



(10) 申请公布号 CN 119072520 A

(43) 申请公布日 2024.12.03

(21) 申请号 202380019536.5

(22) 申请日 2023.02.24

(30) 优先权数据

2022-033126 2022.03.04 JP

2022-180699 2022.11.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/006757 2023.02.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/167102 JA 2023.09.07

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 池田胜司 十川一辉 石川健

松井纯

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 陈彦 胡玉美

(51) Int.Cl.

C08J 5/24 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

权利要求书3页 说明书15页 附图5页

(54) 发明名称

碳纤维束复合材料的制造方法以及碳纤维束复合材料

(57) 摘要

一种碳纤维束复合材料的制造方法,包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与含有环氧树脂成分的熔融树脂混合,得到含有所述熔融树脂的碳纤维束;使所述碳纤维束所含有的所述熔融树脂凝固;以及在所述熔融树脂中混合至少一种环氧固化剂。一种碳纤维束复合材料,其由形成束的多个短碳纤维和未固化的固体环氧树脂组合物构成,在所述束的各末端,所述多个短碳纤维的前端的位置不一致,所述未固化的固体环氧树脂组合物含有至少一种环氧固化剂。



1. 一种碳纤维束复合材料的制造方法,包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与含有环氧树脂成分的熔融树脂混合,得到含有所述熔融树脂的碳纤维束;使所述碳纤维束所含有的所述熔融树脂凝固;以及在所述熔融树脂中混合至少一种环氧固化剂。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述混合使用搅拌混合机。

3. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,通过将含有所述熔融树脂的碳纤维束在圆盘造粒机中冷却,从而使所述熔融树脂凝固。

4. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,通过将含有所述熔融树脂的碳纤维束在输送管中或运送带上冷却,从而使所述熔融树脂凝固。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的制造方法,其中,所述至少一种环氧固化剂的至少一部分在所述熔融树脂与所述碳纤维棉混合前、或者在所述熔融树脂与所述碳纤维棉混合的同时混合于所述熔融树脂中。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的制造方法,其中,所述熔融树脂为至少在15~25°C的范围内的温度下为固体的树脂的熔解物。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的制造方法,其中,所述熔融树脂为在40°C下为固体的树脂的熔解物。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的制造方法,其中,在所述熔融树脂中混合阻燃剂。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉中包含的碳纤维全部具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于3mm的碳纤维,其量也小于所述碳纤维棉所包含的全部碳纤维的5wt%。

11. 根据权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于5mm的碳纤维,其量也小于所述碳纤维棉所包含的全部碳纤维的5wt%。

12. 根据权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于10mm的碳纤维,其量也小于所述碳纤维棉所包含的全部碳纤维的5wt%。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉中包含的碳纤维的至少一部分通过短切碳纤维束的解纤而提供。

14. 根据权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉中包含的碳纤维全部通过短切碳纤维束的解纤而提供。

15. 根据权利要求14所述的制造方法,其中,所述短切碳纤维束的纤维长度为3mm以上、5mm以上或10mm以上。

16. 根据权利要求14或15所述的制造方法,其中,所述短切碳纤维束的纤维长度为60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下。

17. 根据权利要求1~16中任一项所述的制造方法,其中,所述短碳纤维全部为未进行热劣化的碳纤维。

18. 根据权利要求1~13中任一项所述的制造方法,其中,所述短碳纤维包含进行了热劣化的碳纤维。

19. 根据权利要求1~13和18中任一项所述的制造方法,其中,在所述碳纤维棉中混入除碳纤维以外的纤维,所述除碳纤维以外的纤维可以为玻璃纤维。

20. 根据权利要求1~19中任一项所述的制造方法,其中,含有所述熔融树脂的碳纤维束为孤立的纤维束。

21. 一种碳纤维束复合材料,通过权利要求1~20中任一项所述的制造方法制造。

22. 一种碳纤维束复合材料,其由形成束的多个短碳纤维和未固化的固体环氧树脂组合物构成,在所述束的各末端,所述多个短碳纤维的前端的位置不一致,所述未固化的固体环氧树脂组合物含有至少一种环氧固化剂。

23. 根据权利要求22所述的碳纤维束复合材料,其中,所述未固化的固体环氧树脂组合物至少在15~25°C的范围内的温度下为固体。

24. 根据权利要求22所述的碳纤维束复合材料,其中,所述未固化的固体环氧树脂组合物在40°C下为固体。

25. 根据权利要求22~24中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述束孤立。

26. 根据权利要求25所述的碳纤维束复合材料,其形状为针状或线状。

27. 根据权利要求22~26中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述多个短碳纤维全部具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

28. 根据权利要求22~27中任一项所述的碳纤维束复合材料,其具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

29. 根据权利要求22~28中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于3mm的碳纤维,其量也小于该碳纤维束复合材料中的全部碳纤维的5wt%。

30. 根据权利要求22~27中任一项所述的碳纤维束复合材料,其具有5mm以上或10mm以上的束长,不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于5mm的碳纤维,其量也小于该碳纤维束复合材料中的全部碳纤维的5wt%。

31. 根据权利要求22~27中任一项所述的碳纤维束复合材料,其具有10mm以上的束长,不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于10mm的碳纤维,其量也小于该碳纤维束复合材料中的全部碳纤维的5wt%。

32. 根据权利要求22~31中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,在所述多个短碳纤维中,纤维长度的最大值与最小值之差为5mm以内。

33. 根据权利要求25所述的碳纤维束复合材料,其形状为纺锤形。

34. 根据权利要求22~33中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述至少一种环氧固化剂包含潜在性固化剂。

35. 根据权利要求22~34中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,纤维重量含有率为40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或70wt%以上且80wt%以下。

36. 根据权利要求22~35中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述多个短碳纤维全部为未进行热劣化的碳纤维。

37. 根据权利要求22~35中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述多个短碳纤维包含进行了热劣化的碳纤维。

38. 根据权利要求22~35和37中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述多个短碳纤维与除碳纤维以外的纤维一起形成所述束,所述除碳纤维以外的纤维可以为玻璃纤维。

39. 一种碳纤维束复合片材,其是使多种权利要求21~38中任一项所述的碳纤维束复合材料相互熔接而成的。

40. 一种碳纤维束复合片材,其包含多种权利要求21~38中任一项所述的碳纤维复合材料,所述碳纤维束复合材料分别与其他至少一种所述碳纤维束复合材料熔接。

41. 一种碳纤维束复合片材的制造方法,包括:使多种权利要求21~38中任一项所述的碳纤维束复合材料相互熔接。

42. 根据权利要求41所述的制造方法,其中,在所述熔接时向所述碳纤维束复合材料补充未固化的固体环氧树脂组合物。

43. 根据权利要求1~20中任一项所述的制造方法,其中,所述熔融树脂为具有熔点的环氧树脂的熔解物。

44. 一种碳纤维束复合材料,通过权利要求43所述的制造方法制造。

45. 根据权利要求22~38中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述未固化的固体环氧树脂组合物具有熔点。

