聚丁二烯多元醇、氫化聚丁二烯多元醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的部分皂化物等。

【0038】作爲前述聚醚多元醇，可使用例如，將具有2個以上之活性氫原子的化合物之1種或2種以上當作爲開始劑，使環氧烷加成聚合者。

【0039】又，作爲前述聚碳酸酯多元醇，可使用例如，使碳酸酯與多元醇進行反應而得者、或使光氣與雙酚A等進行反應而得者。

【0040】又，作爲前述聚酯多元醇，可使用例如，將低分子量的多元醇與聚羧酸進行酯化反應而得到的聚酯多元醇、將ε-己內酯或γ-丁內酯等環狀酯化合物進行開環聚合反應而得到的聚酯、或該等之共聚合聚酯等。

【0041】作爲前述聚醚多元醇、前述聚碳酸酯多元醇、前述脂肪族聚酯多元醇，較佳爲使用數量平均分子量爲300～4,000者，更佳爲使用500～2,000者。

【0042】作爲前述鏈伸長劑(a1-5)，可使用多胺、或具有其它活性氫原子的化合物等。

【0043】作爲前述多胺，可使用例如，乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-六亞甲二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、異佛爾酮二胺、4,4'-二環己基甲烷二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二環己基甲烷二胺、1,4-環己烷二胺等二胺類；N-羥甲基胺乙胺、N-羥乙基胺乙胺、N-羥丙基胺丙胺、N-乙基胺乙胺、N-甲基胺丙胺；二伸乙三胺、二伸丙三胺、三伸乙四胺；肼、N,N'-二甲基肼、1,6-六亞甲基雙肼；琥

珀酸二醯肼、己二酸二醯肼、戊二酸二醯肼、癸二酸二醯肼、間苯二甲酸二醯肼；β-半卡肼基丙酸醯肼、3-半卡肼基丙基肼基甲酸酯、半卡肼基-3-半卡肼基甲基-3,5,5-三甲基環己烷。

【0044】作爲前述具有其它活性氫的化合物，可使用例如，乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亞甲二醇、蔗糖、甲二醇、丙三醇、山梨糖醇等二醇化合物；雙酚 A、4,4'-二羥基二苯基、4,4'-二羥基二苯醚、4,4'-二羥基二苯碸、氫化雙酚 A、氫醌等酚化合物、及水等。

【0045】前述鏈伸長劑(a1-5)，例如，較佳爲在多胺具有的胺基與過剩的異氰酸酯基之當量比成爲 1.9 以下(當量比)的範圍使用，更佳爲在 0.3～1.0(當量比)的範圍使用。

【0046】前述胺基甲酸酯化反應，也可在無觸媒下進行，但亦可使用周知的觸媒，例如，辛酸亞錫、二丁基錫二月桂酸酯、二丁基錫二馬來酸酯、二丁基錫二鄰苯二甲酸酯、二丁基錫二甲氧化物、二丁基錫乙酸二乙醯酯、二丁基錫二維沙狄克酸酯等錫化合物、鈦酸四丁酯、四鈦酸異丙酯、三乙醇胺鈦酸酯等鈦酸酯化合物，除此以外，也可使用 3 級胺化合物、4 級銨鹽等。

