



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106977754 A

(43)申请公布日 2017. 07. 25

(21)申请号 201611120291.3

(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

(22)申请日 2013.09.05

代理人 徐颖聪

(30)优先权数据

2012-196671 2012.09.06 JP

2012-196672 2012.09.06 JP

2012-196673 2012.09.06 JP

2013-179583 2013.08.30 JP

(51)Int.Cl.

C08J 5/24(2006.01)

C08J 5/04(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C08K 7/06(2006.01)

B32B 27/04(2006.01)

B32B 9/00(2006.01)

B32B 38/08(2006.01)

(62)分案原申请数据

201380046393.3 2013.09.05

(71)申请人 三菱化学株式会社

地址 日本国东京都千代田区丸之内一丁目
1番1号

(72)发明人 寺西拓也 金子学 市野正洋

三浦铁平 鲛岛禎雄 宫内亮

沼田喜春 森尚平 楠美将辉

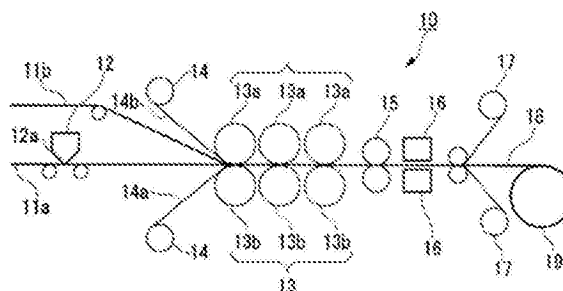
权利要求书2页 说明书64页 附图7页

(54)发明名称

预浸料及其制造方法

(57)摘要

该预浸料是含有增强纤维和基体树脂组合物的预浸料,所述基体树脂组合物至少含有成分(A):环氧树脂,成分(B):自由基聚合性不饱和化合物和成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。



1. 一种预浸料, 其为含有增强纤维和基体树脂组合物的预浸料, 其特征在于,
在所述预浸料的至少一面, 在压制压力40kPa下测定的黏着性值为70kPa以下, 在压制压力80kPa下测定的黏着性值为150kPa以上。
2. 根据权利要求1所述的预浸料, 其中, 所述基体树脂组合物至少含有如下述成分A、成分B、成分C、成分D和成分E,
成分A为环氧树脂,
成分B为自由基聚合性不饱和化合物,
成分C为环氧树脂固化剂,
成分D为产生自由基的聚合引发剂,
成分E为所述成分B进行自由基聚合而成的聚合物。
3. 根据权利要求2所述的预浸料, 其中, 所述成分B为(甲基)丙烯酸酯树脂。
4. 根据权利要求3所述的预浸料, 其中, 所述成分E局部存在于所述预浸料的表层部。
5. 根据权利要求4所述的预浸料, 其中, 将所述成分A、所述成分B和所述成分E的总计作为100质量份时, 所述成分B和所述成分E的总含量为10质量份~25质量份。
6. 根据权利要求5所述的预浸料, 其中, 所述成分D是成分D1, 成分D1是通过照射紫外线或可见光产生自由基的光聚合引发剂。
7. 根据权利要求3所述的预浸料, 其中, 所述预浸料为片状或带状, 在所述预浸料的至少一面层叠有保护膜, 在对所述预浸料的黏着性评价中的黏着性的指标为50g以上。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的预浸料, 其中, 所述增强纤维的单位面积重量为500g/m²以上。
9. 根据权利要求8所述的预浸料, 其中, 所述增强纤维为将增强纤维束排列而成的增强纤维片材。
10. 由权利要求1~9中任一项所述的预浸料所形成的预浸料卷, 其为将连续的预浸料卷绕数圈至滚筒状成为多层的预浸料卷, 其中, 所述预浸料卷中成为相邻层的所述预浸料相互直触。
11. 一种预浸料的制造方法, 其特征在于, 是权利要求3~9中所述的预浸料的制造方法,
其包括如下工序: 使含浸用树脂组合物含浸在片状或带状的增强纤维中来制作预浸料前体片材, 在所述预浸料前体片材的至少一面上, 对其一部分照射紫外线或可见光,
所述含浸用树脂组合物含有如下述成分A、成分B、成分C和成分D1,
成分A为环氧树脂,
成分B为自由基聚合性不饱和化合物,
成分C为环氧树脂固化剂, 及
成分D1为通过照射紫外线或可见光产生自由基的光聚合引发剂。
12. 根据权利要求11所述的预浸料的制造方法, 其中, 紫外线或可见光的照射量为300~700mJ/cm²。
13. 根据权利要求11所述的预浸料的制造方法, 其中, 在所述预浸料前体的至少一面层叠保护膜,
通过在层叠有所述保护膜的面的一部分上照射紫外线或可见光, 从而使所述成分B的

一部分反应。

14. 根据权利要求11~13中任一项所述的预浸料的制造方法,其中,增强纤维为碳纤维。

预浸料及其制造方法

- [0001] 本申请为下述申请的分案申请。
[0002] 发明名称:预浸料及其制造方法
[0003] 申请日:2013年9月5日
[0004] 申请号:201380046393.3 (PCT/JP2013/073964)

技术领域

- [0005] 本发明涉及制造纤维增强复合材料时所使用的预浸料及其制造方法。
[0006] 特别是,涉及
[0007] (1)层叠体制作较容易、通过真空袋压成型提供空隙等缺陷极少的纤维增强复合材料的预浸料及其制造方法,
[0008] (2)依赖于压制压力而显示不同的黏着性值的预浸料及其制造方法、以及所述预浸料以滚筒状被卷绕数圈形成多层的预浸料卷,
[0009] (3)带保护膜的预浸料及其制造方法,其预浸料表面的黏着性相对较低,但保护膜良好地紧贴在所述表面上,
[0010] (4)预浸料的制造方法,其包括将预浸料的制造工序中使用的光透过性膜以适于再利用的状态回收,在所述制造工序中进行再利用的工序。
[0011] 本申请基于2012年9月6日在日本申请的日本特愿2012-196671号、2012年9月6日在日本申请的日本特愿2012-196672号、2012年9月6日在日本申请的日本特愿2012-196673号、和2013年8月30日在日本申请的日本特愿2013-179583主张优先权,将其内容援引于此。

背景技术

- [0012] 由增强纤维和基体树脂形成的纤维增强复合材料轻量,具有优异的机械特性。因此,广泛用于飞机、风轮机、车辆、船舶、建筑物等的结构材料,高尔夫球杆、钓鱼竿、网球拍等的体育用具。
[0013] 纤维增强复合材料的制造可以使用各种方法。其中,在增强纤维基材中含浸基体树脂,形成片状、带状、或绳状的预浸料,将其作为中间基材利用的方法被广泛使用。预浸料中使用的基体树脂使用热固化性树脂、热塑性树脂,但使用热固性树脂的情况较多。
[0014] 现有技术文献
[0015] 专利文献
[0016] 专利文献1:日本特开平9-100360号公报
[0017] 专利文献2:日本特开平2-227212号公报
[0018] 专利文献3:日本特开2002-327076号公报
[0019] 专利文献4:日本特表2011-515531号公报
[0020] 专利文献5:日本特开2002-105223号公报
[0021] 专利文献6:日本特开平9-100360号公报
[0022] 专利文献7:日本特开平7-227840号公报

[0023] 专利文献8:日本特开平9-208838号公报

[0024] 非专利文献

[0025] 非专利文献1:在第31回(1986年4月7~10日举办)以及第32回(1987年4月6~9日举办)的国际SAMPE研讨会发表的论文(《Production of void free composite parts without debulking》、《Degree of impregnation of prepregs-Effects on porosity》)

发明内容

[0026] 发明要解决的问题

[0027] 预浸料较少单独使用,通常将数张预浸料配置在成形模上层叠后,加热制成纤维增强复合材料。在该配置・层叠时,预浸料表面具有适度的黏着性(tackiness)时,能够容易进行对型的配置和预浸料之间的贴合。另外,配置预浸料时的位置不恰当时,为了修正位置,需要将预浸料剥离进行再配置(replace,重置),但预浸料表面具有过度的黏着时,变得难以剥离。

[0028] 成形物具有曲面形状时,需要在曲面的成形模上配置预浸料,但预浸料较刚直时,配置在成形模上时并不随着成形模的曲面形状而变化。因此,预浸料需要有适度的柔软性。若预浸料的基体树脂的粘度低,则增强纤维基材易变形,预浸料的柔软性提高,变得易随着成形模的曲面形状而变化。

[0029] 然而,基体树脂的粘度若低,预浸料的基体树脂易变得附着在操作者或作业现场,或者预浸料表面的黏着性变得过大,易产生预浸料的重置变困难等的问题。

[0030] 另外,当基体树脂的粘度低、预浸料具有过度的黏着性时,层叠的预浸料和预浸料之间(层之间)易进入空气。在进入空气的状态下使预浸料的层叠体固化时,所得到的成形物(即纤维增强复合材料。以下相同。)有时会以空隙的形式残留痕迹,成形物中的空隙成为应力集中部,因此,成形物的强度降低等,功能会受损。

[0031] 即,在对预浸料对成形模的随动性和预浸料的处理性或空隙较少的成形物的获得容易性之间,存在二律背反(Trade-off)的关系,仅调整基体树脂的粘度,难以兼顾它们。

[0032] 另外,层叠多个预浸料使其固化并成形时,通过加压,使所得到的固化层叠体即成形物的空隙率减少是已知的。例如,在飞机结构材料等要求高机械强度的用途中,为了得到较低的空隙率的纤维增强复合材料,例如,使用高压釜边对预浸料的层叠体边加压边使其加热固化是实际的选择。

[0033] 然而,使用高压釜的成形既花费费用也花费时间,而且在大型成型物的情况下,高压釜装置也变得大型,有时适用也不太现实。

[0034] 更低压力下的成形,例如,仅基于真空压的加热成形(真空袋压成形)更廉价,是能够容易进行大型成形物的成形的代替成形方法,但给固化层叠体带来比较高的空隙率。

[0035] 为了提高用真空袋压成形法获得的成形物的品质,通过钻研固化前的(即预浸料的)层叠体的结构,从而努力减少空隙率。

[0036] 例如有使用自动层叠机(Auto Lay-Up Machine),层叠预浸料时加压加热的同时边除去预浸料之间的空气边进行层叠的方法。然而,该自动层叠机是非常昂贵的装置,因此,实际情况是现在多数预浸料的层叠作业仍是使用作业者的手动作业、或者使用简易的夹具进行。

[0037] 在专利文献1所公开的方法中,使滑石等的粉末附着在预浸料的表面,降低预浸料的黏着性而防止空气的进入。

[0038] 然而,该使滑石附着的方法对降低预浸料的黏着性是有效的,但由于滑石包含在成形物中,在制造大型的成形物时,会引起不必要的重量增加。此外,滑石引起斑点时,有可能成形物的机械物性降低。

[0039] 或者,非专利文献1中公开了采用偏于增强纤维片材的一侧表面含浸了树脂的预浸料,以防止层间空隙的方法,而不是采用使整个增强纤维片材含浸树脂。在将该树脂偏于一侧表面含浸而成的预浸料中,增强纤维片材中含浸的树脂较少的一侧形成层叠多张预浸料时层间进入的空气或挥发物在固化时可逃逸的通道,因此能够防止成形物中产生空隙。

[0040] 该预浸料通过如下方法制造:将增强纤维片材配置在涂布了树脂的脱模纸和未涂布树脂的脱模纸之间使其成为一体,将其从两面夹持并挤压的方法。

[0041] 然而,利用上述方法制造的预浸料,存在以下情况:在剥取未涂布树脂侧的脱模纸时,增强纤维片材中的单丝从增强纤维片材中被抽出,进而,该被拉出的单丝接二连三地牵引出其他单丝,最后出现在该部分产生网眼的现象,成形品中产生缺陷。

[0042] 此外,在该一侧表面不均匀地存在树脂的预浸料,在将增强纤维片材中含浸的树脂较少的树脂面之间相对层叠时,层间的相互粘附不充分,无法使作为层叠体的形状稳定。

[0043] 另外,专利文献2公开了通过在圆周方向具有凹凸部的辊,对充分含浸了树脂的预浸料在表面上形成多个凹槽。使该凹槽的方向为一定,将该预浸料多张层叠进行真空袋压成形,则预浸料表面的凹槽形成层叠了多张预浸料时层间进入的空气或挥发物在固化时逃逸的通道,因此可防止在成形物中产生空隙。

[0044] 然而,将这种构成的预浸料多层层叠进行成形时,有时由于凹槽的形态或重叠方式,预浸料的层间进入的空气或挥发物在固化时逃逸的通道受阻,反而易密闭空气而形成空隙。

[0045] 或者专利文献3公开了以下的预浸料制造方法。

[0046] 即为了在增强纤维片材的内部形成连续的树脂层,含浸基体树脂,之后,在含浸了所述树脂的增强纤维片材的至少一侧表面粘贴具有凹凸面的保护膜。在所述增强纤维片材的紧贴有保护膜的凸部的部分,增强纤维片材中含浸的树脂通过表面张力被拉至保护膜一侧,该部分的树脂量变多,形成实质上存在含浸树脂的部分。另一方面,与所述增强纤维片材的保护膜的凹部相对应的部位,所述表面张力并不发挥作用,在该所述部位存在的基体树脂向所述凸部侧、或向预浸料的内部移动。结果,在与凹部相对应的部位的表面变得实质上不存在基体树脂。

[0047] 利用该现象,可以获得由内部存在连续的树脂层、至少一侧表面存在基体树脂的树脂含浸部分和实质上不存在基体树脂的纤维部分所构成的预浸料。由于该实质上不存在基体树脂的纤维部分形成用于使层叠多张预浸料时进入层间的空气、挥发物在固化时可逃逸的通道,因此可以防止在成形物中产生空隙。

[0048] 然而,像专利文献3这样,有时由于与保护膜的凸部的接触而形成的富含树脂部因层叠预浸料时的压接操作、作业温度环境而流动变形,富含树脂部之间相互熔接时,将用于使凹部的空隙内的空气或挥发物在固化时逃逸的通道闭塞,有可能会引起空隙产生率的增加。

[0049] 专利文献4中记载了,在使基体树脂含浸于增强纤维而制造预浸料后,通过喷墨打印等在所述预浸料表面堆积多个树脂而形成隆起区域,由该隆起区域形成的预浸料相互间的间隔形成层叠多张预浸料时用于层间进入的空气或挥发物在固化时逃逸的通道,因此能够防止在成形物中产生空隙。

[0050] 然而,像专利文献4这样,由堆积物形成的明显的隆起区域所形成的预浸料相互间的间隔中,可能会发生在真空袋压成形中基体树脂流入而在层间形成富含树脂层的情况。该层间的富含树脂层可能会引起成形物的物性降低。

[0051] 本发明的第1方式的目的在于,改善所述现有技术的缺点,提供一种处理性优异、并且在纤维增强复合材料中不会产生空隙、还能够容易地制造曲面形状的成形品的预浸料,以及所述预浸料的制造方法。

[0052] 然而,通常在使用预浸料制造成形物(纤维增强复合材料)时,首先将预浸料配置在成形模上,接着,在所述预浸料上层叠多张预浸料后,将其加热使其固化。在这种成形中,从层叠的便利性方面,常使用片状的预浸料。

[0053] 将预浸料配置在成形模上,在所述预浸料上层叠多张预浸料时,若预浸料表面具有适度的粘附性(黏着性),则能够容易进行在成形模上的配置或预浸料之间的贴合。将预浸料粘贴在成形模上时的位置、或者将预浸料之间层叠时的位置不合适时,为了修正为合适的位置,需要撕下预浸料再次粘贴(重置)。

[0054] 若降低黏着性、或者消除黏着性,虽然位置的修正较为容易,但是在向成形模上的配置和预浸料之间的贴合方面产生不良情况。若提高黏着性,则预浸料对成形模的粘贴或预浸料之间的贴合较为容易,但位置的修正方面产生不良情况。

[0055] 一直以来,这两者的兼顾是较困难的,因此重视起向成形模上的粘贴和预浸料之间的贴合而设定黏着性。结果,粘附程度(黏着性)变强,因此,预浸料层间的空气变得难以排出,所得到的纤维增强复合材料的强度降低的可能性变大。

[0056] 另外,通常片状的预浸料作为卷态供给,而为了防止预浸料之间的粘贴,用脱模纸和隔膜(或者保护膜)夹住预浸料、或者在预浸料的一面粘贴隔膜(或者保护膜),将其制成卷。如果仅以预浸料制成卷,则预浸料之间相互粘贴,成形时无法从卷中解开出预浸料。预浸料上粘贴的脱模纸或隔膜(或者保护膜)在层叠预浸料时需要撕下,要花费时间和劳力。此外,存在这些脱模纸或隔膜(或者保护膜)成为废弃物的问题。

[0057] 作为解决上述课题或问题的方法,专利文献5中公开了:提供一种在使未固化基体树脂含浸在增强纤维中而成的增强纤维基体层的两面粘贴热塑性树脂膜,不使用脱模纸也不使用隔膜的预浸料的方法。

[0058] 然而,在该两面整面粘贴热塑性树脂膜而成的预浸料,虽然重置较为容易,但是很明显向模上、向相同构成的预浸料上都无法进行粘贴,仍然未能解决兼顾预浸料的重置的容易度、和向成形模上的粘贴以及预浸料之间的粘贴的牢固度的问题。

[0059] 另外,由于所得到的纤维增强复合材料的内部存在热塑性树脂膜,因此,与内部不存在热塑性树脂膜的纤维增强复合材料相比,存在增强纤维含量的上限低、层间剪切强度低的问题。

[0060] 本发明的第2方式的目的在于提供一种能够兼顾预浸料的重置的容易度和向成形模上的粘贴以及预浸料之间的粘贴的牢固度的预浸料。进而,通过提供不使用脱模纸或隔

膜的预浸料卷,从而减少成形时的预浸料层叠操作中所需要的时间或劳力,同时也使纤维增强复合材料制造工序中的废弃物的减少成为可能。

[0061] 进而,在表面层叠有保护膜的预浸料中,如果所述保护膜在预浸料的保管或运输中从其表面被剥离,在预浸料表面附着有尘埃或纤维屑等外来物,则由于预浸料具有黏着性,因而难以去除该外来物。如果直接使用附着有外来物的预浸料制造纤维增强复合体,则外来物残留在所述纤维增强复合材料中,产生纤维增强复合材料的强度降低、或者有损外观的问题。此外,在将预浸料切取(pattern cut,模切)成所期望的形状时等在应该保护预浸料的时候剥离保护膜,则会给操作性带来较大不利影响,因此,以某种程度牢固地粘贴于预浸料上(具有充分的粘贴力)较为重要。

[0062] 为了将保护膜牢固地粘贴在预浸料上,例如专利文献6记载的那样,通常增强预浸料的黏着性、或者对保护膜的表面实施电晕放电处理等,从而增强保护膜的粘贴力。

[0063] 然而,在提高预浸料的黏着性、或者对保护膜的表面实施电晕放电处理等,增强保护膜的粘贴时,在层叠预浸料之前,变得难以剥离保护膜,或者预浸料的重置变得困难,对操作性带来显著障碍。

[0064] 本发明的第3方式的目的在于提供一种预浸料的表面为低黏着性、但所述表面良好地紧贴有保护膜的带保护膜的预浸料,和所述带保护膜的预浸料的制造法。

[0065] 然而,预浸料通常如下制造:向对工程纸赋予剥离性的工程剥离纸(与所述脱模纸同义)上以一定的厚度涂布加热熔融的基体树脂,将其冷却而形成半固化状态的树脂层,使该树脂层层叠而成为基体树脂层叠剥离纸,使用该基体树脂层叠剥离纸而制造。具体而言,预先在工程剥离纸上层叠基体树脂层、制备基体树脂层叠剥离纸,在使所述基体树脂层相对的2张树脂层叠剥离纸之间放入由增强纤维构成的片材等并夹住。如果用加热器从剥离纸外部对基体树脂层和增强纤维升温、或者用加压辊进行加压,则使基体树脂含浸于所述增强纤维之间,形成增强纤维和基体树脂一体化的预浸料。

[0066] 接着,将在预浸料上层叠的工程剥离纸中的一张剥离,在露出的预浸料表面上载置聚乙烯膜等的保护膜。将其卷在纸管,则得到保护性或处理性良好的形态的预浸料。

[0067] 如此而制造的预浸料,如前所述,较少单独使用,通常将多张预浸料配置在模具上层叠后,加热制成纤维增强复合材料。在该配置和层叠时,若预浸料表面具有适度的黏着性,则向模具的配置和预浸料之间的贴合能够容易进行。

[0068] 此外,成形物具有曲面形状时,需要在曲面的成形模上配置预浸料,但若预浸料刚直,在配置于成形模上时,并不随着成形模的曲面形状而变化。因此,预浸料还需要适度的柔软性(drapability、悬垂性)。如果构成预浸料的基体树脂的粘度低,则增强纤维基材易变形,预浸料的柔软性提高,变得易随着成形模的曲面形状而变化。

[0069] 然而,如果基体树脂的粘度低,则即使在使用工程剥离纸的情况下,预浸料和工程剥离纸通过基体树脂而牢牢粘贴,无法良好地剥离预浸料,工程剥离纸的表层剥离、附着在预浸料上,引起预浸料的品质降低。或者,在制造工序中,存在从预浸料的两耳端部溢出的基体树脂污染工程剥离纸、使工程剥离纸的再利用性降低的问题。

[0070] 像专利文献7中记载的那样,通常,在使用了低粘度基体树脂的预浸料的制造工序中,为了从预浸料中良好地剥离工程剥离纸,使用如下方法:用冷却了的板或辊上将预浸料冷却,提高基体树脂的粘度,然后剥离的方法。然而,若使用冷却板或冷却辊较多时,则存在

露水附着在预浸料上的可能性,有可能预浸料的品质降低,或者因结露而吸湿的工程剥离纸的再利用性差,为了回收还需要从工程剥离纸上擦拭露水的工序。另外,为了充分冷却预浸料,需要延长冷却工序长,当对工序长有限制时,无法利用冷却方法。进而,在制造工序中重复加热或冷却时,消耗能量的损失较大,从制造成本、环境方面考虑不优选。

[0071] 如专利文献8中记载的那样,有一种使热固性树脂的一部分热固化使其增稠的方法,该方法通过所谓的B阶段化,即使是使用了低粘度基体树脂的预浸料,也能够容易地剥离工程剥离纸。然而,控制热固化条件、仅使热固化性基体树脂的一部分热固化较困难,难以使品质稳定。此外,对预浸料要求悬垂性时,还存在由基体树脂整体高粘度化而导致的预浸料的悬垂性降低的问题。进而,基于热固化的B阶段化需要时间,因此在确保充分的制造工序长、或者受限为适用于低速的制造工序。

[0072] 本发明的第4方式中的目的在于提供一种预浸料的制造方法,该预浸料的基体树脂为低粘度,即使在预浸料和工程剥离材料(以下,有时简称为“剥离材料”)的表面形成牢固的粘附层,也能够将它们良好地剥离,此外,即使从预浸料两耳端部溢出的基体树脂附着于剥离材料上时,也能够容易地除去所述树脂组合物,能够在适于再利用的状态下回收剥离材料、进行再利用。

[0073] 用于解决问题的手段

[0074] 本发明是为解决上述各种课题的发明,以以下的(1)以及制造所述预浸料的方法存在。

[0075] (1)一种预浸料,其为含有增强纤维和基体树脂组合物的预浸料,其特征在于,

[0076] 所述基体树脂组合物至少含有如下述成分(A)、成分(B)和成分(E),其中,

[0077] 成分(A)为环氧树脂,

[0078] 成分(B)为自由基聚合性不饱和化合物,

[0079] 成分(E)为所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。

[0080] 更具体而言,为以下的(1)~(4)所述的方式。

[0081] (1)本发明的第1方式在于提供一种预浸料及其制造方法,所述预浸料的层叠体制作容易,通过真空袋压成型提供空隙等的缺陷极少的纤维增强复合材料,具体而言,存在于以下的(2)~(4)中。

[0082] (2)本发明的第1方式是(1)所述的预浸料,其中,所述基体树脂组合物进一步含有成分(C),其为环氧树脂固化剂,所述预浸料为片状或带状,在所述预浸料的一面具有所述基体树脂组合物的反应率相互不同的多个区域。

[0083] (3)本发明的第1方式的一个侧面是(1)所述的预浸料,其中,所述成分(B)为(甲基)丙烯酸酯树脂。

[0084] (4)本发明的第1方式的另一个侧面是(2)或(3)所述的预浸料的制造方法,其包括如下工序:

[0085] 使含浸用树脂组合物含浸在含有所述增强纤维的增强纤维基材中来制作预浸料前体,所述含浸用树脂组合物含有所述成分(A)、所述成分(B)和所述成分(C)即环氧树脂固化剂,

[0086] 在所述预浸料前体的至少一面的一部分上照射选自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量波,从而使所述成分(B)的一部分反应,使所述预浸料

前体的表面生成所述成分(E)。

[0087] (2) 本发明的第2方式提供依赖于压制压力而显示不同的黏着性值的预浸料及其制造方法,以及,所述预浸料卷绕数圈成滚筒状成为多层的预浸料卷,具体而言,存在于下述(5)~(11)中。

[0088] (5) 本发明的第2方式是一种预浸料,其中,所述基体树脂组合物进一步含有成分(C)即含有环氧树脂固化剂的树脂组合物和成分(D)即产生自由基的聚合引发剂,

[0089] 所述预浸料为片状或带状,在所述预浸料的至少一面,在压制压力40kPa下测定的黏着性值为70kPa以下,在压制压力80kPa下测定的黏着性值为150kPa以上。

[0090] (6) 本发明的第2方式的一个侧面是(5)所述的预浸料,其中,所述成分(E)局部存在于所述预浸料的表层部。

[0091] (7) 本发明的第2方式的另一个侧面是(5)或(6)所述的预浸料,其中,将所述成分(A)、所述成分(B)和所述成分(E)的总计作为100质量份时,所述成分(B)和所述成分(E)的总含量为10质量份~25质量份。

[0092] (8) 本发明的第2方式的另一个侧面是(5)~(7)中任一项所述的预浸料,其中,所述增强纤维为将增强纤维束排列而成的增强纤维片材。

[0093] (9) 本发明的第2方式的另一个侧面是一种预浸料的制造方法,其包括如下工序:使含浸用树脂组合物含浸在片状或带状的增强纤维中来制作预浸料前体片材,在所述预浸料前体片材的至少一面上,对其一部分照射紫外线或可见光,

[0094] 所述含浸用树脂组合物含有如下述成分(A)、成分(B)、成分(C)和成分(D1),其中,

[0095] 成分(A)为环氧树脂,

[0096] 成分(B)为自由基聚合性不饱和化合物,

[0097] 成分(C)为环氧树脂固化剂,

[0098] 成分(D1)为通过照射紫外线或可见光产生自由基的光聚合引发剂。

[0099] (10) 本发明的第2方式的另一个侧面是一种预浸料卷,其为将连续的预浸料卷绕数圈至滚筒状成为多层的预浸料卷,其中,所述预浸料卷中成为相邻层的所述预浸料相互直触。

[0100] (11) 本发明的第2方式的另一个侧面是(10)所述的预浸料卷,其为(1)~(3)和(5)~(8)中任一项所述的预浸料所形成。

[0101] (3) 本发明的第3方式是带保护膜的预浸料及其制造方法,所述带保护膜的预浸料的预浸料表面的黏着性相对较低,保护膜良好地紧贴在所述表面上,具体而言,存在于以下的(12)~(13)中。

