



(21)申請案號：102138006

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08G75/02 (2006.01)
C08J5/24 (2006.01)

B29B15/10 (2006.01)

(30)優先權：	2007/03/20	日本	2007-072399
	2007/03/22	日本	2007-074251
	2007/03/22	日本	2007-074253
	2007/03/22	日本	2007-074254

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
日本(72)發明人：本間雅登 HONMA, MASATO (JP)；本田史郎 HONDA, SHIRO (JP)；堀內俊輔
HORIUCHI, SHUNSUKE (JP)；山內幸二 YAMAUCHI, KOJI (JP)

(74)代理人：何金塗

(56)參考文獻：

CN 1212719A

JP 5-163349A

US 5723542

審查人員：翁啟達

申請專利範圍項數：29 項 圖式數：14 共 110 頁

(54)名稱

預浸漬物、纖維強化複合材料及纖維強化複合材料積層體與纖維強化成型基材之製法
PREPREG, FIBER REINFORCING COMPOSITE MATERIAL AND FIBER REINFORCING
COMPOSITE MATERIAL LAMINATE, AND PROCESS FOR PRODUCING FIBER REINFORCING
MOLDING BASE MATERIALS

(57)摘要

本發明係關於：一種成型材料，其係包含連續式強化纖維束(A)、含有至少 50 重量%以上之環式聚芳硫醚且重量平均分子量為小於 10,000 之聚芳硫醚預聚合物(B)或重量平均分子量為 10,000 以上且分散度為 2.5 以下之聚芳硫醚(B')、及熱塑性樹脂(C)；及一種預浸漬物，其係將包含該聚芳硫醚預聚合物(B)之樹脂組成物浸滲於強化纖維所獲得；以及一種纖維強化成型基材之製法，其係包括連續地供應連續式強化纖維束之步驟(I)、將該強化纖維束與環式聚芳硫醚加以複合化之步驟(II)、將藉由該步驟(II)所製得之複合體加熱以使該環式聚芳硫醚與聚芳硫醚進行開環聚合之步驟(III)、及將藉由該步驟(III)所製得之複合體加以冷卻並加以捲取之步驟(IV)。

The invention provides a molding material comprises a continuous reinforcing fiber bundle (A), at least 50 wt% of cyclic polyarylene sulfide including a polyarylene sulfide prepolymer (B) having average molecular weight of less than 10,000, or a polyarylene sulfide (B') having average molecular weight of more than 10,000 and the degree of dispersity is less than 2.5, and a thermoplastic resin (C); a prepreg obtained from reinforcing fibers impregnated with a resin composition of the said polyarylene sulfide prepolymer (B); and a process for producing fiber reinforcing molding base material comprises (I) a step of continuously supplying continuous reinforcing fiber bundle, (II) a step of compounding reinforcing fiber bundle with

cyclic polyarylene sulfide, (III) a step of heating the composite obtained from step (II) to carry out an opening polymerization between the said cyclic polyarylene sulfide and polyarylene sulfide, and (IV) a step of cooling and take-up the composite obtained from step (III).

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

預浸漬物、纖維強化複合材料及纖維強化複合材料積層體與纖維強化成型基材之製法

PREPREG, FIBER REINFORCING COMPOSITE MATERIAL AND FIBER REINFORCING COMPOSITE MATERIAL LAMINATE, AND PROCESS FOR PRODUCING FIBER REINFORCING MOLDING BASE MATERIALS

【技術領域】

【0001】本發明係關於長纖維強化熱塑性樹脂成型材料、可用於製造高性能纖維強化複合材料之預浸漬物、及使用其之適合航太用途與一般產業用途之纖維強化複合材料、以及纖維強化成型基材之製造方法。

【先前技術】

【0002】以連續式強化纖維束與熱塑性樹脂為基質(matrix)之成型材料，則有熱塑性之預浸漬物(prepreg)、紗(yarn)、玻璃氈(GMT: 玻璃氈強化熱塑性塑膠; Glass-Mat reinforced Thermoplastics)等各種的形態係已為眾所皆知者。此等成型材料，若加以有效利用熱塑性樹脂之特性，則具有可容易成型、無熱硬化性樹脂之儲存負荷、而且所製得之成型品之韌性高、具有優異的再循環使用性之特徵。尤其是加工成切粒狀(pellet)之成型材料，係可適用於射出成型或沖擊壓塑成型(stamping molding)等之具有優越的經濟性、生產性之成型法，因

此可用作爲工業材料。

【0003】然而，在製造成型材料之過程，若欲將熱塑性樹脂浸滲於連續式強化纖維束時，在經濟性、生產性方面則有問題，因此目前尚未被廣泛使用。例如，樹脂之熔融黏度(melt viscosity)愈高，對於強化纖維束之浸滲則愈困難是已爲眾所皆知的事實。具有優越的韌性或伸度等之力學特性的熱塑性樹脂，尤其是屬於高分子量體，其黏度係高於熱硬化性樹脂，同時製程溫度(process temperature)也需要更高溫，因此不適用於欲能容易地且在良好生產性下製造成型材料之目的。

【0004】在另一方面，若基質樹脂(matrix resin)因浸滲容易而使用低分子量，亦即使用低黏度之熱塑性樹脂時，所製得之成型品之力學特性則有大幅度降低之問題。已揭示一種將高分子量之熱塑性樹脂配置成接著於包含低分子量之熱塑性聚合物與連續式強化纖維之複合體所獲得之成型材料(例如，發明專利文獻1)。

【0005】該成型材料係藉由使用對於連續式強化纖維束之浸滲係使用低分子量體、對於基質樹脂則分開使用高分子量體來預期經濟性、生產性與力學特性之兩者並存。此外，若對該成型材料實施利用射出成型法之成型時，則在成型時之材料可塑化的階段可在抑制強化纖維之折損爲最小限度下容易地與基質樹脂混合，以製造具有優越纖維分散性之成型品。因此，所製得之成型品可比先前技術增加強化纖維之纖維長度，且使其同時具有良好的力學特性及優異的外觀品質。

【0006】然而，近年來已演變成纖維強化複合材料受到重視之程度增加，且用途也細分化成多方面，因此要求一種具有優越的成型性、使用性(handling capability)、及所製得之成型品的力學特性之成型材料，並且，在工業上也演變成需要具有更高的經濟性、生產性。例如，已演變成需要藉由更進一步地提高低分子量體之浸滲性來減輕製程上的負荷、或提案一種可進一步提高耐熱性之成型材料、或提高成型時之纖維分散性以更進一步地增加纖維長度來提高力學特性、或設法更進一步地提高表面外觀等之各種技術開發。

【0007】在此等狀況下，低分子量之熱塑性樹脂容易在成型加工之製程溫度下發生熱分解反應、產生分解氣體(decomposition gas)而污染環境、或分解氣體在成型品中成為空隙(void)而降低力學特性等之問題。因此，已演變成迫切需要具有優越的耐熱性，且不至於造成成型設備周邊之環境污染的成型材料。

【0008】此外，因為包含強化纖維與基質樹脂之纖維強化複合材料係能賦予輕量且具有優越的強度特性，藉由控制纖維配向則可任意設計強度，因此以高爾夫球桿、釣竿等之體育運動用途為首且廣泛地使用於飛機零組件、人造衛星零組件等之航太用途、汽車、船舶、電器電子機器機殼、機械人零組件、風車、容器類、浴槽、頭盔等之一般產業用途等。此外，在製造纖維強化複合材料時，一種預先將基質樹脂浸滲於強化纖維所獲得之預浸漬物用作為中間基材，並加以積層預浸漬物成為積

層體之製造方法，一般而言，其係容易提高纖維含率且較容易使用，因此已被廣泛地採用。關於預浸漬物，其用於浸滲於強化纖維之基質樹脂，由於不飽和聚酯樹脂、乙烯基酯樹脂(vinyl ester resin)、環氧樹脂等之熱硬化性的樹脂係對於纖維束之浸滲容易，因此最被常採用，但是熱硬化性樹脂卻會因硬化而變成三維網目結構之不溶・不熔之高分子，因此如欲再循環使用時則有困難而使得廢棄問題變得更嚴重。

● 【0009】在另一方面，使用於預浸漬物之熱塑性基質樹脂，雖然其係使用聚乙烯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯等之各種樹脂，但是在航太用途等之要求高性能之用途卻適合使用在耐熱性或耐化學藥品性、機械特性方面具有優異性能之聚醚醚酮(polyether ether ketone)或聚醚醯亞胺(polyetherimide)、聚苯硫醚(polyphenylene sulfide)等，尤其是適合使用聚苯硫醚等之聚芳硫醚類。

● 【0010】然而，該等之熱塑性樹脂預浸漬物，在用於將基質樹脂浸滲於纖維束之製造步驟中，卻因其分子量高於熱硬化性樹脂而需要高溫・高壓，以致欲製造高纖維含率之預浸漬物時則有困難，此外，在所製得之預浸漬物中之未浸滲部份較多，結果導致總是具有無法獲得足夠的機械特性等之問題存在。

【0011】針對該等問題，一種將聚芳硫醚類在分散介質中形成漿體狀，以使其容易浸滲於玻璃纖維氈來製造預浸漬物之方法(參閱例如，發明專利文獻2)、或一種將較低分子量之聚芳硫醚製成薄片狀並與纖維基材一起積

層，以未隔著預浸漬物來製造積層體之方法(參閱例如，發明專利文獻3)已為眾所皆知。然而，就如前者之方法而言，對於分散介質之乾燥不僅需要設備與時間，欲完全移除分散介質則也有困難，以致有在積層成型時因分散介質之揮發所產生的空隙而無法獲得足夠的機械特性之問題。此外，就如後者之方法而言，卻需要高溫・高壓之成型條件，以致也有因未浸滲等之不良缺陷而仍然會造成機械特性不足夠之問題。

● **【0012】**此外，包含連續式強化纖維束與基質樹脂之纖維強化複合材料，由於其係輕量且具有優越的力學特性，而被廣泛地使用於體育運動用品用途、航太用途及一般產業用途等。尤其是強化纖維係使用碳纖維所製成之複合材料(CFRP)，由於具有超越金屬材料之比強度、比剛性，因此以航太用途為中心之使用量增加。迄今為止，由於對於強化纖維束之浸滲性佳，基質樹脂則一直愛好使用熱硬化性樹脂。熱塑性樹脂係屬高分子量體，由於黏度高於熱硬化性樹脂、且製程溫度也需要更高溫，因此對於欲能容易地在良好生產性下製造纖維強化成型基材之目的卻不適合採用。

【0013】然而，近年來以熱塑性樹脂為基質樹脂之複合材料，由於其係能有效地縮短成型時間，此外，也有利於所製得之成型品的再循環使用性，且具有優越的熱接著、熱矯正等之後加工性，因此在各種用途上已受到重視。在熱塑性樹脂中，特別是聚芳硫醚係彈性率(elasticity)、耐熱性高、也具有優越的流動性、且從提

高成型品之力學特性的觀點而言，則適合使用於纖維強化複合材料。因此，要求一種更經濟有效地在良好生產性下製造包含連續式強化纖維束與聚芳硫醚之纖維強化成型基材之方法。

【0014】製造包含連續式強化纖維束與熱塑性樹脂之纖維強化成型基材之方法，例如已提案一種將結晶性熱塑性樹脂薄膜配置於薄片狀之強化纖維束之表面和反面，而在比樹脂熔點高出 150°C 之高溫下，以 5 至 30 kg/cm^2 (約 0.5 至 3 MPa)之壓力加壓，以將熱塑性樹脂浸滲於強化纖維束之方法(參閱發明專利文獻4)。然而，該方法由於熱塑性樹脂之浸滲需要嚴格的溫度而會造成樹脂之熱分解，因此無法充分地提高成型品之特性，以致欲經濟有效地在良好生產性下製造成型基材則有困難。

【0015】此外，欲使熱塑性樹脂能容易地浸滲於連續式強化纖維束，已有提案揭示一種經浸滲低分子量之熱塑性樹脂後，以高分子量之熱塑性樹脂加以一體化的成型材料之製造方法(參閱發明專利文獻1)。然而，此方法係顯示雖然使用低分子量之熱塑性樹脂時能滿足浸滲性，但是成型材料之使用性卻不足夠，且欲充分地提高成型品之特性則有困難之技術問題者。

【0016】如上所述，目前並無充分的提案揭示一種可容易地在良好生產性下製造包含連續式強化纖維束與聚芳硫醚之纖維強化成型基材之方法。

(發明專利文獻1)日本特開平第10-138379號公報

(發明專利文獻2)日本特開平第5-39371號公報

(發明專利文獻3)日本特開平第9-25346號公報

(發明專利文獻4)日本特開平第8-118489號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0017】本發明之目的為欲改善如上所述先前技術之問題，而在包含連續式強化纖維束與熱塑性樹脂之成型材料方面：藉由使用具有更優越的對於強化纖維束之浸滲性之熱塑性樹脂，提供一種不至於損及成型材料在製造過程之經濟性、生產性，且在實施射出成型時強化纖維在成型品中之分散良好、可容易地製造具有優越的流動性與使用性、具有高力學特性的成型品之成型材料；並且，藉由使用能使浸滲性與低氣體性之兩者並存之熱塑性樹脂，提供一種在實施射出成型時強化纖維在成型品中之分散良好、可容易地在無環境污染下製造具有優越的耐熱性、具有力學特性的成型品之成型材料。