【0047】本發明的纖維集束劑爲含有前述乙烯酯樹脂(A)與水性介質者，但從得到更高強度的成形品之觀點而言，較佳爲含有前述乙烯酯樹脂(A)以外的乙烯酯樹脂(B)。

【0048】前述乙烯酯樹脂(B)，例如，可藉由使環氧樹脂與(甲基)丙烯酸進行反應而得到。

【0049】作爲前述環氧樹脂，可舉出例如，雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚茀型環氧樹脂、雙甲酚茀型等雙酚型環氧樹脂、酚系酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等酚醛清漆型環氧樹脂、噁唑烷酮改質環氧樹脂、該等之樹脂的溴化環氧樹脂等酚的環氧丙醚、二丙二醇二環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚、雙酚 A 的環氧烷加成物之二環氧丙醚、氫化雙酚 A 的二環氧丙醚等多元醇之環氧丙醚、3,4-環氧-6-甲基環己基甲基-3,4-環氧-6-甲基環己烷羧酸酯、1-環氧乙基-3,4-環氧環己烷等脂環式環氧樹脂、鄰苯二甲酸二環氧丙酯、四氫鄰苯二甲酸二環氧丙酯、二環氧丙基-p-氧基苯甲酸、二聚酸環氧丙酯等環氧丙酯、四環氧丙基二胺基二苯甲烷、四環氧丙基-m-二甲苯二胺、三環氧丙基-p-胺基酚、N,N-二環氧丙基苯胺等環氧丙胺、1,3-二環氧丙基-5,5-二甲基乙內醯脲、三聚異氰酸三環氧丙酯等雜環式環氧樹脂等。從成形品強度與成形材料之處理性、成形材料的成形時之流動性更優異之觀點而言，該等中，較佳爲 2 官能性芳香族系環氧樹脂，更佳爲雙酚 A 型環氧樹脂及雙酚 F 型環氧樹脂。再者，該等之環氧樹脂，可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0050】從進一步提升得到之成形品的強度之觀點而言，前述乙烯酯樹脂(B)，較佳爲本發明的纖維集束劑之固體成分中，2~60 質量%的範圍，更佳爲 5~40 質量%的範圍。

【0051】作爲前述水性介質，可舉出水、與水混合的有機溶劑、及該等之混合物。作爲與水混合的有機溶劑，可舉出例如，甲醇、乙醇、異丙醇等醇化合物；丙酮、甲基乙基酮等酮化合物；乙二醇、二乙二醇、丙二醇等聚烷二醇化合物；聚烷二醇的烷醚化合物；N-甲基-2-吡咯啶酮等內醯胺化合物等。本發明中，可僅使用水，或者，也可使用水及與水混合的有機溶劑之混合物，亦可僅使用與水混合的有機溶劑。從安全性或對於環境的負荷之觀點而言，較佳爲僅水、或是水及與水混合的有機溶劑之混合物，特佳爲僅水。

【0052】本發明的纖維集束劑爲含有前述乙烯酯樹脂(A)、及水性介質者，但較佳爲前述乙烯酯樹脂(A)爲在水性介質中分散的水分散體。

【0053】本發明的纖維集束劑，例如，可藉由混合、攪拌前述乙烯酯樹脂(A)及前述乙烯酯樹脂(B)的混合溶液與乳化劑，接著，將此等之混合物與前述水性介質混合，且視需要進行去溶劑而得到。

【0054】作爲前述乳化劑，可舉出例如，聚氧化烯烷醚、聚氧化烯苯醚、聚氧化烯烷基苯醚、聚氧化烯苯甲基苯醚、聚氧化烯苯乙烯基苯醚、聚氧化烯異丙苯基苯醚、聚氧化烯萘基苯醚、聚氧化烯脂肪酸酯、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、聚乙二醇等。從進一步提升得到之成形品的強度之觀點而言，該等中，較佳爲聚氧化烯烷醚、聚氧化烯苯乙烯基苯醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物，更佳爲聚氧化烯烷醚、聚氧化烯苯乙烯基苯醚。該等之乳化劑，可單獨使用，也可併用2種以上。

【0055】作爲前述聚氧化烯烷醚，可舉出例如，聚氧乙烯己醚、聚氧乙烯辛醚、聚氧乙烯壬醚、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯二十烷醚等聚氧乙烯烷醚；聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物的己醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物的辛醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物的壬醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物的月桂醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物的硬脂醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物的二十烷醚等聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物的烷醚等。從提升乳化性之觀點而言，該等中，特佳爲聚氧乙烯辛醚、聚氧乙烯壬醚、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚等烷基的碳原子數爲 8～18 者。該等之聚氧化烯烷醚，可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0056】作爲前述聚氧化烯苯乙烯基苯醚，可舉出例如，聚氧乙烯單苯乙烯基苯醚、聚氧乙烯二苯乙烯基苯醚、聚氧乙烯三苯乙烯基苯醚等苯乙烯加成莫耳數爲 1～3 的聚氧乙烯苯乙烯基苯醚、苯乙烯加成莫耳數爲 1～3 的聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物之苯乙烯基苯醚等，但從提升乳化性之觀點而言，較佳爲苯乙烯加成莫耳數爲 1～3 的聚氧乙烯苯乙烯基苯醚。該等之聚氧化烯苯乙烯基醚，可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0057】從提升乳化性之觀點而言，作爲前述聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物，較佳爲平均分子量爲 1,000～30,000 的範圍者，更佳爲 5,000～20,000 的範圍者。又，聚氧乙烯的含量，較佳爲 40～90 質量%的範圍者，更佳爲 50～80 質量%的範圍者。