[0102] (12) 本发明的第3方式是(1)所述的预浸料,其中,所述预浸料为片状或带状,在所述预浸料的至少一面层叠有保护膜,在对所述预浸料的黏着性评价中的黏着性的指标为50g以上。

[0103] (13) 本发明的第3方式的一个侧面是一种预浸料的制造方法,其使树脂组合物含浸在片状或带状的增强纤维中来制作预浸料前体,所述树脂组合物含有如下述成分(A)、成分(B)和成分(C),其中,

[0104] 成分(A)为环氧树脂,

[0105] 成分(B)为自由基聚合性不饱和化合物,

- [0106] 成分(C)为环氧树脂固化剂,
- [0107] 在所述预浸料前体的至少一面层叠保护膜,
- [0108] 通过在层叠有所述保护膜的面的一部分上照射选自由紫外线、红外线、可见光和电子束组成的组中的至少1种能量波,从而使所述成分(B)的一部分反应。
- [0109] (4)本发明的第4方式是提供一种预浸料的制造方法,其包括将预浸料的制造工序中使用的光透过性膜以适于再利用的状态回收,在所述制造工序中进行再利用的工序。具体而言,存在于以下的(14)~(16)中。
- [0110] (14)本发明的第4方式是一种预浸料的制造方法,其特征在于,包括如下工序:
- [0111] 将如下成分(A)~(D)混合而调制含浸用树脂组合物的工序,其中,
- [0112] 成分(A)为环氧树脂,
- [0113] 成分(B)为自由基聚合性不饱和化合物,
- [0114] 成分(C)为环氧树脂固化剂,
- [0115] 成分(D)为自由基聚合引发剂;
- [0116] 制作第1层叠体的工序,所述第1层叠体在所述预浸料前体的至少一面上层叠有光透过性膜而成,
- [0117] 所述制作第1层叠体的工序包括使所述含浸用树脂组合物含浸在片状或带状的增强纤维基材中来制作预浸料前体的含浸操作,
- [0118] 并且包括,在所述含浸操作前在所述增强纤维基材的至少一面层叠光透过性膜的操作,或者在所述含浸操作后在所得到的所述预浸料前体的至少一面上层叠所述光透过性膜的操作;
- [0119] 制作第2层叠体的工序,其对所述第1层叠体的层叠有所述光透过性膜的面的至少一面照射选自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量线,使所述成分(B)反应,以使成为在其至少一面上层叠有所述光透过性膜的所述第2层叠体;
- [0120] 从所述第2层叠体剥离至少一个所述光透过性膜并回收的工序,所剥离的面为在制作所述第2层叠体的工序中照射了所述能量线的面。
- [0121] (15)本发明的第3方式是(14)所述的预浸料的制造方法,其进一步包括将通过回收所述光透过性膜的工序回收的所述光透过性膜进行再利用的工序。
- [0122] (16)(15)所述的预浸料的制造方法是,可以将由回收所述光透过性膜的工序所回收的所述光透过性膜作为制作所述第1层叠体的工序中的所述光透过性膜进行再利用。
- [0123] 此外,上述本发明的第1至第4方式中的增强纤维均可以为碳纤维。
- [0124] 发明的效果
- [0125] 本发明的第1方式的预浸料,其基体树脂组合物的粘度低,对成形模的曲面的随动性(悬垂性)良好,具有适度的黏着性,处理性优异。
- [0126] 根据本发明的第1方式的预浸料,可以容易地得到空隙率小、物性优异的纤维增强复合材料的成形体。即使将层叠的预浸料进行真空袋压成形,由于预浸料表面平滑,而不在层间产生间隔,因此,能够获得不会因固化时流入所述间隔的树脂而形成富含树脂层的纤维增强复合材料的成形体。
- [0127] 根据本发明的第1方式的预浸料的制造方法,能够容易地制造预浸料,所述预浸料能够容易地获得兼顾良好的柔软性和适度的黏着性、空隙率小、没有富含树脂层、物性优异

的纤维增强复合材料的成形体。

[0128] 本发明的第2方式能够兼顾到预浸料的重置容易性、和向成形模上的粘贴以及预浸料之间的粘贴的牢固度两者。另外,本发明的第2方式通过提供不使用脱模纸或隔膜的预浸料卷,从而能够减少预浸料层叠操作所需的时间或劳力,并减少复合材料制造工序中的废弃物。

[0129] 根据本发明的第3方式的带保护膜的预浸料,能够防止由于保护膜的意外的剥离所导致的在预浸料表层上的外来物之附着,因此可以获得强度和外观良好的纤维增强复合材料。

[0130] 另外,可以抑制在将预浸料切成所期望的图案时产生的膜剥离,进而,在剥离了保护膜后,能够获得预浸料的重置容易等良好的操作性。

[0131] 根据本发明的第3方式的带保护膜的预浸料的制造方法,即使所得到的预浸料为低黏着性,也能够得到在预浸料表面良好地紧贴有保护膜的带保护膜的预浸料。

[0132] 根据本发明的第4方式的预浸料制造方法,即使使用低粘度的含浸用树脂组合物的情况下,也能够容易地从预浸料中剥离工程剥离材料(光透过性膜),进行回收和/或再利用。此时,由于给预浸料的表面赋予良好的外观品质或稳定黏着性的均质表层不会被部分带走,因此可以得到具有良好的外观品质和处理性的预浸料。

[0133] 另外,回收的膜从预浸料表层、或预浸料两耳端部溢出的(渗出)基体树脂组合物的附着也得到抑制,具有良好的再利用性。

附图说明

[0134] 图1为作为本发明的第1方式的预浸料的表面的成分(B)的含量相对多的区域和成分(E)的含量相对多的区域的图案的一例,显示出海岛结构图案的一例的图。

[0135] 图2为作为本发明的第1方式的预浸料的表面的成分(B)的含量相对多的区域和成分(E)的含量相对多的区域的图案的一例,显示出不同的海岛结构图案的一例的图。

[0136] 图3为作为本发明的第1方式的预浸料的表面的成分(B)的含量相对多的区域和成分(E)的含量相对多的区域的图案的一例,显示出条纹结构图案的一例的图。

[0137] 图4为作为本发明的第1方式的预浸料的表面的成分(B)的含量相对多的区域和成分(E)的含量相对多的区域的图案的一例,显示出不同的条纹结构图案的一例的图。

[0138] 图5为显示本发明的第2方式的预浸料的制造方法的一例的示意图。

[0139] 图6为显示对于本发明的第2方式的实施例和比较例,显示对预浸料的压制压力和黏着性值的关系的图。

[0140] 图7为显示本发明的第3方式的预浸料的制造方法的一例的示意图。

[0141] 图8为显示本发明的第3方式的黏着性的评价方法中,显示预浸料和聚乙烯制膜的配置的主视图。

[0142] 图9为显示本发明的第3方式的黏着性的评价方法中,放置了砝码的状态的侧视图。

[0143] 图10为显示本发明的第3方式的黏着性的评价方法中,刚掀起预浸料前的状态的侧视图。

[0144] 图11为显示本发明的第3方式的黏着性的评价方法中,判断聚乙烯制膜是否在10

秒以内剥离的状态的侧视图。

[0145] 图12为显示本发明的第3方式的、保护膜的粘贴力评价方法的主视图。

[0146] 图13为显示本发明的第4方式的实施例和比较例中的、预浸料的制造方法的示意图。

[0147] 图14为显示本发明的第4方式的实施例和比较例中的、用于膜剥离性评价中的膜剥离装置的示意图。

[0148] 符号说明

[0149] 1:基材

[0150] 2:遮光性的片材

[0151] 10:预浸料制造装置

[0152] 11a:增强纤维片材(II-1)

[0153] 11b:增强纤维片材(II-2)

[0154] 12:附着装置

[0155] 12a:树脂涂布模具

[0156] 13:加压装置

[0157] 13a、b:加压辊

[0158] 14:隔膜供给辊

[0159] 14a、b:隔膜

[0160] 15:驱动辊

[0161] 16:紫外线照射装置

[0162] 17:隔膜卷绕装置

[0163] 18:预浸料

[0164] 19:卷绕装置

[0165] 110:预浸料制造装置

[0166] 111a:增强纤维片材(III-1)

[0167] 111b:增强纤维片材(III-2)

[0168] 112:附着装置

[0169] 112a:树脂涂布模具

[0170] 113:加压装置

[0171] 113a、b:加压辊

[0172] 114:隔膜供给辊

[0173] 114a、b:隔膜

[0174] 115:隔膜卷绕装置

[0175] 116:能量线照射装置

[0176] 117:保护膜

[0177] 118:驱动辊

[0178] 119:卷绕装置

[0179] 120:预浸料

[0180] 121:保护膜压接辊

- [0181] 131:聚乙烯制膜
- [0182] 132:预浸料
- [0183] 133:不锈钢制板
- [0184] 134:砝码
- [0185] 135:操作台面
- [0186] 136:夹起聚乙烯制膜的指尖
- [0187] 141:金属板
- [0188] 142:操作台面
- [0189] 143a:双面胶
- [0190] 143b:双面胶
- [0191] 144:预浸料
- [0192] 145:保护膜
- [0193] 210:预浸料制造装置
- [0194] 211a:增强纤维片材 (IV-1)
- [0195] 211b:增强纤维片材 (IV-2)
- [0196] 212:附着装置
- [0197] 212a:树脂涂布模具
- [0198] 213:加压装置
- [0199] 213a、213b、213c:加压辊
- [0200] 214:膜供给辊
- [0201] 215:膜卷绕装置
- [0202] 216:紫外线照射装置
- [0203] 217:膜剥离导辊
- [0204] 218:驱动辊
- [0205] 219:卷绕装置
- [0206] 220:预浸料
- [0207] 221:卷去装置
- [0208] 230:光透过性膜回收装置

具体实施方式

[0209] 本发明的方式存在于预浸料以及制造所述预浸料的方法中,所述预浸料为含有增强纤维和基体树脂组合物的预浸料,所述基体树脂组合物至少含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、和成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。

[0210] 此外,本发明的方式中,脱模纸与工程剥离纸同义,将它们与隔膜(セパレートフィルム)总称为“工程剥离材料”。都是至少在制作预浸料前体时或制作预浸料时的任一者中使用的构件,不限于是否以层叠于完成的预浸料上的状态保管或运输。

[0211] 另外,所谓“保护膜”被层叠于预浸料上,起到在保管或运输时保护预浸料的作用,在所述预浸料制造工序、或者在其之前的预浸料前体制造工序中,可以不管是否已经层叠

于所述预浸料或预浸料前体的表面(即,是否兼有工程剥离材料)、或者在完成后的预浸料上重新层叠。

[0212] 本发明方式中的“含浸用树脂组合物”表示含浸于后述的增强纤维基材中、构成预浸料前体的树脂组合物。另一方面,“基体树脂组合物”表示预浸料中所含的树脂组合物,意味着所述含浸用树脂组合物中所含的成分(B)部分反应(聚合)后的树脂组合物。

[0213] 此外,本说明书中,“~”包括该“~”的前后所记载的数值和比等。

[0214] 此外,本说明书中,粘度以30℃时的值来定义。即,即使是本说明书中规定的范围外的粘度,只要在补正为30℃时的粘度时是本说明书中规定的范围的粘度的范围的值,则这些都包含于本发明的范围。

[0215] 此外,本说明书中,黏着性和黏着性值的指标定义为在气温 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\% \text{RH}$ 的环境下测定的值。即,即使是本说明书中规定的范围外的黏着性的指标,如果在补正为气温 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\% \text{RH}$ 的环境下的黏着性的指标时为本说明书中规定的范围的黏着性的指标的范围的值,则它们包含于本发明的范围。

[0216] 更具体且优选的本发明的几种方式为以下的(1)~(4)所述的第1~第4方式。

[0217] 以下,依次详细说明本发明的方式。

[0218] (1) 第1方式

[0219] 第1方式为含有增强纤维和基体树脂组合物的片状或带状的预浸料,

[0220] 所述基体树脂组合物至少含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(C):环氧树脂固化剂、和成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,

[0221] 所述预浸料的至少一面具有基体树脂组合物的反应率相互不同的多个区域。

[0222] 此处,第1方式的基体树脂组合物的反应率是指基体树脂组合物中的成分(B)的反应率。即,基体树脂组合物的反应率是指,相对于基体树脂组合物所含有的成分(B)整体,成分(B)反应而成为成分(E)的比例。成分(B)反应而成为成分(E),可以通过基于FT-IR(傅里叶变换红外分光光度计)的ATR法的结构解析来确认。另外,通过使成分(B)反应而成为成分(E),从而基体树脂组合物的粘度发生局部变化,因此可以通过测定预浸料表面的黏着性变化来确认。

[0223] 另外,第1方式也可以如下表现。

[0224] (1-i) 一种预浸料,其为含有增强纤维和基体树脂的预浸料,所述基体树脂含有环氧树脂和(甲基)丙烯酸酯树脂,所述预浸料为片状或带状,其至少一侧表面由具有相互不同的所述基体树脂的反应率的多个区域形成。

[0225] (1-ii) 一种预浸料的制造方法,其为含有增强纤维和基体树脂的预浸料的制造方法,所述基体树脂含有环氧树脂和(甲基)丙烯酸酯树脂,通过对预浸料前体的至少一侧表面照射紫外线、红外线、可见光、电子束中的1种或多种能量波,从而使所述基体树脂的一部分反应。

[0226] (1-iii) 根据(1-ii)所述的制造方法,其进一步具有使增强纤维含浸基体树脂的工序。

[0227] 第1方式的预浸料的至少一面,在预浸料表面的基体树脂组合物中所含的成分(B)的反应率的水平方面,由划分为多个的区域构成。在该多个划分中,反应率高的区域,即成

分(E)的含量相对多的区域成为所述表面的黏着性低的区域。具有低黏着性的区域,在将所述预浸料的层叠体进行真空袋压成形期间,特别是在压实(debulking)至固化期间,形成层叠体中进入的空气或挥发物逃逸的通道,使所得到的成形体的空隙率更低。

[0228] 用于区分基体树脂组合物的反应率的水平的数,在成为标准的水平(即在预浸料表面,没有被照射后述的能量线的部分的成分(B)的反应率。以下相同。)以外,可以为1以上的任意的自然数,通过划分为包括成为标准的水平的2个水平,从实用的观点来看,能够充分得到第1方式的效果。也可以增加水平的数,形成更复杂的图案,或者使预浸料表面的反应率形成层次(gradation)。

[0229] 所述多个区域根据需要可以具有任意的图案形状。例如,如图1和图2所述地那样,预浸料表面的成分(B)的含量相对多的区域2和成分(E)的含量相对多的区域1的图案由海岛结构构成,所述海岛结构由封闭的曲线或折线围成的岛区域不连续分布而成。此时,各个岛区域的大小优选 0.01cm^2 至 100cm^2 ,优选成分(E)的含量相对多的区域1(反应率相对高的区域,即黏着性变低的水准的区域)形成海区域。此外,岛区域与岛区域之间的海区域的宽度优选1mm至100mm,更优选为5mm至50mm。

[0230] 如图3和图4所述的那样,预浸料表面的成分(B)的含量相对多的区域2和成分(E)的含量相对多的区域1的图案可以由条纹结构构成,所述条纹结构由直线、曲线、折线、波浪线等边界线构成。此时,条纹结构的图案的宽度(将相对于图案长边方向的垂直方向的长度作为图案的宽度),即成分(B)的含量相对多的区域2(基体树脂组合物的反应率相对低的区域)和成分(E)的含量相对多的区域1(基体树脂组合物的反应率相对高的区域)的宽度分别优选为1mm至100mm,更优选为5mm至50mm。

[0231] 这些图案可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0232] 预浸料表面的成分(E)的含量相对多的区域的比例可以根据所期望的预浸料物性自由设定,在将预浸料的层叠体真空袋压成形期间,特别是在压实至固化期间,形成层叠体中进入的空气或挥发物逃逸的通道,使所得到的成形体的空隙率更低,成分(E)的含量相对多的区域的面积相对于预浸料总面积优选设定在20%~95%之间。

[0233] 第1方式若适用于增强纤维的单位面积重量(日语:目付)为 $50\text{g}/\text{m}^2$ ~ $2000\text{g}/\text{m}^2$ 的预浸料,优选适用于增强纤维的单位面积重量为 $250\text{g}/\text{m}^2$ ~ $2000\text{g}/\text{m}^2$ 的预浸料,则更有效。更有效的是 $500\text{g}/\text{m}^2$ ~ $2000\text{g}/\text{m}^2$ 的预浸料,特别有效的是 $600\text{g}/\text{m}^2$ ~ $2000\text{g}/\text{m}^2$ 的预浸料。

[0234] (基体树脂组合物)

[0235] 第1方式的基体树脂组合物含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、和成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。

[0236] <成分(A):环氧树脂>

[0237] 作为成分(A):环氧树脂(以下,有时称作“环氧树脂(A)”),例如可以使用分子内存在缩水甘油醚型、缩水甘油胺型、缩水甘油酯型、以及脂环式环氧型的任一型、或者选自这些类型中的2种以上的类型的环氧基的化合物。

[0238] 作为具有缩水甘油醚型的环氧基的环氧树脂的具体例,有双酚A型环氧树脂(例如举出有三菱化学株式会社制的“JER826”、“JER1001”、“EPON825”、“JER826”、“JER827”、“JER828”、“JER1001”、DIC株式会社制的“EPICLON 850”,新日铁化学株式会社制的“エポト一トYD-128”、Dowchemicals公司制的“DER-331”、“DER-332”等。)、双酚F型环氧树脂(例如举

出有三菱化学株式会社制的“jER806”、“jER807”、“jER1750”,DIC株式会社制的“EPICLON 830”,新日铁化学株式会社制的“エポートYD-170”、“エポートYD-175”等。)、间苯二酚型环氧树脂(例如举出有Nagase chemteX株式会社制的“Denacol EX-201”等。)、酚醛(phenol novolac)型环氧树脂(例如举出有三菱化学株式会社制的“jER152”、“jER154”,DIC株式会社制的“EPICLON 740”,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ株式会社制的“EPN179”、“EPN180”等。)、乙二醇或聚乙二醇型环氧树脂(例如举出有Nagase chemteX株式会社制的“Denacol EX810”、“Denacol EX-861”,共荣社化学公司制的“epolight 200E”等。)、丙二醇或聚丙二醇型环氧树脂(例如举出有Nagase chemteX株式会社制的“Denacol EX-911”、“Denacol EX-941”、“Denacol EX-920”、“Denacol EX-921”、“Denacol EX-931”,共荣社化学株式会社制的“epolight 70P”、“epolight 200P”、“epolight 400P”,株式会社大赛璐制的“エポリートNT 228”等。)、萘二醇型环氧树脂(例如举出有新日铁化学株式会社制的“エポートZX-1355”等。)、异氰酸酯改性环氧树脂(可列举出旭化成エポキシ株式会社制的“AER 4152”等。)、二环戊二烯骨架型环氧树脂(例如举出有DIC株式会社制的“EPICLON HP-7200L”)以及它们的立体异构体、以及具有烷基、卤素原子等取代基的取代体等。

[0239] 作为具有缩水甘油胺型的环氧基的环氧树脂的具体例,有四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷(例如可列举出住友化学株式会社制的“Sumiepoxy ELM434”,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ株式会社制的“Araldite MY720”、“Araldite MY721”、“Araldite MY9512”、“Araldite MY9612”、“Araldite MY9634”、“Araldite MY9663”,三菱化学株式会社制的“jER604”等。)、二缩水甘油基苯胺(例如列举出日本化药株式会社制的“GAN,GOT”等。)、四缩水甘油基二甲苯二胺(例如列举出三菱瓦斯化学株式会社制的“TETRAD-X”等)等。

[0240] 作为具有缩水甘油酯型的环氧基的环氧树脂的具体例,有邻苯二甲酸二缩水甘油酯(例如列举出三井化学株式会社制的“EPOMIC R508”、Nagase chemteX株式会社制的“Denacol EX-721”等。)、(甲基)四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、(甲基)六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯(例如列举出三井化学株式会社制的“EPOMIC R540”、日本化药株式会社制的“AK-601”等。)、间苯二甲酸二缩水甘油酯、二聚酸二缩水甘油酯(例如列举出三菱化学株式会社制的“jER871”、新日铁化学株式会社制的“エポートYD-171”等。)或它们的各种异构体等。

[0241] 作为具有脂环式环氧型的环氧基的环氧树脂,具有环己烯氧化物基、三环癸烯氧化物(トリシクロデセンオキシド)基、环戊烯氧化物基等的化合物为代表性物质,具体而言,举出有乙烯基环己烯二环氧化物、乙烯基环己烯单环氧化物、(3',4'-环氧环己烷)甲基3,4-环氧环己烷羧酸酯(例如可列举出株式会社大赛璐制的“celloxide 2021P”,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ株式会社制的“CY179”等。)、(3',4'-环氧环己烷)辛基3,4-环氧环己烷羧酸酯(例如可列举出株式会社大赛璐制“celloxide 2081”等。)、1-甲基-4-(2-甲基环氧乙基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷(例如可列举出株式会社大赛璐制“celloxide 3000”等。)、2-(3,4-环氧环己基)-5,5-螺-3,4-环氧环己烷-m-二恶烷、双(3,4-环氧环己基)己二酸酯、双(3,4-环氧环己基亚甲基)己二酸酯、双(2-甲基-4,5-环氧环己基亚甲基)己二酸酯等。

[0242] 作为具有缩水甘油醚型和缩水甘油胺型的两种类型的环氧基的环氧树脂的具体

例子,有三缩水甘油基氨基苯酚、三缩水甘油基氨基甲酚(例如可列举出住友化学株式会社制的“Sumiepoxy ELM-100”、“Sumiepoxy ELM-120”,三菱化学株式会社制的“jER630”,ハンソマン・アドバンスト・マテリアルズ株式会社制的“Araldite MY0500”、“Araldite MY0510”、“Araldite MY0600”、“Araldite MY0610”,新日铁化学株式会社制的“エポトート YDCN-701”等。)等。

[0243] 这些环氧树脂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。这些环氧树脂中,从固化的基体树脂组合物的耐热性、韧性的观点来看,优选含有双酚A型环氧树脂。进而,更优选含有双酚A型环氧树脂和异氰酸酯改性环氧树脂。

[0244] <成分(B):自由基聚合性不饱和化合物>

[0245] 成分(B):自由基聚合性不饱和化合物(以下,有时称作“自由基聚合性不饱和化合物(B)”)是指,分子内含有自由基聚合性不饱和键、即碳-碳双键或三键的低分子化合物、高分子化合物或低聚物。这里所说的分子内含有碳-碳双键或三键的低分子化合物是指分子内含有碳-碳双键或三键的单体,通常是分子量大约为50~1000的化合物。低聚物是指多个(通常2~100个)单体聚合而成的物质。

[0246] 作为分子内含有自由基聚合性不饱和键的低分子化合物,可以列举出分子内具有1个以上的、例如1~6个自由基聚合性不饱和键的低分子化合物。例如可列举出(甲基)丙烯酸酯化合物、邻苯二甲酸烯丙酯化合物、间苯二甲酸烯丙酯化合物、对苯二甲酸烯丙酯化合物、氰尿酸烯丙酯化合物等。此外,本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”意味着“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”。

[0247] 优选为丙烯酸酯化合物和甲基丙烯酸酯化合物。

[0248] 作为分子内具有1个自由基聚合性不饱和键的低分子化合物,可列举出苯氧基乙基丙烯酸酯(例如大阪有机化学工业株式会社制的“VISCOAT#192”)、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“light acrylate EC-A”)、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“light acrylate MTG-A”),甲氧基二丙二醇丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“light acrylate DPM-A”)、异冰片基丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“light acrylate IB-XA”)、苯基缩水甘油醚丙烯酸加成物(例如Nagase chemteX株式会社制的“Denacol丙烯酸酯DA-141”)等。

[0249] 作为分子内具有2个自由基聚合性不饱和键的低分子化合物,可列举出三乙二醇二丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester 3EG-A”)、四乙二醇二丙烯酸酯(例如东亚合成化学工业株式会社制的“Aronix M-240”)、新戊二醇二丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester NP-A”)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester 1,6HX-A”)、双酚A环氧丙烷加成物二丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester BP-2PA”)、双酚A环氧乙烷加成物二丙烯酸酯(例如三洋化成工业株式会社制的“neomer BA-641”)、氢化双酚A环氧丙烷加成物二丙烯酸酯(例如三洋化成工业株式会社制的“neomer HA-605”)、氢化双酚A环氧乙烷加成物二丙烯酸酯(例如三洋化成工业株式会社制的“neomer HA-601”)、双酚S环氧乙烷加成物二丙烯酸酯(例如东亚合成化学工业株式会社制的“Aronix M-205”)、二羟甲基丙烷三环癸烷二丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester DCP-A”)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester EG”)、二乙二醇二甲基丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的

“lightester 2EG”)、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(例如三洋化成工业株式会社制的“neomer PM-201”)、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester 1 • 4BG”)、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester 1 • 6HX”)、甘油二甲基丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester G-101P”)、双酚A环氧乙烷加成物二甲基丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester BP-2EM”)、双酚A环氧丙烷加成物二甲基丙烯酸酯、双(2-丙烯酰氧基乙基)(2-羟乙基)氰脲酸酯(例如东亚合成化学工业株式会社制的“Aronix M-215”)、双酚A二缩水甘油醚丙烯酸加成物(例如共荣社化学株式会社制的“环氧酯3000A”)、三菱丽阳株式会社制的“DIABEAM UK6105”)、双酚A环氧乙烷加成物二缩水甘油醚丙烯酸加成物、双酚A环氧乙烷加成物二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物、双酚A环氧丙烷加成物二缩水甘油醚丙烯酸加成物(例如共荣社化学株式会社制的“环氧酯3002A”)、双酚A环氧丙烷加成物二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物(例如共荣社化学株式会社制的“环氧酯3002M”)、甘油二缩水甘油醚丙烯酸加成物(例如共荣社化学株式会社制的“环氧酯80MFA”)、邻苯二甲酸二缩水甘油酯丙烯酸加成物(例如Nagase chemteX株式会社制的“Denacol丙烯酸酯DA-721”)、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯丙烯酸加成物(例如Nagase chemteX株式会社制的“Denacol丙烯酸酯DA-722”)、间苯二酚二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物(例如Nagase chemteX株式会社制的“Denacol丙烯酸酯DA-201”)、邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯等。

[0250] 作为分子内具有3个自由基聚合性不饱和键的低分子化合物,可列举出三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如东亚合成化学工业株式会社制的“Aronix M-309”)、季戊四醇三丙烯酸酯(例如东亚合成化学工业株式会社制的“Aronix M-305”)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester TMP”)、三(2-丙烯酰氧基乙基)氰脲酸酯(例如东亚合成化学工业株式会社制的“Aronix M-315”)、三(2-丙烯酰氧基乙基)磷酸酯(例如大阪有机化学工业株式会社制的“VISCOAT 3PA”)、甘油三缩水甘油醚丙烯酸加成物(例如Nagase chemteX株式会社制的“Denacol丙烯酸酯DA-314”)、氰尿酸三烯丙酯等。另外,作为分子内具有3个自由基聚合性不饱和键的低聚物,可列举出酚醛清漆型缩水甘油醚丙烯酸加成物(例如DIC株式会社制“DICLITE UE-8740”)等。