【0018】此外，本發明之另一目的為解決如上所述之技術問題，而提供一種可製造具有優越成型性且具有優越機械特性的積層體之預浸漬物，並且，提供一種使用其之具有優越的機械特性、難燃性之纖維強化複合材料。

【0019】更進一步本發明之目的為改善如上所述先前技術之技術問題，而提供一種可容易地且在良好生產性下製造包含連續式強化纖維束與聚芳硫醚之纖維強化成型基材之方法。

[解決課題之手段]

【0020】為解決如上所述技術問題之本發明係包括如下所述之構成：

【0021】(1)一種成型材料，其係包含由：

(i)1至50重量%之連續式強化纖維束(A)、

(ii)0.1至10重量%之含有至少50重量%以上之環式聚芳硫醚(cyclic polyarylene sulfide)且重量平均分子量為小於10,000之聚芳硫醚預聚合物(polyarylene sulfide prepolymer)(B)或重量平均分子量為10,000以上且以重量平均分子量/數量平均分子量所表示之分散度(degree of dispersity)為2.5以下之聚芳硫醚(polyarylene sulfide)(B')、以及

(iii)40至98.9重量%之熱塑性樹脂(C)；

所形成之成型材料，且

該成份(C)係接著於包含該成份(A)與該成份(B)或(B')之複合體。

【0022】(2)如第(1)項所述之成型材料，其中該成份(B)之熔點為100至250℃。

【0023】(3)如第(1)項所述之成型材料，其中該成份(B')經加熱時之重量減少係符合下式之條件：

$$\text{【0024】 } \Delta W_r = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100 \leq 0.18(\%)$$

[式中， ΔW_r 為重量減少率(%)，係在常壓之非氧化性大氣(atmosphere)下從50℃直至330℃以上之任意溫度以20℃/分鐘之升溫速度進行熱重量分析時，可由以到達100℃時之試料重量(W_1)為基準之在到達330℃時之試料重量(W_2)所計算得之值]。

(4)如第(1)至(3)項中任一項所述之成型材料，其中該成份(A)係含有至少10,000支之單纖維(single fiber)之碳纖維。

【0025】(5)如第(1)、(2)及(4)項中任一項所述之成型材料，其中該成份(ii)為成份(B)，該成份(C)係選自聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚苯硫醚樹脂中之至少一種。

【0026】(6)如第(1)、(3)及(4)項中任一項所述之成型材料，其中該成份(ii)為成份(B')，該成份(C)係選自聚醯胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯酮樹脂、聚苯硫醚樹脂中之至少一種。

【0027】(7)如第(1)至(6)項中任一項所述之成型材料，其中該成份(A)係排列成與軸心方向大致平行，且該成份(A)之長度係實質地與成型材料之長度相同。

【0028】(8)如第(7)項所述之成型材料，其係以包含該成份(A)與該成份(B)或(B')之複合體為芯結構，且以該成份(C)被覆該複合體之周圍所獲得之芯鞘結構。

【0029】(9)如第(8)項所述之成型材料，其中成型材料之形態為長纖維切粒(long-fiber pellet)。

【0030】(10)如第(1)至(9)項中任一項所述之成型材料，其長度為在1至50毫米之範圍內。

【0031】(11)一種預浸漬物，其係將包含含有至少50重量%以上之環式聚芳硫醚且重量平均分子量為小於10,000之聚芳硫醚預聚合物之樹脂組成物浸滲於強化纖維所製得。

【0032】(12)如第(11)項所述之預浸漬物，其中強化纖

維之含率為60至80重量%。

【0033】(13)一種纖維強化複合材料，係如第(11)或(12)項所述之預浸漬物中之含有該聚芳硫醚預聚合物之樹脂組成物加以聚合所製得。

【0034】(14)一種纖維強化複合材料積層體，其係在積層如第(11)或(12)項所述之預浸漬物後，將含有該聚芳硫醚預聚合物之樹脂組成物加以聚合所製得。

【0035】(15)一種纖維強化成型基材之製造方法，其係包括：拉出連續式強化纖維束並連續地供應之步驟(I)；將該強化纖維束與環式聚芳硫醚加以複合化之步驟(II)；將包含以該步驟(II)所製得之強化纖維束與環式聚芳硫醚之複合體加熱至200至450℃，以使該環式聚芳硫醚開環聚合於聚芳硫醚之步驟(III)；以及將以該步驟(III)所製得之複合體加以冷卻，並加以捲取之步驟(IV)；且以該步驟(II)所複合化之環式聚芳硫醚之重量平均分子量為小於5,000，且以該步驟(III)所開環聚合後之聚芳硫醚之重量平均分子量為5,000以上。

【0036】(16)如第(15)項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(I)至(IV)係在生產線上(on-line)實施。

【0037】(17)如第(15)或(16)項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(I)係包括將強化纖維束加熱至50至500℃之步驟。

【0038】(18)如第(15)至(17)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中在該步驟(II)中，將強化

纖維束與該環式聚芳硫醚更進一步與直鏈狀聚芳硫醚進行複合化。

【0039】(19)如第(18)項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中將強化纖維束與該環式聚芳硫醚及該直鏈狀聚芳硫醚進行複合化時，使用該環式聚芳硫醚與該直鏈狀聚芳硫醚之混合物，且該環式聚芳硫醚在該混合物中之比率為50至99重量%之混合物。

【0040】(20)如第(15)至(19)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)係將選自由粒狀、纖維狀、薄片狀所組成的族群中之至少一種形態的環式聚芳硫醚散佈於氣相，並使強化纖維束通過該氣相中之步驟。

【0041】(21)如第(15)至(19)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)係將選自由粒狀、纖維狀、薄片狀所組成的族群中之至少一種形態的環式聚芳硫醚分散或溶解(dissolve)於液相，並使強化纖維束通過該液相中之步驟。

【0042】(22)如第(21)項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)係包括將該強化纖維束通過該液相中後，再加以脫液之步驟。

【0043】(23)如第(21)項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該液相為乳化液(emulsion)或分散液。

【0044】(24)如第(20)或(21)項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該環式聚芳硫醚為粒狀，且平均粒徑為50至300 μm 。

【0045】(25)如第(20)或(21)項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該環式聚芳硫醚為纖維狀，且平均纖維徑為0.5至50 μm 。

【0046】(26)如第(15)至(19)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)係將選自由薄膜狀、薄片狀、不織布狀所組成的族群中之至少一種形態的環式聚芳硫醚配置成接著於強化纖維束之步驟。

【0047】(27)如第(15)至(19)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)係將環式聚芳硫醚加熱熔融而以接著於強化纖維束之狀態下供應之步驟。

【0048】(28)如第(20)、(21)、(26)或(27)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)係包括將所製得之包含強化纖維束與環式聚芳硫醚之複合體加熱至100至300 $^{\circ}\text{C}$ 之步驟。

【0049】(29)如第(28)項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)更進一步包括用於賦予0.1至5 MPa之加壓力之步驟。

【0050】(30)如第(15)至(29)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(III)係包括在非氧化性大氣下加熱之步驟。

【0051】(31)如第(15)至(30)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(III)係包括在0.1至50 kPa之減壓下加熱之步驟。

【0052】(32)如第(15)至(31)項中任一項所述之纖維

強化成型基材之製造方法，其中該步驟(III)係包括與加熱由該強化纖維束與環式聚芳硫醚所構成之複合體之同時、或加熱後賦予0.5至10 MPa之加壓力之步驟。

【0053】(33)如第(15)至(32)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(IV)之捲取速度(take-up speed)為5至100公尺/分鐘。

【0054】(34)如第(15)至(33)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中在該纖維強化成型基材中之聚芳硫醚與強化纖維之重量比率(%)為10至50：50至90。

【0055】(35)如第(15)至(34)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該經開環聚合之聚芳硫醚，以該聚芳硫醚之總重量為基準，係含有0.1至20重量%之該環式聚芳硫醚。

【0056】(36)如第(15)至(35)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該強化纖維束係包含至少10,000支之單纖維之碳纖維。

【0057】(37)如第(15)至(36)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該纖維強化成型基材之聚芳硫醚浸滲率為80%以上、100%以下。

【0058】(38)如第(15)至(36)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該纖維強化成型基材之聚芳硫醚浸滲率為20%以上、少於80%。

【0059】(39)如第(15)至(36)項中任一項所述之纖維強化成型基材之製造方法，其中該纖維強化成型基材之

聚芳硫醚之浸滲率為0%以上、少於20%。

[發明之效果]

【0060】本發明之成型材料，其藉由如前所述之成份(ii)使用含有至少50重量%以上之環式聚芳硫醚且重量平均分子量為小於10,000之聚芳硫醚預聚合物(B)，則可更進一步地提高所製得成型品之經濟性、生產性，且在實施射出成型時強化纖維在成型品中之分散良好，可容易地製造具有優越的力學特性之成型品。

【0061】本發明之成型材料，其藉由如前所述之成份(ii)使用重量平均分子量為10,000以上且以重量平均分子量/數量平均分子量所表示之分散度為2.5以下之聚芳硫醚(B')，在實施射出成型時強化纖維在成型品中之分散良好，可容易地在無環境污染下製造具有優越的耐熱性、力學特性之成型品。

【0062】本發明之預浸漬物具有優越的使用性或成型性同時可提高纖維含率，可供製造具有優越機械特性之纖維強化複合材料。此外，本發明之纖維強化複合材料不僅機械特性也具有優越的難燃性。

【0063】若根據本發明之製造方法，由於其可容易地將聚芳硫醚浸滲於連續式強化纖維束，可提高捲取速度等來提高生產性，且適合使用於預浸漬物(prepreg)、半浸漬物(semi-preg)、織物(fabric)等之纖維強化成型基材之製造。

【圖式簡單說明】

【0064】

第1圖係展示包含強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')之複合體模式之一實例示意圖。

第2圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之一實例示意圖。

第3圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之軸心方向截面形狀之一實例示意圖。

第4圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之軸心方向截面形狀之一實例示意圖。

第5圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之軸心方向截面形狀之一實例示意圖。

第6圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之軸心方向截面形狀之一實例示意圖。

第7圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之正交方向截面形狀之一實例示意圖。

第8圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之正交方向截面形狀之一實例示意圖。

第9圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之正交方向截面形狀之一實例示意圖。

第10圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之正交方向截面形狀之一實例示意圖。

第11圖係展示本發明之成型材料之較佳的模式之正交方向截面形狀之一實例示意圖。

第12圖係展示使用於本發明之纖維強化成型基材之製造方法的製造裝置之一實例。

第13圖係展示使用於本發明之纖維強化成型基材之

製造方法的製造裝置之一實例。

第14圖係展示使用於本發明之纖維強化成型基材之製造方法的製造裝置之一實例。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

【0065】本發明之成型材料係包含連續式強化纖維束(A)、聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')、以及熱塑性樹脂(C)。

【0066】本發明之成型材料，若使用聚芳硫醚預聚合物(B)時，則在實施射出成型時強化纖維在成型品中之分散良好，具有優越的流動性與使用性、可容易地製造具有高力學特性之成型品。

【0067】本發明之成型材料，若使用聚芳硫醚(B')時，則在實施射出成型時強化纖維在成型品中之分散良好，同時具備高流動性與使用性兩者，可容易地在無環境污染下製造具有優越的耐熱性與力學特性之成型品。

【0068】首先，就各構成要素加以說明。

【0069】在本發明使用之強化纖維，雖然並無特殊的限制，但是可使用碳纖維、玻璃纖維、芳香族聚醯胺纖維、硼纖維、氧化鋁纖維、礦物纖維、碳化矽纖維等，也可摻混兩種以上該等之纖維。

【0070】尤其是碳纖維，由於其係具有優越的比強度、比剛性，從提高成型品之力學特性的觀點而言，因此為較佳。該等之中，尤其是從欲製得輕量且高強度、高彈性率之成型品的觀點而言，則較佳為使用碳纖維，特

佳為使用抗拉彈性率(tensile elasticity)為200至700 GPa之碳纖維。並且，由於碳纖維或經被覆金屬所製得之強化纖維係具有高導電性，具有提高成型品導電性之功效，因此，特別適用於例如要求電磁波屏蔽性的電子機器等之機殼用途。

【0071】此外，碳纖維之較佳的模式係可由X射線光電子分光法所測得纖維表面之氧(O)與碳(C)的原子數比之表面官能基量(O/C)為在0.05至0.4之範圍者。若O/C愈高，則碳纖維表面之官能基量愈多，因此可提高與基質樹脂之接著性。在另一方面，若O/C為高時，則有破壞碳纖維表面的結晶結構之顧慮。若O/C為在較佳的範圍內時，則可製得力學特性的平衡為格外優越之成型品。