【0058】從進一步提升保存安定性及塗工作業性之觀點而言，本發明的纖維集束劑中之前述水性介質的質量比率，較佳爲 10~98 質量%的範圍，更佳爲 20~90 質量%的範圍。

【0059】從進一步提升保存安定性及塗工作業性之觀點而言，本發明的纖維集束劑中之固體成分的質量比率，較佳爲 2~80 質量%的範圍，更佳爲 10~70 質量%的範圍。

【0060】又，本發明的纖維集束劑，視需要可併用矽烷偶合劑、硬化觸媒、潤滑劑、填充劑、觸變賦予劑、黏著賦予劑、蠟、熱安定劑、耐光安定劑、螢光增白劑、發泡劑等添加劑、pH 調整劑、調平劑、抗膠化劑、分散安定劑、抗氧化劑、自由基捕捉劑、耐熱性賦予劑、無機填充劑、有機填充劑、塑化劑、補強劑、觸媒、抗菌劑、防黴劑、防鏽劑、熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、顏料、染料、導電性賦予劑、抗靜電劑、透濕性提升劑、撥水劑、撥油劑、中空發泡體、含結晶水的化合物、阻燃劑、吸水劑、吸濕劑、消臭劑、穩泡劑、消泡劑、防黴劑、防腐劑、防藻劑、顏料分散劑、抗黏結劑、抗水解劑。

【0061】特別是在將本發明的纖維集束劑使用於玻璃纖維的集束劑時，以進一步提升對於前述玻璃纖維之集束劑的接著強度爲前提，較佳爲組合矽烷偶合劑而使用。

【0062】作爲前述矽烷偶合劑，可使用例如，γ-(2-胺乙基)胺丙基三甲氧矽烷、γ-(2-羥乙基)胺丙基三甲氧矽烷、γ-(2-胺乙基)胺丙基三乙氧矽烷、γ-(2-羥乙基)胺丙基三乙氧矽烷、γ-(2-胺乙基)胺丙基甲基二甲氧矽烷、胺丙基甲基二甲氧矽烷、γ-(2-胺乙基)胺丙基甲基二乙氧矽烷、γ-(2-羥乙基)胺丙基甲基二甲氧矽烷、γ-(2-羥乙基)胺丙基甲基二乙氧矽烷或γ-(N,N-二-2-羥乙基)胺丙基三乙氧矽烷、γ-胺丙基三甲氧矽烷、γ-胺丙基三乙氧矽烷、γ-胺丙基甲基二甲氧矽烷、γ-胺丙基甲基二乙氧矽烷或γ-(N-苯基)胺丙基三甲氧矽烷、γ-巰丙基三甲氧矽烷、γ-巰苯基三甲氧矽烷等。

【0063】前述矽烷偶合劑，較佳爲相對於纖維集束劑中的樹脂成分之合計100質量份，在1～30質量份的範圍使用。

【0064】又，本發明的纖維集束劑，可使用例如，乙酸乙烯酯系、乙烯乙酸乙烯酯系、丙烯酸系、環氧系、胺基甲酸酯系、聚酯系、聚醯胺系等乳液；苯乙烯-丁二烯系、丙烯腈-丁二烯系、丙烯酸-丁二烯系等乳膠，甚至也可組合聚乙烯醇或纖維素等水溶性樹脂等而使用。