46. 一种碳纤维束复合片材,其是使多种权利要求45所述的碳纤维束复合材料相互熔接而成的。

47. 一种碳纤维束复合片材,其包含多种权利要求45所述的碳纤维复合材料,所述碳纤维束复合材料分别与其他至少一种所述碳纤维束复合材料熔接。

48. 一种碳纤维束复合片材的制造方法,包括:使多种权利要求45所述的碳纤维束复合材料相互熔接。

49. 根据权利要求48所述的制造方法,其中,在所述熔接时向所述碳纤维束复合材料补充未固化的环氧树脂。

碳纤维束复合材料的制造方法以及碳纤维束复合材料

技术领域

[0001] 本发明主要涉及碳纤维束复合材料(Carbon-fiber Bundle Composite)的制造方法以及碳纤维束复合材料。

背景技术

[0002] 作为增强材料使用了碳纤维的纤维增强塑料的CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastic:碳纤维增强塑料)是适于汽车、船舶、铁路车辆、有人航空器、无人航空器等输送设备的部件的、轻量且力学特性优异的材料,近年来其重要度越来越高。

[0003] 在CFRP制品的制造中使用的中间成型材料之一有碳纤维片状模塑料(CF-SMC)。CF-SMC如下形成:将连续碳纤维束切断而制成短切碳纤维束,将其散布在载体膜上,由此形成碳纤维毡,用热固性的树脂基体浸渍该碳纤维毡,从而形成(例如专利文献1)。

[0004] 一般而言,由使用了具有更小束尺寸的短切碳纤维束的CF-SMC成型的CFRP显示出更高的强度。另一方面,连续碳纤维束的束尺寸越大,生产效率越高。根据该情况,开发了将被称为大丝束的具有例如48K这样的大束尺寸连续碳纤维束分割成束尺寸更小的丝束(纤维束)的技术(专利文献2)。

[0005] 提出了通过将碳纤维粒料添加到热塑性树脂中来制造碳纤维增强热塑性塑料。碳纤维粒料如下制造:通过将经湿式切断的短碳纤维与上浆剂的溶液或悬浮液混合而形成碳纤维聚集体,将其用圆盘造粒机进行粒料化后,使其干燥,从而制造(专利文献3)。

[0006] 已知:在使短碳纤维分散于水中之后,进一步加入少量的氯仿并猛烈地振动,由此得到针状的自组装碳纤维束(self-assembled carbon fiber bundle);另外,通过预先使聚醚酰亚胺溶解于该氯仿,能够使聚醚酰亚胺承载于该针状的自组装碳纤维束(非专利文献1)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平1-163218号公报

[0010] 专利文献2:美国专利第6385828号说明书

[0011] 专利文献3:日本特表平10-503812号公报

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:J.R.Baxter,G.R.Palmese,N.J.Alvarez,Applied Materials Today 20(2020)100786

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 本发明的目的之一在于提供一种新型的预浸料材料,其能够由切断得较短的碳纤维简便地制造,该碳纤维可以是原生碳纤维,也可以是再生碳纤维。

[0016] 本发明的另一目的在于提供一种用于制造将切断得较短的碳纤维用于增强材料

的预浸料材料的新型方法。

[0017] 在本说明书中,有时显式地或隐式地示出了通过本发明的各实施方式能够解决的课题。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 根据本发明的一个方式,提供一种碳纤维束复合材料的制造方法,包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与含有环氧树脂成分的熔融树脂混合,得到含有所述熔融树脂的碳纤维束;使所述碳纤维束所含有的所述熔融树脂凝固;以及在所述熔融树脂中混合环氧固化剂。

[0020] 根据本发明的另一方式,提供一种碳纤维束复合材料,其由形成束的多个短碳纤维和未固化的固体环氧树脂组合物构成。在该碳纤维束复合材料中,在所述束的各末端,所述多个短碳纤维的前端的位置不一致,且所述未固化的固体环氧树脂组合物含有环氧固化剂。

[0021] 根据本发明的另一方式,提供使多种所述碳纤维束复合材料相互熔接而成的碳纤维束复合片材及其制造方法。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明的优选实施方式,提供一种预浸料材料,其在通过包括压缩成型法的各种方法来制造CFRP产品时能够适合用作中间材料。

附图说明

[0024] [图1]图1是表示碳纤维束复合片材的制造装置的概念图。

[0025] [图2]图2是表示具有接近纺锤形的形状的碳纤维复合材料的照片。

[0026] [图3]图3是表示线状的碳纤维束复合材料的照片。

[0027] [图4]图4是表示针状的碳纤维束复合材料的照片。

[0028] [图5]图5是表示碳纤维复合片材的照片。

具体实施方式

[0029] 以下详细说明本发明的实施方式。

[0030] 1.碳纤维束复合材料的制造方法

[0031] 本发明的一个实施方式涉及碳纤维束复合材料(以下有时简称为“CBC”)的制造方法。

[0032] 该制造方法包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与含有环氧树脂成分的熔融树脂混合,得到含有所述熔融树脂的碳纤维束;使所述碳纤维束所含有的所述熔融树脂凝固;以及在所述熔融树脂中混合环氧固化剂。

[0033] 以下,分为使用原生碳纤维作为起始原料的方法和使用再生碳纤维作为起始原料的方法,对实施方式的CBC的制造方法进行说明。

[0034] 1.1.使用原生碳纤维作为起始原料的方法

[0035] 将原生碳纤维用于起始原料的方法典型地包括以下的(i)~(iv)的工序。

[0036] (i)短切工序

[0037] (ii)解纤工序

[0038] (iii)束化工序

[0039] (iv)冷却工序

[0040] 以下详细说明各工序。

[0041] (i)短切工序

[0042] 在短切工序中,例如使用旋转切割器将由原生碳纤维构成的连续碳纤维束在纤维方向上以规定的间隔切断,由此形成短切碳纤维束。

[0043] 连续碳纤维束的束尺寸(构成束的碳纤维长丝的数量)例如为10K以上,可以为12K以上、15K以上、24K以上、36K以上、48K以上或50K以上。束尺寸的上限没有特别限定,例如为100K以下。

[0044] 在此,“K”是表示1000的记号。例如,1K是指1000,10K是指10000。

[0045] 连续碳纤维束的束尺寸越大,一片短切碳纤维束中包含的碳纤维长丝根数越多,因此CBC的生产效率越高。此外,连续碳纤维束的生产成本也随着束尺寸的增加而降低。因此,连续碳纤维束的束尺寸优选为24K以上,更优选为36K以上,进一步优选为48K以上。

[0046] 如果是聚丙烯腈纤维为原料的PAN系碳纤维,则碳纤维长丝的直径通常在 $5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 的范围内。

[0047] 短切纤维束的纤维长度可设定为构成要制造的CBC的碳纤维所要求的长度。这是因为在短切工序之后,没有特意地切断碳纤维的工序。

[0048] 短切纤维束的纤维长度没有限定,例如为3mm以上,也可以为5mm以上或10mm以上。短切纤维束的纤维长度没有限定,例如为60mm以下,可以为50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下。

[0049] 由具有相同纤维长度的多个短碳纤维形成的CBC的束长、换言之纤维方向的尺寸与短碳纤维的纤维长度为同等以上。

[0050] (ii)解纤工序

[0051] 在解纤工序中,将在短切工序中得到的短切碳纤维束解开而形成棉状,由此得到碳纤维棉。

[0052] 解纤优选以短切碳纤维束中包含的碳纤维全部成为单丝状的方式进行,但不是必须的。即,解纤工序中得到的碳纤维棉例如可以包含由小于100根这样的较少根数的长丝构成的细碳纤维束。