【0072】表面官能基量(O/C)係可藉由X射線光電子能譜法(X-ray photoelectron spectroscopy)以如下所述之順序測定。首先，裁切已使用溶劑移除上漿劑(sizing agent)等之碳纖維並攤開排列於銅製試料支撐台上後，設定光電子逃逸角度(escape angle)為 90° ，X射線源使用鎂 $K\alpha_1$ 、2，且保持試料室中為 1×10^{-8} Torr。伴隨測定時的帶電之波峰的補正則將C1S主波峰之動能值(K.E.: Kinetic Energy)對準於969 eV。C1S波峰面積係在K.E.為958至972 eV之範圍劃出直線的基線所測定。O1S波峰面積則係在K.E.為714至726 eV之範圍劃出直線的基線所測定。在此所謂的「表面官能基量(O/C)」係由如上所述之O1S波峰面積與C1S波峰面積之比，使用裝置固有的敏感度補正值作為原子數比所計算得。

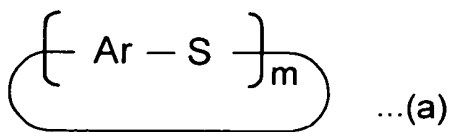
【0073】強化纖維束由於其強化纖維之單絲數愈多，則在經濟性上愈有利，因此，單纖維較佳為10,000支以上。在另一方面，由於強化纖維之單絲數愈多，則有對於基質樹脂之浸滲性構成不利之傾向，若強化纖維束使用碳纖維束時，從預期經濟性與浸滲性兩者並存的觀點而言，則更佳為使用15,000支以上、100,000支以下，特佳為使用20,000支以上、50,000支以下。尤其是從屬本發明之功效的在製造成型材料過程具有優越的熱塑性樹脂之浸滲性、及在實施射出成型時強化纖維在成型品中之分散良好的性能而言，則即能對應於纖維數更多之強化纖維束。

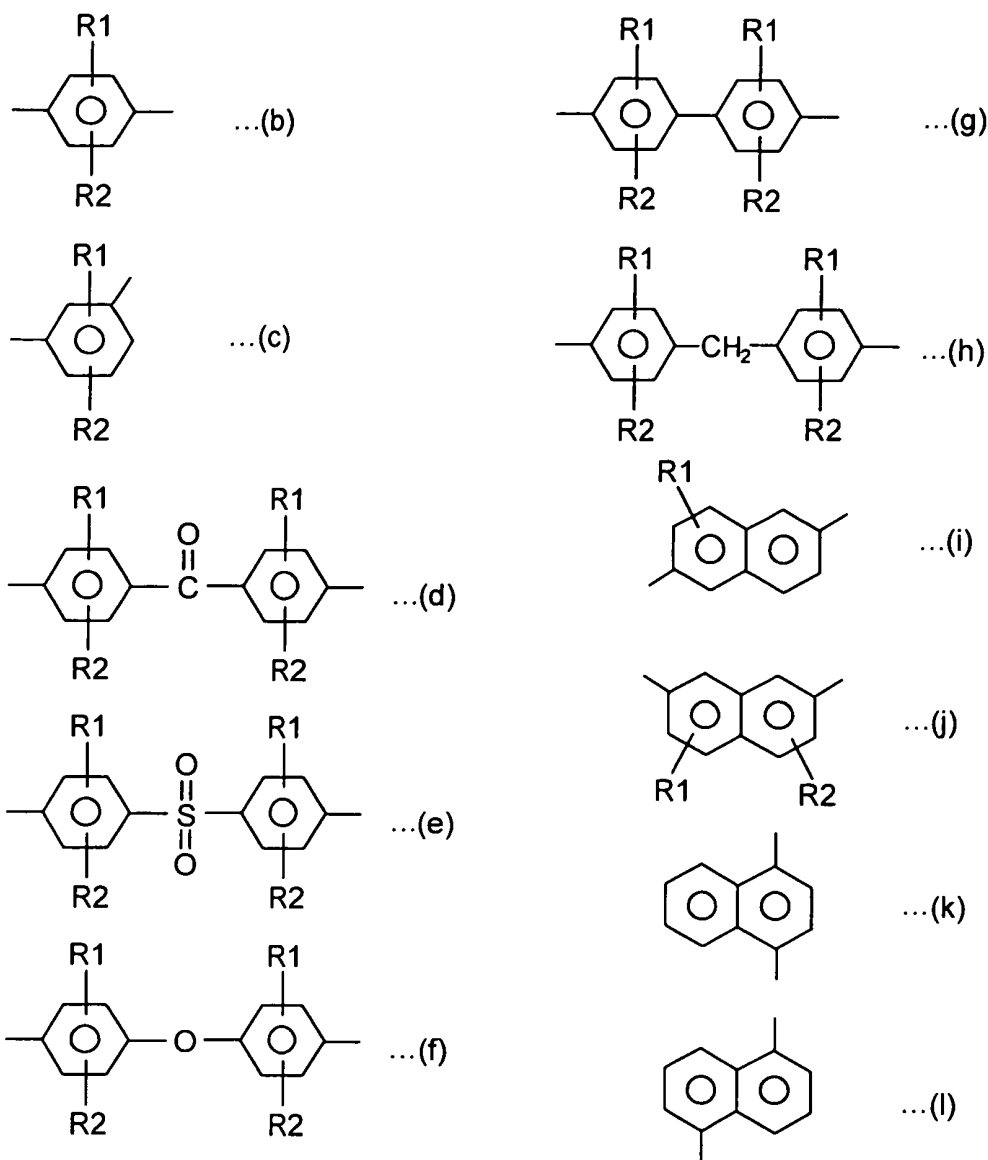
【0074】更進一步也可以將單纖維束成為強化纖維束為目的，與本發明之成份(B)或(B')分開而另外使用集束劑。其係以藉由使集束劑附著在強化纖維束來提高強化纖維在輸送時之使用性、或提高在製造成型材料過程中之製程性為目的，而在不至於損及本發明之目的範圍，可併用一種或兩種以上之環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸系樹脂或各種熱塑性樹脂等之一般習知的上漿劑。

【0075】使用於本發明之成型材料之所謂的「連續式強化纖維束(A)」，雖然其係意謂經朝單方向排列單纖維所獲得之強化纖維束係長度方向皆呈連續狀態，但是不需要所有的強化纖維束之單纖維為全長連續，而可為部份單纖維在途中被切斷。此等連續式強化纖維束，雖可例示單方向性纖維束、二方向性纖維束、多方向性纖維

束等，但是從在製造成型材料過程中之生產性的觀點而言，則更適合使用單方向性纖維束。

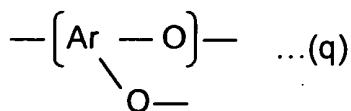
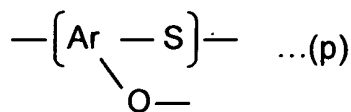
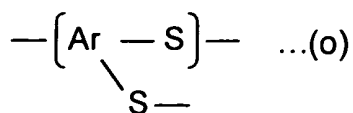
【0076】在本發明使用之聚芳硫醚預聚合物(B)，係含有至少50重量%以上之環式聚芳硫醚且重量平均分子量為小於10,000。其中，環式聚芳硫醚係以式 $-(\text{Ar}-\text{S})-$ (其中，Ar是代表伸芳基(arylene group)。)之重覆單元為主要構成單元之環式化合物，較佳為含有80重量%(或莫耳%)以上之該重覆單元，更佳為含有90重量%(或莫耳%)以上，進一步更佳為含有95重量%(或莫耳%)以上之如下所示通式(a)之化合物。Ar雖然包括以下式(b)至式(1)等代表之單元等，但是其中特佳為以式(b)所代表者。



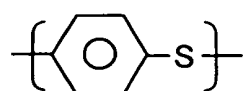


【0077】(式中，R1、R2係選自氫、碳原子數為1至12之烷基、碳原子數為1至12之烷氧基、碳原子數為6至24之伸芳基、鹵素基之取代基，R1與R2係可為相同或不同。)

只要其以該重覆單元為主要構成單元，則可包含以下式(o)至式(q)等所代表之少量的分枝單元或交聯單元。該等分枝單元或交聯單元之共聚合量較佳為相對於1莫耳之 $-(Ar-S)-$ 之單元為在0至1莫耳%之範圍。



【0078】在環式聚芳硫醚可無規地含有如前所述之式(b)至式(l)等之重覆單元，或可含有嵌段，或也可為該等之混合物中之任一者。該等之代表性實例係包括：由以如前所述之式(b)、式(c)、式(g)至式(l)所代表之重覆單元所構成之環式之單獨聚合物或共聚合物、環式聚苯硫醚磺(cyclic polyphenylene sulfide sulfone)(如前所述之式(e))、環式聚苯硫醚酮(cyclic polyphenylene sulfide ketone)(如前所述之式(d))、環式聚苯硫醚醚(cyclic polyphenylene sulfide ether)(如前所述之式(f))、含有該等之環式無規共聚合物、環式嵌段共聚合物及該等之混合物等。特佳的環式聚芳硫醚是以 $-(\text{Ar}-\text{S})-$ 之重覆單元為主要構成單元之環式化合物中含有80重量%(或莫耳%)以上，尤其是含有90重量%(或莫耳%)以上之對-苯硫醚(p-phenylene sulfide)單元：



【0079】作為主要構成單元之環式聚苯硫醚(cyclic polyphenylene sulfide)(在下文中，有時候也簡稱為「環式PPS」)。

【0080】環式聚芳硫醚在如前所述式(a)中之重覆單元數 m ，雖然並無特殊的限制，但是可例示較佳為在2至50，更佳為2至25，進一步更佳為3至20之範圍。若 m 係超過50時，則環式聚芳硫醚之溶熔解溫度(「意謂溶解溫度及熔解溫度」；以下相同)將提高，而有可能造成對於強化纖維基材(reinforcing fiber base material)之浸滲發生困難之情況。

【0081】此外，環式聚芳硫醚，雖然其可為具有單一重覆單元數之單獨化合物、具有不同的重覆單元數之環式聚芳硫醚之混合物中任一者，但是具有不同的重覆單元數之環式聚芳硫醚之混合物者，因其具有溶熔解溫度為低於具有單一重覆單元數之單獨化合物者之傾向，使得對於強化纖維基材之浸滲容易進行，因此為較佳。

【0082】在本發明之聚芳硫醚預聚合物中，除了環式聚芳硫醚以外之成份，則特佳為直鏈狀聚芳硫醚寡聚物。在此所謂的「直鏈狀聚芳硫醚寡聚物(straight chain-like polyarylene sulfide oligomer)」係以式 $-(Ar-S)-$ 之重覆單元為主要構成單元，且較佳為含有80莫耳%以上之該重覆單元之均寡聚物(homo-oligomer)或共寡聚物(co-oligomer)。Ar雖然包括以如前所述之式(b)至式(l)等所代表之單元等，但是其中特佳為式(b)。直鏈狀聚芳硫醚寡聚物，只要其為以該等重覆單元為主要構成單元，則可含有少量的以如前所述之式(o)至式(q)等所代表之分枝單元或交聯單元。該等分枝單元或交聯單元之共聚合量相對於1莫耳%之 $-(Ar-S)-$ 之單元較佳為在0至1

莫耳%之範圍。此外，直鏈狀聚芳硫醚寡聚物可為含有如上所述之重覆單元之無規共聚合物、嵌段共聚合物及其之混合物中之任一者。

【0083】該等之代表性實施例係包括：聚苯硫醚寡聚物、聚苯硫醚砜寡聚物、聚苯硫醚酮寡聚物、聚苯硫醚醚寡聚物、及其之無規共聚合物、嵌段共聚合物及其之混合物等。特佳的直鏈狀聚芳硫醚寡聚物係包括含有80莫耳以上之對-苯硫醚單元作為高分子之主要構成單元，尤其是含有90莫耳%以上之直鏈狀聚苯硫醚寡聚物。

【0084】本發明之聚芳硫醚預聚合物係含有至少50重量%以上之環式聚芳硫醚者，較佳為含有70重量%以上，更佳為80重量%以上，進一步更佳為90重量%以上者。此外，在聚芳硫醚預聚合物中所包含的環式聚芳硫醚之上限值，雖然並無特殊的限制，但是其範圍可例示為98重量%以下，較佳為95重量%以下。一般而言，在聚芳硫醚預聚合物中之環式聚芳硫醚之重量比率愈高，則提高成型材料流動性之功效愈高，因此為較佳。

【0085】本發明之聚芳硫醚預聚合物之分子量上限值，以重量平均分子量計，則為小於10,000，較佳為5,000以下，更佳為3,000以下，至於下限值，以重量平均分子量計，則較佳為300以上，更佳為400以上，進一步更佳為500以上。若重量平均分子量為10,000以上時，則將導致對於強化纖維束之浸滲性變得不足夠，以致有可能損及生產性，或強化纖維束由成型材料脫落而使其使用性降低之情況。此外，如前所述之重量平均分子量係可使

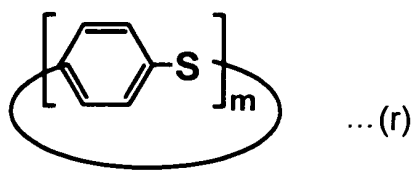
用例如具備示差折射率偵測器之SEC(分子大小排斥層析法：Size Exclusion Chromatography)測定。