【0065】本發明的纖維集束劑，例如，以防止玻璃纖維或碳纖維等斷線或起毛球等爲目的，可使用於多個纖維之集束或表面處理。

【0066】作爲使用本發明的纖維集束劑而可處理的纖維材料，可舉出例如，玻璃纖維或碳纖維、碳化矽纖維、紙漿、麻、綿、耐綸、聚酯、丙烯酸系、聚胺基甲

酸酯、聚醯亞胺、或 Kevlar、Nomex 等包含聚芳醯胺等之聚醯胺纖維等。從高強度之觀點而言，該等之中，較佳爲使用玻璃纖維或碳纖維。

【0067】作爲使用前述纖維集束劑而可處理的玻璃纖維，可使用例如，將含鹼玻璃、低鹼玻璃、無鹼玻璃等作爲原料而得者，但尤佳爲使用經時劣化也少，且機械特性安定的無鹼玻璃(E 玻璃)。

【0068】又，作爲使用前述纖維集束劑而可處理的碳纖維，一般可使用聚丙烯腈系、瀝青系等碳纖維。其中，從賦予優異的強度之觀點而言，作爲前述碳纖維，較佳爲使用聚丙烯腈系的碳纖維。

【0069】又，從更進一步賦予優異的強度等之觀點而言，作爲前述碳纖維，較佳爲使用具有 0.5～20μm 之單絲徑者，更佳爲使用 2～15μm 者。

【0070】作爲前述碳纖維，可使用例如，撚紗、紡紗、紡織加工、不織加工者。又，作爲前述碳纖維，可使用細絲、紗、紗束、股線、切股、毛氈、針扎、布、紗束布、研磨纖維等者。

【0071】作爲使用本發明的纖維集束劑，將前述玻璃纖維或碳纖維進行集束化，並在前述玻璃纖維束或碳纖維束的表面上，形成皮膜的方法，可舉出例如，將纖維集束劑以輕觸式塗布法、滾筒法、浸漬法、噴灑法、刷毛等其它周知的方法，在纖維表面均勻地塗布纖維集束劑的方法。在前述纖維集束劑包含水性介質或有機溶劑作爲溶媒時，較佳爲在前述塗布後使用加熱滾筒或熱風、熱板等，進行加熱乾燥。

【0072】在前述纖維的表面形成之皮膜的附著量，相對於集束化且實施表面處理之纖維束的總質量，較佳爲 0.1～5 質量%，更佳爲 0.3～1.5 質量%。

【0073】前述方法所得到之集束化且實施表面處理之本發明的纖維材料，藉由與後述的基質樹脂等組合而使用，可使用於用以製造高強度的成形品之成形材料。

【0074】本發明的纖維材料，在與基質樹脂組合而使用，形成成形品等之際，可顯著提升前述纖維與基質樹脂之界面的密合性，因此可提升成形品之強度。

【0075】作爲在本發明的成形材料使用的基質樹脂，可使用例如，熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂。作爲前述熱硬化性樹脂，可使用酚樹脂、聚醯亞胺樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、環氧樹脂、乙烯酯樹脂、乙烯基胺基甲酸酯樹脂等。作爲前述熱可塑性樹脂，可使用例如，聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸丁二酯等飽和聚酯樹脂、聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚苯醚、6-耐綸、6,6-耐綸等聚醯胺樹脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚縮醛、聚醚醯亞胺、聚醚醚酮等。

【0076】從得到更高強度的成形品之觀點而言，作爲前述基質樹脂，較佳爲熱硬化性樹脂，更佳爲乙烯酯樹脂、不飽和聚酯樹脂。

【0077】本發明的成形材料爲包含前述纖維材料與前述基質樹脂、視需要之聚合性單體等者，可利用各式各樣的方法得到更高強度的成形品，例如，手工積層法、

噴佈法、FRP 襯裏法等、樹脂轉注成形法(RTM 法)、樹脂射出法(RI 法)、真空輔助樹脂轉注成形法(VARTM 法)、浸漬成形法、加壓成形法、高壓釜成形法、纏繞法、抽製成形法等。例如，成形可使用預浸體或片狀模壓材料(SMC)狀者。