[0251] 作为分子内具有4个自由基聚合性不饱和键的低分子化合物,可列举出季戊四醇四丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester BP-4A”)、甘油二甲基丙烯酸酯异氰尿酸二异氰酸酯加成物(例如共荣社化学株式会社制的“Urethane acrylate UA-101I”)、甘油二甲基丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯加成物(例如共荣社化学株式会社制的“Urethane acrylate UA-101H”)、甘油二甲基丙烯酸酯亚苄基二异氰酸酯加成物(例如共荣社化学株式会社制的“Urethane acrylate UA-101T”)等。

[0252] 作为分子内具有5个自由基聚合性不饱和键的低分子化合物,可列举出二季戊四醇五丙烯酸酯(例如三洋化成工业株式会社制的“neomer DA-600”)等。

[0253] 作为分子内具有6个自由基聚合性不饱和键的低分子化合物,可列举出二季戊四醇六丙烯酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester DPE-6A”)、季戊四醇三甲基丙烯酸酯异氰尿酸二异氰酸酯加成物(例如共荣社化学株式会社制的“Urethane acrylate UA-306I”)、季戊四醇三甲基丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯加成物(例如共荣社化学株式会社制的“Urethane acrylate UA-306H”)、季戊四醇三甲基丙烯酸酯亚苄基二异氰酸酯加成

物(例如共荣社化学株式会社制的“Urethane acrylate UA-306T”)等。

[0254] 另外,作为本发明的第1方式的自由基聚合性不饱和化合物(B),可以使用在末端、侧链或主链的至少一者具有自由基聚合性不饱和键的高分子化合物或低聚物。这里,高分子化合物或低聚物的主链是指高分子化合物或低聚物的最长直链。高分子化合物或低聚物的侧链是指从主链所含的取代基中增长的直链。高分子化合物或低聚物的末端是指主链的两端。

[0255] 作为在末端具有自由基聚合性不饱和键的化合物,例如可列举出将聚乙二醇或聚丙二醇的末端羟基用丙烯酸或甲基丙烯酸酯化而得到的化合物,作为酸成分含有马来酸或富马酸的聚酯,用具有自由基聚合性不饱和键的马来酸酐、降冰片烯二酸酐或乙炔基邻苯二甲酸酐等将氨基末端封闭而得到的聚酰亚胺等。

[0256] 作为主链具有自由基聚合性不饱和键的不饱和聚酯树脂,例如可列举出邻苯二甲酸系树脂、间苯二甲酸系树脂、对苯二甲酸系树脂、双酚系树脂、丙二醇-马来酸系树脂、将二环戊二烯或其衍生物导入至不饱和聚酯组成中而得到的树脂。

[0257] 此外,作为自由基聚合性不饱和化合物(B),从抑制树脂组合物的高粘度化的观点来看,优选上述低分子化合物或低聚物。

[0258] 自由基聚合性不饱和化合物(B)还可以使用具有自由基聚合性不饱和键的同时具有与环氧树脂(A)反应的部分结构的低分子化合物、高分子化合物或低聚物。若使用这样的化合物,则在基体树脂的固化物中,由环氧树脂(A)构成的高分子嵌段和由自由基聚合性不饱和化合物(B)构成的高分子嵌段之间形成化学键,能够改良形态或物性。

[0259] 作为与环氧树脂(A)反应的部分结构,可列举出环氧基、羧基、羟基、烷氧基甲基、伯或仲胺、酰胺、1,2-二羧酸酐结构、含氮杂环等。

[0260] 作为所述化合物,例如作为具有1个自由基聚合性不饱和键的化合物,可列举出2-丙烯酰氧基乙基氢化邻苯二甲酸酯(例如大阪有机化学工业株式会社制的“VISCOAT#2000”)、2-丙烯酰氧基丙基氢化邻苯二甲酸酯(例如大阪有机化学工业株式会社制的“VISCOAT#2100”)、2-甲基丙烯酰氧基乙基氢化邻苯二甲酸酯(例如共荣社化学株式会社制的“lightester HO-MP”)、4-羟基丁基丙烯酸酯、2-丙烯酰氧基乙基2-羟基丙基邻苯二甲酸酯(例如大阪有机化学工业株式会社制的“VISCOAT#2311HP”)、马来酸酐、降冰片烯二酸酐等。

[0261] 另外,作为具有2个自由基聚合性不饱和键的化合物,可列举出双酚A二缩水甘油醚丙烯酸部分加成物(例如昭和电工株式会社制的“Ripoxy SP-1509H1”)、双(2-丙烯酰氧基乙基)2-羟乙基氰脲酸酯(例如东亚合成化学工业株式会社制的“Aronix M-215”)等。

[0262] 从后述的由预浸料表面的自由基聚合生成的高分子量成分具有交联结构,预浸料表面获得很大的粘度增大效果的观点来看,作为自由基聚合性不饱和化合物(B),优选使用分子内具有多个自由基聚合性不饱和键的化合物。

[0263] 另外,作为与所述环氧树脂(A)反应的部分结构,更优选具有羟基、羧基或氨基的化合物。这是由于环氧树脂(A)中的环氧基易与这些基团反应,或者所述环氧基反应而生成的羟基、羧基等与这些基团相互作用,从而亲和性高。

[0264] 第1方式中使用的自由基聚合性不饱和化合物(B)可以单独使用1种化合物,也可以将2种以上的化合物并用。从聚合性以及所含的树脂组合物的粘度上升的高度来看,优选

双酚A二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物。

[0265] 在含浸用树脂组合物中,以成分(A)和成分(B)的总计作为100质量份时,成分(B)的含量优选为10质量份至25质量份。成分(B)的含量为10质量份以上时,易控制预浸料的黏着性值,故优选。若成分(B)的含量为25质量份以下,则将预浸料层叠固化后的纤维增强复合材料中不会残留大量的成分(B),故优选纤维增强复合材料的强度。

[0266] <成分(C):环氧树脂固化剂>

[0267] 第1方式的基体树脂组合物和含浸用树脂组合物优选含有成分(C):环氧树脂固化剂(以下,有时称作“环氧树脂固化剂(C)”)。

[0268] 环氧树脂固化剂(C)可列举出例如胺型、酸酐(羧酸酐等)、苯酚(酚醛清漆树脂等)、硫醇、路易斯酸胺络合物、鎓盐、咪唑等,只要能够使环氧树脂(A)固化,则可以为任意结构的固化剂。其中,优选胺型的固化剂。这些固化剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0269] 作为胺型的固化剂,例如有二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砵等芳香族胺,二亚乙基三胺等脂肪族胺,2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑衍生物,双氰胺、四甲基胍、硫脲加成胺、以及它们的异构体、改性体等。其中,从预浸料的保存性优异的方面来看,特别优选双氰胺。

[0270] 为了提高环氧树脂固化剂(C)的固化活性,还可以并用固化助剂。例如环氧树脂固化剂(C)为双氰胺时的固化助剂优选为3-苯基-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(DCMU)、3-(3-氯-4-甲基苯基)-1,1-二甲基脲、2,4-双(3,3-二甲基脲基)甲苯等脲衍生物,环氧树脂固化剂(C)为羧酸酐或酚醛清漆树脂时的固化助剂优选为三(二甲基氨基甲基)苯酚等的叔胺,环氧树脂固化剂(C)为二氨基二苯基砵时的固化助剂优选为2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物,苯基二甲基尿素(PDMU)等尿素化合物,三氟化硼单乙胺或三氯化硼胺络合物等胺络合物。

[0271] 其中,特别优选双氰胺和DCMU的组合。

[0272] <成分(D):自由基聚合引发剂>

[0273] 第1方式的基体树脂组合物和含浸用树脂组合物优选含有成分(D):自由基聚合引发剂(以下,有时称作“自由基聚合引发剂(D)”)。

[0274] 作为自由基聚合引发剂(D),例如通过紫外线或可见光的照射进行用于产生自由基的刺激时,聚合引发剂可以使用接受紫外线或可见光的照射而引起开裂、脱氢、电子移动等反应的光聚合引发剂。另外,通过红外线或超声波的照射、加热板的推压进行时,可以使用通过热产生自由基的热聚合引发剂。

[0275] 作为光聚合引发剂,没有特别限制,可以使用公知的光聚合引发剂。

[0276] 具体而言,例如可列举出二苯甲酮、 ω -溴苯乙酮、氯丙酮、苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、对二甲基氨基苯乙酮、对二甲基氨基苯丙酮、2-氯二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、米蚩酮、苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻正丁基醚、苄基甲基缩酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-(二甲基氨基)-2-[4-甲基

苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮等羰基系光聚合引发剂,但不限于这些。

[0277] 进而,可列举出二苯基二硫醚、二苄基二硫醚、四乙基甲基硫化铵等硫化物系光聚合引发剂,苯醌、叔丁基蒽醌、2-乙基蒽醌等醌系光聚合引发剂,偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二丙烷、肼等偶氮系光聚合引发剂,硫杂蒽酮、2-氯硫杂蒽酮、2-甲基硫杂蒽酮等硫杂蒽酮系光聚合引发剂,过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物等过氧化物系光聚合引发剂,1-[4-(苯基硫代)苯基]-1,2-辛二酮-2-(0-苯甲酰肼)、0-乙酰基-1-[6-(2-甲基苯甲酰)-9-乙基-9H-吡唑-3-基]乙酮肟等肟酯化合物系光聚合引发剂,羟基苯乙酸、2-[2-氧代-2-苯基乙酰氧基乙氧基]乙基酯和羟基苯乙酸等的羟基苯乙酸酯系光聚合引发剂等。

[0278] 这些光聚合引发剂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0279] 其中,从利用紫外线产生自由基、对各种树脂的溶解性高方面,优选1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮这样的 α -羟基烷基苯基酮。

[0280] 作为通过加热而产生自由基的热聚合引发剂,例如可以使用偶氮化合物、有机过氧化物等。作为偶氮化合物,可以使用2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“V-70”等)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“V-65”等。)、2,2'-偶氮二异丁腈(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“V-60”等。)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“V-59”等。)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“V-40”等。)、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“V-30”等。)、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基-戊腈(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“V-19”等。)等偶氮腈化合物,2,2'-偶氮二[2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟乙基]丙酰胺](例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VA-080”等。)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)乙基]丙酰胺](例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VA-082”等。)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[2-(1-羟基丁基)]-丙酰胺](例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VA-085”等。)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)-丙酰胺](例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VA-086”等。)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酰胺)二水合物(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VA-088”等。)、2,2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺](例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VF-096”等。)、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VAm-110”等。)、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VAm-111”等。)等偶氮酰胺化合物,2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VR-110”等。)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)(例如可列举出和光纯药工业株式会社制的“VR-160”等。)等烷基偶氮化合物等。作为有机过氧化物,例如可列举出1,1-双(叔丁基过氧化)-2,2,5-三甲基环己烷(例如可列举出日油株式会社制的“Perhexa 3M-95”)、1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷(例如可列举出日油株式会社制的“Perhexa CD”)、1,1,3,3-四甲基过氧化氢(例如可列举出日油株式会社制的“Perocta H”)、1,1-二甲基丁基过氧化物(例如可列举出日油株式会社制的“perhexyl H”)、双(1-叔丁基过氧化-1-甲基乙基)苯(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl P”)、过氧化二异丙苯(例如可列举出日油株式会社制的

“percumyl D”)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷(例如可列举出日油株式会社制的“Perhexa 25B”)、叔丁基异丙苯过氧化物(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl C”)、二叔丁基过氧化物(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl D”)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己炔(例如可列举出日油株式会社制的“perhexyne 25B”)、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰(例如可列举出日油株式会社制的“Peroyl L”)、过氧化癸酰(例如可列举出三建化工株式会社制的“Sempe Rocks-DPO”)、二环己基过氧化二碳酸酯(例如可列举出三建化工株式会社制的“Sempe Rocks-CD”)、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯(例如可列举出日油株式会社制的“Peroyl TCP”)、叔丁基-2-乙基过氧化己酸酯(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl O”)、(1,1-二甲基丙基)2-乙基过氧化己酸酯(例如可列举出化薬アクゾ株式会社(KAYAKU AKZO CO.,LTD)制的“Trigonox 121”)、(1,1-二甲基丁基)2-乙基过氧化己酸酯(例如可列举出化薬アクゾ株式会社制的“Kaya ester HO”)、叔丁基3,5,5-三甲基过氧化己酸酯(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl 355”)、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯(例如可列举出日油株式会社制的“perhexyl I”)、叔丁基氧化异丙基碳酸酯(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl I”)、叔丁基过氧化-2-乙基己基碳酸酯(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl E”)、叔丁基过氧化马来酸酯(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl MA”)、叔丁基过氧化月桂酸酯(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl L”)、叔丁基过氧化苯甲酸酯(例如可列举出日油株式会社制的“perbutyl Z”)等。这些热聚合引发剂可以单独使用,也可以混合多种使用。

[0281] 另外,作为产生自由基的方法,可以并用光聚合引发剂和热聚合引发剂。在并用光聚合引发剂和热聚合引发剂时,通过同时或依次进行使光聚合引发剂产生自由基的紫外线或可见光的照射、以及使热聚合引发剂产生自由基的红外线或超声波的照射、加热板的推压(押し当て),从而能够使光聚合引发剂和热聚合引发剂两者产生自由基。

[0282] <成分(E):成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物>

[0283] 成分(E)是通过所述成分(B):自由基聚合性不饱和化合物进行自由基聚合而得到的聚合物。另外,所述成分(E)还可以与所述成分(A)或由成分(A)衍生的化合物形成化学键。

[0284] 成分(E)优选局部存在于预浸料表层部。预浸料的表层部是指,从预浸料表面的任意的点,向预浸料的厚度方向行进,直至最初到达的增强纤维的表面为止的由基体树脂组合物填充的空间。

[0285] 若成分(E)局部存在于预浸料表层部,则预浸料表面的基体树脂组合物的粘度高,内部的基体树脂组合物的粘度变低,因此能够保持预浸料的悬垂性并且控制预浸料表面的黏着性。

[0286] 在将成分(A)和成分(B)和成分(E)的总计设为100质量份时,基体树脂组合物中的成分(B)和成分(E)的总含量优选10质量份~25质量份。在将成分(A)和成分(B)和成分(E)的总计设为100质量份时,通过将成分(B)和成分(E)的总含量设为10质量份以上,从而得到充分的黏着性控制效果,通过设为25质量份以下,从而在重叠多张预浸料使其固化,制作纤维增强复合材料时,其固化度、强度、耐热性以及层间结合力难以变低。

[0287] <其他成分(任意成分)>

[0288] 第1方式的基体树脂组合物可以根据需要在不损害第1方式的效果的范围含有选

自由热塑性树脂、热塑性弹性体以及弹性体所组成的组中的1种以上的成分。这些成分具有使基体树脂组合物的粘度、储能模量以及触变性适当化的作用,并且,具有使基体树脂组合物的固化物的粘弹性改变、或使韧性提高等的作用。这些成分可以与上述的各种成分一起混合,也可以预先溶解到环氧树脂(A)中。

[0289] 可用于第1方式中的热塑性树脂优选在主链具有选自自由碳-碳键、酰胺键、酰亚胺键、酯键、醚键、碳酸酯键、聚氨酯键、脲键、硫醚键、砜键、咪唑键和羰基键所组成的组中的键的热塑性树脂。这样的热塑性树脂,例如有聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚芳酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚苯并咪唑、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚砜以及聚醚砜等。其中,由于耐热性优异,特别优选聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚砜和聚醚砜。

[0290] 第1方式的基体树脂组合物含有热塑性树脂时,从提高固化物的韧性以及维持耐环境性的观点来看,所述热塑性树脂优选具有与环氧树脂(A)所具有的环氧基的反应性的官能团。特别优选的官能团为羧基、氨基和羟基。

[0291] 第1方式的基体树脂组合物只要在含浸于增强纤维基材时为液态,则作为任意成分可以含有常温下为固体状的添加剂。作为可用于第1方式的常温下为固体状的添加剂,例如可列举出二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、粘土矿物、滑石、云母、铁氧体等无机粒子或碳纳米管、富勒烯等含碳质成分等。这些固体状的添加剂中,具有赋予未固化的基体树脂组合物触变性的效果,提高基体树脂组合物的固化物的弹性模量、耐热性、疲劳强度、和/或耐磨耗性的效果。另外,作为固体状的添加剂,为了提高导电性,还可以含有金属、炭黑、氧化铜、氧化锡等的粒子。固体状的添加剂的含量相对于基体树脂组合物的总质量优选为1重量%以上50重量%以下。

[0292] (含浸用树脂组合物的粘度)

[0293] 第1方式的含浸用树脂组合物优选30℃时的粘度为 $12\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 40000\text{Pa}\cdot\text{s}$,更优选为 $40\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 30000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。含浸用树脂组合物的粘度的下限不足 $12\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时,在向增强纤维基材的含浸操作中,存在后述的预浸料前体难以保持其形状的倾向。此外,若超过 $40000\text{Pa}\cdot\text{s}$,则存在含浸用树脂组合物难以含浸于增强纤维基材中的倾向。

[0294] 含浸用树脂组合物的30℃时的粘度的下限优选为 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$,更优选为 $60\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。此外,30℃时的粘度的上限优选为 $20000\text{Pa}\cdot\text{s}$,进一步优选为 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0295] 特别是,粘度比上述上限值低的含浸用树脂组合物,相对于后述的相对FAW(Fiber Areal Weight,纤维单位面积重量)高的增强纤维基材的含浸性良好,能够容易地得到适于飞机、风轮机、船舶、车辆、建筑物等大型构件的制造的厚的预浸料,故优选。

[0296] (含浸用树脂组合物的调制)

[0297] 含浸用树脂组合物是将所述环氧树脂(A)、自由基聚合性不饱和化合物(B)、以及根据需要使用的环氧树脂固化剂(C)、自由基聚合引发剂(D)、其他成分(任意成分)混合、均匀调合而得到的。只要各成分被均匀混炼、使含浸用树脂组合物变得均匀,就可以采用以往使用的通常的方法。

[0298] 例如,还可以将构成含浸用树脂组合物的各成分同时混合、调制,或者,根据需要预先向环氧树脂(A)或自由基聚合性不饱和化合物(B)中适当分散环氧树脂固化剂(C)、自由基聚合引发剂(D)、其他的添加物,调制母料,使用该母料进行调制。在混合操作中,可以使用三辊碾磨机、行星式搅拌机、捏合机、万能搅拌机、均质器、均质分散机等混合机。

[0299] (增强纤维基材)

[0300] 第1方式的增强纤维基材是指由大量的增强纤维所形成的片状或带状的基材。此外,方便起见将宽度比较宽的基材称为片材、将较窄的称为带,但增强纤维基材的大小没有限制。

[0301] 第1方式中使用的增强纤维基材的形态可以列举将连续纤维单向排列的形态、以连续纤维为经纬线而织成织物的形态、将纤维束单向排列用横向线辅助线保持的形态、将多张单向的增强纤维的片材按不同方向重叠并用辅助线缝合、成为多轴向经编织的形态、或者将增强纤维制成无纺布的形态等。

[0302] 其中,优选将连续纤维单向排列的形态、以连续纤维为经纬线而织成织物的形态、将纤维束单向排列用横向线辅助线保持的形态、或将多张单向的增强纤维的片材按不同方向重叠并用辅助线缝合、成为多轴向经编织的形态。

[0303] 从将第1方式的预浸料固化而得到的纤维增强复合材料的强度发挥的观点来看,进一步优选将连续纤维单向排列的形态。

[0304] 增强纤维基材的单位面积重量可以根据使用由第1方式得到的预浸料所形成的纤维增强复合材料的使用目的而自由设定,50g/m²~2000g/m²是实用上优选的范围。

[0305] 此外,为了赋予第1方式的预浸料以悬垂性,优选适用上述那样的30℃时的粘度为50Pa·s~20000Pa·s的低粘度的基体树脂组合物,此时,增强纤维基材的单位面积重量优选为250g/m²~2000g/m²,更优选为500g/m²~2000g/m²,特别优选为600g/m²~2000g/m²。

[0306] 构成第1方式的增强纤维基材的增强纤维可以从广范围的适当材料中选择,但根据第1方式的制造方法,为了供给特别优异的预浸料,碳纤维或石墨纤维是优选的。

[0307] 作为第1方式中可以使用的碳纤维或石墨纤维,可以根据用途使用所有种类的碳纤维或石墨纤维,但从得到高强度的纤维增强复合材料的方面来看,更优选碳纤维。所使用的碳纤维的纤维直径为3μm~20μm者因容易制造碳纤维、且强度高,故优选。这里,纤维直径是指相当于各单纤维的截面的等面积圆的直径。进而,拉伸伸长率为1.5%以上且不足3.0%的高强度碳纤维由于可发挥纤维增强复合材料的强度,故较适合。

[0308] (图案)

[0309] 在第1方式的预浸料的至少一面,具有多个区域而成为图案,其在预浸料表面的基体树脂组合物的反应率的水平上被划分为多个。即,第1方式的预浸料在至少一面具有基体树脂组合物的反应率相互不同的多个区域。

[0310] 所述区域的图案形状根据需要可以为任意的形状,例如可列举出由图3和图4所示的直线、曲线、折线、波浪线等边界线构成的条纹结构,或者由图1和图2所示的闭合的曲线或折线包围的岛区域不连续分布而成的海岛结构。这些可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0311] 基体树脂组合物的反应率高的区域,即成分(E)(即将成分(B):自由基聚合性不饱和化合物进行自由基聚合而成的聚合物)的含量多的区域,与基体树脂组合物的反应率低的区域相比黏着性低。因此,基体树脂组合物的反应率高的区域到达至预浸料的外周时,层叠体(层叠而成的预浸料)中进入的空气或挥发物逃逸的通道通到层叠体外部,能够抑制所得到的成形体产生空隙,故优选。

[0312] 就基体树脂组合物的反应率的水平区分而言,以一个水平为基点,除了其以外,可

以是1以上的任意的自然数,从实用性的观点来看,在成为包含了基点的2个水平区分的情况下,能够充分地得到第1方式的效果。也可以增加水平的数、形成更复杂的图案,或者使预浸料表面的反应率形成层次。

[0313] 在第1方式的预浸料的至少一面在预浸料表面的基体树脂组合物的反应率的水平具有2个区分(反应率相对高的区域和反应率相对低的区域)的实施方式的情况下,在条纹结构的图案的情况下,条纹结构的图案的宽度,即基体树脂组合物的反应率相对低的区域和相对高的区域的宽度,分别优选1mm至100mm,更优选为5mm至50mm。在相同的实施方式的情况下,在海岛结构的图案的情况下,各个岛区域的大小优选为 0.01cm^2 至 100cm^2 ,反应率相对高的区域(即黏着性变低的水平的区域)优选形成海区域。另外,岛区域与岛区域之间的海区域的宽度优选为1mm至100mm,更优选为5mm至50mm。

[0314] 在由优选的实施方式得到的预浸料中,对于基体树脂组合物的反应率为特定水平的各个区域,通过将具有截面积十分小、平滑性高的底面的圆筒形的棒,例如玻璃棒推压到预浸料表面的图案的区域,以剥离时的触感来确认黏着性的不同。该黏着性的不同的测定方法后面详细说明。

[0315] (预浸料的制造方法)

[0316] 第1方式的预浸料如下获得:在含有所述增强纤维的增强纤维基材中含浸含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、以及成分(C):环氧树脂的固化剂的含浸用树脂组合物,制作预浸料前体,在所述预浸料前体的至少一面,对其一部分上照射选自自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量波,从而使成分(B)的一部分反应,使所述预浸料前体的表面生成成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,从而获得。

[0317] 预浸料前体通过公知的方法,使含浸用树脂组合物含浸于增强纤维基材中而获得。例如,可以通过在脱模纸等工程剥离材料的表面涂布规定量的含浸用树脂组合物,在其表面供给增强纤维基材后,使其通过挤压辊等的方法,使增强纤维基材含浸含浸用树脂组合物,或者,在增强纤维基材上直接涂布规定量的含浸用树脂组合物,然后根据需要所述增强纤维基材用工程剥离材料夹住后,利用使其通过挤压辊等的方法,在增强纤维基材上含浸含浸用树脂组合物,从而制造。

[0318] 第1方式的预浸料在至少一面具有基体树脂组合物的反应率不同的多个区域。

[0319] 在所述预浸料前体表面,由于照射了上述能量波的区域所含的所述成分(B)进行自由基聚合而成为成分(E),因此所述区域表面的黏着性降低。

[0320] 如这样被照射能量波而黏着性降低的区域和未被照射而保持高黏着性的区域,如前所述,在第1方式的预浸料的表面形成图案。即,具有在所述预浸料的至少一面的反应率上\划分为多个水平而成的多个区域所形成的图案。

[0321] 所述图案可以如下获得:对含浸了含有可聚合的成分(即成分(B))的含浸用树脂组合物的增强纤维基材的表面,在与所期望的图案一致的形状的区域给予刺激(具体而言,照射所述能量波),控制含浸用树脂组合物中的成分(B)的反应率,从而获得。

[0322] 作为自由基聚合引发剂(D)使用含有光聚合引发剂的含浸用树脂组合物时,所述图案可通过介由光掩模照射紫外线或可见光、或者激光光线的扫描或用遮光器使其忽亮忽灭的照射方法而获得。所使用的紫外线或可见光的波长、照射量、照射时间可以适当设定至

成为所期望的预浸料表面状态。

[0323] 在使用含有热聚合引发剂的含浸用树脂组合物时,所述图案可以通过如下获得:基于介由掩膜的红外电子束照射的局部加热、基于超声波焊头(Horn)的局部加热、或者基于具有图案的形状的凹凸的加热辊或加热板的局部加热,从而获得。通过上述加热装置得到加热的预浸料的温度、时间适当设定至成为所期望的预浸料表面状态。

[0324] 进而,在基于由不需要自由基聚合引发剂(D)的电子束照射的图案形成的情况下,所述图案可以通过对含浸了含浸用树脂组合物的增强纤维片材进行电子束的扫描、用遮光器使其忽亮忽灭的照射方法而获得。所使用的电子束的照射能量、照射线量适当设定至成为所期望的预浸料表面状态。

[0325] 用于形成图案所使用的光掩模,是例如在由透过大量照射的能量线的材质形成的基材片上配置由吸收或遮蔽照射的能量线的材质形成的吸收或遮蔽部而成的光掩模,例如在紫外线的情况下,可以使用在石英板、或聚酯等具有紫外线透过性的膜上用金属箔、金属粒子或无机粒子等的颜料形成了吸收和/或遮蔽部分的光掩模。或者,可以使用在金属板等在遮蔽照射的能量线的材料上设置了开口部的光掩模。

[0326] 通过用吸收或遮蔽部分的材质或厚度控制吸收或遮蔽部的能量线的透过率,能够控制对含浸有第1方式的预浸料的前体基体树脂组合物的增强纤维片材所照射的能量线的线量。

[0327] 第1方式的预浸料中,优选的实施方式是,反应率高的基体树脂组合物仅局部存在于预浸料的表层部(即,成分(E)局部存在于预浸料表层部)。

[0328] 对此,根据用于使所述成分(B)进行自由基反应的刺激(优选能量波照射)的种类、另外也考虑对所得到的成形品所要求的强度,选择增强纤维的种类而可以实现。

[0329] 例如,为了使成分(B)反应而照射可见光或紫外线时,优选使用不透过它们的碳纤维或石墨纤维等。此外,照射红外线、或者使其与加热辊或加热板接触的情况下,优选玻璃纤维等低导热性的纤维。