【0086】此外，使用於本發明之成型材料之聚芳硫醚預聚合物(B)之熔點，從成型材料之成型性的觀點而言，則較佳為100至250℃，進一步更佳為130至230℃，最佳為150至230℃。

【0087】控制熔點為在如上所述之範圍內，藉此不僅在室溫可以固體狀使用，在習知的浸滲模、塗佈機、製膜機等也不再需要嚴格的製程溫度，可形成與連續式強化纖維束(A)之複合體。

【0088】本發明雖然並不受限於此等，但是在下文中，則列舉環狀聚苯硫醚為環狀聚芳硫醚之一實例詳加說明。

【0089】本發明之環狀聚苯硫醚化合物係以下式(r)所代表之環狀聚苯硫醚化合物，其中m可為4至20之混合物：



【0090】(式中，m為4至20之整數、或m為4至20之混合物。)。

如上所述之式中之重覆單元數m為4至20，較佳為4至15，進一步更佳為4至12之整數。

【0091】此外，m為單一之環狀聚苯硫醚單體，雖然其在m為不同之環狀聚苯硫醚單體之間，在結晶化之容

易度則有差別，但是由於可形成結晶來獲得，因此熔點具有顯示提高之傾向。另一方面，在具有不同的 m 之混合物之情況時，則具有由於熔解溫度比環狀聚苯硫醚單體會異常地降低而可降低熔融加工溫度之特徵，及經藉由將該環狀聚苯硫醚化合物 ($m = 4$ 至 20 之混合物) 摻合於結晶性樹脂，藉此可具有特別優越的提高本發明之目的之在射出成型時之流動性功效、提高結晶化特性功效之特徵，其係意謂在成型本發明之成型材料時，則可在更低的加熱溫度下容易地製得成型品。例如，由於 $m = 6$ 之環狀聚苯硫醚單體 (環六 (對-苯硫醚)) 係熔點為高達 348°C ，在與連續式強化纖維束 (A) 進行複合化之過程中，則需要為使其成為熔融狀態而採用將加工溫度控制在過度高溫之方法、或使其溶解於可溶解環狀聚苯硫醚的溶劑之方法等。

【0092】基於如上所述之環狀聚苯硫醚化合物之特徵，在本發明所使用之環狀聚苯硫醚化合物，就其製造方面、成型性方面、及提高結晶化特性方面而言，則較佳為 m 為不同之環狀聚苯硫醚化合物。

【0093】相對於環狀聚苯硫醚化合物 (m 不同之環狀聚苯硫醚之混合物 (不均質))， $m = 6$ 之環狀聚苯硫醚之含量較佳為少於 50 重量%，進一步更佳為少於 10 重量% ($m = 6$ 之環狀聚苯硫醚單體 (重量) / 環狀聚苯硫醚化合物 (重量) $\times 100$)。其中，在環狀聚苯硫醚混合物中， $m = 6$ 之環狀聚苯硫醚單體之含率，係將環狀聚苯硫醚混合物以具備 UV 偵測器之高性能液相層析法 (HPLC: High

Performance Liquid Chromatography)加以成份分割時，則相對於屬於具有聚苯硫醚結構之化合物的總波峰面積，所計算得屬於 $m = 6$ 之環狀聚苯硫醚單體之波峰面積的比率。其中，所謂的「具有聚苯硫醚結構之化合物」，係至少具有苯硫醚(phenylene sulfide)結構之化合物，例如環狀聚苯硫醚化合物或直鏈狀聚苯硫醚，其一部份(例如作為末端結構)具有苯硫醚以外之結構的化合物也屬於在此所謂的具有聚苯硫醚結構之化合物。此外，藉由該高性能液相層析法加以成份分割之各波峰之定性分析，係藉由以製備級液相層析法(preparative liquid chromatography)分取各波峰，並實施紅外線分光分析中之吸收光譜或質量分析來達成。

【0094】欲製得在本發明之聚芳硫醚預聚合物之方法則有例如以下之方法。

【0095】(1)藉由加熱至少含有多鹵化芳香族化合物、硫化劑(sulfiding agent)及有機極性溶劑之混合物，使其以聚合反應形成聚芳硫醚樹脂以調製包含：可以80篩目(mesh)之篩網(篩孔為0.125毫米)加以分離所製得之顆粒狀聚芳硫醚樹脂；藉由聚合所形成之聚芳硫醚成份且為如前所述之顆粒狀聚芳硫醚樹脂以外之聚芳硫醚成份(稱為「聚芳硫醚寡聚物」)；有機極性溶劑；水；以及鹵化鹼金屬鹽之混合物，然後分離回收包含在其中之聚芳硫醚寡聚物，並將其加以精製處理，藉此可製得聚芳硫醚預聚合物之方法。

【0096】(2)將至少含有多鹵化芳香族化合物、硫化劑

及有機極性溶劑之混合物加熱，使其以聚合反應形成聚芳硫醚樹脂，聚合結束後以習知的方法移除有機極性溶劑，以調製含有聚芳硫醚樹脂、水、以及鹵化鹼金屬鹽之混合物，並製得含有將該混合物以習知的方法加以精製所獲得之聚芳硫醚預聚合物之聚芳硫醚樹脂，然後使用實質上不溶解聚芳硫醚樹脂，但是可溶解聚芳硫醚預聚合物之溶劑加以萃取，以回收聚芳硫醚預聚合物之方法。

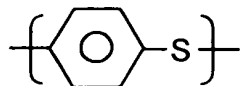
【0097】使用於本發明之聚芳硫醚(B')，係以式 $-(Ar-S)-$ 之重覆單元為主要構成單元，且較佳為該含有80重量%(或莫耳%)以上，更佳為90重量%(或莫耳%)以上，進一步更佳為95重量%(或莫耳%)以上之重覆單元之均聚合物或共聚合物。Ar雖然係包括以如前所述之式(b)至式(1)等所代表之單元等，但是其中特佳為如前所述之式(b)。

【0098】只要其為以重覆單元為主要構成單元，可含有以如前所述之式(o)至式(q)等所代表之少量的分枝單元或交聯單元。該等分枝單元或交聯單元之共聚合量相對於1莫耳%之 $-(Ar-S)-$ 之單元較佳為在0至1莫耳%之範圍。

【0099】此外，本發明之聚芳硫醚(B')可為含有如上所述之重覆單元之無規共聚合物、嵌段共聚合物及其之混合物中之任一者。

【0100】該等之代表性實例係包括：聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚苯硫醚酮、聚苯硫醚醚、及其之無規共聚合

物、嵌段共聚合物及其之混合物。特佳的聚芳硫醚(B')係包括含有80重量%以上，尤其是含有90重量以上之對-苯硫醚單元：



【0101】作為高分子之主要構成單元之聚苯硫醚(在下文中，有時候也簡稱為「PPS」)。

【0102】本發明之聚芳硫醚(B')之分子量，以重量平均分子量計則為10,000以上，較佳為15,000以上，更佳為18,000以上。若重量平均分子量為小於10,000時，則有可能在以更高溫(例如，360℃)下成型加工時將造成低分子量成份發生熱分解反應而產生分解氣體，結果導致成型設備周邊環境污染之情況。重量平均分子量之上限雖然並無特殊的限制，但是可例示較佳的範圍為1,000,000以下，更佳為500,000以下，進一步更佳為200,000以下，若在此範圍內時，則可獲得高成型加工性。

【0103】本發明之聚芳硫醚(B')之分子量分佈擴展範圍，亦即，以重量平均分子量與數量平均分子量之比值(重量平均分子量/數量平均分子量)所表示之分散度為2.5以下，較佳為2.3以下，更佳為2.1以下，進一步更佳為2.0以下。隨著分散度的增大，包含在聚芳硫醚中的低分子量成份之量則有增加之傾向，以致有可能與如前所述相同地導致成型設備周邊環境污染之情況。此外，如前所述之重量平均分子量及數量平均分子量係可使用例如具備示差折射率偵測器之SEC(分子大小排斥層析法：Size

Exclusion Chromatography)測定。

【0104】此外，本發明之聚芳硫醚(B')之熔融黏度雖然並無特殊的限制，一般而言，可例示熔融黏度為5至10,000 Pa·s(在300℃、剪切速度為1,000/秒鐘條件下測定)之範圍為較佳的範圍。

【0105】此外，本發明之聚芳硫醚(B')較佳為實質地不含氯以外之鹵素，亦即氟、溴、碘、砷。本發明之聚芳硫醚(B')，若其係含有氯作為鹵素時，由於聚芳硫醚在通常使用的溫度域是穩定，即使含有少量氯，其對於聚芳硫醚之力學特性、所產生的氣體對人體造成之影響是少，但是若含有氯以外之鹵素時，則有可能導致該等之特異性質會對環境造成不良影響之情況。此外，在此所謂的「實質地不含氯以外之鹵素」係意謂例如將經吸收燃燒聚合物所獲得燃燒氣體之溶液，以習知的離子層析法(IC: Ion Chromatography)等加以定量分析時，除了氯以外之鹵素是在偵測界限以下。此外，即使在本發明之聚芳硫醚(B')含有氯作為鹵素之情況下，就相同的觀點而言，則其較佳的含量為1重量%以下，更佳為0.5重量%以下，進一步更佳為0.2重量%以下。

【0106】本發明之聚芳硫醚(B')，從抑制成型時之分解氣體的觀點而言，則經加熱時之重量減少較佳為符合下式(1)之條件：

$$\text{【0107】 } \Delta W_r = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100 \leq 0.18(\%)(1)。$$

【0108】其中， ΔW_r 為重量減少率(%)，其係在常壓之非氧化性大氣下從50℃直至330℃以上之任意溫度以

20℃ /分鐘之升溫速度進行熱重量分析時，可由以到達100℃時之試料重量(W1)為基準之在到達330℃時之試料重量(W2)所計算得之值。

【0109】本發明之聚芳硫醚(B')，其 ΔW_r 通常為0.18%以下，較佳為0.12%以下，更佳為0.10%以下，進一步更佳為0.085%以下。若 ΔW_r 超過0.18%時，則有可能造成例如纖維強化樹脂構件因火災等而受到加熱時所產生之氣體量多之問題或會發生之情況。 ΔW_r 雖可以一般的熱重量分析測定，但是在該分析之大氣則使用常壓之非氧化性大氣。非氧化性大氣係實質地並不含有氧之大氣，亦即氮氣、氦氣、氬氣等之惰性氣體大氣。

【0110】此外，在測定 ΔW_r 時，則以20℃ /分鐘之升溫速度從50℃升溫至330℃以上之任意的溫度來實施熱重量分析。但是在本發明中，則在50℃保持1分鐘後，以20℃ /分鐘之升溫速度升溫來實施熱重量分析。

【0111】此外，一般而言，加熱熱硬化性樹脂及熱塑性樹脂時之重量減少量則有溫度愈高愈大之傾向，已知該傾向也可適用於聚芳硫醚。有鑑於此等傾向，本發明之發明人等經詳細加以分析本發明之聚芳硫醚(B')及習知的聚芳硫醚在加熱時之重量減少量的溫度依存性，結果發現若根據如前所述之熱重量分析條件測定聚芳硫醚之重量減少率時，則在重量減少率與溫度T之間大致可成立下式(2)及(3)之關係：

$$\text{【0112】 } \Delta W_{r1} = \Delta W_{t1} - (1.0 \times 10^{-3} \times T1) \quad (2)$$

$$\Delta W_{r2} = \Delta W_{t2} + (1.0 \times 10^{-3} \times T2) \quad (3)。$$

【0113】在式(2)中， ΔW_{t1} 係在常壓之非氧化性大氣下，從50℃升溫(升溫速度為20℃/分鐘)至超過330℃之任意溫度T1時所獲得之熱重量分析值中，由以到達100℃時之試料重量(W)為基準之與在任意溫度T1的試料重量(W_{t1})之差以下式(1)'所計算得之重量減少率(%)：

$$\text{【0114】 } \Delta W_{t1} = (W - W_{t1}) / W \times 100(\%)(1)'。$$

【0115】本發明之聚芳硫醚(B')之重量減少率 ΔW_r ，如前所述，在經實施熱重量分析所獲得分析值中，係以在330℃時之試料重量為基準，但是藉由使用式(2)之關係，則可由以在超過330℃之溫度的試料重量為基準之重量減少率 ΔW_{t1} 估計出 ΔW_r 之值。

【0116】在式(3)中， ΔW_{t2} 係在常壓之非氧化性大氣下，從50℃升溫(升溫速度20℃/分鐘)至270℃以上、低於330℃之任意溫度T2時所獲得之熱重量分析值中，由以到達100℃時之試料重量(W)為基準之與在任意溫度T2的試料重量(W_{t2})之差以下式(1)''所計算得之重量減少率(%)：

$$\text{【0117】 } \Delta W_{t2} = (W - W_{t2}) / W \times 100(\%)(1)''。$$

【0118】本發明之聚芳硫醚(B')之重量減少率 ΔW_r ，如前所述，在經實施熱重量分析所獲得分析值中，係以在330℃時之試料重量為基準，但是藉由使用式(3)之關係，則可由以在270℃以上、低於330℃之溫度域的試料重量為基準之重量減少率 ΔW_{t2} 估計出 ΔW_r 之值。此外，若在熱重量分析之測定溫度上限為低於270℃之情形時，由於聚芳硫醚是不會熔融或即使會熔融但是其流動性則有