【0078】前述預浸體，例如，可藉由將前述基質樹脂塗布於脫模紙上，並於其塗布面載置實施表面處理的纖維材料，且視需要使用滾筒等進行押壓含浸而製造。

【0079】在製造前述預浸體之際，作爲前述基質樹脂，較佳爲使用雙酚 A 型環氧樹脂、或四環氧丙基胺基二苯甲烷等環氧丙胺型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂等環氧樹脂、乙烯酯樹脂等。

【0080】又，前述片狀模壓材料，例如，可藉由使前述基質樹脂與苯乙烯等聚合性不飽和單體之混合物，充分含浸於前述實施表面處理的纖維材料，加工爲薄片狀等而製造。在製造前述片狀模壓材料之際，作爲前述基質樹脂，較佳爲使用不飽和聚酯樹脂、乙烯酯樹脂等。

【0081】前述成形材料之硬化，例如，在加壓或常壓下，藉由加熱或光照射利用自由基聚合而進行。該情況中，可組合周知的熱硬化劑或光硬化劑等而使用。

【0082】又，作爲前述成形材料，可舉出例如，在加熱下混練前述熱可塑性樹脂與前述實施表面處理的纖維材料等者。該成形材料，可使用於例如，利用射出成形法等之二次加工。

【0083】又，利用前述熱可塑性樹脂之預浸體，例如，可將實施表面處理的纖維材料載置成薄片狀，含浸已熔融之前述熱可塑性樹脂而製造。

【0084】利用前述熱可塑性樹脂之預浸體，可使用於例如，積層 1 片以上，接著，在加壓或常壓下，利用加熱且成形等之二次加工。

【0085】由於使用前述成形材料得到的成形品爲高強度，故可使用於例如，汽車構件、航空機器構件、風車構件、產業用構件等。

[實施例]

【0086】以下，根據實施例更具體地說明本發明。再者，樹脂的平均分子量爲採用下述的 GPC 測定條件進行測定者。

【0087】

[GPC 測定條件]

測定裝置：高速 GPC 裝置(Tosoh 股份有限公司製「HLC-8220GPC」)

管柱：將 Tosoh 股份有限公司製之下述的管柱串聯使用。

「TSKgelG5000」(7.8mmI.D.×30cm)×1 支

「TSKgelG4000」(7.8mmI.D.×30cm)×1 支

「TSKgelG3000」(7.8mmI.D.×30cm)×1 支

「TSKgelG2000」(7.8mmI.D.×30cm)×1 支

檢測器：RI(示差折射計)

管柱溫度：40℃

洗提液：四氫呋喃(THF)

流速：1.0mL/分鐘

注入量：100μL(試料濃度 4mg/mL 的四氫呋喃溶液)

標準試料：使用下述的單分散聚苯乙烯，作成檢量線。

【0088】

(單分散聚苯乙烯)

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-500」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-1000」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-2500」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-5000」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-1」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-2」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-4」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-10」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-20」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-40」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-80」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-128」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-288」

Tosoh 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-550」

【0089】

(合成例 1：乙烯酯樹脂(B-2)之合成)

在具備溫度計、攪拌裝置、回流冷卻管、滴加裝置的 4 口燒瓶，添加酚系酚醛清漆型環氧樹脂(DIC 股份有限公司製「EPICLON N-740-80M」、固體成分環氧當量：180g/當量、有效成分 80%)620 質量份、丙烯酸 205 質量份、三級丁基氫醌 1 質量份、2-甲基咪唑 10 質量份，並於 40℃充分攪拌溶解。之後，在將氮氣與空氣以 1 比 1 混合的氣體流通下，升溫至 75～80℃。再者，若在 75～80℃進行反應 10 小時，則因爲酸價成爲 1(mgKOH/g)以下，所以結束反應，得到乙烯酯樹脂(B-2)。

【0090】

(實施例 1：纖維集束劑(1)之製造及評價)