[0330] (2) 第2方式

[0331] 第2方式涉及含有增强纤维和基体树脂组合物的预浸料,所述增强纤维构成增强纤维片材,所述基体树脂组合物含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、以及成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,同时还含有成分(C):环氧树脂固化剂和成分(D):产生自由基的聚合引发剂,在所述预浸料的至少一面,在压制压力40kPa下测定的黏着性值为70kPa以下,在压制压力80kPa下测定的黏着性值为150kPa以上。

[0332] 此外,第2方式的预浸料卷为连续的预浸料卷绕数圈至滚筒状形成多层的预浸料卷,所述预浸料卷中,形成邻接的层的预浸料之间相互直触。此外,构成所述预浸料卷的预浸料优选为上述第2方式的预浸料。

[0333] 另外,本发明的第2方式也可以如下表述。

[0334] (2-i) 一种预浸料,其为含有基体树脂组合物和增强纤维片材的预浸料,在所述预浸料的至少一面,在对预浸料的压制压力40kPa下测定的预浸料的黏着性值为70kPa以下,在对预浸料的压制压力80kPa下测定的预浸料的黏着性值为150kPa以上。

[0335] (2-ii) 根据所述(2-i)所述的预浸料,其中,基体树脂组合物(I)含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(C):环氧树脂的固化剂、成分(D):产生

自由基的聚合引发剂、成分(E):以自由基聚合性不饱和化合物为单体的聚合物。

[0336] (2-iii) 根据所述(2-ii)所述的预浸料,其中,所述成分(E)局部存在于所述预浸料的表层部。

[0337] (2-iv) 根据所述(2-ii)或(2-iii)所述的预浸料,其中,将以所述成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(E):以自由基聚合性不饱和化合物为单体的聚合物的总计设为100质量份时,成分(B)和成分(E)的总含量为10质量份~25质量份。

[0338] (2-v) 根据所述(2-i)~(2-iv)中任一项所述的预浸料,其中,所述增强纤维为将增强纤维束排列而成的增强纤维片材。

[0339] (2-vi) 一种预浸料的制造方法,其包括使含浸用树脂组合物含浸于增强纤维片材、制作预浸料前体片材,在所述预浸料前体片材的至少一个表面上,对其一部分照射紫外线或可见光的工序,所述含浸用树脂组合物含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(C):环氧树脂的固化剂、成分(D1):通过照射紫外线或可见光产生自由基的光聚合引发剂。

[0340] (2-vii) 一种预浸料卷,其为连续的预浸料卷绕数圈成滚筒状、形成多层的预浸料卷,其中,所述预浸料卷中形成邻接的层的预浸料和预浸料相互直接接触。

[0341] (2-viii) 根据所述(2-vii)所述的预浸料卷,其由所述(2-i)~(2-v)中任一项所述的预浸料形成。

[0342] 通常,预浸料的黏着性,除了基于触感的感官试验之外,可以由倾斜式球黏着性法(例如JIS Z 0237)、滚动球黏着性法、探头黏着性法(例如ASTM D 2979)等进行评价和测定。其中,探头黏着性法能够使预浸料的特定表面的黏着性数值化,因此是对预浸料的表面的特性进行特定优异的方法。第2方式的预浸料的黏着性值的测定,通过带来与基于ASTM D 2979的探头黏着性法等同的结果的测定方法进行。作为采用了探头黏着性法的黏着性测定装置,市售的有probe TAC tester (TESTER SANGYO CO., LTD制,制品名:TE-6001)或TAC tester (UBM公司制,制品名:TA-500)等。

[0343] 第2方式的预浸料的黏着性值是用探头黏着性法测定的、后述的测定条件下的探头与预浸料的每单位接触面积的剥离阻力。所述黏着性值的测定中使用的探头,其一端的前端部为不锈钢制的规定直径的圆柱状,端面相对于圆柱的轴垂直、成为平滑的检测面。在规定的测定环境下,保持预浸料至预浸料的表面与探头的检测面平行,使探头沿探头圆柱的轴方向上向预浸料侧以规定的速度前进,使检测面与预浸料紧贴。在探头圆柱的轴方向预浸料侧负载负荷,使规定的压制压力作用规定的压制时间。紧接着,使探头以规定的速度从预浸料后退、从预浸料表面剥离。在该一连串的操作中,针对将剥离预浸料和探头所需要的最大力,其每探头检测面的面积之值作为黏着性值。

[0344] 黏着性值的测定中使用的探头的检测面的直径为8mm或20mm。测定环境设为 25 ± 3 ℃、湿度 $50 \pm 10\%$ RH。探头的移动速度,前进、后退均采用0.2mm/s,若是0.02mm/s~2mm/s,则对黏着性值的测定结果无较大影响。使预浸料和探头的检测面紧贴的压制时间采用30秒,若是15秒~60秒,则对黏着性值的测定结果无较大影响。使预浸料和探头的检测面紧贴的对预浸料的压制压力由于对黏着性值的测定值影响较大,因此在10kPa~500kPa的范围精度良好,优选需要控制在 ± 1 kPa的精度。第2方式的预浸料的黏着性值是对预浸料的压制压力为40kPa时和80kPa的情况下测定的值。

[0345] 预浸料的黏着性值只要为适当的值,则在预浸料的层叠操作中,通过将预浸料强力推压到成形模或其他预浸料上,可以使与模的粘贴和预浸料之间的粘贴变得牢固。仅将预浸料轻轻按压在成形模或其他预浸料上,就容易暂时固定,此外,也容易将暂时固定状态的所述预浸料进行重置。

[0346] 具体而言,在对预浸料的压制压力为80kPa下测定的黏着性值只要为150kPa以上,则通过将所述预浸料推压到成形模或其他预浸料上,可以使对成形模的粘贴、预浸料之间的粘贴变得牢固。在压制压力80kPa下测定的黏着性值的上限没有特别限制,该黏着性值优选越高越优选。

[0347] 在压制压力40kPa下测定的黏着性值只要为70kPa以下,则仅轻轻推压在成形模或其他预浸料上就能够容易地进行暂时固定,可以将暂时固定状态的所述预浸料容易地重置。在压制压力40kPa下测定的黏着性值的下限值没有特别限制,为1kPa以上时,仅轻轻推压在成形模或其他预浸料上既能够容易地进行暂时固定。即,在压制压力40kPa下测定的黏着性值优选为1kPa以上且70kPa以下。

[0348] 此外,从可以良好地进行暂时固定和重置的观点来看,在压制压力40kPa下测定的黏着性值更优选为20kPa以上且70kPa以下。

[0349] (增强纤维片材)

[0350] 构成第2方式的增强纤维片材的增强纤维可以根据纤维增强复合材料的使用目的而使用各种增强纤维,作为具体例,可列举出碳纤维、石墨纤维、芳纶纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、硼纤维、碳化钨纤维、玻璃纤维等。这些可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。其中,从比强度、比弹性模量优异的方面来看,碳纤维或石墨纤维是合适的。

[0351] 作为第2方式中可以使用的碳纤维或石墨纤维,可以根据用途使用所有种类的碳纤维或石墨纤维,但拉伸伸长率为1.5%以上且不足3.0%的高强度碳纤维由于发挥纤维增强复合材料的强度,故适合。

[0352] 作为第2方式中使用的增强纤维片材的形态,可列举出与所述第1方式的(增强纤维基材)项中描述的相同的形态。优选的也与前述相同。

[0353] (基体树脂组合物)

[0354] 第2方式的基体树脂组合物含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(C):环氧树脂固化剂、成分(D):产生自由基的聚合引发剂、以及成分(E):成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。

[0355] 所述成分(A)~(E)与所述第1方式的(基体树脂组合物)项中描述的物质相同,优选的也相同。此外,对于第2方式的基体树脂组合物可含有的任意成分,与所述第1方式的基体树脂组合物中的物质相同。

[0356] 此外,优选作为成分(B)含有具有(甲基)丙烯酸酯基的化合物,作为成分(D)含有由紫外线产生自由基的自由基聚合引发剂。

[0357] (含浸用树脂组合物的粘度)

[0358] 第2方式的含浸用树脂组合物的粘度与所述第1方式的含浸用树脂组合物的粘度相同,优选的粘度范围或其理由也相同。

[0359] (含浸用树脂组合物的调制)

[0360] 第2方式的含浸用树脂组合物可以通过与所述第1方式的含浸用树脂组合物相同

的方法进行调制。

[0361] (预浸料的制造方法)

[0362] 第2方式的预浸料可以通过与所述第1方式的预浸料相同的方法制造。即,使基体树脂组合物含浸于增强纤维片材中,制作预浸料前体,通过对所述预浸料前体照射能量波,从而使所述预浸料前体表面存在的成分(B)的一部分进行自由基聚合,制作预浸料。能量波照射条件等具体的实施方式如所述第1方式的记载相同。

[0363] 尤其,第2方式的预浸料优选使用紫外线或可见光作为能量波。

[0364] 具体而言,本发明是预浸料的制造方法,其包括将含浸用树脂组合物含浸在增强纤维片材中,制作预浸料前体片材,在所述预浸料前体片材的至少一个表面上,对其一部分照射紫外线或可见光的工序,所述含浸用树脂组合物由成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(C):环氧树脂的固化剂、成分(D1):通过照射紫外线或可见光产生自由基的光聚合引发剂组成。

[0365] 由紫外线或可见光的照射制作预浸料时,作为自由基聚合引发剂(D),使用接受紫外线或可见光的照射而引起开裂、脱氢、电子移动等的反应的光聚合引发剂,即成分(D1):通过照射紫外线或可见光产生自由基的光聚合引发剂。通过使用所述成分(D1)、对预浸料前体照射紫外线或可见光,从而容易实现制造在预浸料表面局部存在有成分(E)的预浸料,故优选。

[0366] 若成分(E)局部存在于预浸料表层部,则表层部的基体树脂组合物的粘度高,内部的基体树脂组合物的粘度变低,因而从能够保持预浸料的悬垂性的同时控制预浸料表面的黏着性的方面优选。

[0367] 紫外线或可见光的照射量,只要适当设定至预浸料的黏着性值在向预浸料的压制压力40kPa下测定的预浸料的黏着性值成为70kPa以下、在向预浸料的压制压力80kPa下测定的预浸料的黏着性值成为150kPa以上即可。紫外线或可见光的照射量优选为300至700mJ/cm²。

[0368] (预浸料卷)

[0369] 第2方式的预浸料卷为连续的预浸料以滚筒状卷绕数圈而成的预浸料卷,是所述预浸料卷中形成邻接的层的预浸料和预浸料相互接触的预浸料卷。

[0370] 所述预浸料卷的形态没有特别限定,例如可列举出预浸料宽度0.1m~2m、预浸料长度5m~200m左右的预浸料在直径20cm~100cm的芯上卷绕成滚筒状而成的预浸料卷等。

[0371] 第2方式的预浸料卷由于没有在预浸料表面上配置隔膜或脱模纸,因此不需要除去它们的操作时间或操作劳力。另外,由于没有这些隔膜或脱模纸,因此不产生它们的废弃物。

[0372] 第2方式的预浸料卷可以通过将连续的预浸料卷在圆筒或圆柱的芯材上而容易地获得。芯材可以使用纸管、塑料管、塑料圆柱、金属管、金属圆柱等。由于芯材优选较轻,因此优选圆筒。其中,从能够低价格得到的方面来看,特别优选纸管。

[0373] 第2方式的预浸料卷中优选使用上述第2方式的预浸料。

[0374] 上述第2方式的预浸料,由于其表面显示适度的黏着性,因此能够不层叠隔膜或脱模纸、保护膜等,就可以仅将预浸料卷成滚筒状进行保管和运输。另外,由于卷中相互接触的预浸料之间并没有过分牢固粘接,因此能够容易地从滚筒状的预浸料中卷出而使用,可

削减成形时的预浸料层叠操作所需的时间或劳力,同时可减少纤维增强复合材料制造工序中的废弃物。

[0375] (3) 第3方式

[0376] 第3方式为含有增强纤维和基体树脂组合物的预浸料,

[0377] 所述预浸料为片状或带状,

[0378] 在所述预浸料的至少一面层叠有保护膜,

[0379] 在对下述的所述预浸料的黏着性评价中的黏着性的指标为50g以上。

[0380] (黏着性评价)

[0381] 将厚度25 μ m、宽度50mm、长度250mm的聚乙烯制膜和宽度及长度分别在50mm以上的预浸料接触,仅以所述聚乙烯膜的自身重量进行接合,其中使所述预浸料的一边与所述聚乙烯制膜的长度方向垂直交叉,且接合范围其宽度为50mm,其长度为50mm。以在该接合范围上所施加的负荷为均匀的方式放置砝码,保持60秒钟后,去除所述砝码。

[0382] 接着,捏着所述聚乙烯制膜的长度50mm的边中不与所述预浸料接合的边侧,在避免对所述聚乙烯制膜和所述预浸料的接合范围施加剥离力的范围内,将其折转至使其剥离的方向。

[0383] 在之后3秒以内,将层叠有所述聚乙烯制膜的所述预浸料静静地垂直立起并保持。

[0384] 判断所述聚乙烯制膜是否从保持垂直开始之后10秒以内从所述预浸料完全剥离。

[0385] 使用5g、7g、15g、30g、60g、150g、300g、600g及1200g的9种砝码进行试验,将10秒以内聚乙烯制膜没有剥离的最轻的砝码的重量作为黏着性指标的基础值。此外,即使在使用1200g的砝码进行评价时,所述聚乙烯制膜还是在10秒以内被剥离的,将1200g作为黏着性的指标的基础值。

[0386] 重复3次此操作,将所得到的黏着性指标的基础值的算术平均作为黏着性的指标。

[0387] 为了防止所述预浸料的弯曲,在所述预浸料的与所述聚乙烯制膜层叠面相反的面上层叠厚度1mm、长度35cm、宽度20cm的不锈钢制的板。聚乙烯制膜使用广积化工株式会社的polylon film LD(制品名)。此外,本评价的环境设定为气温23 $\pm$ 3 $^{\circ}$ C、湿度50 $\pm$ 10%RH。

[0388] 另外,第3方式还可以如下表现。

[0389] (3-i) 一种预浸料,其为含有增强纤维和基体树脂的片状或带状的预浸料,所述基体树脂含有环氧树脂和(甲基)丙烯酸酯树脂,所述预浸料具有所述黏着性评价中的黏着性的指标为50g以上即相对较低的黏着性,在至少一面粘贴有膜。

[0390] (3-ii) 一种预浸料的制造方法,其包括在含有增强纤维和基体树脂的片状或带状的预浸料前体上载置保护膜的工序,所述基体树脂含有环氧树脂和(甲基)丙烯酸酯树脂,在预浸料前体的至少一侧的载置有保护膜的表面上对其一部分照射紫外线、红外线、可见光、电子束中的1种或多种能量波,从而使基体树脂反应。

[0391] (3-iii) 根据所述(3-ii)所述的制造方法,其中,所述预浸料的制造方法具有在增强纤维含浸基体树脂的工序。

[0392] 第3方式的带保护膜的预浸料,即使剥离保护膜后的预浸料的表面所具有的黏着性低,制造工序中载置的保护膜也以良好地紧贴于预浸料表面的状态被保持,由于保护膜难以剥离,因此外来物不附着在预浸料表面,能够避免纤维增强复合材料的物性和外观品质的降低。此外,将预浸料切成所期望的形状时,由于保护膜难以剥离,因此处理性优异。

[0393] (基体树脂组合物)

[0394] 第3方式的带保护膜的预浸料中使用的基体树脂组合物含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(C):环氧树脂固化剂、成分(D):自由基聚合引发剂、及成分(E):成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。

[0395] 所述成分(A)~(E)与所述第1发明(基体树脂组合物)的项中描述的相同,优选的也相同。此外,对第3发明的基体树脂组合物可含有的任意成分,也与所述第1发明的基体树脂组合物中的相同。

[0396] 此外,优选作为成分(B)含有具有(甲基)丙烯酸酯基的化合物,作为成分(D)含有由紫外线产生自由基的自由基聚合引发剂。

[0397] (增强纤维)

[0398] 作为第3方式的预浸料中使用的增强纤维,与所述第1方式(增强纤维基材)的项中记载的材料相同。优选的材料也相同。此外,与第1方式一样,优选所述增强纤维构成增强纤维基材。

[0399] (含浸用树脂组合物的粘度)

[0400] 第3方式的含浸用树脂组合物的粘度与所述第1方式的含浸用树脂组合物的粘度相同,优选的粘度范围或其理由也相同。

[0401] (含浸用树脂组合物的调制)

[0402] 第3方式的含浸用树脂组合物可以通过与所述第1方式的含浸用树脂组合物相同的方法调制。

[0403] (保护膜)

[0404] 第3方式中使用的保护膜的材质没有特别限制。只要所述能量线(与所述第1方式中的“能量波”同义)透过所述保护膜、使基体树脂中的自由基聚合引发剂(D)产生自由基即可。

[0405] 作为这种材质,具体而言可列举出低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、离聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙醇共聚合物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、各种聚酰胺、玻璃纸等。

[0406] 保护膜的材质以使用的能量线的透过性和被所述能量线刺激而产生自由基的自由基聚合引发剂(D)的组合进行选择。

[0407] 例如,作为能量线使用紫外线时,以汞灯为光源的紫外线的主波长365nm对于结构中不具有 π 电子共轭系的聚乙烯制膜或聚丙烯制膜具有充分的透过性,此外,如以金属卤化物灯为光源的紫外线为由200nm至450nm,那样广范围的光谱形成的紫外线,即使对具有 π 电子共轭系如聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜,也充分具有能够使自由基聚合引发剂开始反应的紫外线透过性。

[0408] 其中,作为保护膜,适宜使用LDPE制膜或PP制膜。

[0409] 保护膜的厚度没有特别限制,若考虑到保护膜的保护机能或膜的处理容易度,适宜使用20 μ m以上,更优选为25 μ m以上。若保护膜厚度过大,则即使保护机能优异,不仅带保护膜的预浸料的制品重量无益地增加,造成资源浪费,而且能量线的透过率也降低,因此适宜使用100 μ m以下,更优选为75 μ m以下。

[0410] (预浸料的制造方法)

[0411] 第3方式的预浸料的制造方法具有含浸用树脂组合物调合工序、含浸工序、膜载置工序和能量线照射工序。

[0412] <含浸用树脂组合物调合工序>

[0413] 可以通过第1方式的(含浸用树脂组合物的调制)项中描述的方法,调制含浸用树脂组合物。

[0414] <含浸工序>

[0415] 含浸工序如下:在工程剥离纸或隔膜等工程剥离材料的表面涂布规定量的所述含浸用树脂组合物,向其表面供给增强纤维基材后,利用使其通过挤压辊等的方法使增强纤维基材含浸含浸用树脂组合物,或者向增强纤维基材直接涂布规定量的含浸用树脂组合物后,根据需要将所述增强纤维基材用工程剥离材料夹住,然后,利用使其通过挤压辊等的方法,使增强纤维基材含浸含浸用树脂组合物,从而制造。

[0416] <保护膜层叠工序>

[0417] 保护膜载置工序是在由上述树脂调合工序和含浸工序得到的预浸料前体上紧贴性良好地载置保护膜、并压接,从而进行层叠的工序。

[0418] 载置操作只要不使空气进入预浸料前体和保护膜之间,就可以采用以往使用的一般的方法。例如,可以使用利用金属制的辊、或在表面进行了包胶处理的辊进行压接等的方法。

[0419] 保护膜可以在预浸料前体的两面载置及压接,也可以仅在一面载置及压接。

[0420] 此外,第3方式中,通过在所述含浸工序中作为隔膜使用保护膜,从而可以省略本工序。

[0421] <能量线照射工序>

[0422] 能量线照射工序是如下工序,在经由上述各工序而得到的、层叠有保护膜的预浸料前体的一部分透过保护膜照射能量线,使层叠了预浸料前体的保护膜的面的表层部中存在的自由基聚合引发剂(D)产生自由基,从而得到不使在预浸料前体的深部存在的自由基聚合性不饱和化合物(B)聚合,仅使在预浸料前体的表层部的成分(B)聚合的预浸料。

[0423] 这里,预浸料前体的深部是指,相对于预浸料前体的厚度100%,比从预浸料前体的层叠了保护膜的表面开始的厚度40%还深的部分。另外,预浸料前体的表层部是指,从预浸料前体的与保护膜接触的表面的任意的点,向预浸料前体的厚度方向行进,直至最初到达增强纤维的表面为止的由含浸用树脂组合物填充的空间。

[0424] 能量线的照射线量、保护膜的能量线透过性、自由基聚合引发剂对能量线的反应性、自由基聚合性不饱和化合物的反应性、预浸料前体的能量线吸收系数等综合地发挥作用,决定能量线照射后的预浸料表层部以及预浸料深部的自由基聚合性不饱和化合物的反应率,因此,能量线的照射条件考虑这些而适当决定。

[0425] 能量线的吸收遵从朗伯比尔法则。即,将 I_0 作为入射前的能量线强度、 I 作为透过厚度 d 的试样的能量线强度、 a 作为吸收系数时,以下关系成立。

[0426] $\text{Log}(I_0/I) = a \cdot d$

[0427] 因此,在该关系中,至于特定的深度的,即相对于预浸料前体的厚度100%,至于从预浸料前体的与保护膜相接触的表面开始厚度40%的深度的, I 实际上成为0,即,在此自由

基聚合性不饱和化合物(B)的聚合反应实质上不被引发,通过在上述条件下照射能量线,从而不使在预浸料前体的深部存在的自由基聚合性不饱和化合物(B)聚合,而可以得到仅在预浸料前体的表层部含有基体树脂组合物中的所述成分(E)的预浸料,所述成分(E)是所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。

[0428] 在第3方式的带保护膜的预浸料的制造方法中,作为能量线,可以使用选自紫外线、红外线、可见光、和电子束所组成的组中的至少一种能量线。

[0429] 此外,碳纤维和石墨纤维不使紫外线、红外线和可见光透过,因此通过将这些光线针对用碳纤维或石墨纤维作为增强纤维的预浸料前体使用,从而容易地实现仅在预浸料前体的表层部使自由基聚合性不饱和化合物(B)聚合的条件,故优选。

[0430] 但是,由于可见光在预浸料制造工序的作业和监视是必要的,因此实现仅在恰当的阶段进行照射、并严密地控制照射线量,是在技术上有困难。另外,与红外线反应的自由基聚合引发剂(D)也由温度而进行反应,因此为了控制在预浸料前体的深度方向的自由基聚合反应,需要进行红外线照射时的热除去。因此,第3方式最适宜使用紫外线。

[0431] (4) 第4方式

[0432] 第4方式具有以下工序(1)~(4),存在于将通过所述工序(4)回收的光透过性膜进行再利用的预浸料的制造方法中。

[0433] (1) 将成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(C):环氧树脂固化剂(C)、以及成分(D):自由基聚合引发剂混合,并调制含浸用树脂组合物的工序。

[0434] (2) 制作第1层叠体的工序,所述第1层叠体在所述预浸料前体的至少一面层叠有光透过性膜而成,其包括如下操作:

[0435] 使所述含浸用树脂组合物含浸在片状或带状的增强纤维基材中,制作预浸料前体的含浸操作,

[0436] 在所述含浸操作前在所述增强纤维基材的至少一面层叠光透过性膜的操作,或者在所述含浸操作后在所得到的所述预浸料前体的至少一面层叠光透过性膜的操作。

[0437] (3) 对所述第1层叠体的层叠有光透过性膜的面的至少一者,照射选自紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量线,使所述成分(B)反应而制作预浸料的工序。

[0438] 在此,所获得的预浸料为在其至少一面层叠有光透过性膜而成的第2层叠体。

[0439] (4) 从所述第2层叠体剥离至少一个所述光透过性膜并回收的工序,所剥离的面为在所述工序(3)中照射了能量线的面。

[0440] 此外,优选将所述工序(4)中回收的膜作为所述工序(2)中的光透过性膜进行再利用。

[0441] 第4方式的光透过性膜相当于隔膜中光透过性的膜。另外,所述光透过性膜在作为预浸料前体和预浸料制造时的隔膜被使用后,也可以不剥离而保持层叠的状态,从而起到保护所得到的预浸料的作用(即与所述第3方式中的保护膜相同的作用)。

[0442] 在第4方式的预浸料制造方法中的工序(4)中,即使是使用了低粘度的基体树脂组合物的情况,也能够容易地从预浸料中剥离光透过性膜,而均质的表层树脂,其对预浸料的外观品质及预浸料的稳定黏着性做出功劳,不会被部分地带走,因此能够提供具有良好的外观品质和处理性的预浸料。

[0443] 另外,所述工序(4)中回收的光透过性膜抑制预浸料表层的、及预浸料两边端部溢出(渗出)的基体树脂组合物的附着,具有良好的再利用性。

[0444] 以下,详细说明第4方式。

[0445] (工序(1))

[0446] 第4方式的预浸料制造方法中的工序(1)如下所述。

[0447] (1)将成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(C):环氧树脂固化剂、及成分(D):自由基聚合引发剂进行混合、调制含浸用树脂组合物的工序。

[0448] (含浸用树脂组合物)

[0449] 第4方式的含浸用树脂组合物含有成分(A):环氧树脂、成分(B):自由基聚合性不饱和化合物、成分(C):环氧树脂固化剂、及成分(D):自由基聚合引发剂。

[0450] 所述成分(A)~(D)与所述第1方式的(含浸用树脂组合物)项中描述的相同,优选的材料也相同。另外,对于第4方式的含浸用树脂组合物可以含有的任意成分,与所述第1方式的含浸用树脂组合物中的相同。

[0451] (含浸用树脂组合物的粘度)

[0452] 第4方式的含浸用树脂组合物的粘度如所述第1方式的(含浸用树脂组合物的粘度)项中记载的那样,特别是,第4方式的预浸料的制造方法具有即使在使用低粘度的含浸用树脂组合物时也能够对工序中使用的剥离材料(光透过性膜)进行合适地再利用的优点。

[0453] 例如,即使在使用30℃时的粘度为 $12\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 1500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、特别是 $12\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的低粘度的含浸用树脂时,通过后述的工序(4)也能够容易地从预浸料上剥离光透过性膜,均质的表层树脂,其对预浸料的外观品质及预浸料稳定黏着性做出功劳,不会被部分地带走,因此能够提供具有良好的外观品质和处理性的预浸料。即,第4方式的效果更显著。

[0454] (含浸用树脂组合物的调制)

[0455] 第4方式的含浸用树脂组合物可以用与所述第1方式的含浸用树脂组合物相同的方法调制。

[0456] (工序(2))

[0457] 第4方式的预浸料制造方法中的工序(2)如下所述。

[0458] (2)是制作第1层叠体的工序,其在所述预浸料前体的至少一面层叠有光透过性膜,其具有如下操作:

[0459] 使所述基体树脂组合物含浸在片状或带状的增强纤维基材来制作预浸料前体的含浸操作;

[0460] 在所述含浸操作前在所述增强纤维基材的至少一面层叠光透过性膜的操作,或者在所述含浸操作后在所得到的所述预浸料前体的至少一面上层叠光透过性膜的操作。

[0461] (增强纤维基材)

[0462] 第4方式的增强纤维基材是指由多个增强纤维构成的片状或带状的基材。此外,为了方便起见将宽度比较宽的称为片材、将窄的称为带,但对增强纤维基材的大小没有限制。