[0053] 在解纤工序中,可以使用一般的解纤机。所使用的解纤机没有限定。

[0054] 在一例中,在亨舍尔混合机那样的搅拌混合机中仅投入短切碳纤维束,在干燥状态下进行搅拌,由此能够进行解纤。该方法具有无需将成为棉状的碳纤维从搅拌混合机中取出就能够进入接下来的束化工序的优点。

[0055] 在一例中,也可以通过将短切碳纤维束浸渍于丙酮那样的能够溶解短切碳纤维束所含有的上浆剂的有机溶剂中并进行超声波照射的方法来进行解纤。冲洗上浆剂后,残留成为棉状的碳纤维。

[0056] 在优选的例子中,碳纤维棉不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含,其量也小于碳纤维棉所包含的全部碳纤维的5wt%。

[0057] 在更优选的例子中,碳纤维棉不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含,其量也小于碳纤维棉所包含的全部碳纤维的5wt%。

[0058] 在更优选的例子中,碳纤维棉不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含,其量也小于碳纤维棉所包含的全部碳纤维的5wt%。

[0059] (iii)束化工序

[0060] 束化工序中,将解纤工序中得到的碳纤维棉与束化液混合。构成碳纤维棉的碳纤维长丝或细的碳纤维束通过基于束化液的表面张力的毛细管力而凝聚,形成含有束化液的碳纤维束。

[0061] 作为束化液使用的是含有环氧树脂成分的熔融树脂。熔融树脂相当于固体树脂的熔解物,但不需要经过使固体树脂熔解的工艺来制备。即,可以在制备时为熔融物状态的熔融树脂直接用作束化液。

[0062] 在本说明书中,固体树脂是指至少在15~25°C范围内的温度(所谓的常温)下为固体的树脂。

[0063] 在本说明书中,为了方便,在不具有结晶性的树脂或树脂组合物具有100000Pa·s以上的粘度时,将其视为“固体”。另外,在降低熔融树脂的温度时不发生结晶化而粘度上升至100000Pa·s的情况下,将其视为“凝固”。

[0064] 该粘度是使用旋转粘度计(例如Thermo Fisher Scientific制HAAKE MARS 40)在测定模式为应力恒定、应力值300Pa、频率1.59Hz、板径25mm、板型为平行板、板间隙为0.5mm这样的条件下测定的值。

[0065] 所谓熔融树脂含有环氧树脂成分,换言之,是指在熔融树脂中配合有环氧树脂。

[0066] 将每分子具有1个或2个以上环氧基的化合物称为环氧化合物时,环氧树脂通常为包含多种环氧化合物的混合物,平均每1分子具有多于1个的环氧基。

[0067] 熔融树脂中可以配合1种或2种以上的环氧树脂。

[0068] 可配合于熔融树脂的环氧树脂的例子包括缩水甘油醚型、缩水甘油胺型、缩水甘油酯型及脂环型的环氧树脂,但并不限于这些。

[0069] 缩水甘油醚型环氧树脂是通过具有羟基的化合物与表氯醇的反应而得到的环氧树脂。作为缩水甘油醚型环氧树脂,可列举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、三苯酚甲烷型环氧树脂、包含联苯酚(联苯)型、二苯甲酮型、茛型、萘型及蒽型的芳基缩水甘油醚型环氧树脂、脂环族多元醇聚缩水甘油醚型环氧树脂等作为例子,但并不限于这些。

[0070] 缩水甘油胺型环氧树脂是通过具有氨基的化合物与表氯醇的反应而得到的环氧树脂。作为缩水甘油胺型环氧树脂,可举出四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、三缩水甘油基氨基苯酚型环氧树脂、三缩水甘油基氨基甲酚型环氧树脂、二缩水甘油基苯胺型环氧树脂、四缩水甘油基间苯二甲胺型环氧树脂等作为例子,但并不限于这些。

[0071] 缩水甘油酯型环氧树脂的例子包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸或六氢邻苯二甲酸的二缩水甘油酯这样的多元羧酸的聚缩水甘油酯,但并不限于这些。

[0072] 在一例中,熔融树脂中可配合含有噁唑烷酮环的环氧树脂。或者,可在熔融树脂中配合异氰酸酯化合物以形成噁唑烷酮环。

[0073] 脂环型环氧树脂的例子包括:利用过乙酸等将具有多个环烯烃骨架的化合物环氧化而得到的环氧树脂;通过使具有(甲基)丙烯酰基、烯丙基这样的聚合性官能团的二官能

环烯炔氧化物预聚合而得到的环氧树脂,但不限定于这些。

[0074] 熔融树脂的凝固温度例如在 $30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的范围内,也可以在 $40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0075] 熔融树脂的作为束化液使用时的粘度优选为 $10\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下,更优选为 $5\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下,也可以为 $3\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $2\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下等。该粘度没有特别的下限,例如为 $0.01\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上,也可以为 $0.1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。

[0076] 通过束化液的作用而形成的碳纤维束的形态可以根据束化液的粘度而变化。因此,用作束化液的熔融树脂的粘度的温度依赖性越大,束化工序中需要越严格的温度管理。

[0077] 该粘度是使用旋转粘度计(例如Thermo Fisher Scientific制HAAKE MARS 40)在测定模式为应力恒定、应力值 300Pa 、频率 1.59Hz 、板径 25mm 、板型为平行板、板间隙 0.5mm 这样的条件下测定的值。但是,小于 $1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度值即使用使用因操作简便而为人所知的B型旋转粘度计所测定的值代替,在实用上也没有问题。

[0078] 熔融树脂的凝固温度和熔融时的粘度可以通过配合于熔融树脂的环氧树脂的种类和含量来控制。

[0079] 在优选例中,熔融树脂是具有熔点的环氧树脂的溶解物。具有熔点的环氧树脂在液体状态下的粘度低,且其温度依赖性小,因此容易作为束化液使用。

[0080] 具有熔点的环氧树脂中,单体具有刚性骨架,其分子量大多为 1000 以下,另外,通常低聚物的含量少。

[0081] 环氧树脂是否具有熔点可以通过通常的DSC测定来简单地确认。

[0082] 与碳纤维棉混合的熔融树脂的量相对于碳纤维棉 100 重量份例如可以为 $25 \sim 150$ 重量份。通过充分混合,可形成多个未相互结合的孤立的碳纤维束。

[0083] 构成 1 个碳纤维束的碳纤维长丝的数量例如可以为 $1 \sim 20\text{K}$,但没有限定。

[0084] 将碳纤维棉与熔融树脂混合的方法没有限定,但为了在短时间内高效地混合,优选进行搅拌。

[0085] 搅拌可以优选使用作为亨舍尔混合机已知的粉体用搅拌混合机。搅拌混合机可以是仅具备搅拌桨(搅拌叶片)的类型,也可以是附带有切碎机的类型。在带夹套的搅拌混合机中,通过使热介质在夹套内部流动,能够调节搅拌槽的温度。