在具備溫度計、攪拌裝置、回流冷卻管、滴加裝置的 4 口燒瓶，加入聚氧乙烯單乙醚(日油股份有限公司製「UNIOX M-550」、羥價：100)124 質量份、及雙酚 A 型環氧樹脂(DIC 股份有限公司製「EPICLON 1050」、環氧當量：477g/當量)99 質量份、及甲基乙基酮 65 質量份，並於 40℃充分攪拌溶解。接著，在 40℃添加甲苯二異氰酸酯 38 質量份，並於 60～65℃進行反應 6 小時，利用紅外線吸收光譜，確認 NCO 的 2260cm^{-1}之特性峰的消失。

之後，冷卻至 40℃，並添加丙烯酸 15 質量份、三級丁基氫醌 1 質量份、2-甲基咪唑 3 質量份，在將氮氣與空氣以 1 比 1 混合的氣體流通下，升溫至 75～80℃。再者，若在 75～80℃進行反應 10 小時，則因爲酸價成爲 1(mgKOH/g)以下，所以結束反應，得到乙烯酯樹脂(A-1)。乙烯酯樹脂(A-1)的重量平均分子量爲 13,000。

接著，冷卻至 40℃，加入聚氧乙烯二苯乙烯化苯醚(花王股份有限公司製「EMULGEN A-500」)27 質量份，並充分地攪拌。接著，花費 30 分鐘滴加離子交換水 850 質量份，並再攪拌混合 15 分鐘。將該水分散物利用減壓蒸餾進行濃縮，得到爲非揮發分 30 質量%之乙烯酯樹脂的水分散體之纖維集束劑(1)。

【0091】

[碳纖維束之製作]

將聚丙烯腈系碳纖維(單絲徑 7μm、股線強度 4,400MPa、彈性係數 235GPa、6000 根)的無尺寸絲紮成一梱，將以離子交換水稀釋纖維集束劑(1)爲非揮發分 5 質量%者以浸漬法含浸，並以滾筒擠壓，將有效成分的附著量調整爲 1 質量%，接著，藉由在 150℃進行熱處理 30 分鐘，利用纖維集束劑(1)，得到已實施表面處理的碳纖維束(1)。

【0092】

[纖維集束性之評價]

使用 TM 式摩擦接合力試驗機 TM-200(大榮科學精機製作所製)，經由配置成鋸齒狀的鏡面鍍鉻不鏽鋼針 3

根，以 50g 的張力，刮擦碳纖維束(1)1000 次(往復運動速度 300 次/分鐘)，將碳纖維束(1)之起毛球的狀態以下述的基準進行目視判定。

【0093】

◎：與刮擦前相同，完全沒有看到毛球產生。

○：雖看到數個毛球，但實用上沒有問題。

△：可確認起毛球，也看到些許斷線。

×：可確認非常多起毛球及單絲之斷線。

【0094】

[碳纖維布之製作]

在室溫下，將裁切碳纖維布(織物的重量 200g/m^2、單絲徑 7μm、股線強度 4,400MPa、彈性係數 235GPa、實施上漿處理(表面處理)之聚丙烯腈系碳纖維布)而得到的約 300mm×300mm 之大小的布，相對於該布的質量份，浸漬於約 30 倍的質量之丙酮中，並放置 12 小時。浸漬後，使用 80℃的乾燥機，將布進行乾燥 2 小時，去除附著於纖維的表面之樹脂部分等，得到未進行上漿處理(表面處理)之狀態的碳纖維布。

使以離子交換水稀釋纖維集束劑(1)爲非揮發分 5 質量%者含浸於上述碳纖維布，使固體成分的附著量成爲 1 質量%，並使用乾燥機，在 150℃進行乾燥處理 30 分鐘，得到碳纖維布(1)。

【0095】

[成形品之製作]

將在乙烯酯樹脂溶液(DIC Material股份有限公司製「EXDHOMA 9102-01NP」)100質量份中混合6質量%環烷酸鈷0.5質量份及甲基乙基酮過氧化物(日本油脂股份有限公司製「PERMEK N」)1.0質量份的混合物，倒在實施脫模處理之350mm×350mm的玻璃板上，並載置上述所得到的碳纖維布(1)，藉由手工積層成形法(8層)積層，且在常溫(25℃)硬化12小時後，進一步於60℃硬化3小時，藉以得到爲碳纖維強化塑膠(碳纖維的含有率；50體積%)的成形品(1)。