[0463] 对于所述增强纤维基材及构成该基材的增强纤维而言,举出与所述第1方式的(增强纤维基材)项中记载的相同的物质。优选的材料也相同。

[0464] (光透过性膜)

[0465] 第4方式中使用的光透过性膜只要能透过紫外线即可,对于材质没有特别限定,优选具有在至少一面具有硅酮覆膜等而带来的脱模性,具有在温度变化较大的环境下的尺寸稳定性、拉伸弹性模量、拉伸强度、耐热性,并且是能耐受预浸料制造工序的通过的材质。另外,只要对所得到的预浸料的品质具有影响的平滑性为良好,能够透过在后述的工序(3)中所照射的能量线,能够使基体树脂组合物中的自由基聚合引发剂(D)开始产生自由基的反应即可。

[0466] 对能量线的波长和所述能量线的光透过性以及膜透过性进行说明,例如以汞灯为光源的紫外线的主波长365nm对于结构中不具有 π 电子共轭系的聚乙烯制膜或聚丙烯制膜具有充分的透过性,此外,如以金属卤化物灯为光源的像紫外线为由200nm至450nm,那样广范围的光谱构成的紫外线,即使对具有 π 电子共轭系的膜如聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜,也充分具有能够使自由基聚合引发剂(D)开始反应的透过性。

[0467] 作为适于膜的热塑性树脂,已知中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚酰亚胺等。其中,从拉伸强度、耐热性的方面来看,制造预浸料前体时作为剥离材料而使用的光透过性膜优选使用聚酯膜或聚丙烯膜。

[0468] 光透过性膜的厚度没有特别限制,若考虑到作为膜的强度或工序通过可靠性、处理容易度,则优选使用19 μ m以上,更优选为25 μ m。另一方面,若所述光透过性膜的厚度过大,则虽然在弹性模量、强度的方面来看工序通过性的可靠性增加,但是,不仅载置着工序膜的状态的预浸料的制品重量无益地增加,造成资源浪费,而且基体树脂组合物在含浸于增强纤维中时所需要的导热性、照射到预浸料前体的光的透过性也降低,因此适宜使用150 μ m以下,更优选为100 μ m以下。即,光透过性膜的厚度优选为19 μ m以上且150 μ m以下,更优选为25 μ m以上且100 μ m以下。

[0469] (第1层叠体的作制方法)

[0470] 第1层叠体是,对使所述增强纤维基材含浸所述含浸用树脂组合物所得的坯即预浸料前体,在其至少一面上层叠所述光透过性膜而成。

[0471] 对于使所述含浸用树脂含浸在增强纤维基材中的操作,没有特别限制,例如举例有以下的方法。

[0472] (a) 在一对剥离材料的相互相对的面中的至少一面形成所述含浸用树脂组合物的层,然后在所述一对剥离材料之间夹持所述片状或带状的增强纤维基材,利用使挤压辊通过等的方法进行加压,使所述增强纤维基材含浸所述含浸用树脂组合物的方法。

[0473] (b) 在所述片状或带状的增强纤维基材的至少一面直接涂布所述含浸用树脂组合物,形成所述含浸用树脂组合物层后,利用使其通过挤压辊等的方法进行加压,使所述含浸用树脂组合物含浸在所述增强纤维基材中的方法。

[0474] 在上述(a)的方法中,作为剥离材料,可以使用所述光透过性膜或剥离纸。作为剥离纸,可以使用在至少一面具有硅酮覆膜的高级纸等预浸料前体的制造中可以使用的公知的剥离纸(脱模纸)。此外,若作为剥离材料使用光透过性膜时,可以以更少的操作得到第1层叠体,故优选。

[0475] 对于第4方式的工序(2),以下作为工序(2-1)~(2-6)示出更具体的例子。

[0476] (2-1) 其为如下工序,即,使用一面为光透过性膜、另一面为光透过性膜或剥离纸

的一对剥离材料,在所述一对剥离材料的相互相对的面中的至少一面形成所述含浸用树脂组合物的层,然后在所述一对剥离材料之间夹持片状或带状的增强纤维基材、进行加压,从而使所述增强纤维基材含浸所述含浸用树脂组合物、制作预浸料前体,制作在所述预浸料前体的至少一面层叠有光透过性膜的第1层叠体。

[0477] (2-2) 其为如下工序,即,在一对剥离纸的相互相对的面中的至少一面形成所述含浸用树脂组合物的层,然后,在所述一对剥离纸之间夹持片状或带状的增强纤维基材、进行加压,从而使所述增强纤维基材含浸所述基体树脂组合物、制作预浸料前体,从所述预浸料前体的至少一面剥离所述剥离纸,层叠光透过性膜代替所述剥离纸,制作第1层叠体。

[0478] (2-3) 其为如下工序,即,在一对片状或带状的增强纤维基材的相互相对的面中的至少一面形成所述含浸用树脂组合物的层,然后使其紧贴,将所述紧贴的一对增强纤维基材用一面为光透过性膜、另一面为光透过性膜或剥离纸的一对剥离材料夹持,进行加压,从而使所述基体树脂组合物含浸在所述一对增强纤维基材中、制作预浸料前体,制作在所述预浸料前体的至少一面层叠有光透过性膜的第1层叠体。

[0479] (2-4) 其为如下工序,即,在一对片状或带状的增强纤维基材的相互相对的面中的至少一面形成所述含浸用树脂组合物的层,然后使其紧贴、进行加压,从而使所述含浸用树脂组合物含浸于所述一对增强纤维基材中、制作预浸料前体,在所述预浸料前体的至少一面层叠光透过性膜,制作第1层叠体。

[0480] (2-5) 其为如下工序,即,在片状或带状的增强纤维基材的至少一面形成所述含浸用树脂组合物的层,然后将所述增强纤维基材用另一对片状或带状的增强纤维基材夹住,将其进一步用一面为光透过性膜、另一面为光透过性膜或剥离纸的一对剥离材料挟持、进行加压,从而使所述3张增强纤维基材含浸所述含浸用树脂组合物、制作预浸料前体,制作在所述预浸料前体的至少一面层叠有光透过性膜的第1层叠体。

[0481] (2-6) 其为如下工序,即,在片状或带状的增强纤维基材的至少一面形成所述含浸用树脂组合物的层后,将所述增强纤维基材用另一对片状或带状的增强纤维基材夹住,进行加压,从而使所述3张增强纤维基材含浸所述含浸用树脂组合物、制作预浸料前体,在所述预浸料前体的至少一面层叠光透过性膜,制作第1层叠体。

[0482] 通过对增强纤维基材直接成形含浸用树脂组合物的层,从而能够使用粘度非常低的含浸用树脂组合物,其粘度甚至为在剥离材料表面上难以形成所述树脂组合物膜。从该观点来看,优选工序(2-3)、(2-4)、(2-5)和工序(2-6),更优选工序(2-3)。

[0483] 此外,从能够防止空气混入到剥离材料和预浸料前体的界面、所述预浸料前体和剥离材料的紧贴性和能够抑制氧气所带来的自由基聚合的阻碍的方面来看,优选工序(2-1)、(2-3)和工序(2-5),更优选工序(2-3)。

[0484] 此外,第1层叠体为在预浸料前体的两面层叠有光透过性膜的层叠体时,接着在工序(3)(预浸料前体的表面的增稠工序)中,可以使预浸料前体的两面增稠。结果,所得到的预浸料之间相互不熔接,将其卷绕制成预浸料卷时,不需要作为分离材料的工程剥离材料等,故优选。

[0485] 为了获得这样的第1层叠体,可以在例如所述工序(2)中的(2-1)、(2-3)或(2-5)中,作为所述一对剥离材料均选择光透过性膜,或者在所述工序(2-2)、(2-4)或(2-6)中,制作所述预浸料前体后,在其两面层叠光透过性膜从而获得。

[0486] 在第4方式的工序(2)中,通过适当选择层叠体中使用的光透过性膜的材质,从而在之后的工序(3)中,由能量线照射带来的预浸料的表面增稠成为可能。即,可以使预浸料前体的表层部中含有的、含浸用树脂组合物中存在的自由基聚合引发剂(D)产生自由基、仅在预浸料前体的表层部使自由基聚合性不饱和化合物(B)聚合。另外,所述光透过性膜能做出对由第4方式的制造方法所得到的预浸料作为保护膜的作用。

[0487] (工序(3))

[0488] 第4方式的预浸料制造方法中的工序(3)如下所述。

[0489] (3)对所述第1层叠体的层叠有光透过性膜的面中的至少一面照射紫外线、红外线、可见光和电子束中的至少1种能量线,使所述成分(B)反应、制作预浸料的工序。

[0490] 在此,所获得的预浸料为,在其至少一面层叠有光透过性膜而成的第2层叠体。

[0491] (能量线)

[0492] 所述工序(3)中使用的能量线为选自紫外线、红外线、可见光和电子束的至少1种。其中,从仅使预浸料的表层的含浸用树脂组合物反应、增稠,另一方面,内层(深部)的所述含浸用树脂组合物不反应、容易获得具有悬垂性的预浸料的方面来看,优选紫外线或可见光,从处理性或反应控制即防止意外的反应开始那样的观点来看,特别优选紫外线。

[0493] 使用紫外线时,作为其光源,没有特别限制,例如可列举出氙气灯、卤素灯、钨灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、中压汞灯、低压汞灯、碳弧灯、荧光灯等灯光光源、或氩离子激光、YAG激光、准分子激光、氮激光、氦镭激光、半导体激光等激光光源等。

[0494] 此外,如前所述,作为所述工序(2)中所得到的第1层叠体具有的光透过性膜,优选选择对于来自在工序(3)中使用的光源的光有高透过率的膜。

[0495] (表面增稠)

[0496] 在工序(3)中,通过对所述第1层叠体(A)的层叠有光透过性膜的面照射能量线,从而不使在所述预浸料前体的深部存在的自由基聚合性不饱和化合物(B)聚合,而是仅使表层部中存在的自由基聚合引发剂(D)产生自由基,得到仅在表层部自由基聚合性不饱和化合物(B)聚合的预浸料。此外,由于仅在预浸料的表层部产生聚合反应,因此可以说结果预浸料的表面增稠。

[0497] 这里,预浸料前体的深部是指,相对于预浸料前体的厚度100%,从预浸料前体的层叠了光透过性膜的表面向预浸料前体的厚度方向为40%的位置起更深的部分。

[0498] 另外,预浸料前体的表层部是指,从预浸料前体的层叠了光透过性膜的表面的任意一点,向预浸料前体的厚度方向行进,直至最初到达的增强纤维的表面为止的由含浸用树脂组合物填充的空间。

[0499] 由于能量线的照射线量(照射能量)、光透过性膜的能量线透过性、自由基聚合引发剂(D)对能量线的反应性、自由基聚合性不饱和化合物(B)的反应性、预浸料前体的能量线吸收系数等综合地发挥作用,决定能量线照射后的预浸料表层部以及深部的自由基聚合性不饱和化合物(B)的反应率,因此能量线的照射条件考虑它们而适当决定。

[0500] 当能量线为紫外线时,所述预浸料前体的紫外线吸收系数遵从朗伯-比尔法则。即将 I_0 作为入射前的紫外线强度、 I 作为透过厚度 d 的试样的紫外线强度、 α 作为吸收系数时,以下的关系成立。

[0501] $\text{Log}(I_0/I) = \alpha \cdot d$

[0502] 因此,在该关系中,至于特定的深度的,即相对于预浸料前体的厚度100%,至于从预浸料前体的层叠了光透过性膜的表面向预浸料前体的厚度方向40%的深度的,I实际上成为0,即,在此自由基聚合性不饱和化合物的聚合反应实质上不被引发,通过在上述条件下照射紫外线,不使预浸料前体的深部存在的自由基聚合性不饱和化合物(B)聚合,可获得仅在表层部自由基聚合性不饱和化合物(B)聚合的预浸料。

[0503] 此外,由于碳纤维和石墨纤维不使紫外线透过,因此作为工序(3)中的能量线使用紫外线时,通过使用由碳纤维或石墨纤维形成的增强纤维基材,从而能够容易实现仅在含有其的预浸料前体的表层部使自由基聚合性不饱和化合物(B)聚合的条件,故优选。

[0504] 工序(3)中使用的第1层叠体为在预浸料前体的两面层叠有光透过性膜的层叠体时,所述能量线优选照射在第1层叠体的两面。通过对两面进行照射,从而在例如后述的工序(4)中,连预浸料的未剥离光透过性膜的面黏着性也良好地得到控制,因此,使用所述预浸料制造纤维增强复合材料时的处理性进一步提高。

[0505] 在工业的预浸料制造工序中,在制作所述第1层叠体时,有时使用比所述预浸料前体更大的光透过性膜。在这样的第1层叠体中,有时含浸用树脂组合物从所述预浸料前体的端部渗出,附着在所述光透过性膜上。

[0506] 根据第4方式的预浸料制造方法,在本工序(3)中,通过对该渗出、并附着于光透过性膜的含浸用树脂组合物也照射能量线,从而能使其固化,接着可以在工序(4)回收未附着有基体树脂组合物的、适于再利用的状态的光透过性膜。

[0507] (工序(4))

[0508] 第4方式的预浸料制造方法中的工序(4)如下所述。

[0509] (4)从所述第2层叠体剥离透过性膜中的至少一面并回收的工序,所剥离的面为在所述工序(3)中照射了能量线的面。

[0510] 在光透过性膜的剥离操作中,可以采用以往使用的一般的方法。例如,可以使用如下方法:一边从第2层叠体牵引出预浸料,一边在第2层叠体上推压膜剥离导辊、使光透过性膜牵引,以与预浸料制造过程之速度相同,通过卷绕装置连续地剥离膜的方法。

[0511] 当所述第2层叠体是预浸料的两面层叠了光透过性膜的,并且是对两面照射能量线而得到的,在本工序(4)中,优选仅在剥离一面层叠的光透过性膜并回收。

[0512] 特别是在基体树脂组合物为低粘度时,预浸料中所述组合物将增强纤维之间拴紧的力较弱,预浸料易崩解。通过不剥离而保留层叠于另一面的光透过性膜,从而所述膜成为支持体,具有提高预浸料的形态保持性的优点。

[0513] (光透过性膜的再利用)

[0514] 所述工序(4)中回收的光透过性膜,从预浸料表层的、以及预浸料两边端部溢出的基体树脂组合物的附着受到抑制,具有良好的再利用性。像这样以良好的状态回收的所述膜可以作为所述工序(2)中的光透过性膜重复再利用。此外,虽然因光透过性膜的种类、形状、剥离材料的粘着稳定性等而异,但从光透过性膜的耐久性的观点来看,再利用的次数通常为1~4次左右。

[0515] 具体而言,在所述工序(2-1)、(2-3)和(2-5)中,可以作为在基体树脂向增强纤维基材含浸的含浸操作中使用的剥离材料利用,或者,可以在所述工序(2-2)、(2-4)和(2-6)中,作为所得到的预浸料前体的表面所层叠的光透过性膜进行利用。

[0516] 另外,当所述工序(3)所得到的所述第2层叠体为在预浸料的两面层叠有光透过性膜、并且对所述两面照射能量线而得到的,在接下来的所述工序(4)中,在仅剥离所述第2层叠体的一面上层叠的光透过性膜并回收时,回收的光透过性膜可以以所述工序(4)中未回收的光透过性膜的形式再利用,也可以以剥离并回收的光透过性膜的形式再利用。此外,也可以如前所述,以从预浸料中不剥离即在所述工序(4)中不回收的(以层叠于预浸料上的状态成为制品)光透过性膜的形式再利用。

[0517] 本实施方式中,对将所述工序(4)中回收的光透过性膜作为所述工序(2)中的光透过性膜重复再利用的例子进行说明,但本实施方式不限于于此。例如,回收的光透过性膜还可以在其他制品的制造过程上利用。

[0518] 本发明的第1方式的另一侧面为含有增强纤维和基体树脂组合物的、预浸料为片状或带状的预浸料,所述基体树脂组合物至少含有:

[0519] 成分(A):双酚A型环氧树脂,

[0520] 成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物,和

[0521] 成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,

[0522] 其为在所述预浸料的一面具有所述基体树脂组合物的反应率相互不同的多个区域的预浸料。

[0523] 该预浸料可以含有进一步含有成分(C):胺型的环氧树脂固化剂的树脂组合物。

[0524] 该预浸料可以含有进一步含有成分(C):氨基二苯基砜的树脂组合物。

[0525] 本发明的第1方式的另一侧面为含有增强纤维和基体树脂组合物的、预浸料为片状或带状的预浸料,所述基体树脂组合物至少含有:

[0526] 成分(A):异氰酸酯改性环氧树脂,

[0527] 成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物,和

[0528] 成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,

[0529] 其为在所述预浸料的一面具有所述基体树脂组合物的反应率相互不同的多个区域的预浸料。

[0530] 该预浸料可以含有,进一步含有成分(C):胺型的环氧树脂固化剂的树脂组合物。

[0531] 该预浸料可以含有,进一步含有成分(C):氨基二苯基砜的树脂组合物。

[0532] 本发明的第1方式的另一侧面为含有增强纤维和基体树脂组合物的、预浸料为片状或带状的预浸料,所述基体树脂组合物至少含有:

[0533] 成分(A):双酚A型环氧树脂和异氰酸酯改性环氧树脂,

[0534] 成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物,和

[0535] 成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,

[0536] 其为在所述预浸料的一面具有所述基体树脂组合物的反应率相互不同的多个区域的预浸料。

[0537] 该预浸料可以含有,进一步含有成分(C):胺型的环氧树脂固化剂的树脂组合物。

[0538] 该预浸料可以含有,进一步含有成分(C):氨基二苯基砜的树脂组合物。

[0539] 本发明的第1方式的另一侧面为如下的制造方法,其包括如下工序:使含有增强纤维的增强纤维基材含浸含浸用树脂组合物、制作预浸料前体,所述含浸用树脂组合物含有成分(A):双酚A型环氧树脂、成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、以及成

分(C):胺型的环氧树脂固化剂,

[0540] 通过在所述预浸料前体的至少一面上,对其一部分照射选自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量波,从而使所述成分(B)的一部分反应,使所述预浸料前体的表面生成所述成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。

[0541] 在制作所述预浸料前体的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0542] 本发明的第1方式的另一侧面在于一种制造方法,其包括如下工序:使含有增强纤维的增强纤维基材含浸含浸用树脂组合物来制作预浸料前体,所述含浸用树脂组合物含有成分(A):异氰酸酯改性环氧树脂、成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、以及成分(C):胺型的环氧树脂固化剂,

[0543] 通过在所述预浸料前体的至少一面上,对其一部分照射选自由紫外线、红外线、可见光以及电子束所组成的组中的至少1种能量波,从而使所述成分(B)的一部分反应,使所述预浸料前体的表面生成所述成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。

[0544] 在制作所述预浸料前体的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0545] 本发明的第1方式的另一侧面在于一种制造方法,其包括如下工序:使含有增强纤维的增强纤维基材含浸含浸用树脂组合物来制作预浸料前体,所述含浸用树脂组合物含有成分(A):双酚A型环氧树脂和异氰酸酯改性环氧树脂、成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、以及成分(C):胺型的环氧树脂固化剂,

[0546] 通过在所述预浸料前体的至少一面上,对其一部分照射选自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量波,从而使所述成分(B)的一部分反应,使所述预浸料前体的表面生成所述成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物。

[0547] 在制作所述预浸料前体的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0548] 本发明的第2方式的另一侧面为一种预浸料,所述预浸料为含有增强纤维和基体树脂组合物,所述预浸料是片状或带状的预浸料,所述基体树脂组合物至少含有:

[0549] 成分(A):双酚A型环氧树脂,

[0550] 成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物,和

[0551] 成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,

[0552] 成分(C):含有胺型的环氧树脂固化剂的树脂组合物,以及

[0553] 成分(D): α -羟基苯酮,

[0554] 所述预浸料为片状或带状,在所述预浸料的至少一面,以压制压力40kPa测定的黏着性值为70kPa以下,以压制压力80kPa测定的黏着性值为150kPa以上。

[0555] 本发明的第2方式的另一侧面为一种预浸料,所述预浸料含有增强纤维和基体树脂组合物,所述预浸料是片状或带状的预浸料,所述基体树脂组合物至少含有:

[0556] 成分(A):异氰酸酯改性环氧树脂,

[0557] 成分(B):双酚A二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物,和

[0558] 成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,

[0559] 成分(C):含有胺型的环氧树脂固化剂的树脂组合物,以及

[0560] 成分(D): α -羟基苯酮,

[0561] 所述预浸料为片状或带状,在所述预浸料的至少一面,以压制压力40kPa测定的黏着性值为70kPa以下,以压制压力80kPa测定的黏着性值为150kPa以上。

[0562] 本发明的第2方式的另一侧面为一种预浸料,所述预浸料含有增强纤维和基体树脂组合物,所述预浸料是片状或带状的预浸料,所述基体树脂组合物至少含有:

[0563] 成分(A):双酚A型环氧树脂和异氰酸酯改性环氧树脂,

[0564] 成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物,和

[0565] 成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,

[0566] 成分(C):含有胺型的环氧树脂固化剂的树脂组合物,以及

[0567] 成分(D): α -羟基苯酮,

[0568] 所述预浸料为片状或带状,在所述预浸料的至少一面,以压制压力40kPa测定的黏着性值为70kPa以下,以压制压力80kPa测定的黏着性值为150kPa以上。

[0569] 本发明的第2方式的另一侧面为一种预浸料的制造方法,其包括如下工序:使增强纤维片材含浸含浸用树脂组合物制作预浸料前体片材,所述含浸用树脂组合物含有成分(A):双酚A型环氧树脂、成分(B):双酚A二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、成分(C):胺型的环氧树脂固化剂、以及成分(D1): α -羟基苯酮,并在所述预浸料前体片材的至少一面上,对其一部分照射紫外线或可见光。

[0570] 在制作所述预浸料前体片材的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0571] 本发明的第2方式的另一侧面为预浸料的制造方法,其包括如下工序:使增强纤维片材含浸含浸用树脂组合物来制作预浸料前体片材,所述含浸用树脂组合物含有成分(A):异氰酸酯改性环氧树脂、成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、成分(C):胺型的环氧树脂固化剂、以及成分(D1): α -羟基苯酮,对所述预浸料前体片材的至少一面的一部分照射紫外线或可见光。

[0572] 在制作所述预浸料前体片材的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0573] 本发明的第2方式的另一侧面为一种预浸料的制造方法,其包括如下工序:使增强纤维片材含浸含浸用树脂组合物来制作预浸料前体片材,所述含浸用树脂组合物含有成分(A):双酚A型环氧树脂和异氰酸酯改性环氧树脂、成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、成分(C):胺型的环氧树脂固化剂、和成分(D1): α -羟基苯酮,对所述预浸料前体片材的至少一面的一部分照射紫外线或可见光。

[0574] 在制作所述预浸料前体片材的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0575] 本发明的第3方式的另一侧面为一种预浸料,所述预浸料含有增强纤维和基体树脂组合物,所述预浸料为片状或带状的预浸料,所述基体树脂组合物至少含有:

[0576] 成分(A):双酚A型环氧树脂,

[0577] 成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物,和

[0578] 成分(E):所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物,

[0579] 所述预浸料为片状或带状,

- [0580] 在所述预浸料的至少一面层叠有保护膜，
- [0581] 所述预浸料的黏着性评价中的黏着性的指标为50g以上。
- [0582] 本发明的第3方式的另一侧面为一种预浸料，所述预浸料含有增强纤维和基体树脂组合物，所述预浸料为片状或带状的预浸料，所述基体树脂组合物至少含有：
- [0583] 成分(A)：异氰酸酯改性环氧树脂，
- [0584] 成分(B)：双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物，和
- [0585] 成分(E)：所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物，
- [0586] 所述预浸料为片状或带状，
- [0587] 在所述预浸料的至少一面层叠有保护膜，
- [0588] 所述预浸料的黏着性评价中的黏着性的指标为50g以上。
- [0589] 本发明的第3方式的另一侧面为一种预浸料，所述预浸料含有增强纤维和基体树脂组合物，所述预浸料为片状或带状的预浸料，所述基体树脂组合物至少含有：
- [0590] 成分(A)：双酚A型环氧树脂和异氰酸酯改性环氧树脂，
- [0591] 成分(B)：双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物，和
- [0592] 成分(E)：所述成分(B)进行自由基聚合而成的聚合物，
- [0593] 所述预浸料为片状或带状，
- [0594] 在所述预浸料的至少一面层叠有保护膜，
- [0595] 所述预浸料的黏着性评价中的黏着性的指标为50g以上。
- [0596] 本发明的第3方式的另一侧面为一种预浸料的制造方法，其包括如下工序：使片状或带状的增强纤维含浸树脂组合物来制作预浸料前体，所述树脂组合物含有成分(A)：双酚A型环氧树脂、成分(B)：双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、以及成分(C)：胺型的环氧树脂固化剂，
- [0597] 在所述预浸料前体的至少一面层叠保护膜，
- [0598] 通过对层叠了所述保护膜的面的一部分照射选自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量波，从而使所述成分(B)的一部分反应。
- [0599] 在制作所述预浸料前体片材的工序中，含浸用树脂组合物还可以进一步含有成分(D)： α -羟基苯酮。
- [0600] 在制作所述预浸料前体片材的工序中，含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。
- [0601] 本发明的第3方式的另一侧面为一种预浸料的制造方法，其包括如下步骤：使片状或带状的增强纤维含浸于树脂组合物中来制作预浸料前体，所述树脂组合物含有成分(A)：异氰酸酯改性环氧树脂、成分(B)：双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、以及成分(C)：胺型的环氧树脂固化剂，
- [0602] 在所述预浸料前体的至少一面层叠保护膜，
- [0603] 通过对层叠有所述保护膜的面的一部分照射选自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量波，从而使所述成分(B)的一部分反应。
- [0604] 在制作所述预浸料前体片材的工序中，含浸用树脂组合物还可以进一步含有成分(D)： α -羟基苯酮。
- [0605] 在制作所述预浸料前体片材的工序中，含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍

生物。

[0606] 本发明的第3方式的另一侧面为一种预浸料的制造方法,其包括如下步骤:使片状或带状的增强纤维含浸于树脂组合物中制作预浸料前体,所述树脂组合物含有成分(A):双酚A型环氧树脂和异氰酸酯改性环氧树脂、成分(B):双酚A二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、和成分(C):胺型的环氧树脂固化剂,

[0607] 在所述预浸料前体的至少一面层叠保护膜,

[0608] 通过对层叠了所述保护膜的面的一部分照射选自紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量波,从而使所述成分(B)的一部分反应。

[0609] 在制作所述预浸料前体片材的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有成分(D): α -羟基苯酮。

[0610] 在制作所述预浸料前体片材的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0611] 本发明的第4方式的另一侧面为一种预浸料的制造方法,其包括如下工序:

[0612] 将成分(A):双酚A型环氧树脂、成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、成分(C):胺型的环氧树脂固化剂、和成分(D): α -羟基苯酮混合来调制含浸用树脂组合物的工序,和

[0613] 制作第1层叠体的工序,所述第1层叠体在所述预浸料前体的至少一面层叠有所述光透过性膜,

[0614] 所述制作第1层叠体的工序包括使所述含浸用树脂组合物含浸在片状或带状的增强纤维基材中来制作预浸料前体的含浸操作,

[0615] 并且包括在所述含浸操作前对所述增强纤维基材的至少一面层叠光透过性膜的操作,或者在所述含浸操作后对所得到的所述预浸料前体的至少一面层叠所述光透过性膜的操作,和