[0086] 搅拌槽能够在投入碳纤维棉之前预先加热,并保持为熔融树脂的粘度成为上述优选范围内的温度。

[0087] 投入至搅拌槽之前的碳纤维棉的预加热能够任意进行。优选在将碳纤维棉投入至搅拌槽内之前,加热至熔融树脂的粘度成为上述优选范围内的温度。

[0088] 熔融树脂优选在投入至搅拌槽内之前,以粘度成为上述优选范围内的方式进行温度调整。在其他例子中,也可以通过在搅拌槽内对固体树脂进行加热使其熔融而得到熔融树脂。在该情况下,熔融树脂可以在搅拌槽内以粘度成为上述优选范围内的方式进行温度调整。

[0089] 在熔融树脂中混合环氧固化剂。在熔融树脂中混合环氧固化剂的时机优选为熔融树脂与碳纤维棉的混合前、或者和熔融树脂与碳纤维棉的混合同时。

[0090] 在将熔融树脂与碳纤维棉混合时的温度下为液态的环氧固化剂优选在熔融树脂与碳纤维棉混合前混合于熔融树脂中。

[0091] 在将熔融树脂与碳纤维棉混合时的温度下为固体的环氧固化剂优选在熔融树脂与碳纤维棉混合前、或者在熔融树脂与碳纤维棉混合的同时混合于熔融树脂中。

[0092] 在熔融树脂与碳纤维棉混合的同时在熔融树脂中混合环氧树脂的情况下,优选首先混合碳纤维棉和环氧固化剂,接着,在得到的混合物中加入熔融树脂并进一步混合。

[0093] 在使用2种以上环氧固化剂的情况下,可以将其全部在相同的时机与熔融树脂混合,或者也可以将其一部分和另一部分在不同的时机与熔融树脂混合。

[0094] 在熔融树脂中混合的环氧固化剂可以从双氰胺类、包含酚醛清漆的酚类、胺类、羧酸酐类、硫醇类、咪唑类等一般的环氧固化剂中选择。

[0095] 在不混合环氧固化剂时,熔融树脂的粘度随着温度的上升而降低。在混合环氧固化剂时,在基于环氧固化剂的作用而开始固化反应之前也显示出相同的倾向,但若固化反应开始,则熔融树脂的粘度急剧增加。因此,在混合于熔融树脂中的环氧固化剂与加热至粘度降低至可作为束化液使用程度的熔融树脂混合时,混合后必须不立即开始固化反应。

[0096] 由此可知,熔融树脂的凝固温度低时,可使用的环氧固化剂的选择范围变宽。从该观点出发,熔融树脂的凝固温度优选为120°C以下,更优选为100°C以下,进一步优选为90°C以下,也可以为80°C以下、70°C以下或60°C以下。

[0097] 可优选使用的环氧固化剂被称为潜在性固化剂,具有如下性质:在常温下为对环氧树脂的溶解性低的固体,但若加热至规定的温度,则溶解或溶解于环氧树脂中,表现出作为固化剂的功能。该规定的温度根据潜在性固化剂的种类而不同。潜在性固化剂中有熔点为100°C以上、进一步为150°C、进一步为200°C以上的潜在性固化剂,它们是在实施方式的制造方法中可以特别优选使用的环氧固化剂。

[0098] 各种咪唑类、双氰胺和三氟化硼-胺络合物是潜在性固化剂的典型例。

[0099] 咪唑类是指具有咪唑环的化合物,除了咪唑的氢原子被取代基取代了的取代咪唑以外,咪唑鎓盐、咪唑络合物等也包含在咪唑类中。

[0100] 取代咪唑的优选例包括:2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-对甲苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-对甲苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-间甲苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-间甲苯基-4,5-二羟基甲基咪唑和1-氰基乙基-2-苯基咪唑之类的在分子中具有可以为杂芳香族环的芳香族环的取代咪唑。

[0101] 1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑鎓偏苯三酸盐、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸盐及1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐之类的咪唑鎓盐也是咪唑系潜在性固化剂的优选例。

[0102] 2-苯基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑和2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑之类的各种取代咪唑的异氰脲酸加成物,尤其是2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基-均三嗪、1-(4,6-二氨基-均三嗪-2-基)乙基-2-十一烷基咪唑和2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪之类的具有三嗪环的取代咪唑的异氰脲酸加成物是特别优选的咪唑系潜在性固化剂。

[0103] 胺加合物也是潜在性固化剂的优选例之一。胺加合物是使咪唑和/或叔胺与环氧树脂和/或异氰酸酯反应而高分子量化而得的,在环氧树脂中的溶解性较低。

[0104] 混合于熔融树脂中的潜在性固化剂可以为1种,也可以为2种以上。

[0105] 在一例中,可以在熔融树脂中与环氧固化剂一起混合固化促进剂。

[0106] 在使用双氰胺作为环氧固化剂时可优选并用的固化促进剂的例子包括4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)、2,4-双(3,3-二甲基脲基)甲苯之类的脲衍生物。

[0107] 在熔融树脂中,除了环氧固化剂以外,还可以根据需要混合低收缩剂、抗氧化剂、内部脱模剂、着色剂、改性剂(例如橡胶、弹性体或热塑性树脂)、阻燃剂、抗菌剂等各种添加剂。

[0108] 与环氧固化剂的情况相同,在将熔融树脂与碳纤维棉混合时的温度下为液态的添加剂优选在将熔融树脂与碳纤维棉混合之前混合于熔融树脂中。另外,在将熔融树脂与碳纤维棉混合时的温度下为固体的添加剂可以在将熔融树脂与碳纤维棉混合之前与熔融树脂混合,也可以在熔融树脂与碳纤维棉混合的同时混合于熔融树脂中。

[0109] 对能够混合于熔融树脂中的阻燃剂进行说明,如下所述。

[0110] 作为优选的阻燃剂,可举出含磷阻燃剂。

[0111] 作为含磷阻燃剂的例子,可举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯基二苯酯、磷酸辛基二苯酯、芳香族聚磷酸酯这样的非卤素磷酸酯。

[0112] 作为含磷阻燃剂的其他例子,可举出三(氯乙基)磷酸酯、三(二氯丙基)磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯、双(2,3-二溴丙基)2,3-二氯丙基磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、双(氯丙基)辛基磷酸酯、卤代烷基多磷酸酯、卤代烷基多磷酸酯之类的卤代磷酸酯。

[0113] 作为含磷阻燃剂的又一例,可以举出次膦酸金属盐。这里所说的次膦酸金属盐不仅包括不具有有机基团的次膦酸的金属盐,还包括二苯基次膦酸、单苯基次膦酸、二烷基次膦酸、单烷基次膦酸、烷基苯基次膦酸之类的有机次膦酸的金属盐,此外还包括甲烷(二甲基次膦酸)、苯-1,4-二(甲基次膦酸)之类的二次膦酸的金属盐。