【0096】

[成形品的彎曲強度之評價]

針對上述所得到的成形品(1)，使用寬15mm×長度100mm×厚度2mm的試驗片，依據JIS K 7181進行測定。

【0097】

[成形品的壓縮強度之評價]

針對上述所得到的成形品(1)，使用寬13mm×長度77mm×厚度2mm的啞鈴試驗片，依據JIS K 7074進行測定。

【0098】

[成形品的層間剪切強度之評價]

針對上述所得到的成形品(1)，使用寬10mm×長度15mm×厚度2mm的試驗片，依據JIS K 7078進行測定。

【0099】

(實施例2：纖維集束劑(2)之製造及評價)

在具備溫度計、攪拌裝置、回流冷卻管、滴加裝置的4口燒瓶，加入聚乙二醇(環氧乙烷加成莫耳數12)81質量份、聚氧乙烯單乙醚(日油股份有限公司製「UNIOX M-550」、羥價：100)30質量份、甲基乙基酮64質量份，並於40℃充分攪拌溶解。接著，在40℃添加甲苯二異氰酸酯47質量份，並於75℃進行反應2小時。接著，添加雙酚A型環氧樹脂(DIC股份有限公司製「EPICLON 1050」、環氧當量：477g/當量)97質量份，於60～65℃進行反應6小時，利用紅外線吸收光譜，確認NCO的2260cm^{-1}之特性峰的消失。之後，冷卻至40℃，並添加丙烯酸15質量份、三級丁基氫醌1質量份、2-甲基咪唑3質量份，在將氮氣與空氣以1比1混合的氣體流通下，升溫至75～80℃。再者，若在75～80℃進行反應10小時，則因爲酸價成爲1(mgKOH/g)以下，所以結束反應，得到乙烯酯樹脂(A-2)。乙烯酯樹脂(A-2)的重量平均分子量爲13,500。

接著，冷卻至40℃，加入聚氧乙烯二苯乙烯化苯醚(花王股份有限公司製「EMULGEN A-500」)27質量份，並充分地攪拌。接著，花費30分鐘滴加離子交換水850質量份，並再攪拌混合15分鐘。將該水分散物利用減壓蒸餾進行濃縮，得到爲非揮發分30質量%之乙烯酯樹脂的水分散體之纖維集束劑(2)。

【0100】將實施例1所使用的纖維集束劑(1)變更爲纖維集束劑(2)，除此以外，係與實施例1同樣進行，製作碳纖維束(2)及成形品(2)，進行各種評價。

【0101】

(實施例3：纖維集束劑(3)之製造)

在具備溫度計、攪拌裝置、回流冷卻管、滴加裝置的4口燒瓶，加入實施例1所得到之乙烯酯樹脂(A-1)274質量份，並調整爲40℃調整後，加入雙酚A型環氧丙烯酸酯樹脂(DIC股份有限公司製「UNIDIC V-5500」、有效成分99%以上、以下簡稱爲乙烯酯樹脂(B-1)。)115質量份、及聚氧乙烯二苯乙烯化苯醚(花王股份有限公司製「EMULGEN A-500」)20質量份，並充分攪拌。接著，花費30分鐘滴加離子交換水950質量份，並再攪拌混合15分鐘。將該水分散物利用減壓蒸餾進行濃縮，得到爲非揮發分30質量%之乙烯酯樹脂的水分散體之纖維集束劑(3)。

【0102】將實施例1所使用的纖維集束劑(1)變更爲纖維集束劑(3)，除此以外，係與實施例1同樣進行，製作碳纖維束(3)及成形品(3)，進行各種評價。

【0103】

(實施例4：纖維集束劑(4)之製造)