[0616] 制作第2层叠体的工序,其对所述第1层叠体的层叠有所述光透过性膜的面的至少一面照射选自自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中至少1种能量线,使所述成分(B)反应,以使成为在其至少一面上层叠有所述光透过性膜的所述第2层叠体,和

[0617] 从所述第2层叠体剥离至少一个所述光透过性膜并回收的工序,所剥离的面为在制作所述第2层叠体的工序中照射了所述能量线的面,和

[0618] 对通过回收所述光透过性膜的工序所回收的所述光透过性膜进行再利用的工序。

[0619] 在调制所述含浸用树脂组合物的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0620] 本发明的第4方式的另一侧面在于一种预浸料的制造方法,其包括如下工序:

[0621] 将成分(A):异氰酸酯改性环氧树脂、成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、成分(C):胺型的环氧树脂固化剂、和成分(D): α -羟基苯酮混合来调制含浸用树脂组合物的工序,和

[0622] 制作第1层叠体的工序,所述第1层叠体在所述预浸料前体的至少一面层叠有所述光透过性膜,

[0623] 所述制作第1层叠体的工序包括使所述含浸用树脂组合物含浸在片状或带状的增强纤维基材中来制作预浸料前体的含浸操作,

[0624] 还包括在所述含浸操作前对所述增强纤维基材的至少一面层叠光透过性膜的操作,或在所述含浸操作后对所得到的所述预浸料前体的至少一面层叠所述光透过性膜的操作,和

[0625] 制作第2层叠体的工序,其对所述第1层叠体的层叠有所述光透过性膜的面的至少一面照射选自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量线,使所述成分(B)反应,以使成为在其至少一面上层叠有所述光透过性膜的所述第2层叠体,和

[0626] 从所述第2层叠体剥离至少一个所述光透过性膜并回收的工序,所剥离的面为在制作所述第2层叠体的工序中照射了所述能量线的面,和

[0627] 对通过回收所述光透过性膜的工序所回收的所述光透过性膜进行再利用的工序。

[0628] 在调制所述含浸用树脂组合物的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0629] 本发明的第4方式的另一侧面在于一种预浸料的制造方法,其包括如下工序:

[0630] 将成分(A):双酚A型环氧树脂和异氰酸酯改性环氧树脂、成分(B):双酚A型二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸加成物、成分(C):胺型的环氧树脂固化剂、和成分(D): α -羟基苯酮混合来调制含浸用树脂组合物的工序,和

[0631] 制作第1层叠体的工序,所述第1层叠体在所述预浸料前体的至少一面层叠有所述光透过性膜

[0632] 所述制作第1层叠体的工序包括使所述含浸用树脂组合物含浸于片状或带状的增强纤维基材中制作预浸料前体的含浸操作,

[0633] 还包括在所述含浸操作前对所述增强纤维基材的至少一面层叠光透过性膜的操作,或者在在所述含浸操作后对所得到的所述预浸料前体的至少一面层叠所述光透过性膜的操作,和

[0634] 制作第2层叠体的工序,其对所述第1层叠体的层叠有所述光透过性膜的面的至少一面照射选自由紫外线、红外线、可见光和电子束所组成的组中的至少1种能量线,使所述成分(B)反应,以使成为在其至少一面上层叠有所述光透过性膜的所述第2层叠体和

[0635] 从所述第2层叠体剥离至少一个所述光透过性膜并回收的工序,所剥离的面为在制作所述第2层叠体的工序中照射了所述能量线的面,和

[0636] 对通过回收所述光透过性膜的工序所回收所述光透过性膜进行再利用的工序。

[0637] 在调制所述含浸用树脂组合物的工序中,含浸用树脂组合物还可以进一步含有脲衍生物。

[0638] 实施例

[0639] 〔(1)与第1方式对应的实施例和比较例〕

[0640] 以下,通过实施例对本发明的几个方式进行具体说明,但本发明的几个方式不受它们的任何限定。另外,将各例中使用的原料(树脂等)、增强纤维以及各种测定和评价方法等示于以下。

[0641] (原料)

[0642] <环氧树脂(A)(以下称为“成分(A)”)>

[0643] • A-1:双酚A型液态环氧树脂(三菱化学株式会社制,制品名“jER828”)

[0644] • A-2:异氰酸酯改性环氧树脂(旭化成エポキシ株式会社制,制品名“AER4152”)

- [0645] <自由基聚合性不饱和化合物(B) (以下称为“成分(B)”) >
- [0646] • B-1: 双酚A二缩水甘油醚丙烯酸加成物(三菱丽阳株式会社制, 制品名“DIABEAM UK6105”)
- [0647] • B-2: 酚醛清漆型缩水甘油醚丙烯酸加成物(DIC株式会社制, 制品名“DICLITE UE-8740”)
- [0648] <环氧树脂固化剂(C) >
- [0649] • 双氰胺(三菱化学株式会社制, 制品名“Dicy 15”)
- [0650] <固化助剂>
- [0651] • DCMU: 二苯基二甲基脲(保土谷化学工业株式会社制, 制品名“DCMU99”)
- [0652] <自由基聚合引发剂(D) >
- [0653] • α -羟基烷基苯酮(BASF公司制, 制品名“Irgacure184”)
- [0654] (增强纤维基材)
- [0655] • 碳纤维束1: 拉伸强度4.2GPa, 拉伸弹性模量235GPa, 单纤维数50000根, 单位面积重量3.8g/m(三菱丽阳株式会社制)
- [0656] (测定・评价方法)
- [0657] <基于紫外线照射的含浸用树脂组合物的粘度变化的测定>
- [0658] 在以下的测定条件下测定含浸用树脂组合物的、基于紫外线照射的粘度变化。
- [0659] • 测定机器: (Reologica Instruments A.B.公司制, 制品名“VAR-100”)
- [0660] • 试验模式: 高速振动
- [0661] • 测定温度: 27°C
- [0662] • 板尺寸: 8mm Φ
- [0663] • 间隙: 0.05mm
- [0664] • 应力: 700Pa
- [0665] • 频率: 1.59Hz
- [0666] • 紫外线强度($\lambda=365\text{nm}$): 50mW/cm²
- [0667] • 每照射1次的照射时间: 6秒
- [0668] • 照射间隔: 120秒
- [0669] <含浸用树脂组合物的粘度测定>
- [0670] 含浸用树脂组合物的粘度在以下的测定条件下测定。
- [0671] • 装置: 流变仪(TA INSTRUMENTS公司制, 制品名“DSR-200”)
- [0672] • 使用板: 40 ϕ 平行板
- [0673] • 板间隙: 0.5mm
- [0674] • 测定频率: 10rad/秒
- [0675] • 升温速度: 2°C/分钟
- [0676] • 应力: 3000dyne/cm²
- [0677] <分布于预浸料表面的树脂的结构解析>
- [0678] 为了评价实施例所得到的预浸料的表面的、基体树脂组合物的反应率, 将在预浸料表面所分布的树脂的结构解析在以下的测定条件下实施。此外, “基体树脂组合物的反应率”是指基体树脂组合物中的成分(B)的反应率, 成分(B)反应而成为成分(E), 从而基体树

脂组合物发生局部粘度变化,因此预浸料表面的黏着性变化,可以由此来确认。

[0679] • 装置:Varian 600UMA FT-IR Microscope (Varian, Inc. 制)

[0680] • ATR使用晶体:Ge

[0681] • 分解能: 4cm^{-1}

[0682] • 积算次数:128次

[0683] • 测定波数范围: $4000\text{cm}^{-1}\sim 700\text{cm}^{-1}$

[0684] • 测定面积: $120\mu\text{m}\times 70\mu\text{m}$

[0685] [含有自由基聚合引发剂(D)和环氧树脂固化剂(C)的母料调制]

[0686] 按照表1所示的组成,将成分(B)、环氧树脂固化剂(C)、固化助剂以及自由基聚合引发剂(D)称量至容器中,搅拌并混合。将其用三辊碾磨机进一步细细地混合,得到母料1-1和1-2。

[0687] [表1]

混合成分(质量份)		母料	母料
		1-1	1-2
成分(B)	B-1	100	0
	B-2	0	100
成分(C)	Dicy	42	42
固化助剂	DCMU	28	28
成分(D)	Irgacure184	20	20

[0689] [实施例1-1]

[0690] <树脂组合物的调制>

[0691] 向溶解釜中称量50质量份的A-1和40质量份的A-2作为成分(A)。将溶解釜加热至 130°C ,将A-1和A-2混合后,将A-1和A-2的混合物冷却至 60°C 左右。接着,向该溶解釜中加入19质量份的事先调制的母料1-1,在 60°C 下搅拌、得到含浸用树脂组合物1-11。

[0692] 对所得到的含浸用树脂组合物1-11测定基于紫外线照射的粘度变化时, 30°C 下的紫外线照射前的粘度为 $6\times 10^2\text{Pa}\cdot\text{s}$,照射1次紫外线时的粘度为 $9\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$,照射2次紫外线时的粘度为 $1.5\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。由这些结果可以确认,能够以紫外线的照射时间或照射次数来控制树脂的增稠。

[0693] <预浸料前体的制造>

[0694] 通过以下的顺序来制造作为预浸料前体的含浸了含浸用树脂组合物1-11的增强纤维片材。作为增强纤维基材,使用2张将碳纤维束1排列而得到的碳纤维束片材。分别称为增强纤维片材(I-1)和增强纤维片材(I-2)。

[0695] 从树脂涂布模具排出维持为 60°C 的含浸用树脂组合物1-11,使含浸用树脂组合物1-11连续地附着在增强纤维片材(I-1)的一面。接着,将增强纤维片材(I-2)与增强纤维片材(I-1)的附着了含浸用树脂组合物1-11的面重叠,在增强纤维片材(I-1)和增强纤维片材(I-2)的外侧的两面供给保护膜,进一步夹持。

[0696] 接着,将用保护膜夹入的增强纤维片材(I-1)和增强纤维片材(I-2)在加压辊通过3次,得到使增强纤维基材含浸了含浸用树脂组合物1-11的预浸料前体。

[0697] 利用溶剂法对所得到的预浸料前体测定增强纤维的单位面积重量(FAW)和树脂含有率,FAW为 $600\text{g}/\text{m}^2$ 、树脂含有率为34质量%。

[0698] <图案的形成>

[0699] 通过以下的方法,制造在一面上具有多个区域作为图案的预浸料,其中所述多个区域的基体树脂组合物,其反应率划分为2个水平。

[0700] 首先,准备图1所示形状的光掩模1。光掩模1是在厚度100 μm 的聚酯基材上以5mm的间隔粘贴直径5mm的圆形的遮光性片材而得到的。在由上述操作所得到的预浸料前体的表面放置光掩模1,利用具有金属卤化物灯(EYE GRAPHICS株式会社制)的紫外线照射装置,从光掩模1上方照射照射量320 mJ/cm^2 (照度计以株式会社oak制作所的“ORCUV-351”为标准。)的紫外线,除去光掩模1。

[0701] 如此得到以如下海岛结构为图案的预浸料1-12,即在海岛结构中基体树脂的反应率低的直径5mm的圆区域形成岛区域,并且岛区域与岛区域的间隔为5mm的海岛结构。

[0702] <构成图案的各区域的基体树脂组合物的结构解析>

[0703] 用所述的ATR法(即<分布于预浸料表面的树脂的结构解析>中记载的方法)解析作为预浸料1-12的紫外线非照射部分的海岛结构的岛区域、和作为紫外线照射部分的海岛结构的海区域的树脂结构,对于1700 cm^{-1} 附近的峰形状,其基于丙烯酰基中所存在的羰基确认到发生显著变化。具体而言,确认了:在作为岛区域的紫外线非照射部分,在1700 cm^{-1} 附近所出现的为双峰,在作为海区域的紫外线照射部分,其变化为单峰。该变化显示,丙烯酰基中与碳-碳双键共轭的羰基的双键变成与其非共轭的双键,在预浸料1-12的紫外线照射部分的海区域上,从表面至利用ATR法检测到的深度为止,基于“由自由基聚合性不饱和化合物(B)的自由基聚合所生成的高分子量成分(即成分(E))”的羰基,与基于“自由基聚合性不饱和化合物(B)”的相比明显较多。

[0704] <图案表面的黏着性解析>

[0705] 作为预浸料1-12的紫外线非照射部分的岛区域和作为照射部分的海区域的黏着性的不同可以如下进行确认:将面积比岛区域小、平滑性十分高的具有底面的圆筒形的玻璃棒(底面积0.28 cm^2 (直径3mm)、长度15mm、重量约10.6g)的玻璃棒的底面向预浸料推压,利用剥离时的触感进行确认,紫外线非照射部分的黏着性高、紫外线照射部分的黏着性弱。

[0706] [(2)与第2方式对应的实施例和比较例]

[0707] 将使用的原料(树脂等)、增强纤维以及各种测定・评价方法等示于以下。

[0708] (黏着性值的测定)

[0709] 预浸料的黏着性的测定在以下的条件下进行。

[0710] • 装置:TAC tester(UBM公司制,制品名“TA-500”)

[0711] • 温度:25 $\pm$ 3 $^{\circ}\text{C}$

[0712] • 湿度:50 $\pm$ 10%RH

[0713] • 探头直径:8mm或20mm(以探头直径20mm测定黏着性值,所得到的结果为93.7kPa以下时,采用该测定值作为黏着性值,所得到的结果超过93.7kPa时,采用以探头直径8mm测定的结果作为黏着性值。)

[0714] • 对预浸料的压制压力:20kPa、40kPa、60kPa、80kPa、93kPa

[0715] • 压制时间:30秒

[0716] • 探头移动速度:0.2mm/s

[0717] (预浸料卷的解开出性的评价)

[0718] 将制造的预浸料卷在温度23 $\pm$ 3 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度50% $\pm$ 10RH的环境下横放静置,经过规定

的时间后,评价预浸料是否从预浸料卷中解开出。将能够容易地良好地解开出者评价为“○”,将无法解开出者评价为“×”。

[0719] (预浸料的粘贴牢固度的评价)

[0720] 将用于评价的预浸料切成长度(0°方向,与增强纤维平行的方向)300mm×宽度(90°方向,与增强纤维垂直的方向)300mm,评价对模具的粘贴牢固度和预浸料之间的粘贴牢固度。将用于评价的预浸料用手用力按压在成形模或其他预浸料上后,评价是否能够用手移动按压后的预浸料。将能够移动的评价为“○”,将不能移动的评价为“×”。成形模使用铝制的模。

[0721] (重置性的评价)

[0722] 准备2张将用于评价的预浸料切成长度(0°方向,与增强纤维平行的方向)300mm×宽度(90°方向,与增强纤维垂直的方向)300mm后的预浸料,将一张强力按压粘贴在成形模上,将另一张预浸料轻轻贴合。之后,评价是否能修正(重置)最上面粘贴的预浸料的位置。将容易重置的评价为“○”,将无法重置的评价为“×”。成形模使用铝制的模。

[0723] [含浸用树脂组合物]

[0724] 含浸用树脂组合物中使用的原料如下所示。

[0725] (原料)

[0726] <成分(A):环氧树脂>

[0727] • A-1:双酚A型液态环氧树脂(三菱化学株式会社制,制品名“jER828”)

[0728] • A-2:异氰酸酯改性环氧树脂(旭化成エポキシ株式会社制,制品名“AER4152”)

[0729] <成分(B):自由基聚合性不饱和化合物>

[0730] • B-1:双酚A二缩水甘油醚丙烯酸加成物(三菱丽阳株式会社制,制品名“DIABEAM UK6105”)

[0731] <成分(C):环氧树脂固化剂>

[0732] • 固化剂:双氰胺(三菱化学株式会社制,制品名“Dicy 15”)

[0733] <固化助剂>

[0734] • 二苯基二甲基脲(DCMU)(保土谷化学工业株式会社制,制品名“DCMU99”)

[0735] <成分(D):自由基聚合引发剂>

[0736] • D-1:α-羟基烷基苯酮(BASF公司制,“Irgacure184”)

[0737] (增强纤维基材)

[0738] • 碳纤维束1:拉伸强度4.2GPa、拉伸弹性模量235GPa、单纤维数50000根、单位面积重量3.8g/m(三菱丽阳株式会社制)

[0739] <基于紫外线照射的、含浸用树脂组合物的粘度变化的测定>

[0740] 在与所述(1)与第1方式对应的实施例和比较例)中的<基于紫外线照射的、含浸用树脂组合物的粘度变化的测定>相同的测定条件下进行测定。

[0741] <含浸用树脂组合物的粘度测定>

[0742] 在与所述(1)与第1方式相对应的实施例和比较例)中的<含浸用树脂组合物的粘度测定>相同的测定条件下进行测定。

[0743] [含有自由基聚合引发剂和环氧树脂固化剂的母料的调制]

[0744] 以表2所示的组成,将成分(B)、成分(C)、固化助剂、和成分(D)称量至容器中,搅拌

并混合。将其在三辊碾磨机中进一步细细地混合,得到含有自由基聚合引发剂和环氧树脂固化剂的母料2-1。

[0745] [表2]

[0746]	混合成分 (质量份)		母料 2-1
	成分 (B)	B-1	100
	成分 (C)	Dicy	42
	固化助剂	DCMU	28
	成分 (D)	Irgacure184	20

[0747] [实施例2-1]

[0748] <含浸用树脂组合物的调制>

[0749] 在溶解釜中称量50质量份的A-1和40质量份的A-2作为成分(A),将溶解釜加热至130℃,将A-1和A-2混合后,将A-1和A-2的混合物冷却至60℃左右。接着,在该溶解釜中加入19质量份的事先调制的母料2-1,在60℃下搅拌、得到含浸用树脂组合物2-11。

[0750] 测定所得到的含浸用树脂组合物2-11的基于紫外线照射的粘度变化时,30℃下的紫外线照射前的粘度为 $6 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$,照射1次紫外线后的粘度为 $9 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$,照射2次紫外线后的粘度为 $1.5 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。由这些结果可确认,可以通过紫外线的照射时间或照射次数来控制树脂的增稠。

[0751] <预浸料前体的制造>

[0752] 使用图5所示的预浸料制造装置10,如下制造预浸料。作为增强纤维基材,使用2张将碳纤维束排列而得到的碳纤维束片材。分别称为增强纤维片材11a(II-1)和增强纤维片材11b(II-2)。

[0753] 从附着装置12的树脂涂布模具12a排出维持在60℃的含浸用树脂组合物2-11,使含浸用树脂组合物2-11附着在增强纤维片材11a(II-1)的一面。接着,使增强纤维片材11b(II-2)与增强纤维片材11a(II-1)的附着了含浸用树脂的面重叠,在重叠的增强纤维片材11a(II-1)和增强纤维片材11b(II-2)的外侧的两面,分别由隔膜供给辊14供给厚度25μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜(三菱树脂株式会社制,制品名“DIAFOIL MRF25”)作为隔膜(14a、14b),进一步进行夹持。

[0754] 接着,将用隔膜(14a、14b)夹持的增强纤维片材(II-1)和(II-2),从外侧用加压装置13中的加压辊13a、13b进行按压,使所述增强纤维片材(II-1)上附着的含浸用树脂组合物2-11含浸在增强纤维片材(II-1)和增强纤维片材(II-2)中,得到含有含浸用树脂组合物2-11的预浸料前体2-12。此外,使预浸料的制造过程之速度为5m/min。

[0755] 对所得到的本发明的预浸料前体2-12,通过溶剂法测定单位面积重量,结果为FAW596g/m²,树脂含有率33.7质量%。目视确认外观,确认到没有起毛,含浸用树脂均匀含浸。

[0756] <紫外线的照射>

[0757] 利用以下的方法,对上述操作中所得到的预浸料前体2-12照射紫外线,制造预浸料2-13。

[0758] 将预浸料前体2-12通过具备金属卤化物灯(EYE GRAPHICS株式会社制)的紫外线照射装置16,照射照射量320mJ/cm²(照度计以株式会社oak制作所的“ORCUV-351”为标准。)

的紫外线,用隔膜卷绕装置17将两面的隔膜剥离,得到连续的预浸料18(2-13)。此外,图5的符号15表示驱动辊。

[0759] <预浸料的卷绕>

[0760] 将上述操作所得到的连续的预浸料2-13在外直径310mm的纸管(卷绕装置19)约卷绕10m,得到预浸料2-13卷绕数圈成滚筒状而形成多层的预浸料卷2-14。所述预浸料卷2-14中,形成邻接的层的预浸料2-13之间相互接触。

[0761] 对所得到的预浸料2-13,进行黏着性值的测定、解开出性的评价、预浸料的粘贴的牢固度的评价、重置性的评价。

[0762] 由于所得到的预浸料2-13和预浸料卷2-14中既没有配置脱模纸也没有配置隔膜,因此在层叠预浸料2-13时,不花费将它们剥离的时间或劳力。此外,这些废弃物也没有产生。将结果示于图6、表3。

[0763] [实施例2-2]

[0764] 与实施例2-1同样地制作预浸料2-23。只是,本实施例中,照射紫外线至紫外线照射量达到 $640\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。将所得到的预浸料2-23与实施例2-1同样地处理,得到预浸料卷2-24。

[0765] 对所得到的预浸料2-23进行黏着性值的测定、解开出性的评价、预浸料的粘贴的牢固度的评价、重置性的评价。

[0766] 由于所得到的预浸料2-23和预浸料卷2-24中既没有配置脱模纸也没有配置隔膜,因此在层叠预浸料时,不花费将它们剥离的时间或劳力。此外,也没有产生那些废弃物。将结果示于图6、表3。

[0767] [比较例2-1]

[0768] 将碳纤维预浸料(三菱丽阳株式会社制,单向碳纤维预浸料,制品名:TR350G175S, FAW175g/m²)模切(パターンカット)成长度(0°方向,与碳纤维平行的方向)300mm×宽度(90°方向,与碳纤维垂直交叉的方向)300mm。进行模切的TR350G175S的、预浸料的粘贴牢固度评价、重置性评价。

[0769] 对于比较例1,按照以下的顺序实施评价来代替预浸料卷的解开出性的评价。

[0770] 在温度 $23\pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\pm 10\%\text{RH}$ 的环境下,与上述同样地将模切的预浸料的隔膜剥离,准备2张在沿着与碳纤维垂直交叉的1条边的全部长度粘贴了 $50\text{mm}\times 300\text{mm}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯制的粘附带(sony chemical制、制品名T4082S)的预浸料,使该2张相对,以使粘贴了粘附带的部分相重叠,以施加相当于80kPa的压力地进行压接,之后立刻打开粘附带贴合部、用左右手抓住,评价是否能够剥离成两张。

[0771] 由该评价,观察到本比较例的二张预浸料的纤维相互交联,预浸料卷的解开出性不需要制作预浸料卷,就可判定为“×”。

[0772] 由于TR350G175S预浸料和预浸料卷中配置有脱模纸和隔膜,因此在预浸料的层叠操作中需要将它们剥离的时间和劳力,此外,它们变成废弃物。将结果示于图6和表3。

[0773] [表3]

[0774]

紫外线照射量		实施例 2-1	实施例 2-2	比较例 2-1
		320mJ/cm ²	640mJ/cm ²	-
粘性值	对预浸料的压制 压力 40kPa	46 kPa	55 kPa	86 kPa
	对预浸料的压制 压力 80kPa	182 kPa	190 kPa	94 kPa
预浸料卷 的卷出性	立刻	○	○	x
	10日后	○	○	-
	30日后	○	○	-
预浸料粘贴的牢固度		○	○	○
重置性		○	○	x

[0775] ((3) 与第3方式相对应的实施例和比较例)

[0776] 将使用的原料(树脂等)、增强纤维以及各种测定和评价方法等示于以下。

[0777] (原料)

[0778] <环氧树脂(A)(以下实施例中称为“成分(A)”)>

[0779] • A-1: 双酚A型液态环氧树脂(三菱化学株式会社制, 制品名“JER828”)

[0780] • A-2: 异氰酸酯改性环氧树脂(旭化成エポキシ株式会社制, 制品名“AER4152”)

[0781] <自由基聚合性不饱和化合物(B)(以下实施例中称为成分(B))>

[0782] • B-1: 双酚A二缩水甘油醚丙烯酸加成物(三菱丽阳株式会社制, 制品名“DIABEAM UK6105”)

[0783] <环氧树脂固化剂(C)>

[0784] • 双氰胺(三菱化学株式会社制, 制品名“Dicy 15”)

[0785] <固化助剂>

[0786] • DCMU: 二苯基二甲基脲(保土谷化学工业株式会社制, 制品名“DCMU99”)

[0787] <自由基聚合引发剂(D)>

[0788] • α-羟基烷基苯酮(BASF公司制, “Irgacure184”)

[0789] (增强纤维基材)

[0790] • 碳纤维束1: 拉伸强度4.2GPa、拉伸弹性模量235GPa、单纤维数50000根、单位面积重量3.8g/m(三菱丽阳株式会社制)

[0791] [含有自由基聚合引发剂(D)和环氧固化剂(C)的母料的调制]

[0792] 以表4所示的组成, 将成分(A)或成分(B)、环氧树脂固化剂(C)、固化助剂和自由基聚合引发剂(D)称量至容器中, 搅拌并混合。将其进一步用三辊碾磨机细细地混合, 得到含有自由基聚合引发剂(D)和环氧树脂固化剂(C)的母料3-1和3-2。

[0793] [表4]

[0794]

混合成分(质量份)		母料 3-1	母料 3-2
成分(A)	A-1	50	-
成分(B)	B-1	-	50
成分(C)	Dicy	42	42
固化助剂	DCMU	28	28
成分(D)	Irgacure184	20	20

[0795] <保护膜的耐拉伸剥离性评价>

[0796] 按照图12所示的那样,评价保护膜的耐牵引剥离性。

[0797] 将50mm×50mm、重200g的金属板141放置在水平的操作台面142上,在该金属板141的上面整面粘贴双面胶带143a,将50mm×50mm尺寸的带保护膜的预浸料144的保护膜145朝下,与金属板141上粘贴的双面胶带143a将端部对齐,重叠贴合。

[0798] 接着,在50mm×50mm×50mm、重325g的金属块146的一面整面粘贴双面胶带143b,将粘贴了双面胶带143b的一面朝下,与在金属板141上用双面胶带143所固定的带保护膜的预浸料144的预浸料部分将端部对齐贴合。

[0799] 如图12所示的那样,将带保护膜的预浸料144用金属板141和金属块146夹住,在将金属块146放置在预浸料144上的状态下静置1分钟制作试验体。

[0800] 以此状态静置1分钟后,抓住金属块146将试验体以大约2cm每秒的速度垂直吊起至10cm的高度。从开始吊起1分钟后的试验体的状态,按照以下所示的2阶段,评价保护膜对预浸料的粘贴的耐牵引剥离性。此外,本评价的环境设为气温 $23\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度设为 $50\pm 10\%$ RH。

[0801] 耐牵引剥离性良好(○)是指预浸料与保护膜粘贴着、吊起金属板的状态。

[0802] 耐牵引剥离性不良(×)是指预浸料与保护膜间产生剥离、金属板落下的状态。

[0803] 实施例、比较例中,本评价中使用的双面胶带143a、143b为日东电工株式会社制的制品名No.5000NS(丙烯酸系粘附材料,厚度0.16mm、 $175\text{g}/\text{m}^2$)。

[0804] 作为保护膜,使用聚乙烯制膜(广积化工株式会社制、制品名polylon film LD、厚度 $25\mu\text{m}$)和聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜(三菱树脂株式会社制、制品名为MRF75、厚度为 $75\mu\text{m}$,一面进行脱模处理,使脱模面朝向预浸料侧),评价保护膜对预浸料的粘贴的耐牵引剥离性。