[0114] 作为二烷基次膦酸的例子,可举出二甲基次膦酸、乙基甲基次膦酸、二乙基次膦酸、甲基正丙基次膦酸。

[0115] 作为单烷基次膦酸的例子,可举出甲基次膦酸、乙基次膦酸、正丙基次膦酸。

[0116] 作为烷基苯基次膦酸的例子,可举出甲基苯基次膦酸。

[0117] 次膦酸金属盐可以是铝盐、锌盐、钙盐、镁盐等,但不限于此。

[0118] 作为含磷阻燃剂的另一例子,可举出红磷、聚磷酸铵、磷酸三聚氰胺、磷酸胍、磷酸胍脲等。

[0119] 在熔融树脂中,除了含磷阻燃剂以外,还可以混合不含磷的阻燃剂。

[0120] 作为不含磷的阻燃剂,可例示三聚氰胺氰脲酸酯等三聚氰胺化合物、三嗪化合物、胍化合物、磷酸铵、碳酸铵等氮系阻燃剂、氢氧化铝、氢氧化镁等水合金属化合物、二茂铁、乙酰丙酮金属络合物等有机金属盐系阻燃剂。

[0121] 在优选例中,通过选择包含阻燃剂且在熔融树脂及混合于熔融树脂中的全部材料中不含卤素的材料,能够使作为最终产物的CBC为阻燃性且无卤素。

[0122] 碳纤维棉的重量相对于熔融树脂、混合于熔融树脂中的全部材料以及碳纤维棉的重量的合计的比率可以为20%以上且小于30%、30%以上且小于40%、40%以上且小于50%、50%以上且小于60%、60%以上且小于70%、或者70%以上且80%以下。该比率与作为最终产物的CBC中的纤维重量含有率大致相等。实际上,由于在由原生碳纤维构成的碳纤

维棉中含有上浆剂,因此将碳纤维棉中的碳纤维的重量比乘以上述比率而得到的值成为CBC的纤维重量含有率。

[0123] (iv) 冷却工序

[0124] 在冷却工序中,通过冷却在束化工序中形成的碳纤维束,从而使碳纤维束所含有的束化液即熔融树脂凝固,完成CBC。冷却可以是强制冷却,也可以是自然冷却。

[0125] 在一例中,可以不从搅拌槽取出在搅拌混合机的搅拌槽内形成的碳纤维束,而是在搅拌槽内一边搅拌一边冷却。

[0126] 在另一例中,也可以将在搅拌混合机的搅拌槽内形成的碳纤维束从搅拌槽取出,在其他场所进行冷却。其他场所例如可以是圆盘造粒机中,或者也可以是输送管中、运送带上。

[0127] 最终CBC的温度通常降低至室温以下。

[0128] 处于所含有的熔融树脂凝固之前的阶段的碳纤维束不稳定。在将处于该阶段的大量碳纤维束收纳于大型容器的情况下,在容器的底部附近碳纤维彼此有可能因自重而相互粘着。

[0129] 熔融树脂的凝固温度越高,冷却工序中的熔融树脂的凝固越早发生。因此,熔融树脂的凝固温度越高,碳纤维束越快成为稳定的状态。从该观点出发,熔融树脂的凝固温度优选为40°C以上,更优选为50°C以上,也可以为60°C以上、70°C以上或80°C以上。

[0130] 1.2. 使用再生碳纤维作为起始原料的方法

[0131] 在上述1.1.所描述CBC的制造方法中,可以将起始原料的原生碳纤维的全部或一部分置换为再生碳纤维。

[0132] 再生碳纤维的优选例为从SMC(片状模塑料)的边角料或使SMC固化而成的CFRP的废料中回收的碳纤维。SMC中所含的碳纤维实质上全部具有相同的纤维长度,其通常在3mm~60mm的范围内。

[0133] 例如,在优选为600°C以上的温度对上述边角料或废料进行干馏,进而在氧化性气氛下加热至例如550°C以上、优选为600°C以上,由此使基体树脂完全热分解时,由几乎全部具有相同纤维长度的再生碳纤维构成的碳纤维成为棉状而残留。该再生碳纤维发生了热劣化,与原生碳纤维相比强度低,但作为FRP用的增强材料使用时具有充分的强度。

[0134] 作为从CFRP的废料中回收碳纤维的其他方法,可举出使用亚临界流体或超临界流体使基体树脂分解的方法。为了得到棉状的再生碳纤维,基体树脂被完全除去。未完全除去的树脂残渣可以通过在氧化性气氛下进行热处理来除去。通过该方法得到的再生碳纤维也发生了热劣化,因此与原生碳纤维相比强度低。

[0135] 作为从CFRP的废料中回收碳纤维的又一方法,也能够使用通过微波加热使基体树脂分解的方法。

[0136] 在通过使基体树脂热分解而从SMC、CFRP的废料中取出的再生碳纤维束中,作为基体树脂的热分解物的碳可以少量残留。通过少量的残留碳而处于碳纤维长丝相互粘结的状态的碳纤维束例如可以通过使用搅拌混合机在干燥状态下进行搅拌而进行解纤。

[0137] 作为从SMC的边角料中回收碳纤维的其他方法,可举出使用可以为亚临界流体或超临界流体的溶剂来洗出未固化的基体树脂的方法。根据该方法,能够得到具有与原生碳纤维同等强度的、未发生热劣化的再生碳纤维。

[0138] 通过上述方法从使SMC固化而成的CFRP或SMC边角料中回收的再生碳纤维通常为具有3mm~60mm范围内的纤维长度的短纤维,在用于CBC的制造时不需要进一步切断,此外上浆剂也被除去。仅使用这样的再生碳纤维作为起始原料时,根据需要进行(ii)解纤工序后,与使用原生碳纤维作为起始原料时同样地进行前述的(iii)束化工序和(iv)冷却工序即可。

[0139] 将UD预浸料(Uni-Directional预浸料)或织物预浸料的边角料、使UD预浸料或织物预浸料固化而成的CFRP的废料以所含有的碳纤维成为3mm~60mm范围内的长度的方式切断后,通过实施上述例示的处理而回收的再生碳纤维也能够实施方式的CBC的制造方法中优选使用。

[0140] 也有时在通过再生得到的碳纤维棉中混入有除碳纤维以外的纤维。例如,在从将包含由玻璃纤维构成的线圈的碳纤维布用于增强材料的CFRP回收的碳纤维棉中,能够确认到玻璃纤维的混入。

[0141] 在使用再生碳纤维作为起始原料的情况下,可以在除去混入的除碳纤维以外的纤维后使用,但不是必须的。即,在实施方式的制造方法中,也可以使用混入有除碳纤维以外的纤维的碳纤维棉作为起始原料。

[0142] 例如,从减轻对环境的负荷的观点出发,混入有玻璃纤维的碳纤维棉优选在不产生实用上的问题的情况下以含有玻璃纤维的状态使用。

[0143] 另一方面,从使CBC的品质稳定的观点出发,作为起始原料的碳纤维棉中的除碳纤维以外的纤维的含量优选小于10wt%,更优选小于5wt%,进一步优选小于1wt%。

[0144] 2.碳纤维束复合材料

[0145] 本发明的另一个实施方式是通过上述1.项中说明的制造方法制造的CBC。该CBC由形成束的多个短碳纤维和未固化的固体环氧树脂组合物构成。

[0146] 由于短碳纤维在束化液的作用下聚集成束的形成工艺,使得在束的各末端,多个短碳纤维的前端的位置不一致。未固化的固体环氧树脂组合物含有环氧固化剂。

[0147] 形成束的短碳纤维的根数(长丝数)例如可以为1000~20000。形成束的短碳纤维全部可以具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