在具備溫度計、攪拌裝置、回流冷卻管、滴加裝置的4口燒瓶，加入實施例1所得到之乙烯酯樹脂(A-1)300質量份，並調整爲40℃調整後，加入合成例1所得到的乙烯酯樹脂(B-2)150質量份、及聚氧乙烯二苯乙烯化苯醚(花王股份有限公司製「EMULGEN A-500」)21質量份，並充分攪拌。接著，花費30分鐘滴加離子交換水1000質量份，並再攪拌混合15分鐘。將該水分散物利

用減壓蒸餾進行濃縮，得到爲非揮發分 30 質量%之乙烯酯樹脂的水分散體之纖維集束劑(4)。

【0104】將實施例 1 所使用的纖維集束劑(1)變更爲纖維集束劑(4)，除此以外，係與實施例 1 同樣進行，製作碳纖維束(4)及成形品(4)，進行各種評價。

【0105】

(比較例 1：纖維集束劑(R1)之製造)

在具備溫度計、攪拌裝置、回流冷卻管、滴加裝置的 4 口燒瓶，加入丙三醇二甲基丙烯酸酯六亞甲基二異氰酸酯(共榮社化學製「UA101H」、末端不飽和基數：4 個)149 重量份、非離子系乳化劑(聚氧乙烯(70 莫耳)苯乙烯化(5 莫耳)異丙苯酚(質量比 90：10))16.5 質量份、及甲基乙基酮 142 質量份，並於 50℃均勻地溶解。之後，在將內容物移至乳化槽，加入聚丙三醇聚環氧丙醚(Nagase ChemteX 股份有限公司製「DENACOL EX-521」、環氧當量：183g/當量、環氧基數：3 以上)166 重量份，並均勻地分散攪拌後，利用均質機強制攪拌，同時以 10 分鐘加入離子交換水 3000 質量份，並強制乳化。之後，將該水分散物利用減壓蒸餾進行濃縮，得到爲非揮發分 15 質量%之樹脂混合物的水分散體之纖維集束劑(R1)。

【0106】將實施例 1 所使用的纖維集束劑(1)變更爲纖維集束劑(R1)，除此以外，係與實施例 1 同樣進行，製作碳纖維束(R1)及成形品(R1)，進行各種評價。

【0107】將上述的實施例1～4及比較例1之評價結果示於表1。

【0108】表1

表1		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1
纖維集束劑		(1)	(2)	(3)	(4)	(R1)
樹脂組成(質量份)	乙烯酯樹脂(A-1)	100		62	62	
	乙烯酯樹脂(A-2)		100			
	乙烯酯樹脂(B-1)			38		
	乙烯酯樹脂(B-2)				38	
	比較用樹脂混合物(1)					100
評價	纖維集束性	◎	○	◎	◎	△
	成形品的彎曲強度(MPa)	855	825	926	942	700
	成形品的壓縮強度(MPa)	307	282	338	343	205
	成形品的層間剪切強度(MPa)	70	68	75	72	57

【0109】爲本發明的纖維集束劑之實施例1～4者，確認纖維集束性優異，且使用其得到的成形品，強度優異。

【0110】另一方面，比較例1爲使用包含脂肪族環氧化合物、及在一分子內具有末端不飽和基與極性基的化合物者之例，已確認纖維集束性不足，且使用其得到的成形品之強度也不足。

【符號說明】

無。

2022年2月23日修正本

申請專利範圍

1.一種纖維集束劑，其特徵為其係含有具有烷氧基聚氧化烯(alkoxypolyoxyalkylene)結構及胺基甲酸酯鍵之乙烯酯樹脂(A)與水性介質的纖維集束劑，且該乙烯酯樹脂(A)的(甲基)丙烯醯基當量為 500～3,000g/當量的範圍。

2.如請求項1之纖維集束劑，其中該乙烯酯樹脂(A)為具有源自雙酚A型環氧樹脂之結構者。

3.如請求項1或2之纖維集束劑，其係更含有該乙烯酯樹脂(A)以外的乙烯酯樹脂(B)。

4.一種纖維材料，其特徵為具有如請求項1至3中任一項之纖維集束劑。

5.一種成形材料，其特徵為含有如請求項4之纖維材料及熱硬化性樹脂。

6.一種成形品，其特徵為其係如請求項5之成形材料的硬化物。