偏低之傾向，此等測定溫度範圍係不能稱得上為具有實用性之溫度範圍，且從其將用作為聚芳硫醚品質之評估基準的觀點而言，則測定溫度範圍較佳為使用如前所述之範圍。

【0119】再者，本發明之聚芳硫醚(B')，經加熱含有至少50重量%以上之以如前所述之式(a)所代表之環式聚芳硫醚且重量平均分子量為小於10,000之聚芳硫醚預聚合物，使其轉化成重量平均分子量為10,000以上之高聚合度體來製造。聚芳硫醚預聚合物之較佳形態為含有70重量%以上之環式聚芳硫醚，進一步更佳為含有80重量%以上，尤其是較佳為含有90重量%以上者。此外，在聚芳硫醚預聚合物所含有的環式聚芳硫醚之上限值，雖然並無特殊的限制，但是可例示以98重量%以下，較佳為95重量%以下為較佳的範圍。

【0120】一般而言，在聚芳硫醚預聚合物中之環式聚芳硫醚之重量比率愈高，則加熱後所獲得之聚芳硫醚之聚合度有愈高之傾向。亦即，在本發明之聚芳硫醚(B')之製造方法中，藉由調整在聚芳硫醚預聚合物中之環式聚芳硫醚之存在比率，則可調整所製得之聚芳硫醚之聚合度，可更進一步抑制在加熱時之產生氣體量，因此為較佳。

【0121】因此，雖然可藉由將聚芳硫醚預聚合物預先浸滲於連續式強化纖維束後，加熱以使聚芳硫醚預聚合物轉化成聚芳硫醚之高聚合度體之方法(I)、加熱聚芳硫醚預聚合物使其一面聚合、一面浸滲於連續式強化纖維

束之方法(II)、以及加熱聚芳硫醚預聚合物使其轉化成聚芳硫醚之高聚合度體後，浸滲於連續式強化纖維束之方法(III)等以形成包含連續式強化纖維束(A)與聚芳硫醚(B')之複合體，但是從在製造成型材料過程之經濟性、生產性的觀點而言，則較佳為如前所述之方法(I)。

【0122】其中，欲製得如前所述之聚芳硫醚預聚合物之方法係包括例如如前所述之聚芳硫醚預聚合物之製造方法(1)及(2)。

【0123】使用於本發明之熱塑性樹脂(C)，並無特殊的限制，可使用習知的熱塑性樹脂。亦即，可使用聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)樹脂、聚對苯二甲酸三亞甲酯(PTT)樹脂、聚萘二甲酸乙二醇酯(PENp)樹脂、液晶聚酯等之聚酯系樹脂；或聚乙烯(PE)樹脂、聚丙烯(PP)樹脂、聚丁烯樹脂等之聚烯烴樹脂；或苯乙烯系樹脂、胺基甲酸酯樹脂；除此之外，也可使用聚甲醛(POM)樹脂、聚醯胺(PA)樹脂、聚碳酸酯(PC)樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)樹脂、聚氯乙烯(PVC)樹脂、聚苯硫醚(PPS)樹脂、聚苯醚(PPE)樹脂、改質PPE樹脂、聚醯亞胺(polyimide)(PI)樹脂、聚醯胺醯亞胺(polyamideimide)(PAI)樹脂、聚醚醯亞胺(PEI)樹脂、聚砜(PSU)樹脂、改質PSU樹脂、聚醚砜(PES)樹脂、聚酮(PK)樹脂、聚醚酮(PEK)樹脂、聚醚醚酮(PEEK)樹脂、聚醚酮酮(PEKK)樹脂、聚芳酯(polyarylate)(PAR)樹脂、聚醚腈(PEN)樹脂、苯酚系樹脂、苯氧基樹脂、聚四氟乙烯等之氟系樹脂、及其之共聚合物、改質物、及

摻合兩種以上之樹脂等。

【0124】在如前述之成份(ii)使用聚芳硫醚預聚合物(B)時，則在如前所述之熱塑性樹脂中，尤其是從在本發明使用之聚芳硫醚預聚合物(B)成份可更進一步誘導成型時之流動性之改善功效的觀點而言，則較佳為結晶性樹脂，並且結晶性樹脂之熔點更佳為120℃以上，尤其是特佳為180℃以上。此外，所謂的「熔點(melting point)」係意謂在測定示差熱量時，觀察將結晶性樹脂以20℃/分鐘之升溫條件所觀測得之吸熱波峰溫度(T_m)後，在320℃之溫度下保持1分鐘後，以20℃/分鐘之降溫條件一旦冷卻至100℃，保持1分鐘後，再以20℃/分鐘之升溫條件加以測定時所觀測得之吸熱波峰溫度。具體實例可例示聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚苯硫醚樹脂。

【0125】此外，若如前所述之成份(ii)使用聚芳硫醚預聚合物(B)時，在本發明使用之熱塑性樹脂(C)之分子量，從將成型材料加以成型所獲得成型品之力學特性的觀點而言，則以重量平均分子量計，較佳為10,000以上，更佳為20,000以上，特佳為30,000以上。其係基於若重量平均分子量愈大，則基質樹脂之強度或伸度愈高的觀點而有利。至於重量平均分子量之上限，雖然並無特殊的限制，但是從成型時之流動性的觀點而言，則可例示較佳為1,000,000以下，更佳為500,000以下。再者，如前所述之重量平均分子量係可使用如前所述之SEC(分子大小排斥層析法：Size Exclusion Chromatography)等之一般習知的GPC(凝膠透層析法)測定。

【0126】若如前所述之成份(ii)使用聚芳硫醚(B')時，則在如前所述之熱塑性樹脂中，從更進一步地提高本發明之功效的觀點而言，則較佳為選擇具有優越的耐熱性樹脂。在此所謂的耐熱性，可例示例如熔點為200℃以上，較佳為220℃以上，更佳為240℃以上，進一步更佳為260℃以上之結晶性樹脂；或荷重撓曲溫度為120℃以上，較佳為140℃以上，更佳為160℃以上，進一步更佳為180℃以上之非結晶性樹脂。因此，較佳的樹脂之實例係包括：聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醚酮樹脂、聚醚醚酮樹脂、聚醚酮酮樹脂、聚醚砜樹脂、PPS樹脂；並且，更佳為聚醯胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醚酮樹脂、聚苯硫醚樹脂。再者，若熱塑性樹脂(C)為PPS樹脂時，則可使用與如前所述之成份(B')相同的聚芳硫醚樹脂，或使用不同的聚芳硫醚樹脂，但是就本發明之目的而言，則較佳為使用分子量為高於如前所述之成份(B')之PPS樹脂。

【0127】經例示在如上所述之族群的熱塑性樹脂組成物(如前所述之成份(C))也可在不至於損及本發明之目的範圍內包含纖維強化劑、彈性體或橡膠成份等之耐衝擊性改良劑、其他之填料或添加劑。該等之實例係包括：無機填料、難燃劑、導電性賦予劑、結晶核劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、靜振劑(damping agent)、抗菌劑、防蟲劑、防臭劑、著色防止劑、熱穩定劑、脫模劑、抗靜電劑、塑化劑、潤滑劑、著色劑、顏料、染料、發泡

劑、抑泡劑、或偶合劑。

【0128】本發明之成型材料係包含強化纖維束(A)、聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')、以及熱塑性樹脂(C)所構成，且各構成成份之合計為100重量%。

【0129】其中，強化纖維束(A)為1至50重量%，較佳為5至45重量%，更佳為10至40重量%。若強化纖維束(A)為少於1重量%時，則有可能導致所製得之成型品之力學特性不足夠之情況，若超過50重量%時，則有可能在射出成型時的流動性降低之情況。

【0130】此外，聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')為0.1至10重量%，較佳為0.5至8重量%，更佳為1至6重量%。若聚芳硫醚預聚合物(B)為少於0.1重量%時，則有可能導致成型材料之成型性、使用性不足夠之情況，若超過10重量%時，則有可能導致在射出成型時產生大量氣體使得空隙殘留在成型品中，以致降低力學特性之情況。若聚芳硫醚(B')為少於0.1重量%時，則有可能導致成型材料之成型性，亦即，在成型時之強化纖維之分散不足夠之情況，若超過10重量%時，則有可能導致基質樹脂的熱塑性樹脂之力學特性降低之情況。

【0131】並且，熱塑性樹脂(C)為40至98.9重量%，較佳為47至94.5重量%，更佳為54至89重量%，若在此範圍內使用時，則可達成本發明之功效。

【0132】本發明之成型材料係一種將熱塑性樹脂(C)配置成接著於包含連續式強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')之複合體所構成之成型材料。

【0133】強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')係以此兩者形成複合體。該複合體之形態係如第1圖所示，聚芳硫醚預聚合物(B)係充滿於強化纖維束(A)之各單纖維之間。亦即，其係呈在聚芳硫醚預聚合物(B)之海中使強化纖維(A)分散成如島之狀態。具體言之，若如前所述之成份(ii)使用聚芳硫醚預聚合物(B)時，則藉由將聚芳硫醚預聚合物(B)予以加熱熔融，並使其浸滲於強化纖維束(A)來形成複合體。至於，若如前所述之成份(ii)使用聚芳硫醚(B')時，其具體的複合體之形成係如前所述。

【0134】在本發明之成型材料，藉由構成爲使具有良好流動性且具有優越浸滲性之聚芳硫醚預聚合物(B)、或具有優越的耐熱性、低氣體性之聚芳硫醚(B')良好地浸滲於強化纖維束(A)所獲得之複合體，即使其爲熱塑性樹脂(C)所接著，也具有：例如若將本發明之成型材料加以射出成型時，已在射出成型機之機筒(cylinder)內加以熔融捏合(melt kneading)具有良好流動性之聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')將擴散於熱塑性樹脂(C)中，有助於強化纖維束(A)分散於熱塑性樹脂(C)，同時有助於熱塑性樹脂(C)取代、浸滲於強化纖維束(A)之所謂的「浸滲助劑・分散助劑」之作用。

【0135】在本發明之成型材料之較佳的模式，如第2圖所示，其強化纖維束(A)係大致平行排列於成型材料之軸心方向，且強化纖維束(A)之長度係與成型材料之長度實質地相同的長度。

【0136】在此所謂的「排列成大致平行」，係表示強化纖維束之長軸軸線，與成型材料之長軸軸線係呈指向相同方向之狀態，且軸線彼此之角度偏差較佳為 20° 以下，更佳為 10° 以下，進一步更佳為 5° 以下。此外，所謂的「實質地相同的長度」，係意謂實質地並未包含例如在切粒狀之成型材料中，強化纖維束在切粒(pellet)內部之途中被切斷，或有意地比切粒全長為短的強化纖維束。尤其是雖然並非就比其切粒全長為短的強化纖維束之量加以規定之意思，若切粒全長的50%以下之長度的強化纖維之含量為30重量%以下時，則評估為實質地並未包含比切粒全長有意地短的強化纖維束。並且，切粒全長之50%以下的長度之強化纖維含量較佳為20重量%以下。再者，所謂的「切粒全長」係切粒中的強化纖維配向方向之長度。只要使強化纖維束(A)具有與成型材料相同的長度，則可加長成型品中之強化纖維長度，因此，可獲得優越的力學特性。

【0137】第3圖至第6圖係以模式表示本發明之成型材料之軸心方向截面之形狀實例，第7圖至第10圖係以模式表示本發明之成型材料之正交方向截面之形狀實例。

【0138】成型材料之截面形狀，只要其為將熱塑性樹脂(C)接著於由強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')所構成之複合體之狀態來配置時，則並不限於如圖式所示者，但是較佳為如軸心方向截面的第3圖至第5圖所示，使複合體為芯材而以熱塑性樹脂(C)夾住成層狀所配置之構成。

【0139】此外，如以正交方向截面的第7圖至第9圖所示，較佳為配置成如以複合體為芯而以熱塑性樹脂(C)被覆其周圍的芯鞘結構之構成。若為配置為如第11圖所示以熱塑性樹脂(C)被覆數個複合體時，則複合體之數較佳為約2至6。

【0140】也可為複合體與熱塑性樹脂(C)之邊界係被接著，且在邊界附近則有熱塑性樹脂(C)局部性地浸入於該複合體之一部份，而呈如與複合體中之聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')相溶之狀態、或呈如浸滲於強化纖維之狀態。

【0141】成型材料之軸心方向，只要其為大致保持相同截面形狀且為連續即可。視成型方法而定，也可將此等連續之成型材料裁切成某一長度。

【0142】本發明之成型材料，例如可藉由射出成型或加壓成型(press molding)等之方法將熱塑性樹脂(C)捏合(kneading)入於包含強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')之複合體，以製造最終的成型品。從成型材料之使用性的觀點來考慮時，則重要的是如前所述之複合體與熱塑性樹脂(C)應在直至開始成型之前不至於分離而仍然保持著如前所述之形狀。