[0148] 纤维长度过短的碳纤维在用于FRP时作为增强材料的效果低,因此形成束的短碳纤维的大部分具有优选3mm以上、更优选5mm以上、进一步优选10mm以上的纤维长度。

[0149] 为了提高使用CBC成型的CFRP的强度,限制不足一定长度的碳纤维的含量是有效的。

[0150] 在优选的例子中,CBC不含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使含有纤维长度小于3mm的碳纤维,其量也小于CBC中所含的全部碳纤维的5wt%。

[0151] 在更优选的例子中,CBC不含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使含有纤维长度小于5mm的碳纤维,其量也小于CBC中所含的全部碳纤维的5wt%。

[0152] 在更优选的例子中,CBC不含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使含有纤维长度小于10mm的碳纤维,其量也小于CBC中所含的全部碳纤维的5wt%。

[0153] 在形成束的短碳纤维全部具有相同的纤维长度L(mm)的CBC的情况下,束长通常超过L(mm)。

[0154] 根据束长和所含有的短碳纤维的长度和根数,CBC的形状可以为纺锤形、针状或线

状。

[0155] 在实施方式的CBC中,通过仅由具有同等纤维长度的短碳纤维构成,能够抑制制造批次间的品质偏差。该情况下,形成束的短碳纤维间的纤维长度的最大值与最小值之差优选为5mm以内,更优选为4mm以内,进一步优选为3mm以内。

[0156] 形成束的短碳纤维的长丝直径没有特别限制,例如可以为PAN系碳纤维通常具有的长丝直径的范围内、例如 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 的范围内。

[0157] 在实施方式的CBC所含有的未固化的固体环氧树脂组合物中,可配合一种或两种以上的环氧树脂。可配合的环氧树脂的例子包括缩水甘油醚型、缩水甘油胺型、缩水甘油酯型和脂环型的环氧树脂,但不限于这些。

[0158] 在未固化的固体环氧树脂组合物中,也可配合含有噁唑烷酮环的环氧树脂。

[0159] 实施方式的CBC所含有的未固化的固体环氧树脂组合物是在制造CBC时作为束化液使用的熔融树脂凝固而成的,因此该固体环氧树脂组合物可含有的环氧树脂与可配合于该熔融树脂中的环氧树脂相同。基于相同的理由,该固体环氧树脂组合物可含有的环氧树脂以外的成分与该熔融树脂中可混合的环氧树脂以外的各种成分相同。

[0160] 实施方式的CBC所含有的未固化的固体环氧树脂组合物至少在 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 范围内的温度(所谓的常温)下为固体,进而,优选在温度为 40°C 时为固体,更优选在温度为 50°C 时为固体。

[0161] 实施方式的CBC中的纤维重量含有率可以为40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或70wt%以上且80wt%以下。

[0162] 实施方式的CBC中所含的碳纤维可以为全部未发生热劣化的碳纤维,也可以为一部分未发生热劣化的碳纤维且剩余部分发生了热劣化的碳纤维,或者也可全部发生了热劣化的碳纤维。

[0163] 未发生热劣化的碳纤维的典型例为原生碳纤维。

[0164] 发生了热劣化的碳纤维的典型例是从CFRP的废料中回收的再生碳纤维,在使基体树脂热分解而除去的过程中发生了热劣化。

[0165] 在实施方式的CBC中,也可以在由多个短碳纤维构成的束中混入除碳纤维以外的纤维。这样的CBC例如在使用再生碳纤维作为起始原料时得到。在将混入了玻璃纤维的再生碳纤维用于起始原料的情况下,可得到由与玻璃纤维一起成束的多个短碳纤维和未固化的固体环氧树脂组合物构成的CBC。

[0166] CBC中所含的纤维束包含除碳纤维以外的纤维时,其含量优选小于10wt%,更优选小于5wt%,进一步优选小于1wt%。

[0167] 实施方式的CBC是用于CFRP的成型的预浸料材料。作为使用实施方式的CBC来制造CFRP制品时的成型方法,可优选例示压制成型法,但并无限定。例如也可以使用高压釜成型法这样的除压制成型法以外的成型方法。

[0168] 3. 碳纤维束复合片材

[0169] 使用实施方式的CBC,例如依次执行以下的第一步~第三步,从而能够制造作为片状的热固性成型材料的CBC片。

[0170] 第一步:准备第一保护膜和第二保护膜。

[0171] 第二步:在第一保护膜上散布CBC,使CBC层堆积。

[0172] 第三步:在CBC层上覆盖第二保护膜后,通过双带压机或辊压机对CBC层进行加热和加压,由此使CBC彼此熔接而形成片。

[0173] 作为第一保护膜和第二保护膜,可以优选使用碳纤维预浸料的制造中通常使用的剥离纸。

[0174] 在第三步中对CBC层进行加热及加压时,以CBC中所含的固体环氧树脂组合物不会固化而失去流动性的方式调节温度。

[0175] 图1是可用于通过上述步骤制造CBC片的制造装置的概念图。

[0176] 该制造装置具有:在从辊卷出的第一保护膜上散布CBC而使CBC层堆积的区段、将从辊卷出的第二保护膜覆盖于CBC层的区段、对CBC层进行加热及加压的区段、卷绕CBC片的区段。

[0177] CBC层中的CBC的取向可以是无规的,也可以偏向一个方向。例如,第一保护膜的行进速度越低,CBC的取向越接近无规。若提高第一保护膜的行进速度,则CBC有沿着其行进方向取向的倾向。

[0178] 在一个例子中,通过在制造CBC片时补充未固化的环氧树脂,能够调整CBC片的纤维重量含有率。因此,在使CBC层堆积之前,用应补充的未固化的环氧树脂涂布第一保护膜的表面即可。也可以取而代之,或者在此基础上,在覆盖CBC层之前,用应补充的未固化的环氧树脂涂布第二保护膜的表面。

[0179] CBC片的单位面积重量可以根据用途适当设计。该单位面积重量例如可以为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上且小于 $500\text{g}/\text{m}^2$ 、 $500\text{g}/\text{m}^2$ 以上且小于 $1000\text{g}/\text{m}^2$ 、 $1000\text{g}/\text{m}^2$ 以上且小于 $2000\text{g}/\text{m}^2$ 、 $2000\text{g}/\text{m}^2$ 以上且小于 $4000\text{g}/\text{m}^2$ 、 $4000\text{g}/\text{m}^2$ 以上且小于 $6000\text{g}/\text{m}^2$ 、 $6000\text{g}/\text{m}^2$ 以上且小于 $8000\text{g}/\text{m}^2$ 、或者 $8000\text{g}/\text{m}^2$ 以上且小于 $10000\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0180] CBC片的厚度例如可设计为 0.5mm 以上且小于 1.5mm 、 1.5mm 以上且小于 3mm 或 3mm 以上且 5mm 以下,但并无限定。

[0181] 实施方式的CBC片是用于CFRP的成型的预浸料材料。作为使用实施方式的CBC片来制造CFRP制品时的成型方法,可优选例示压制成型法,但并无限定,例如也能够使用高压釜成型法之类的除压制成型法以外的成型方法。