[0805] <保护膜的耐剪切剥离性评价>

[0806] 将以300mm×600mm的尺寸切取的带保护膜的预浸料,以保护膜面朝下放置在切割机(LASERCK CORPORATION制的切割机、L-2500)的带真空抽吸固定功能的切割台上,通过真空抽吸进行固定。

[0807] 关于用超硬刃以80m/分钟的速度将增强纤维在垂直切断的方向切断后的预浸料,通过以下所示的2个阶段,评价保护膜对预浸料的粘贴力的耐剪切剥离性。此外,本评价的环境设为气温 $23\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\pm 10\%$ RH。

[0808] 耐剪切剥离性良好(○)时,预浸料上粘贴有保护膜,预浸料可被正确地切断。

[0809] 耐剪切剥离性不良(×)时,预浸料与保护膜间产生剥离,预浸料被刀刃拖动、无法正确地切断。

[0810] 作为保护膜,使用聚乙烯制膜(广积化工株式会社制、制品名polylon film LD、厚度 $25\mu\text{m}$)和聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜(三菱树脂株式会社制、制品名为MRF75、厚度 $75\mu\text{m}$,在一面进行脱模处理,使脱模面朝向预浸料侧),评价保护膜对预浸料的粘贴力的耐剪切剥离性。

[0811] <预浸料的黏着性评价>

[0812] 如图8~11所示的那样,评价预浸料的黏着性。

[0813] 将厚度 $25\mu\text{m}$ 、宽度50mm、长度250mm的聚乙烯制膜131和宽度及长度各50mm以上的

预浸料132接触,仅以所述聚乙烯膜的自身重量进行接合,其中使所述预浸料的一边与所述聚乙烯制膜131的长度方向垂直相交,并且其接触范围宽度为50mm、长度为50mm。以在该接合范围上所施加的负荷为均匀的方式放置砝码,保持60秒钟,然后除去所述砝码134。此外,图9中的符号135表示操作台面。

[0814] 接着,如图10所示,用手指136抓住所述聚乙烯制膜的长度50mm的边中的、不与所述预浸料接合的边侧,在避免对所述聚乙烯制膜131和所述预浸料132的接合范围施加剥离力的范围内,将其折转至使其剥离的方向。

[0815] 在之后3秒以内,如图11所示那样,使层叠有所述聚乙烯制膜131的所述预浸料132静静地垂直立起并保持。

[0816] 评价所述聚乙烯制膜131是否从开始垂直保持之后10秒以内从所述预浸料132完全剥离。

[0817] 使用5g、7g、15g、30g、60g、150g、300g、600g、以及1200g的9种砝码134进行试验,将10秒以内聚乙烯制膜131未剥离的最轻的砝码134的重量作为黏着性指标的基础值。另外,即使在使用1200g的砝码进行评价时,也所述聚乙烯制膜131在10秒以内剥离的,将1200g作为黏着性的指标的基础值。

[0818] 重复该操作3次,将所得到的黏着性指标的基础值的算术平均作为黏着性的指标。

[0819] 为了防止所述预浸料132的弯曲,在所述预浸料132的、与所述聚乙烯制膜131层叠面相反的面层叠厚度1mm、长度35cm、宽度20cm的不锈钢制的板133。聚乙烯制膜131使用广积化工株式会社的polylon film LD(制品名)。此外,本评价的环境设定为气温 $23\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\pm 10\%\text{RH}$ 。

[0820] [实施例3-1]

[0821] <含浸用树脂组合物的调制>

[0822] 向玻璃烧瓶中称量1.71质量份的成分A-1、2.29质量份的A-2,使用油浴加热至 130°C 、混合、得到基体树脂3-11。将所述基体树脂3-11冷却至 60°C 左右。接着,向玻璃烧瓶中称量64.25质量份的基体树脂3-11、15.25质量份的成分A-1、16.00质量份预先调制的母料3-1,使用水浴加热至 60°C 混合后,向其中称量并添加4.50质量份的成分B-1,接着在 60°C 下加热搅拌,得到表5所示的含浸用树脂组合物3-12。

[0823] <预浸料的制造>

[0824] 使用图7所示的预浸料制造装置110,如下所示地制造预浸料。作为增强纤维基材,使用了2张将碳纤维束并丝而得到的碳纤维束片材。分别称作增强纤维片材111a(III-1)和增强纤维片材111b(III-2)。

[0825] 从附着装置112的树脂涂布模具112a排出维持在 60°C 的含浸用树脂组合物3-12,使含浸用树脂组合物3-12附着在增强纤维片材111a(III-1)的一面。接着,将增强纤维片材111b(III-2)与增强纤维片材111a(III-1)的附着了含浸用树脂组合物3-12的面重叠,对重叠的增强纤维片材111a(III-1)和增强纤维片材111b(III-2)的外侧的两面分别由隔膜供给给辊114供给隔膜(114a,114b),进一步进行夹持。

[0826] 接着,从外侧用加压装置113的加压辊113a、113b推压用隔膜(114a,114b)夹持的增强纤维片材111a(III-1)和增强纤维片材111b(III-2),使所述增强纤维片材111a(III-1)上附着的含浸用树脂组合物3-12含浸于增强纤维片材111a(III-1)和增强纤维片材111b

(III-2)中,通过隔膜卷绕装置115剥离两面的隔膜,得到预浸料前体3-13。此外,图7的符号118表示驱动辊。

[0827] 接着,向所得到的预浸料前体3-13的两面供给聚乙烯制的保护膜117(广积化工株式会社制,制品名polylon film LD,厚度25 μ m),通过保护膜压接辊121与预浸料前体3-13贴合。

[0828] 能量线照射装置116中使用金属卤化物灯(EYE GRAPHICS株式会社制),对预浸料前体3-13的两面分别照射照射量320mJ/cm²的紫外线、得到预浸料120(3-14)。此外,预浸料120的制造线速度设为5m/min。预浸料120通过卷绕装置119卷绕。

[0829] 通过溶剂法对所得到的预浸料3-14测定增强纤维的单位面积重量(FAW)和树脂含有率,结果FAW为612g/m²,树脂含有率为31质量%。此外,将所得到的预浸料3-14的保护膜粘贴的耐拉伸剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价、预浸料的黏着性评价的结果示于表6。

[0830] [实施例3-2]

[0831] <含浸用树脂组合物的调制>

[0832] 向玻璃烧瓶中称量50质量份的A-1、40质量份的A-2作为成分(A),使用油浴加热至130℃并混合后,将A-1和A-2的混合物冷却至60℃左右。将其移至捏合机中,添加19质量份事先调制的母料3-1,在60℃下搅拌,得到表5所示组成的含浸用树脂组合物3-21。

[0833] <预浸料的制造>

[0834] 使用图7所示的预浸料制造装置,使用碳纤维束和含浸用树脂组合物3-21,以与实施例1相同的方法制造预浸料3-24。

[0835] 所得到的预浸料3-24的FAW为595g/m²、树脂含有率为33质量%。另外,将所得到的预浸料3-24的保护膜粘贴的耐拉伸剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价、预浸料的黏着性评价的结果示于表6。

[0836] [实施例3-3]

[0837] <含浸用树脂组合物的调制>

[0838] 通过与实施例3-2相同的方法,得到表5所示组成的含浸用树脂组合物3-31。

[0839] <预浸料的制造>

[0840] 使用图7所示的预浸料制造装置,使用碳纤维束和含浸用脂组合物3-31,以与实施例3-1相同的方法制造预浸料3-34。

[0841] 所得到的预浸料3-34的FAW为598g/m²,树脂含有率为32质量%。此外,将所得到的预浸料3-34的保护膜粘贴的耐拉伸剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价、预浸料的黏着性评价的结果示于表6。

[0842] [实施例3-4]

[0843] <含浸用树脂组合物的调制>

[0844] 通过与实施例3-2相同的方法,如表5所示地变更组成,得到基体树脂组合物3-41。

[0845] <预浸料的制造>

[0846] 使用图7所示的预浸料制造装置,使用碳纤维束和基体树脂组合物3-41,以与实施例3-1相同的方法制造预浸料3-44。

[0847] 所得到的预浸料3-44的FAW为599g/m²,树脂含有率为31质量%。此外,将所得到的

预浸料3-44的保护膜粘贴的耐拉伸剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价、预浸料的黏着性评价的结果示于表6。

[0848] [实施例3-5]

[0849] <预浸料的制造>

[0850] 使用图7所示的预浸料制造装置,使用碳纤维束和基体树脂组合物3-21,进而作为保护膜,使用聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜(三菱树脂株式会社制,制品名MRF75,厚度75 μm ,在一面进行脱模处理,使脱模处理面朝向预浸料侧)以代替聚乙烯制膜,以与实施例3-1相同的方法制造预浸料3-54。

[0851] 所得到的预浸料3-54的FAW为601g/m²,树脂含有率为32质量%。此外,将所得到的预浸料3-54的保护膜粘贴的耐牵引伸剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价的结果示于表6。

[0852] [实施例3-6]

[0853] <预浸料的制造>

[0854] 使用图7所示的预浸料制造装置,如下所示地制造预浸料。作为增强纤维,使用了碳纤维束。

[0855] 通过树脂涂布模具112a排出维持在60℃的含浸用树脂组合物3-21,使含浸用树脂组合物3-21附着在增强纤维片材111a(III-1)的一面。接着,将增强纤维片材111b(III-2)与增强纤维片材111a(III-1)的附着了含浸用树脂组合物3-21的面重叠,在重叠的增强纤维片材111a(III-1)和增强纤维片材111b(III-2)的外侧的两面分别供给聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜(三菱树脂株式会社制,制品名MRF75,厚度75 μm ,在一面进行脱模处理,使脱模面朝向预浸料侧)作为隔膜兼保护膜(114a,114b),进一步进行夹持。

[0856] 接着,将用膜(114a,114b)夹持的增强纤维片材111a(III-1)和增强纤维片材111b(III-2)从外侧用加压装置113中的加压辊113a、113b推压,使所述增强纤维片材111a(III-1)上附着的含浸用树脂组合物3-21含浸于增强纤维片材111a(III-1)和增强纤维片材111b(III-2)中,得到预浸料前体3-63。

[0857] 接着,在保持预浸料前体3-63的表面上粘贴的聚对苯二甲酸乙二醇酯制保护膜的状态下(即未剥离),使用能量线照射装置116中的金属卤化物灯(EYE GRAPHICS株式会社制),对预浸料前体3-63的两面分别照射照射量320mJ/cm²的紫外线,得到预浸料3-64。此外,将预浸料3-64的制造过程之速度设为5m/min。

[0858] 利用溶剂法对所得到的预浸料3-64测定增强纤维的单位面积重量(FAW)和树脂含有率,结果FAW为612g/m²、树脂含有率为31质量%。另外,将所得到的预浸料3-64的保护膜粘贴的耐牵引剥离性评价、保护膜粘贴力耐剪切剥离性评价的结果示于表6。

[0859] [比较例3-1]

[0860] <预浸料的制造>

[0861] 与实施例3-1同样地制造预浸料前体,从所述预浸料前体的两面剥离隔膜(114a,114b)。

[0862] 接着,不在所述预浸料前体的任一面粘贴保护膜,使用能量线照射装置116中的金属卤化物灯(EYE GRAPHICS株式会社制),对预浸料前体的两面分别照射照射量320mJ/cm²的紫外线、得到预浸料3-74。此外,将预浸料的制造过程之速度设定为5m/min。

[0863] 所得到的预浸料3-74的FAW和树脂含有率与预浸料3-14相同。此外,对于预浸料3-74,在进行保护膜的耐牵引剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价之前,将聚乙烯制的保护膜(广积化工株式会社制,制品名polylon film LD,厚度25 μ m)载置以及压接在预浸料3-74的表面。基于保护膜压接辊121的预浸料和保护膜的压接条件,在预浸料牵引速度5m/分钟、线压约600N/m下实施。

[0864] 此外,在预浸料表面载置以及压接保护膜的工序的实施环境为气温15 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C。将保护膜粘贴的耐牵引剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价的结果示于表7。

[0865] [比较例3-2]

[0866] <预浸料的制造>

[0867] 使用图7所示的预浸料制造装置,使用碳纤维束和含浸用树脂组合物3-21,以与比较例3-1相同的方法制造预浸料3-84。

[0868] 所得到的预浸料3-84的FAW和树脂含有率与预浸料3-24相同。

[0869] 另外,保护膜的载置以及压接与比较例3-1相同。将保护膜的耐牵引剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价的结果示于表7。

[0870] [比较例3-3]

[0871] <预浸料的制造>

[0872] 使用图7所示的预浸料制造装置,使用碳纤维束和含浸用树脂组合物3-31,以与比较例3-1相同的方法制造预浸料3-94。

[0873] 所得到的预浸料3-94的FAW和树脂含有率与预浸料3-34相同。

[0874] 另外,保护膜的载置以及压接也与比较例3-1相同。将保护膜的耐牵引剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价的结果示于表7。

[0875] [比较例3-4]

[0876] <预浸料的制造>

[0877] 使用图7所示的预浸料制造装置,使用碳纤维束和含浸用树脂组合物3-41,以与比较例3-1相同的方法制造预浸料3-104。

[0878] 所得到的预浸料3-104的FAW和树脂含有率与预浸料3-44相同。

[0879] 另外,保护膜的载置・压接也与比较例3-1相同。将保护膜的耐牵引剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价的结果示于表7。

[0880] [比较例3-5]

[0881] <预浸料的制造>

[0882] 使用图7所示的预浸料制造装置,使用碳纤维束和含浸用树脂组合物3-21,以与比较例3-1相同的方法制造预浸料3-114。

[0883] 所得到的预浸料3-114的FAW和树脂含有率与预浸料3-24相同。

[0884] 另外,保护膜的载置以及压接也与比较例3-1相同。其中,对于预浸料3-114,作为保护膜使用了聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜(三菱树脂株式会社制,制品名MRF75,厚度75 μ m,在一面进行脱模处理,使脱模面朝向预浸料侧)。将保护膜的耐牵引剥离性评价、保护膜的耐剪切剥离性评价的结果示于表7。

[0885] [表5]

[0886]

混合成分(质量份)		含浸用树脂	含浸用树脂	含浸用树脂	含浸用树脂
		组合物3-11	组合物3-21	组合物3-31	组合物3-41
成分(A)	A-1	55.0	50.0	35.0	30.0
	A-2	40.0	40.0	40.0	40.0
成分(B)	B-1	5.0	10.0	25.0	30.0
成分(C)	Dicy	4.2	4.2	4.2	4.2
固化助剂	DCMU	2.8	2.8	2.8	2.8
成分(D)	Irgacure184	2.0	2.0	2.0	2.0

[0887]

[表6]

[0888]

		实施例 3-1	实施例 3-2	实施例 3-3	实施例 3-4	实施例 3-5	实施例 3-5
		含浸用树脂 组合物3-11	含浸用树脂 组合物3-21	含浸用树脂 组合物3-31	含浸用树脂 组合物3-41	含浸用树脂 组合物3-21	含浸用树脂 组合物3-21
		丙烯酸酯 3-14	丙烯酸酯 3-24	丙烯酸酯 3-34	丙烯酸酯 3-44	丙烯酸酯 3-54	丙烯酸酯 3-54
膜载置 工序	含浸用树脂组合物	有	有	有	有	有	有
	预浸料	有	有	有	有	有	有
	预浸料制造中载置工序(有/无)	有	有	有	有	有	有
	保护膜的种类(PE/PET)	PE	PE	PE	PE	PET	PET
	保护膜的耐剥离性评价	○	○	○	○	○	○
评价	保护膜粘附的耐剥离性评价	○	○	○	○	○	○
	保护膜粘附力耐剪切剥离性评价	5.0	5.3	5.0	7.0	—	—
	紫外光照射前	x	x	x	x	—	—
	紫外光照射后	54.5	82.5	1200	不能粘接	—	—
		○	○	○	○	—	—

[0889] [表7]

[0890]

		比较例 3-1	比较例 3-2	比较例 3-3	比较例 3-4	比较例 3-5
含浸用树脂组合物		含浸用树脂 组合物3-11	含浸用树脂 组合物3-21	含浸用树脂 组合物3-31	含浸用树脂 组合物3-41	含浸用树脂 组合物3-21
预浸料		预浸料 3-74	预浸料 3-84	预浸料 3-94	预浸料 3-104	预浸料 3-114
膜载置 工序	预浸料制造中载置工序 (有/无)	无	无	无	无	无
	保护膜的种类型 (PE/PET)	PE	PE	PE	PE	PET
	保护膜粘贴的耐剥离评价	×	×	×	×	×
	保护膜粘贴力耐剪切剥离性评价	×	×	×	×	×
评价	粘性评价	紫外线的照射前	—	—	—	—
		粘性的指标	—	—	—	—
		紫外线的照射后	—	—	—	—
		粘性的指标	—	—	—	—
			—	—	—	—
			—	—	—	—

[0891] ((4)与第4方式相对应的实施例和比较例)

- [0892] 将本实施例和比较例中使用的材料或物资、以及各种测定和评价方法等示于以下。
- [0893] (含浸用树脂组合物的原料)
- [0894] <环氧树脂(A)(以下称“成分(A)”)>
- [0895] • A-1:双酚A型液态环氧树脂(三菱化学株式会社制,制品名“JER828”)
- [0896] • A-2:异氰酸酯改性环氧树脂(旭化成エポキシ株式会社制,制品名“AER4152”)
- [0897] <自由基聚合性不饱和化合物(B)(以下称“成分(B)”)>
- [0898] • B-1:双酚A二缩水甘油醚丙烯酸加成物(三菱丽阳株式会社制,制品名“DIABEAM UK6105”)
- [0899] • B-2:酚醛清漆型缩水甘油醚丙烯酸加成物(DIC株式会社制,“DICLITE UE-8740”)
- [0900] <环氧树脂固化剂(C)>
- [0901] • 双氰胺(三菱化学株式会社制,制品名“Dicy 15”)
- [0902] <固化助剂>
- [0903] • DCMU:二苯基二甲基脲(保土谷化学工业株式会社制,制品名“DCMU99”)
- [0904] <自由基聚合引发剂(D)>
- [0905] • α -羟基烷基苯酮(BASF公司制,“Irgacure184”)
- [0906] (增强纤维基材)
- [0907] • 碳纤维束2:拉伸强度4.1GPa、拉伸弹性模量240GPa、纤丝数50000根、单位面积重量3.75g/m(三菱丽阳株式会社制)
- [0908] (光透过性膜)
- [0909] • F-1:厚度25 μ m聚酯制剥离膜(三菱树脂株式会社制,制品名“Diafoil MRF25”)
- [0910] • F-2:厚度38 μ m聚酯制剥离膜(三菱树脂株式会社制,制品名“Diafoil MRZ38”)
- [0911] • F-3:厚度50 μ m聚酯制剥离膜(三菱树脂株式会社制,制品名“Diafoil MRF50”)
- [0912] • F-4:厚度75 μ m聚酯制剥离膜(三菱树脂株式会社制,制品名“Diafoil MRF75”)
- [0913] • F-5:厚度100 μ m聚酯制剥离膜(三菱树脂株式会社制,制品名“Diafoil MRV100”)
- [0914] (剥离纸)
- [0915] • F-6:厚度100 μ m剥离纸(lintec公司制,制品名“CFP-45”)
- [0916] (测定・评价方法)
- [0917] <含浸用树脂组合物的基于紫外线照射的粘度变化测定>
- [0918] 在以下的测定条件下测定经实施例和比较例所得到的含浸用树脂组合物的、基于紫外线照射的粘度变化。
- [0919] • 测定机器:(Reologica Instruments A.B.公司制,制品名“VAR-100”)
- [0920] • 试验模式:高速振动
- [0921] • 测定温度:30℃
- [0922] • 板尺寸:8mm ϕ
- [0923] • 间隙:0.05mm
- [0924] • 应力:700Pa
- [0925] • 频率:1.59Hz

- [0926] • 紫外线强度 ($\lambda=365\text{nm}$) : $50\text{mW}/\text{cm}^2$
- [0927] • 照射时间: 6秒
- [0928] • 照射间隔和次数: 每隔120秒的间隔照射2次。
- [0929] • 粘度测定: 从紫外线照射前, 持续实时测定含浸用树脂组合物的粘度, 以紫外线照射前、从第1次照射紫外线开始120秒后的粘度、从第2次照射紫外线开始120秒后的粘度作为代表值, 记载于表9。

[0930] <光透过性膜的剥离性评价>

[0931] 将通过实施例和比较例所得到的第2层叠体(通过图14的卷绕装置219所卷绕的层叠体)搭在光透过性膜回收装置230的卷去装置221上, 通过驱动辊218以5m/分钟的速度放出, 用膜剥离导辊217将预浸料上面的光透过性膜剥离, 以与预浸料制造速度相同的速度通过膜卷绕装置215回收光透过性膜(参照图14)。

[0932] 按照以下的标准评价膜剥离性。此外, 本评价的环境为气温 $30^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $40\% \pm 15\%$ 。

[0933] 膜剥离性良好(○)时, 从预浸料边端部渗出的基体树脂组合物从回收的膜侧被良好地剥离, 以附着在预浸料的两边端部侧的状态被保持。

[0934] 膜剥离性不良(×)时, 从预浸料边端部渗出的基体树脂组合物, 以附着在所剥离的膜侧的状态, 被卷绕至膜卷绕装置。

[0935] [含有自由基聚合引发剂(D)和环氧树脂固化剂(C)的母料的调制]

[0936] 以表8所示的组成, 将成分(A)或成分(B)、和环氧树脂固化剂(C)、固化助剂、以及自由基聚合引发剂(D)称量至容器中, 搅拌并混合。将其通过三辊碾磨机进一步细细地混合, 得到含有自由基聚合引发剂(D)和环氧树脂固化剂(C)的母料4-1~4-3。

[0937] [表8]

混合成分(质量份)		母料	母料	母料
		4-1	4-2	4-3
成分(A)	A-1	-	-	100
	B-1	100	-	-
成分(B)	B-2	-	100	-
	Dicy	42	42	42
成分(C)	DCMU	28	28	28
成分(D)	Irgacure184	20	20	20

[0938] [实施例4-1]

[0940] <含浸用树脂组合物的调制>

[0941] 向玻璃烧瓶称量50质量份的A-1、40质量份的A-2作为成分(A), 使用油浴加热至 130°C 并混合后, 将A-1和A-2的混合物冷却至 60°C 左右。将其移至捏合机, 加入19质量份事先调制的母料4-1, 在 60°C 下搅拌, 得到表8所示的含浸用树脂组合物4-11。对含浸用树脂组合物4-11, 依照所述<含浸用树脂组合物的、基于紫外线照射的粘度变化测定>, 测定紫外线照射前后的粘度。将结果记载于表9。

[0942] <预浸料(第2层叠体B1)的制造方法>

[0943] 使用图13所示的预浸料制造装置210, 如下所示地制造第2层叠体B1。此外, 作为增强纤维基材, 使用2张将碳纤维束并丝而得到的碳纤维束片材。各称作增强纤维片材211a

(IV-1)和增强纤维片材211b(IV-2)。

[0944] 通过附着装置212的树脂涂布模具212a排出维持在60℃的含浸用树脂组合物4-11,使含浸用树脂组合物4-11附着在增强纤维片材211a(IV-1)的一面。接着,将增强纤维片材211b(IV-2)与增强纤维片材211a(IV-1)的附着了含浸用树脂组合物4-11的面重叠,向重叠的增强纤维片材211a(IV-1)和增强纤维片材211b(IV-2)的外侧的两面,通过各膜供给辊214分别供给膜(214a,214b),进一步夹持。作为所述膜,使用聚酯膜F-1。

[0945] 接着,利用加压装置213用加压辊213a、213b和213c,从膜214a和214b的外侧对增强纤维片材211a(IV-1)以及增强纤维片材211b(IV-2)加压,使所述增强纤维片材(IV-1)上附着的含浸用树脂组合物4-11含浸于增强纤维片材211a(IV-1)和增强纤维片材211b(IV-2)中。加压辊213a、213b和213c的直径均为500mm,加压力以设置的测力传感器的值计为1000Kgf。

[0946] 另外,控制加压辊213a、213b以及213c的各上下辊的空间距离,调整所得到的预浸料前体的宽度变化,在通过加压辊213a时,将增强纤维片材211a(IV-1)和211b(IV-2)从290mm扩幅至308mm,在通过加压辊213b时,从308mm扩幅至313mm,在通过加压辊213c时,从313mm扩幅至315mm,得到第1层叠体A1。

[0947] 在所得到的第1层叠体A1中的预浸料前体的两边端部产生了在含浸工序中挤出的含浸用树脂组合物4-11。在所述预浸料前体的两边端部外侧,以宽度15mm以内的范围渗出含浸用树脂组合物4-11。

[0948] 接着,对所得到的第1层叠体A1的上面以及所述渗出的含浸用树脂组合物4-11部分,使用紫外线照射装置216中的金属卤化物灯(EYE GRAPHICS株式会社制),照射照射量 $320\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线,得到第2层叠体B1。所得到的第2层叠体B1通过卷绕装置219被卷绕。此外,将预浸料220的制造过程之速度设定为 $5\text{m}/\text{min}$ 。

[0949] 第2层叠体B1中的增强纤维片材(IV-1和IV-2)的单位面积重量(FAW)和树脂含有率,FAW为 $600\text{g}/\text{m}^2$,树脂含有率为33质量%。

[0950] 使用所得到的第2层叠体B1,依照所述<光透过性膜的剥离性评价>评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0951] [实施例4-2]

[0952] 除了使基于紫外线照射装置216的紫外线照射量为 $640\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以外,以与实施例4-1相同的方法,制造第2层叠体B2。

[0953] 第2层叠体B2中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率,均与第2层叠体B1相同。另外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-11的宽度也与实施例4-1同样地在15mm以内。对于所得到的第2层叠体B2,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0954] [实施例4-3]

[0955] 作为由膜供给辊214供给的膜,使用聚酯膜F-2,除此以外,以与实施例4-1相同的方法制造第2层叠体B3。

[0956] 第2层叠体B3中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-11的宽度也与实施例4-1同样,在15mm以内。对所得到的第2层叠体B3,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结

果示于表10。

[0957] [实施例4-4]

[0958] 作为由膜供给辊214供给的膜,使用聚酯膜F-2,将基于紫外线照射装置216的紫外线照射量设定为 $640\text{mJ}/\text{cm}^2$,除此以外,以与实施例4-1相同的方法制造第2层叠体B4。

[0959] 第2层叠体B4中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-11的宽度也与实施例4-1同样地为15mm以内。对所得到的第2层叠体B4,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0960] [实施例4-5]

[0961] 作为由膜供给辊214供给的膜,使用聚酯膜F-3,除此以外,以与实施例4-1相同的方法制造第2层叠体B5。

[0962] 第2层叠体B5中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-11的宽度也与实施例4-1同样为15mm以内。对所得到的第2层叠体B5,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0963] [实施例4-6]

[0964] 作为由膜供给辊214供给的膜,使用聚酯膜F-3,将基于紫外线照射装置216的紫外线照射量设定为 $640\text{mJ}/\text{cm}^2$,除此以外,以与实施例4-1相同的方法制造第2层叠体B6。

[0965] 第2层叠体B6中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-11的宽度也与实施例4-1同样地为15mm以内。对所得到的第2层叠体B6,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0966] [实施例4-7]