【0143】若如前所述之成份(ii)使用聚芳硫醚預聚合物(B)時，由於聚芳硫醚預聚合物(B)為低分子量，在常溫通常多半為比較脆而容易破碎之固體。因此，較佳為將熱塑性樹脂(C)配置成如保護複合體之狀態，使得不至於因直至成型為止的材料輸送、使用時之衝擊、摩擦等

而導致聚芳硫醚預聚合物(B)被破碎而蒸發揮散(evaporation)。

【0144】因此，如第7圖至第9圖所例示，對於包含強化纖維的強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)之複合體，熱塑性樹脂(C)必須為以被覆該複合體的周圍之狀態所配置，亦即，較佳為必須構成為以包含強化纖維之強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)之複合體為芯結構，且以熱塑性樹脂(C)被覆該複合體的周圍所獲得之芯鞘結構。

【0145】只要為如上所述之配置時，由於高分子量之熱塑性樹脂(C)包圍容易破碎的聚芳硫醚預聚合物(B)、或配置於容易受到摩擦的面，因此可保持成型材料之形狀。此外，關於將熱塑性樹脂(C)配置成以其被覆包含強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)之複合體的周圍之方式，或者使該複合體與熱塑性樹脂(C)配置成層狀之方式兩者究竟以何者為有利，從製造容易性、與材料之使用容易性的觀點而言，則更佳為將熱塑性樹脂(C)配置成以其被覆該複合體的周圍之方式。

【0146】若如前所述之成份(ii)使用聚芳硫醚(B')時，則就複合體與熱塑性樹脂(C)而言，則由於形狀(尺寸、縱橫比(aspect ratio))、比重、重量是完全不同，有可能在直至成型為止的材料之輸送、使用時，在成型步驟的輸送材料時，因分級而造成成型品之力學特性不均勻性、或流動性降低而造成模具堵塞、或在成型步驟發生阻塞(blocking)之情況。

【0147】因此，如第7圖至第9圖所例示，對於包含強化纖維之強化纖維束(A)與聚芳硫醚(B')之複合體，熱塑性樹脂(C)必須配置成以其被覆該複合體的周圍之狀態下、亦即，較佳為構成為包含強化纖維之強化纖維束(A)與聚芳硫醚(B')之複合體為芯結構，且以熱塑性樹脂(C)被覆該複合體的周圍所獲得之芯鞘結構。只要其為如上所述之配置，則複合體可與熱塑性樹脂(C)達成牢固的複合化。此外，關於將熱塑性樹脂(C)配置成以其被覆包含強化纖維束(A)與聚芳硫醚(B')之複合體的周圍之方式，或者使該複合體與熱塑性樹脂(C)配置成層狀之方式兩者究竟以何者為有利，從製造容易性、與材料之使用容易性的觀點而言，則更佳為將熱塑性樹脂(C)配置成以其被覆該複合體的周圍之狀態。

【0148】如前所述，強化纖維束(A)雖然較佳為完全為聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')所浸滲，但是實際上其係有困難，因為在包含強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')之複合體中存在著某一程度之空隙。尤其是當強化纖維之含率為大時，雖然空隙必然增加，但是即使在存在著某一程度之空隙之情況下，本發明之浸滲・纖維分散促進之功效仍然會顯現。但是若空隙率(void ratio)超過40%時，由於促進浸滲・纖維分散之功效則將顯著地減小，因此，空隙率較佳為在0至40%之範圍。更佳的空隙率之範圍為20%以下。空隙率係以ASTM D2734(1997)試驗法測定複合體部份所獲得之值。

【0149】本發明之成型材料較佳為切斷成1至50毫米

之範圍的長度來使用。經調製成如前所述之長度，藉此可充分地提高在成型時之流動性、使用性。此等經切斷成適當長度之成型材料，其特佳的形態可例示射出成型用之長纖維切粒。

【0150】此外，本發明之成型材料，視成型法而定，其可仍舊以連續、長帶之狀態來使用。例如，可作為熱塑性紗預浸漬物而一面加熱、一面捲繞於心軸(mandrel)，以獲得輥狀(roll-shaped)成型品。此等成型品之實例係包括液化天然氣儲氣筒等。此外，藉由將數支本發明之成型材料朝單方向拉齊且加以加熱，熔融黏著，也可製造單方向熱塑性預浸漬物。在此等預浸漬物之中，如前所述之成份(ii)使用聚芳硫醚預聚合物(B)者係可適用於要求高強度、彈性率、耐衝擊性之領域例如飛機構件等；如前所述之成份(ii)使用聚芳硫醚(B')者係可適用於要求耐熱性、高強度、彈性率、耐衝擊性之領域例如飛機構件等。

【0151】本發明之成型材料可藉由習知的成型法加工成最終形狀之製品。成型方法包括加壓成型、轉移成型(transfer molding)、射出成型、及其之組合等。「成型品」係包括：缸蓋、滾動軸承保持架、吸氣歧管、踏板等之汽車零組件；活動扳手、扳手等之工具類；齒輪等之小零件。此外，本發明之成型材料，由於具有優越的流動性，可較容易地製得成型品之厚度為如0.5至2毫米之薄壁的成型品。要求此等薄壁成型者係包括例如使用於以個人電腦、攜帶式電話等之機殼、或在個人電腦之

內部用於支撐鍵盤的構件之鍵盤支撐體為代表的電器・電子機器用構件。在如上所述之電器・電子機器用構件，若使用強化纖維具有導電性之碳纖維時，則能賦予電磁波屏蔽性，因此較佳。

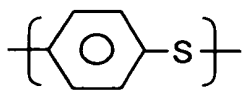
【0152】此外，如上所述之成型材料係可作為射出成型用切粒來使用。在射出成型中，將作成切粒狀的成型材料加以可塑化時，則將被施加溫度、壓力、捏合，若根據本發明，其時聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')則將作為分散・浸滲助劑而發揮大的功效。在此情況下，則可使用一般的生產線上(in-line)螺桿型射出成型機，即使在採取使用如低壓縮比形狀之螺桿或設定材料可塑化時之背壓設定為低等措施使得藉由螺桿的捏合功效為差之情況下，強化纖維也能良好地分散於基質樹脂中，因此可製得樹脂對於纖維之浸滲是優良的成型品。

【0153】本發明之預浸漬物係將包含含有至少50重量%以上之環式聚芳硫醚且重量平均分子量為小於10,000之聚芳硫醚預聚合物之樹脂組成物浸滲於強化纖維所獲得之預浸漬物。

【0154】在本發明所謂的「環式聚芳硫醚」係以式—(Ar—S)—(其中，Ar是代表伸芳基。)之重覆單元為主要構成單元之環式化合物，較佳為含有80重量%(或莫耳%)以上，更佳為90重量%(或莫耳%)以上，進一步更佳為95重量%(或莫耳%)以上之該重覆單元之如前所述之通式(a)之化合物。Ar雖然有以如前所述之式(b)至式(1)等所代表之單元等，但是其中從經使用本發明之預浸漬物所製

得纖維強化複合材料之彈性率或耐熱性、難燃性等之特性是優異的觀點而言，則特佳為式(b)。

【0155】再者，環式聚芳硫醚可無規地含有如前所述之式(b)至式(l)等之重覆單元、或也可含有嵌段、或為該等之混合物中之任一者。該等之代表性實例係包括：由以如前所述之式(b)、式(c)、式(g)至式(l)所代表之重覆單元所構成之環式之單獨聚合物或共聚合物、環式聚苯硫醚磺(如前所述之式(e))、環式聚苯硫醚酮(如前所述之式(d))、環式聚苯硫醚醚(如前所述之式(f))、含有該等之環式無規共聚合物、環式嵌段共聚合物及其之混合物等。特佳的環式聚芳硫醚是含有80重量%(或莫耳%)以上，尤其是含有90重量%(或莫耳%)以上之對-苯硫醚單元：



【0156】作為主要構成單元之環式聚苯硫醚(在下文中，有時候也簡稱為「環式PPS」)，在此情形下，從經使用本發明之預浸漬物所製得纖維強化複合材料之彈性率或耐熱性等之特性優異的觀點而言，則為較佳。再者，在此所謂的重量分率係以環式聚芳硫醚之重量為基準者。

【0157】環式聚芳硫醚之如前所述式(a)中之重覆單元數m雖然並無特殊的限制，但是較佳為2至50，更佳為2至25，進一步更佳為3至20。若m增大時，則分子量即相對上升，若m超過50時，視Ar之種類而定，環式聚芳硫醚之熔解溫度、及熔解時之黏度則將增加，有可能造

成對於強化纖維基材之浸滲發生困難之情況。

【0158】此外，環式聚芳硫醚，雖然其可為具有單一重覆單元數之單獨化合物、具有不同的重覆單元數之環式聚芳硫醚之混合物中任一者，但是具有不同的重覆單元數之環式聚芳硫醚之混合物者，因其具有溶溶解溫度為低於單一重覆單元數之單獨化合物者之傾向，容易使其浸滲於強化纖維基材，因此為較佳。

【0159】在本發明之聚芳硫醚預聚合物中，除了環式聚芳硫醚以外之成份，應為直鏈狀聚芳硫醚寡聚物，在此情形下，從經使用本發明之預浸漬物所製得纖維強化複合材料之彈性率或耐熱性等之特性優異的觀點而言，則為較佳。其中，所謂的「直鏈狀聚芳硫醚寡聚物」係以式 $-(Ar-S)-$ 之重覆單元為主要構成單元，且較佳為含有80重量%(或莫耳%)以上之該重覆單元，更佳為90重量%(或莫耳%)以上，進一步更佳為95重量%(或莫耳%)以上之均寡聚物或共寡聚物。Ar雖然包括以如前所述之式(b)至式(l)等所代表之單元等，但是其中特佳為式(b)。直鏈狀聚芳硫醚寡聚物，只要其主要構成單元含有該等之重覆單元，則可含有少量以如前所述之式(o)至式(q)等所代表之分枝單元或交聯單元。該等分枝單元或交聯單元之共聚合量，相對於1莫耳之 $-(Ar-S)-$ 之單元應為在0至1莫耳%之範圍，在此情形下，從不僅經使用本發明之預浸漬物所製得纖維強化複合材料之彈性率或耐熱性等之特性優異、且具有優越的對於強化纖維基材的浸滲性之傾向的觀點而言，則為較佳。此外，直鏈狀聚

芳硫醚寡聚物可為含有如上所述之重覆單元之無規共聚物、嵌段共聚物及其之混合物中任一者。

【0160】該等「直鏈狀聚芳硫醚寡聚物」之代表性實例係包括：聚芳硫醚寡聚物、聚芳硫醚砜寡聚物、聚芳硫醚酮寡聚物、聚芳硫醚醚寡聚物、其之無規共聚物、嵌段共聚物及其等之混合物等。特佳的直鏈狀聚芳硫醚寡聚物是含有80重量%(或莫耳%)以上，尤其是含有90重量%(或莫耳%)以上之對-芳硫醚單元作為高分子之主要構成單元者，從不僅經使用本發明之預浸漬物所製得纖維強化複合材料之彈性率或耐熱性等之特性優異、且具有優越的對於強化纖維基材的浸滲性之傾向的觀點而言，則為較佳。

【0161】本發明之聚芳硫醚預聚合物係含有至少50重量%以上，較佳為70重量%以上，更佳為80重量%以上，進一步更佳為含有90重量%以上之環式聚芳硫醚者。此外，包含在聚芳硫醚預聚合物中之環式聚芳硫醚之上限值並無特殊的限制，但是最佳為100重量%。一般而言，在聚芳硫醚預聚合物中環式聚芳硫醚之重量比率愈高，則纖維強化複合材料之彎曲強度(bending strength)或層間剪切強度(interlayer shear strength)之機械特性愈提高。其理由雖然並不清楚，但是若環式聚芳硫醚之重量比率增加時，則聚合後所獲得之高分子之聚合度有增加之傾向，因此，似乎可能與此有關聯。

【0162】本發明之聚芳硫醚預聚合物之分子量之上限值，以重量平均分子量計，則為小於10,000，較佳為5,000

以下，更佳為3,000以下；至於其下限值以重量平均分子量計，則較佳為300以上，更佳為400以上，進一步更佳為500以上。若重量平均分子量為10,000以上時，由於樹脂組成物之黏度增加，而使得對於強化纖維基材之浸滲性不足夠，再加上，將其成型所獲得之纖維強化複合材料積層體之力學特性中，尤其是層間剪切強度則將降低。層間剪切強度會降低之理由，雖然並不清楚，但是若重量平均分子量為大時，有可能為跨層間的高分子鏈因積層成型時之反應減少而減少，使得層間剪切強度降低。此外，若重量平均分子量為300以下時，則將導致聚合後之機械特性等不足夠。其係並未充分地提高高分子之聚合度的緣故。