[0182] 4. 实施方式的总结

[0183] 本发明的实施方式包括但不限于以下实施方式。

[0184] [实施方式1]一种碳纤维束复合材料的制造方法,包括:将由短碳纤维构成的碳纤维棉与含有环氧树脂成分的熔融树脂混合,得到含有所述熔融树脂的碳纤维束;使所述碳纤维束所含有的所述熔融树脂凝固;以及在所述熔融树脂中混合至少一种环氧固化剂。

[0185] [实施方式2]根据实施方式1所述的制造方法,其中,所述混合使用搅拌混合机。

[0186] [实施方式3]根据实施方式1或2所述的制造方法,其中,通过将含有所述熔融树脂的碳纤维束在圆盘造粒机中冷却,从而使所述熔融树脂凝固。

[0187] [实施方式4]根据实施方式1或2所述的制造方法,其中,通过将含有所述熔融树脂的碳纤维束在输送管中或运送带上冷却,从而使所述熔融树脂凝固。

[0188] [实施方式5]根据实施方式1~4中任一项所述的制造方法,其中,所述至少一种环氧固化剂的至少一部分在所述熔融树脂与所述碳纤维棉混合前、或者在所述熔融树脂与所述碳纤维棉混合的同时混合于所述熔融树脂中。

[0189] [实施方式6]根据实施方式1~5中任一项所述的制造方法,其中,所述熔融树脂是至少在15~25°C范围内的温度下为固体的树脂的熔解物。

[0190] [实施方式7]根据实施方式1~6中任一项所述的制造方法,其中,所述熔融树脂为在40°C为固体的树脂的熔解物。

[0191] [实施方式8]根据实施方式1~7中任一项所述的制造方法,其中,在所述熔融树脂中混合阻燃剂。

[0192] [实施方式9]根据实施方式1~8中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉所包含的碳纤维全部具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

[0193] [实施方式10]根据实施方式1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于3mm的碳纤维,其量也小于所述碳纤维棉所包含的全部碳纤维的5wt%。

[0194] [实施方式11]根据实施方式1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于5mm的碳纤维,其量也小于所述碳纤维棉所包含的全部碳纤维的5wt%。

[0195] [实施方式12]根据实施方式1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于10mm的碳纤维,其量也小于所述碳纤维棉所包含的全部碳纤维的5wt%。

[0196] [实施方式13]根据实施方式1~12中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉中包含的碳纤维的一部分通过短切碳纤维束的解纤而提供。

[0197] [实施方式14]根据实施方式1~8中任一项所述的制造方法,其中,所述碳纤维棉中包含的碳纤维全部通过短切碳纤维束的解纤而提供。

[0198] [实施方式15]根据实施方式14所述的制造方法,其中,所述短切碳纤维束的纤维长度为3mm以上、5mm以上或10mm以上。

[0199] [实施方式16]根据实施方式14或15所述的制造方法,其中,所述短切碳纤维束的纤维长度为60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下。

[0200] [实施方式17]根据实施方式1~16中任一项所述的制造方法,其中,所述短碳纤维全部为未进行热劣化的碳纤维。

[0201] [实施方式18]根据实施方式1~13中任一项所述的制造方法,其中,所述短碳纤维包含进行了热劣化的碳纤维。

[0202] [实施方式19]根据实施方式1~13和18中任一项所述的制造方法,其中,在所述碳纤维棉中混入有除碳纤维以外的纤维,所述除碳纤维以外的纤维可以是玻璃纤维。

[0203] [实施方式20]根据实施方式1~19中任一项所述的制造方法,其中,含有所述熔融树脂的碳纤维束为孤立的纤维束。

[0204] [实施方式21]一种碳纤维束复合材料,通过实施方式1~20中任一项所述的制造方法而制造。

[0205] [实施方式22]一种碳纤维束复合材料,其由形成束的多个短碳纤维和未固化的固体环氧树脂组合物构成,在所述束的各末端,所述多个短碳纤维的前端的位置不一致,所述未固化的固体环氧树脂组合物含有至少一种环氧固化剂。

[0206] [实施方式23]根据实施方式22所述的碳纤维束复合材料,其中,所述未固化的固

体环氧树脂组合物至少在15~25°C范围内的温度下为固体。

[0207] [实施方式24]根据实施方式22所述的碳纤维束复合材料,其中,所述未固化的固体环氧树脂组合物在40°C为固体。

[0208] [实施方式25]根据实施方式22~24中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述束孤立。

[0209] [实施方式26]根据实施方式25所述的碳纤维束复合材料,其形状为针状或线状。

[0210] [实施方式27]根据实施方式22~26中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述多个短碳纤维全部具有60mm以下、50mm以下、40mm以下、30mm以下或20mm以下的纤维长度。

[0211] [实施方式28]根据实施方式22~27中任一项所述的碳纤维束复合材料,其具有3mm以上、5mm以上或10mm以上的束长。

[0212] [实施方式29]根据实施方式22~28中任一项所述的碳纤维束复合材料,其不包含纤维长度小于3mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于3mm的碳纤维,其量也小于该碳纤维束复合材料中的全部碳纤维的5wt%。

[0213] [实施方式30]根据实施方式22~27中任一项所述的碳纤维束复合材料,其具有5mm以上或10mm以上的束长,不包含纤维长度小于5mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于5mm的碳纤维,其量也小于该碳纤维束复合材料中的全部碳纤维的5wt%。

[0214] [实施方式31]根据实施方式22~27中任一项所述的碳纤维束复合材料,其具有10mm以上的束长,不包含纤维长度小于10mm的碳纤维,或者即使包含纤维长度小于10mm的碳纤维,其量也小于该碳纤维束复合材料中的全部碳纤维的5wt%。

[0215] [实施方式32]根据实施方式22~31中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,在所述多个短碳纤维中,纤维长度的最大值与最小值之差为5mm以内。

[0216] [实施方式33]根据实施方式25所述的碳纤维束复合材料,其形状为纺锤形。

[0217] [实施方式34]根据实施方式22~33中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述至少一种环氧固化剂包含潜在性固化剂。

[0218] [实施方式35]根据实施方式22~34中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,纤维重量含有率为40wt%以上且小于50wt%、50wt%以上且小于60wt%、60wt%以上且小于70wt%、或者70wt%以上且80wt%以下。

[0219] [实施方式36]根据实施方式22~35中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述多个短碳纤维全部为未进行热劣化的碳纤维。

[0220] [实施方式37]根据实施方式22~35中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述多个短碳纤维包含进行了热劣化的碳纤维。

[0221] [实施方式38]根据实施方式22~35和37中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述多个短碳纤维与除碳纤维以外的纤维一起形成所述束,所述除碳纤维以外的纤维可以是玻璃纤维。

[0222] [实施方式39]一种碳纤维束复合片材,其是使多个实施方式21~38中任一项所述的碳纤维束复合材料相互熔接而成的。

[0223] [实施方式40]一种碳纤维束复合片材,其包含多种实施方式21~38中任一项所述的碳纤维复合材料,所述碳纤维束复合材料分别与其他至少一种所述碳纤维束复合材料熔