[0967] 作为由膜供给辊214供给的膜,使用聚酯膜F-4,除此以外,以与实施例4-1相同的方法制造第2层叠体B7。

[0968] 第2层叠体B7中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-11的宽度也与实施例4-1同样为15mm以内。对所得到的第2层叠体B7,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0969] [实施例4-8]

[0970] 作为由膜供给辊214供给的膜,使用聚酯膜F-4,将基于紫外线照射装置216的紫外线照射量设定为 $640\text{mJ}/\text{cm}^2$,除此以外,以与实施例4-1相同的方法制造第2层叠体B8。

[0971] 第2层叠体B8中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-11的宽度也与实施例4-1同样为15mm以内。对所得到的第2层叠体B8,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0972] [实施例4-9]

[0973] 作为由膜供给辊214供给的膜,使用聚酯膜F-5,除此以外,以与实施例4-1同样的方法制造第2层叠体B9。

[0974] 第2层叠体B9中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。另外，在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-1的宽度也与实施例4-1同样地为15mm以内。对所得到的第2层叠体B9，与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0975] [实施例4-10]

[0976] 作为由膜供给辊214供给的膜，使用聚酯膜F-5，将基于紫外线照射装置216的紫外线照射量设为 $640\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，除此以外，以与实施例4-1同样的方法制造第2层叠体B10。

[0977] 第2层叠体B10中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外，在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-1的宽度也与实施例4-1同样地为15mm以内。对所得到的第2层叠体B10，与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0978] [实施例4-11]

[0979] <含浸用树脂组合物4-21的调制>

[0980] 向玻璃烧瓶中称量50质量份的A-1、40质量份的A-2作为成分(A)，使用油浴加热至 130°C 并混合后，将A-1和A-2的混合物冷却至 60°C 左右。将其移至捏合机中，加入19质量份事先调制的母料4-2，在 60°C 下搅拌，得到表9所示的含浸用树脂组合物4-21。对于含浸用树脂组合物4-21，依照所述<含浸用树脂组合物的、基于紫外线照射的粘度变化测定>，测定紫外线照射前后的粘度。将结果记载于表9。

[0981] <预浸料(第2层叠体B)的制造>

[0982] 使用含浸用树脂组合物4-21代替含浸用树脂组合物4-11，除此以外，以与实施例4-1同样的方法制造第2层叠体B11。

[0983] 第2层叠体B11中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。另外，在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-21的宽度也与实施例4-1同样，为15mm以内。对所得到的第2层叠体B11，与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0984] [实施例4-12]

[0985] 使用含浸用树脂组合物4-21代替含浸用树脂组合物4-1，将基于紫外线照射装置216的紫外线照射量设定为 $640\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，除此以外，以与实施例4-1同样的方法制造第2层叠体B12。

[0986] 第2层叠体B12中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外，在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-21的宽度也与实施例4-1同样，为15mm以内。对所得到的第2层叠体B12，与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表10。

[0987] [比较例4-1]

[0988] <含浸用树脂组合物4-31的调制>

[0989] 向玻璃烧瓶中称量40质量份的A-1、40质量份的A-2作为成分(A)，使用油浴加热至 130°C 并混合后，将A-1和A-2的混合物冷却至 60°C 左右。将其移至捏合机中，添加19质量份事先调制的母料4-3，在 60°C 下搅拌，得到表9所示的含浸用树脂组合物4-31。对含浸用树脂组合物4-31，依照所述<含浸用树脂组合物的、基于紫外线照射的粘度变化测定>，测定紫

紫外线照射前后的粘度。将结果记载于表9。

[0990] <预浸料(层叠体B)的制造>

[0991] 使用含浸用树脂组合物4-31代替含浸用树脂组合物4-11,将基于紫外线照射装置216的紫外线照射量设定为640mJ/cm²,除此以外,以与实施例4-1同样的方法制造第2层叠体B13。

[0992] 第2层叠体B13中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-31的宽度也与实施例4-1同样地为15mm以内。对所得到的第2层叠体B13,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表11。

[0993] [比较例4-2]

[0994] 由膜供给辊214供给剥离纸F-6,将基于紫外线照射装置216的紫外线照射量设定为640mJ/cm²,除此以外,以与实施例4-1同样的方法制造第2层叠体B14。

[0995] 第2层叠体B14中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-11的宽度与实施例4-1同样地为15mm以内。对所得到的第2层叠体B14,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表11。

[0996] [比较例4-3]

[0997] 除了不实施基于紫外线照射装置216的紫外线照射量(照射量0mJ/cm²)以外,以与实施例4-1同样的方法制造第2层叠体B15。

[0998] 第2层叠体B15中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-11的宽度也与实施例4-1同样、为15mm以内。对所得到的第2层叠体B15,与实施例4-1同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表11。

[0999] [比较例4-4]

[1000] 使用含浸用树脂组合物4-2代替含浸用树脂组合物4-11,除此以外,以与比较例4-3相同的方法制造第2层叠体B16。

[1001] 第2层叠体B16中的增强纤维片材的FAW、树脂含有率均与第2层叠体B1相同。此外,在预浸料前体的两边端部外侧渗出的含浸用树脂组合物4-21的宽度也与比较例4-3同样地为15mm以内。对所得到的第2层叠体B16,与比较例4-3同样地评价光透过性膜的剥离性。将结果示于表11。

[1002] [表9]

		含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-21	含浸用 树脂组合物 4-31
成分(A)	A-1	50	50	50
	A-2	40	40	40
成分(B)	B-1	10	-	-
	B-2	-	10	-
成分(C)	Dicy	4.2	4.2	4.2
固化助剂	DCMU	2.8	2.8	2.8
成分(D)	Irgacure184	2.0	2.0	2.0
树脂粘度(30℃)	UV非照射 (Pa·sec)	577	478	983
	照射1次UV (Pa·sec)	9300	18800	768
	照射2次UV (Pa·sec)	15300	29000	734

[1003]

[1004] [表10]

	实施例 4-1	实施例 4-2	实施例 4-3	实施例 4-4	实施例 4-5	实施例 4-6	实施例 4-7	实施例 4-8	实施例 4-9	实施例 4-10	实施例 4-11	实施例 4-12
	第2层叠体 B1	第2层叠体 B2	第2层叠体 B3	第2层叠体 B4	第2层叠体 B5	第2层叠体 B6	第2层叠体 B7	第2层叠体 B8	第2层叠体 B9	第2层叠体 B10	第2层叠体 B11	第2层叠体 B12
含浸用 树脂组合物	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-21	含浸用 树脂组合物 4-21
膜	F-1	F-1	F-2	F-2	F-3	F-3	F-4	F-4	F-5	F-5	F-1	F-1
紫外线强度 (mJ/cm ²)	320	640	320	640	320	640	320	640	320	640	320	640
膜剥离性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[1006] [表11]

[1007]

	比较例 4-1	比较例 4-2	比较例 4-3	比较例 4-4
	第2层叠体 B13	第2层叠体 B14	第2层叠体 B15	第2层叠体 B16
含浸用 树脂组合物	含浸用 树脂组合物 4-31	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-11	含浸用 树脂组合物 4-21
膜	F-1	F-6	F-1	F-1
紫外线强度 (mJ/cm ²)	640	640	0	0
膜剥离性	×	×	×	×

[1008] 产业上的利用可能性

[1009] 根据本发明方式,能够制造处理性优异、并且在纤维增强复合材料中不产生空隙、还能够容易地制造曲面形状的成形品的预浸料。

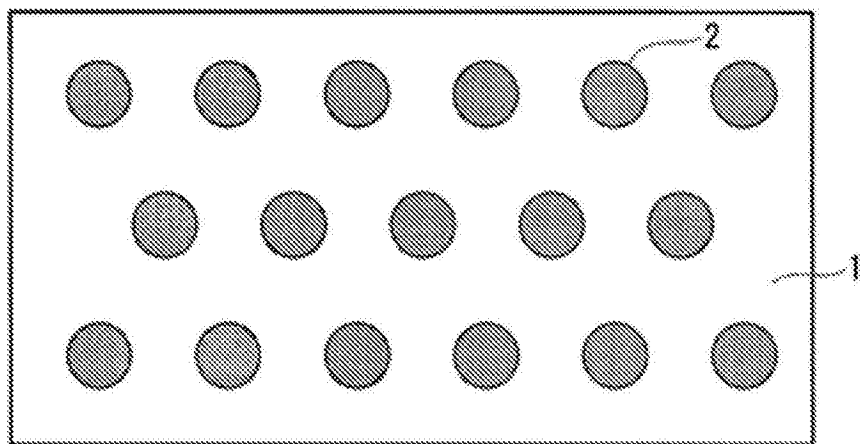


图1

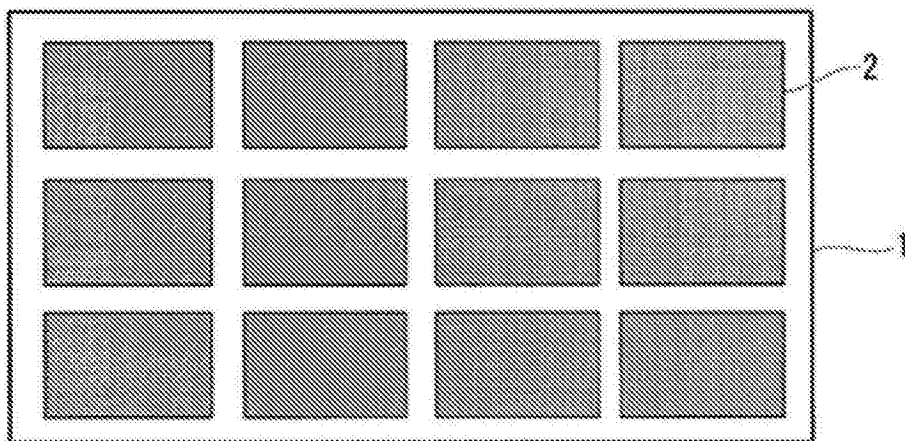


图2

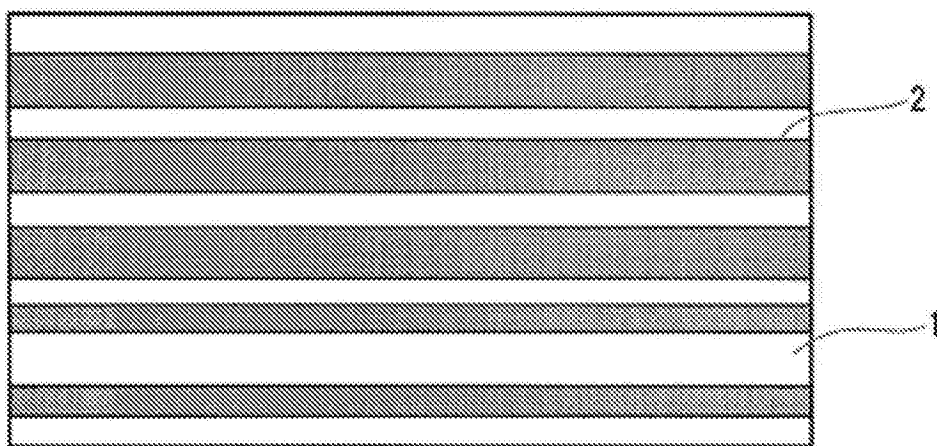


图3

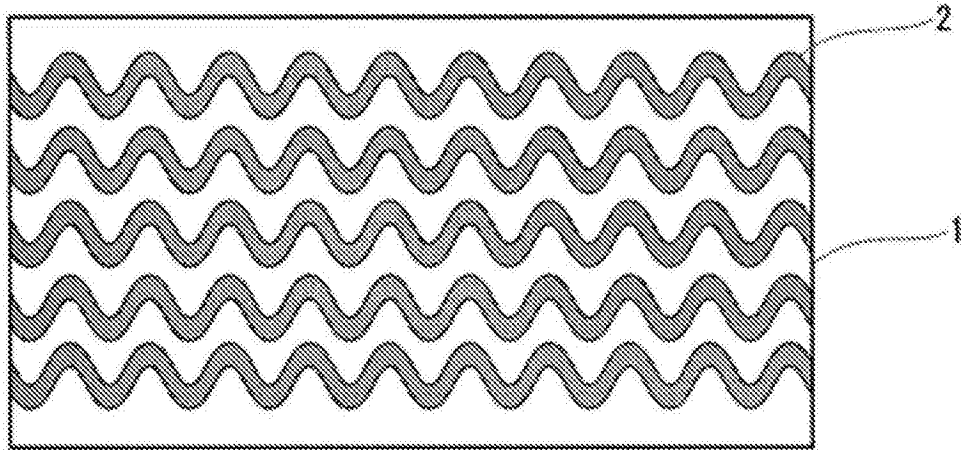


图4

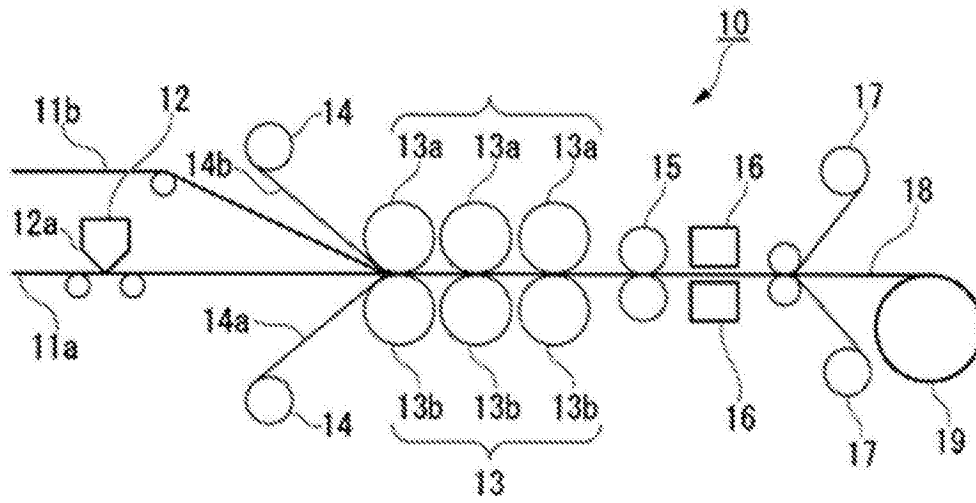


图5

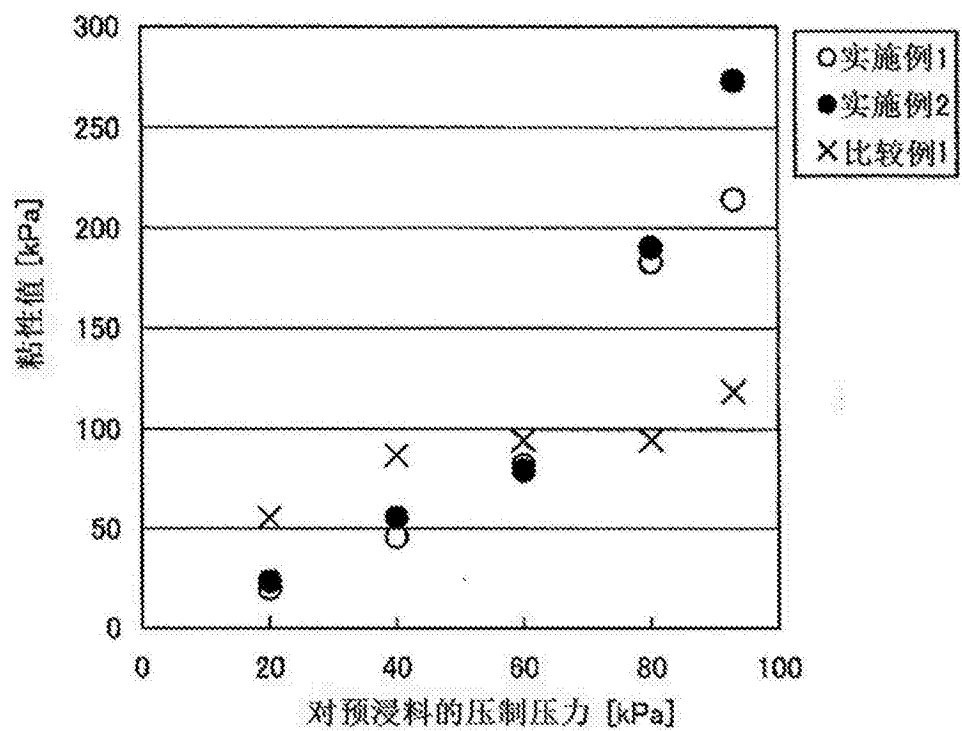


图6

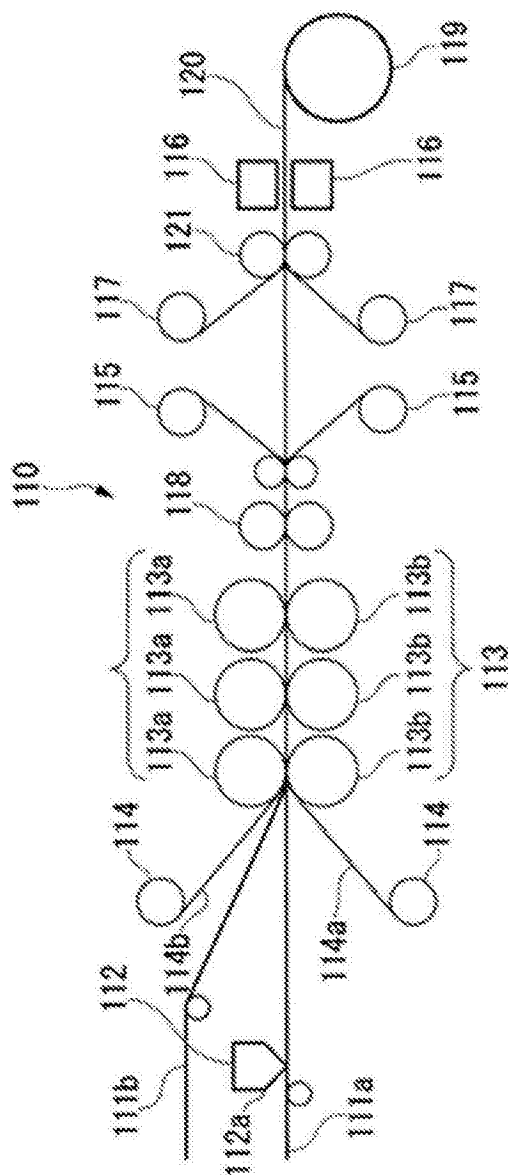


图7

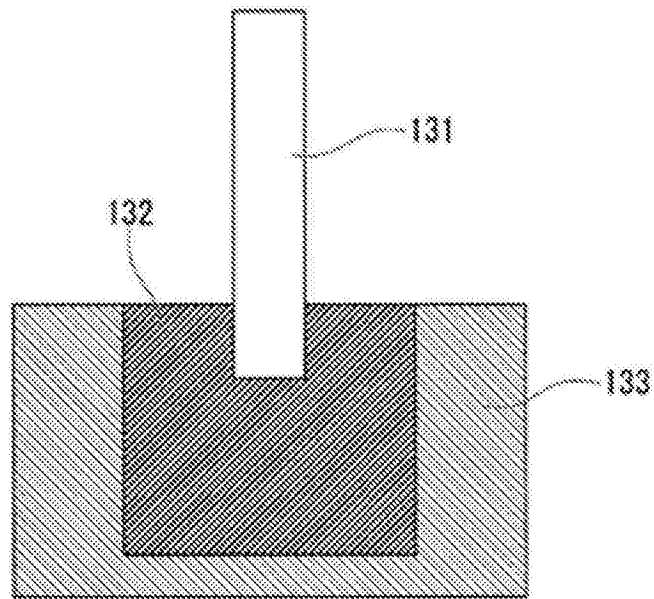


图8

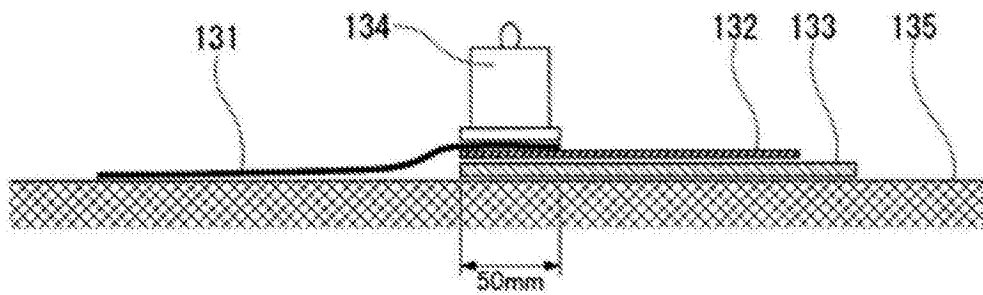


图9

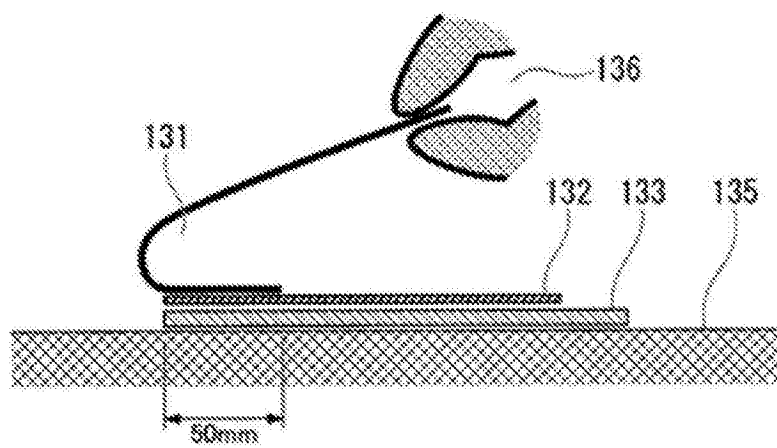


图10

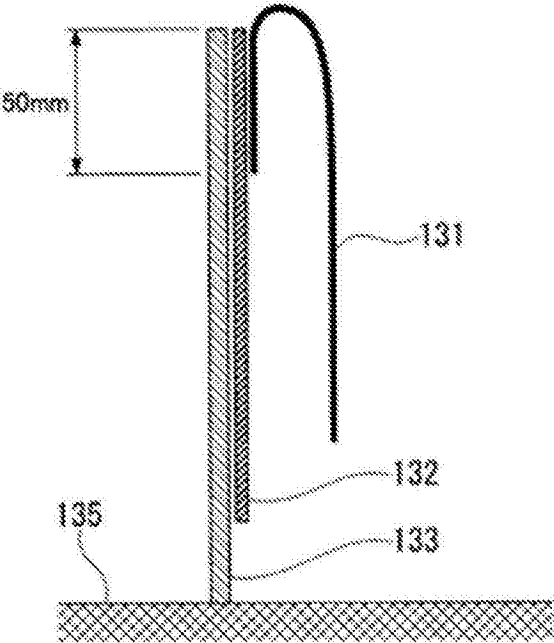


图11

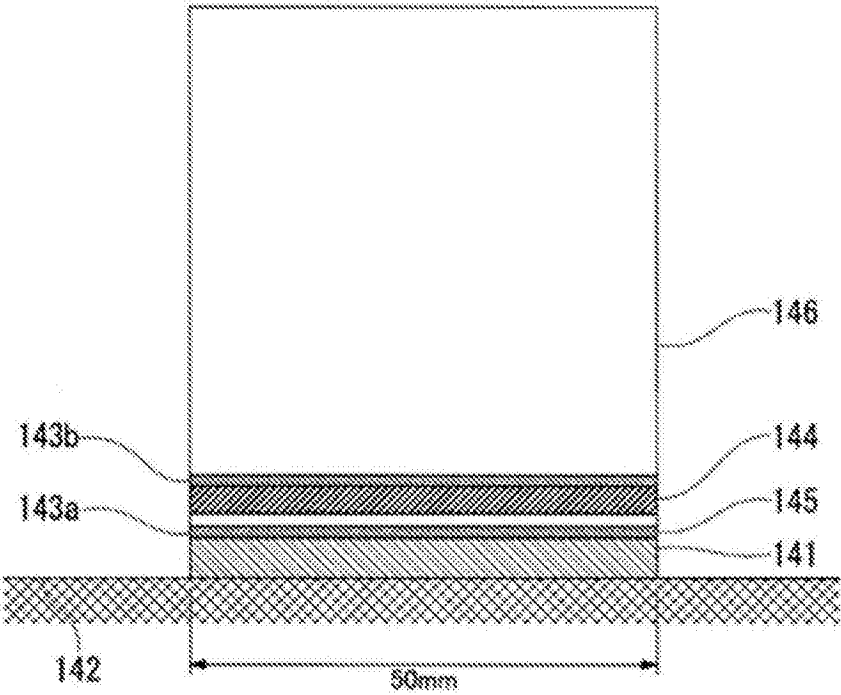


图12

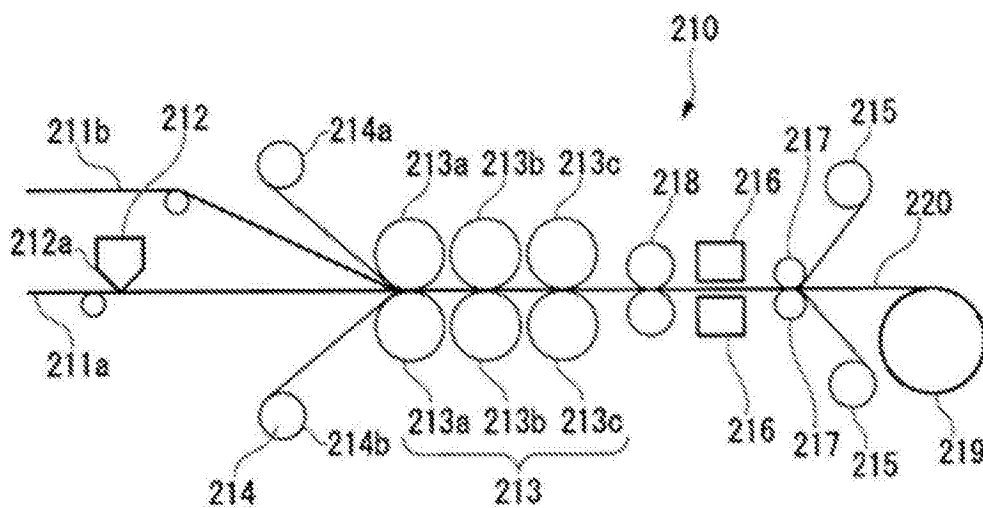


图13

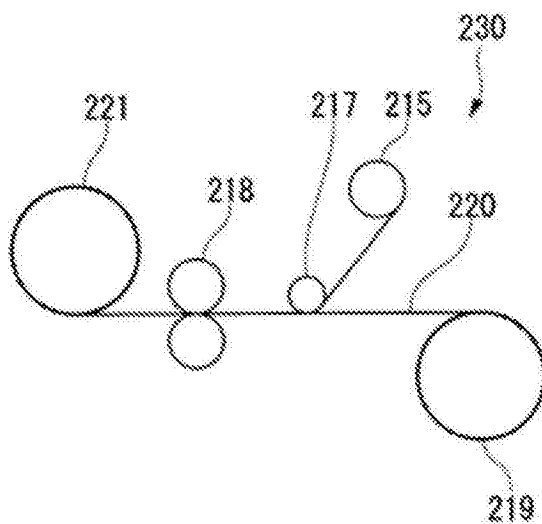


图14