【0163】本發明之聚芳硫醚預聚合物之製造方法，係例如包括如前所述之聚芳硫醚預聚合物之製造方法(1)及(2)。

【0164】本發明之樹脂組成物也可含有除了聚芳硫醚預聚合物以外之成份。除了聚芳硫醚預聚合物以外之成份，並無特殊的限制，可摻合各種之熱塑性樹脂之高分子、寡聚物、各種之熱硬化性樹脂、無機填料、相溶化劑、抗氧化劑、熱穩定劑、紫外線吸收劑、難燃劑、著色劑、黏著劑等之各種添加劑。

【0165】「熱塑性樹脂」之具體實例係包括：聚乙烯、聚醯胺、聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚苯醚(polyphenylene oxide)、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚酮、聚乙烯基二甲醇縮甲醛(polyvinyl formal)、聚乙烯

基縮醛、聚砜、聚醚砜等之直鏈狀或環式之高分子、寡聚物。

【0166】熱硬化性樹脂之具體實例係包括不飽和聚酯樹脂、乙烯基酯樹脂、環氧樹脂等。

【0167】此外，較佳為在如前所述之樹脂組成物摻合黏著賦予劑，以使預浸漬物之積層容易實施。黏著賦予劑適合使用軟化點為 150°C 以下且在分子內具有極性基之化合物。軟化點係意謂以JIS K7206-1999所規定之維卡特(Vicat)軟化點，軟化點為 150°C 以下者，其分子量較小，因此流動性佳，可提高在積層預浸漬物時之黏著性，在分子內具有極性基的物質也能誘導氫鍵等之弱鍵，使得在積層預浸漬物時之黏著性提高，因此為較佳。具體言之，適合使用乙烯-丙烯酸乙酯共聚合物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚合物、萘聚合物、萘-苯酚共聚合物、聚胺基甲酸酯彈性體、丙烯腈-丁二烯橡膠(NBR)等。

【0168】本發明之預浸漬物係將如前所述之樹脂組成物浸滲於強化纖維所製得者。

【0169】本發明之強化纖維，雖然並無特殊的限制，但是可使用碳纖維、玻璃纖維、芳香族聚醯胺纖維、硼纖維、氧化鋁纖維、碳化矽纖維等，也可摻混兩種以上該等之纖維。該等之中，尤其是欲製得輕量且高強度、高彈性率之成型品時，則較佳為使用碳纖維，特佳為使用抗拉彈性率為200至700 GPa之碳纖維。

【0170】在本發明之強化纖維之形態及排列，係使用例如朝一方向拉齊者、織物(布)、編物、編織帶、絲束(tow)

、氈(mat)等。其中，由於藉由積層構成可容易地設計強度特性，較佳為使用朝一方向拉齊者，其中由於也可容易地賦形成曲面，因此係適合使用織物。

【0171】本發明之強化纖維在預浸漬物中之重量含率，雖然並無特殊的限制，但是藉由浸滲含有至少50重量%以上環式聚芳硫醚之樹脂組成物，則具有可提高強化纖維在預浸漬物中之重量含率之特徵，因此，從機械特性與成型性之平衡的觀點而言，則較佳為40至90重量%，更佳為50至85重量%，特佳為60至80重量%。若重量含率少於40%時，則彎曲強度等之機械特性不足夠，若超過90重量%時，樹脂組成物對於強化纖維之浸滲則有困難。

【0172】在此所謂的「強化纖維之重量含量」係可藉由以有機溶劑等從預浸漬物洗提出樹脂，並量測纖維重量來測定。

【0173】本發明之預浸漬物係可藉由將樹脂組成物溶解或分散於溶劑使其低黏度化來浸滲的濕式法，或藉由加熱使其低黏度化來浸滲之熱熔法等之方法製造。

【0174】「濕式法(wet process)」係將強化纖維浸滲於樹脂組成物之溶液或分散液後拉上來，且用烘箱等將溶劑蒸發，以獲得預浸漬物之方法。

【0175】「熱熔法(hot-melt process)」係藉由將以加熱使其低黏度化之樹脂組成物直接加熱加壓於強化纖維來加以浸滲之方法、或藉由預先製造在離型紙等之上面塗佈樹脂組成物的樹脂薄膜，其次則由強化纖維之兩側

、或在單側疊上該薄膜，然後加熱加壓以浸滲樹脂之方法等來製造預浸漬物之方法。由於熱熔法不使用溶劑，雖然必須在對於強化纖維的浸滲步驟中將樹脂黏度降低至某一程度，但是卻因實質地毫無溶劑殘留於預浸漬物中，因此為較佳。

【0176】此外，本發明之纖維強化複合材料係可以任意構成積層一片以上之藉由使用如上所述方法所製造之預浸漬物後，一面施加熱及壓力、一面將樹脂聚合之方法等來製造。加熱溫度或壓力雖然並無特殊的限制，但是加熱溫度可例示為 150°C 以上、 400°C 以下，較佳為 200°C 以上、 380°C 以下，而壓力可例示為 0.1 MPa 以上、 10 MPa 以下，較佳為 0.2 MPa 以上、 5 MPa 以下。

【0177】施加熱及壓力之方法係可使用：經在模(die)內或加壓板上設置任意構成之預浸漬物後，閉住模或加壓板而加壓之加壓成型法(press molding method)；將任意構成之預浸漬物飼入高壓釜(autoclave)內而加壓、加熱之高壓釜成型法(autoclave molding method)；將任意構成之預浸漬物以尼龍薄膜等包在裡面，減壓其內部並在大氣壓下一面加壓、一面在烘箱中加熱之真空袋成型法(vacuum bag molding method)；一面對任意構成之預浸漬物施加張力、一面用帶繞上而在烘箱內加熱之包帶法(wrapping tape method)；以及在模內設置任意構成之預浸漬物後，將氣體或液體等注入於相同地設置在模具內之內模來加壓之內壓成型法等。

【0178】藉由如上所述所製得之本發明之纖維強化複

合材料，由於其基質樹脂是聚芳硫醚，因此可製得具有優越的耐熱性、機械特性、難燃性、耐化學藥品性等者。並且，由於基質樹脂為熱塑性之聚芳硫醚，因此藉由加熱等可使樹脂可塑化，因此可製得容易再循環使用或修護之纖維強化複合材料。

【0179】在下文中，則就本發明之纖維強化成型基材之製造方法具體地加以說明。

【0180】本發明之製造方法係以連續式強化纖維束及環式聚芳硫醚為原料來製造以聚芳硫醚為基質樹脂之纖維強化成型基材。首先就各成份加以說明。

【0181】在本發明使用之強化纖維，雖然並無特殊的限制，但是可使用碳纖維、玻璃纖維、芳香族聚醯胺纖維、硼纖維、氧化鋁纖維、礦物纖維、碳化矽纖維等，也可摻混兩種以上該等之纖維。該等之中，從可製得輕量且高強度、高彈性率之成型品的觀點而言，則較佳為使用碳纖維，特佳為使用抗拉彈性率為200至700 GPa之碳纖維。

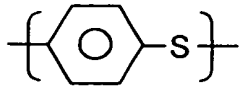
【0182】強化纖維束是強化纖維之單絲數愈多，則在經濟性上是有利，但是在另一方面，對於基質樹脂之浸滲性卻為不利。使用碳纖維束時，從預期經濟性與浸滲性之兩者並存的觀點而言，則較佳為使用單纖維是10,000支以上，更佳為15,000支以上、100,000支以下，特佳為20,000支以上、50,000支以下。

【0183】在本發明之強化纖維之形態及排列，係使用例如朝一方向拉齊者，例如織物(布)、編物、編織帶、

絲束、氈等。其中，由於藉由積層構成可容易地設計強度特性，較佳為使用朝一方向拉齊者，其中由於也可容易地賦形成曲面，因此係適合使用織物。

【0184】在本發明使用之環式聚芳硫醚係以 $-(Ar-S)-$ 之重覆單元為主要構成單元之環式化合物，較佳為該重覆單元含有80重量%(或莫耳%)以上，更佳為90重量%(或莫耳%)以上，進一步更佳為95重量%(或莫耳%)以上之如前所述之式(a)之化合物。Ar係代表伸芳基，較佳為可例示以如前所述之式(b)至式(1)等所代表之單元，其中，特佳為式(b)，在此情況下，若使用本發明之纖維強化成型基材製造纖維強化複合材料時，則可容易地製得具有特別優越的耐熱性等特性之材料。

【0185】再者，環式聚芳硫醚可無規地含有如前所述之式(b)至式(1)等之重覆單元、或可含有嵌段、或也可為該等之混合物中之任一者。該等之代表性實例係包括：由以如前所述之式(b)、式(c)、式(g)至式(1)所代表之重覆單元所構成之環式之單獨聚合物或共聚合物、環式聚苯硫醚磺(如前所述之式(e))、環式聚苯硫醚酮(如前所述之式(d))、環式聚苯硫醚醚(如前所述之式(f))、含有該等之環式無規共聚合物、環式嵌段共聚合物及其之混合物等。特佳的環式聚芳硫醚是以 $-(Ar-S)-$ 之重覆單元為主要構成單元之環式化合物中含有80重量%(或莫耳%)以上，尤其是含有90重量%(或莫耳%)以上之對-苯硫醚單元：



【0186】作為主要構成單元之環式聚苯硫醚(在下文中，有時候也簡稱為「環式PPS」)。

【0187】此外，環式聚芳硫醚，雖然其可為具有單一重覆單元數之單獨化合物、及具有不同的重覆單元數之環式聚芳硫醚之混合物中任一者，但是具有不同的重覆單元數之環式聚芳硫醚之混合物者，因其具有熔融溫度為低於具有單一重覆單元數之單獨化合物者之傾向，因此，從纖維強化成型基材之經濟性、生產性的觀點而言，則為較佳。

【0188】在本發明之環式聚芳硫醚之分子量，以重量平均分子量計則為小於5,000，較佳為4,000以下，更佳為3,000以下。若重量平均分子量為5,000以上時，則對於強化纖維束之浸滲性將降低，以致有可能導致不能達成本發明之目的之情況。在另一方面，重量平均分子量的下限值雖然並無特殊的限制，但是其範圍可例示較佳為300以上，更佳為500以上。再者，環式聚芳硫醚之如前所述之式(a)中之重覆單元數m，其範圍可例示較佳為2至50，更佳為2至25，進一步更佳為3至20。若m增加時，則黏度將相對地上升，若m超過50時，則視Ar之種類而定，環式聚芳硫醚之溶熔解溫度將提高，有可能造成對於強化纖維基材之浸滲發生困難之情況。

【0189】本發明之製造方法，則以將如前所述之環式聚芳硫醚加以開環聚合，最後則使其成為聚芳硫醚為其

特徵。其時，在開環聚合之過程中，若使直鏈狀聚芳硫醚同時存在時，從可更容易地達成聚芳硫醚之高聚合度化的觀點來考慮，則為較佳。在此所謂的「直鏈狀聚芳硫醚」係以式 $-(Ar-S)-$ 之重覆單元為主要構成單元，且較佳為含有80莫耳%以上之該重覆單元之均寡聚物或共寡聚物。Ar雖然包括以如前所述之式(b)至式(l)等所代表之單元等，但是其中特佳為式(b)。直鏈狀聚芳硫醚寡聚物，只要其為以該等重覆單元為主要構成單元，則可含有以式(o)至式(q)等所代表之少量的分枝單元或交聯單元。該等分枝單元或交聯單元之共聚合量，相對於1莫耳%之 $-(Ar-S)-$ 之單元，較佳為在0至1莫耳%之範圍。此外，直鏈狀聚芳硫醚可為含有如上所述之重覆單元之無規共聚合物、嵌段共聚合物及其之混合物中任一者。

【0190】該等之代表性實例係包括：聚苯硫醚寡聚物、聚苯硫醚砜寡聚物、聚苯硫醚酮寡聚物、聚苯硫醚醚寡聚物、及其等之無規共聚合物、嵌段共聚合物及其之混合物等。特佳的直鏈狀聚芳硫醚寡聚物係包括含有80莫耳%以上之對-苯硫醚單元作為高分子之主要構成單元，特佳為含有90莫耳%以上之直鏈狀聚苯硫醚寡聚物。

【0191】本發明之製造方法，雖然只要其為在開環聚合之前，則可在無特殊的限制下使環式聚芳硫醚與直鏈狀聚芳硫醚同時存在，但是若預先使環式聚芳硫醚與直鏈狀聚芳硫醚形成混合物(在下文中，則簡稱為「聚芳硫醚預聚合物」)時，從可簡化製造步驟的觀點而言，則為

較佳。但是在如上所述之聚芳硫醚預聚合物中之環式聚芳硫醚之比率，係從充分地提高聚芳硫醚之分子量的觀點而言，則較佳為50至99重量%，更佳為70至97重量%，特佳為80至95重量%。

【0192】製造本發明之聚芳硫醚預聚合物之方法係包括例如如前所述之聚芳硫醚預聚合物之製造方法(1)及(2)。此外，藉由重覆進行聚芳硫醚預聚合物之精製，藉此可製得純度更高之環式聚芳硫醚。