接。

[0224] [实施方式41]一种碳纤维束复合片材的制造方法,包括:使多种实施方式21~38中任一项所述的碳纤维束复合材料相互熔接。

[0225] [实施方式42]根据实施方式41所述的制造方法,其中,在所述熔接时在所述碳纤维束复合材料中补充未固化的环氧树脂。

[0226] [实施方式43]根据实施方式1~20中任一项所述的制造方法,其中,所述熔融树脂为具有熔点的环氧树脂的熔解物。

[0227] [实施方式44]一种碳纤维束复合材料,通过实施方式43所述的制造方法来制造。

[0228] [实施方式45]根据实施方式22~38中任一项所述的碳纤维束复合材料,其中,所述未固化的固体环氧树脂组合物具有熔点。

[0229] [实施方式46]一种碳纤维束复合片材,其是使多种实施方式45所述的碳纤维束复合材料相互熔接而成的。

[0230] [实施方式47]一种碳纤维束复合片材,其包含多种实施方式45所述的碳纤维复合材料,所述碳纤维束复合材料分别与其他至少一种所述碳纤维束复合材料熔接。

[0231] [实施方式48]一种碳纤维束复合片材的制造方法,包括:使多种实施方式45所述的碳纤维束复合材料相互熔接。

[0232] [实施方式49]根据实施方式48所述的制造方法,其中,在所述熔接时在所述碳纤维束复合材料中补充未固化的环氧树脂。

[0233] 5.实验结果

[0234] 以下记载本发明人等进行的实验的结果。

[0235] 各实验中使用的材料如下。

[0236] 碳纤维:使用将用水上浆的纤维长度6mm的短切碳纤维在120°C干燥1小时后,用手解开而得到的棉状的碳纤维。

[0237] 环氧树脂:使用标称熔点105°C的作为联苯型环氧树脂的三菱化学株式会社的YX4000。用B型旋转粘度计(Brookfield制LVDV-1,主轴S61,50rpm)测定该环氧树脂在120°C的粘度,结果为0.048Pa·s。

[0238] 环氧固化剂:使用三菱化学株式会社的粉末环氧固化剂DICY7。作为该环氧固化剂的成分的双氰胺的熔点约为210°C。

[0239] [实验1]

[0240] 将10g环氧树脂的粉末和0.3g环氧固化剂放入容器(聚丙烯制的带盖瓶)中并混合后,连同容器在120°C的恒温槽内保持10分钟,由此得到分散有环氧固化剂的熔融环氧树脂。在从恒温槽取出的容器中立即放入23g碳纤维,接着,用手摇动容器,由此将熔融环氧树脂与碳纤维混合。

[0241] 在摇晃容器的期间温度下降而环氧树脂凝固后,将容器再次放入120°C的恒温槽中并保持10分钟而使环氧树脂熔融,在恒温槽外摇晃容器直至该环氧树脂再次凝固。将该操作重复4次,结果棉状的碳纤维不残留地与环氧树脂混合,如图2所示,得到了接近纺锤形的形状的碳纤维束复合材料。碳纤维束复合材料的长度大致在1~3cm的范围内。

[0242] [实验2]

[0243] 除了将碳纤维的量从23g变更为10g以外,与实验1同样地将分散有环氧固化剂的

熔融环氧树脂与碳纤维混合。将实验1中重复4次的操作重复2次,结果棉状的碳纤维不残留地与环氧树脂混合,如图3所示,得到了线状的碳纤维束复合材料。碳纤维束复合材料的长度大致在4~10cm的范围内。

[0244] [实验3]

[0245] 除了将碳纤维的量从23g变更为30g以外,与实验1同样地将分散有环氧固化剂的熔融环氧树脂与碳纤维混合。将实验1中重复4次的操作重复10次,结果棉状的碳纤维不残留地与环氧树脂混合,如图4所示,得到了针状的碳纤维束复合材料。碳纤维束复合材料的长度大致在1~2cm的范围内。

[0246] [实验4]

[0247] 使用由模腔和芯构成的压制模具,在温度120°C、压力8MPa的条件下压制10分钟,由此由实验1中得到的纺锤形的碳纤维束复合材料15g成型出纵横为100mm×60mm、厚度为1.8mm的碳纤维束复合片材。

[0248] 将得到的碳纤维束复合片材的外观示于图5。该碳纤维束复合片材在刚从温度120°C的压制模具中取出后具有柔软性,但在温度下降至室温时失去了柔软性。

[0249] [实验5]

[0250] 将实验4中得到的碳纤维束复合片材夹在2片金属平板之间,在温度180°C、压力8MPa的条件下压制120分钟,由此成型CFRP板。

[0251] 得到的CFRP板的纵横为105mm×70mm,厚度为1.5mm。由此可知,在成型时碳纤维复合片材稍微流动了。

[0252] CFRP板即使加热至120°C也未软化,因此可知CFRP板中所含的环氧树脂已固化。

[0253] 以上,根据具体的实施方式对本发明进行了说明,但各实施方式是作为例子而提出的,并不限定本发明的范围。本说明书所记载的各实施方式能够在起到发明效果的范围内进行各种变形,并且能够在可实施的范围内与通过其他实施方式说明的特征组合。

[0254] 本申请基于2022年3月4日提出的日本专利申请2022-33126和2022年11月11日提出的日本专利申请2022-180699,其整体通过引用而被援用。

[0255] 产业上的可利用性

[0256] 实施方式的CBC和CBC片材能够优选用于制造在汽车、摩托车、自行车、船舶、铁路车辆、有人航空器、无人航空器等运输用设备以及体育用品、休闲用品、家电产品、农机具、建材等中使用的各种CFRP部件。

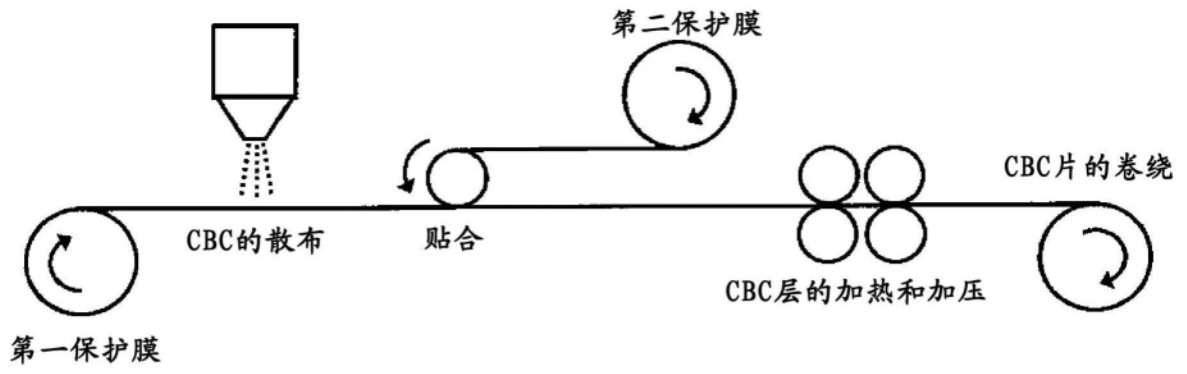


图1



图2



图3



图4



图5