【0193】在本發明之聚芳硫醚預聚合物，可在不至於損及本發明之功效範圍內，添加熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、彈性體、橡膠成份、難燃劑、無機填料、碳黑等之提高導電性成份、結晶核劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、靜振劑、抗菌劑、防蟲劑、防臭劑、著色劑、顏料、染料、熱穩定劑、脫模劑、黏著劑、抗靜電劑、塑化劑、潤滑劑、發泡劑、抑泡劑、偶合材等。

【0194】此外，在本發明之製造方法，藉由開環聚合所製得之聚芳硫醚，係以式 $-(Ar-S)-$ 之重覆單元為主要構成單元之均聚合物或共聚合物。聚芳硫醚之分子量，以重量平均分子量計，則為5,000以上，較佳為10,000以上，更佳為15,000以上。若重量平均分子量為小於5,000時，則有可能造成所獲得之成型品之力學特性降低之情況。重量平均分子量之上限雖然並無特殊的限制，但是從成型性的觀點而言，則可例示較佳為1,000,000以下，更佳為500,000以下，特佳為200,000以下。此外，如前所述之聚芳硫醚及如前所述之環式聚芳硫醚之重量平均分

子量係可藉由使用例如具備示差折射率偵測器之SEC(分子大小排斥層析法: Size Exclusion Chromatography)等之習知的GPC(凝膠透層析法)測定。

【0195】此外，從更進一步地提高纖維強化成型基材之成型加工性的觀點而言，則在聚芳硫醚中可含有如前所述之環式聚芳硫醚之一部份作為殘留成份。環式聚芳硫醚之含量，以聚芳硫醚之總重量為基準，較佳為0.1至20重量%，更佳為0.5至15重量%，特佳為1至10重量%。

【0196】其次，本發明之纖維強化成型基材之製造方法係至少包括下列步驟。各步驟雖然可在生產線外(off-line)實施，但是在經濟性、生產性方面上，則較佳為將步驟(I)至(IV)在生產線上實施。

【0197】步驟(I)：用於拉出連續式強化纖維束並連續地供應。

【0198】步驟(II)：用於將該強化纖維束與環式聚芳硫醚加以複合化。

【0199】步驟(III)：用於將藉由該步驟(II)所製得之複合體加熱至200至450℃。

【0200】步驟(IV)：用於將藉由該步驟(III)所製得之複合體加以冷卻並連續地捲取。

【0201】其中，所謂的「在生產線上實施步驟(I)至(IV)」係意謂在相同的製造線上連續地(參閱例如，第12圖至第14圖)或間歇地實施步驟(I)至(IV)之全部。

【0202】茲就各步驟分別說明如下。

【0203】步驟(I)係將如前所述之強化纖維束供應至

製造線(production line)之供應步驟。在此步驟，從在良好經濟性與生產性下進行製造的觀點而言，則重要的是必須連續地供應。所謂的「連續地」係意謂完全在不切斷下供應強化纖維束原料，供應速度可為一定、或也可間歇性地重覆進行供應與停止。此外，也可包括用於為在強化纖維束加工形成縫隙(slit)(裂縫)而切斷其一部份，以提高纖維強化成型基材之賦形性之步驟。

【0204】此外，在步驟(I)中，也包括拉出強化纖維束，並配置成吾所欲之排列之目的。亦即，被供應之連續式強化纖維束是可為紗狀、經朝一方向所拉齊之薄片狀、或為預先賦予形狀之成型料坯狀(preform-shaped)。具體言之，可例示：將強化纖維束搭載在集束架(creel)後，拉出纖維束，並使其通過輥來供應至製造線之方法；相同地將數支纖維束排成一排，使其平整成薄片狀，使其通過輥桿(roll bar)後供應至製造線之方法；以及使其通過配置成可使其變成特定形狀之數個輥桿而供應至製造線上之方法等。並且，若強化纖維束已加工成基材狀之情況下，也可由已折成葛狀的狀態等來直接供應至製造線。再者，若在各種輥(roller)或輥桿設置驅動裝置時，則可實施供應速度之調整等，因此在生產上是更佳。

【0205】並且，在步驟(I)中，在生產上較佳為包括用於將強化纖維束加熱至50至500℃之步驟。藉由加熱強化纖維束，則在步驟(II)可提高環式聚芳硫醚對於強化纖維束之固著性(fixation)。此外，也可移除附著在強化纖維束之上漿劑等。關於加熱方法，並無特殊的限制，可例

示藉由熱風或紅外線加熱器(infrared heater)之非接觸式加熱、藉由管式加熱器或電磁感應之接觸式加熱等之習知的方法。

【0206】步驟(II)係用於將強化纖維束與環式聚芳硫醚加以複合化之步驟。此外，用於在此步驟複合化之環式聚芳硫醚係可為如前所述之聚芳硫醚預聚合物。複合化之方法雖然無特殊的限制，但是視環式聚芳硫醚之形態而可例示下列四種方法。

【0207】(1)一種將選自由粒狀、纖維狀、薄片狀所組成的族群中之至少一種形態的環式聚芳硫醚散佈於氣相，並使強化纖維束通過該氣相中之方法。具體言之，其係包括：使強化纖維束通過藉由流動化床等所散佈的環式聚芳硫醚中之方法；或直接將環式聚芳硫醚散佈於強化纖維束之方法；或使環式聚芳硫醚荷電而以靜電方式使其附著於強化纖維束之方法等。

【0208】(2)一種將選自由粒狀、纖維狀、薄片狀所組成的族群中之至少一種形態的環式聚芳硫醚分散或溶解於液相，而使強化纖維束通過該液相中之方法。再者，在此所謂的分散係意謂環式聚芳硫醚在不至於發生二次凝集而形成1毫米以上之粗大凝集體下，維持在如後所述之各形態的較佳尺寸範圍內。欲將此等環式聚芳硫醚分散或溶解於液相之方法，並無特殊的限制，可例示使用攪拌裝置之方法、使用振動裝置之方法、使用超音波產生裝置之方法、使用噴流裝置之方法等之習知的方法。再者，從維持分散狀態或溶解狀態的觀點而言，則對於

供強化纖維束通過的液相，更佳為也使用該等之方法。

【0209】在此所使用之液相，雖然是水或有機溶劑，但是從經濟性、生產性的觀點而言，則更佳為使用純水或工業用水。此外，以輔助環式聚芳硫醚之分散為目的，則可併用陰離子性、陽離子性、非離子性之各種界面活性劑。界面活性劑之使用量雖然並無特殊的限制，但是可例示較佳的範圍為0.01至5重量%。

【0210】環式聚芳硫醚之特佳的形態是乳化液或分散液。此時之分散大小，其平均粒徑較佳為0.01至100 μm ，更佳為0.05至50 μm ，進一步更佳為0.1至20 μm 。

【0211】若環式聚芳硫醚為粒狀時，從微粒之加工性與使用性的觀點而言，則其平均粒徑較佳為50至300 μm ，更佳為80至250 μm ，進一步更佳為100至200 μm 。此外，若為纖維狀時，則相同地其平均纖維徑較佳為0.5至50 μm ，更佳為1至30 μm ，進一步更佳為5至20 μm 。平均纖維長度雖然並無特殊的限制，但是可例示較佳的範圍為1至10毫米。此外，若為薄片狀時，則較佳為具有與如前所述之粒狀相同厚度且長度為厚度之5至100倍。

【0212】再者，平均粒徑可用雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置等之習知的方法來測定。平均纖維徑、平均纖維長度或薄片狀之厚度或長度係可容易地使用光學顯微鏡來測定。再者，在使用光學顯微鏡測定平均纖維徑、平均纖維長或薄片狀之厚度或長度時，然後加以放大20至100倍，來計算任意400點所測得之平均值。

【0213】此外，若液相係使用有機溶劑時，則只要其

為實質地不至於造成阻礙環式聚芳硫醚由於加熱造成之開環聚合，或所形成的聚芳硫醚之分解或交聯等不良副反應者時，則並無特殊的限制，其係可使用例如：N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二甲基醚、二丙基醚、四氫呋喃、氯仿、二氯甲烷、三氯乙烯、二氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇、丙二醇、苯酚、甲酚、聚乙二醇、苯、甲苯、二甲苯等。此外，也可將二氧化碳、氮氣、水等之無機化合物作為超臨界流體狀態來作為溶劑。該等之溶劑可使用一種或兩種以上之混合物來使用。

【0214】具體言之，其係包括在水槽中供應環式聚芳硫醚之乳化液或分散液而使強化纖維束通過該水槽中之方法，或進一步一面在該水槽中使用噴流、一面使強化纖維束通過之方法，或對強化纖維束直接噴灑環式聚芳硫醚之乳化液或分散液之方法等。

【0215】並且，第(2)項之方法，在生產上，在強化纖維束通過後，更佳為將所使用之水或有機溶劑加以移除(脫液)。例如可例示使用鼓風(air-blow)、熱風乾燥、抽吸過濾等之習知的方法。此時，複合體之水或有機溶劑之脫液率，雖然並無特殊的限制，但是較佳為50至100%，更佳為70至100%，進一步更佳為90至100%。此外，在生產上特佳的是脫液後之液相應加以回收循環，並且作為環式聚芳硫醚之分散介質而再加以利用。

【0216】(3)一種將選自由薄膜狀、薄片狀、不織布狀

所組成的族群所構成之至少一種形態的環式聚芳硫醚配置成使其接著於強化纖維束之方法。其中，所謂的「薄膜狀」係指平均厚度為 $200\mu\text{m}$ 以下之厚度者，「薄片狀」係指平均厚度為超過 $200\mu\text{m}$ 者。「不織布狀」係指呈纖維薄片狀、纖維網狀(web-shaped)，且纖維係朝一方向或無規地配向，並藉由交纏絡(intermingling)、熔融黏著、接著中任一方法使纖維之間結合所製得者。再者，平均厚度可藉由疊合數片之薄片或薄膜，並以游標滑動卡尺(Nonius; slide caliper)測定任意的10點，然後，以所測得之厚度除以片數所計算得。

【0217】具體言之，可例示：使強化纖維束在輸送機(conveyer)上移動，並在其單面或兩面以熱輥(hot roller)積層薄膜狀之環式聚芳硫醚之方法；以針刺法(punching)固定不織布狀環式聚芳硫醚之方法；及以噴氣式(air-jet)使強化纖維束與不織布狀環式聚芳硫醚交纏絡在一起之方法等。

【0218】此外，從經濟性、生產性的觀點而言，則較佳為任何模式皆藉由輥(roll)加工來製造。若環式聚芳硫醚為不易施加輥加工時，則可例示的較佳方法之一是經加工成各形態後塗佈在脫模紙上，然後實施輥加工。

【0219】(4)一種將環式聚芳硫醚加熱熔融並以其接著於強化纖維束之方式來供應之方法。該加熱熔融可使用擠壓機、柱壓機(plunger)、熔融浴(melt bath)等之習知的裝置，但是較佳為具有螺桿(screw)、齒輪泵(gear pump)等之用於輸送熔融的環式聚芳硫醚之功能。

【0220】可例示：使用擠壓機一面使環式聚芳硫醚熔融、一面供應至T-模(T-die)或狹縫式模頭(slits die)等之金屬模，並使強化纖維束通過該金屬模中之方法；相同地，以齒輪泵供應至熔融浴，並在該熔融浴內將強化纖維束一面抓緊而拉、一面使其通過之方法；將藉由柱塞泵(plunger pump)熔融之環式聚芳硫醚供應至單面吻合式塗佈機(kiss coater)，以將環式聚芳硫醚之熔融物塗佈在強化纖維束之方法；以及相同地在經加熱的旋轉輥(rotary roll)之上面，供應已熔融之環式聚芳硫醚，並使強化纖維束通過該輥表面之方法。

【0221】在如前所述之第(1)至(4)項之方法，較佳的是包括將包含強化纖維束與環式聚芳硫醚之複合體加熱至較佳為100至300℃，更佳為150至250℃，進一步更佳為170至230℃之步驟。藉此加熱步驟，環式聚芳硫醚軟化或熔融，可使其更牢固地固著於強化纖維束，因此在提高生產性上是有利。此外，藉由在與加熱步驟之同時、或緊接著加熱步驟而實施加壓，藉此可獲得使環式聚芳硫醚浸滲於強化纖維束之功效，因此為特別佳。此時之加壓力，從生產性的觀點而言，則較佳為0.1至5 MPa，更佳為0.3至4 MPa，進一步更佳為0.5至3 MPa。

【0222】具體言之，可例示在經加熱之室內配置數個加壓輥而使複合體通過之方法、或相同地以上下配置壓延輥(calender roll)而使複合體通過之方法、或使用熱輥同時進行加熱與加壓之方法。

【0223】此外，更佳為在實施如前所述之第(1)至(4)

項之方法的前階段，預先使強化纖維束開纖。所謂的「開纖(opening)」係將已收集成束之強化纖維束加以分纖之操作，藉此可期待更進一步地提高環式聚芳硫醚的浸滲性之功效。強化纖維束之厚度則將因開纖而變薄，假設開纖前之強化纖維束之寬度為 b_1 (毫米)、厚度為 $a_1(\mu\text{m})$ ，開纖後之強化纖維束之寬度為 b_2 (毫米)、厚度為 $a_2(\mu\text{m})$ 時，則開纖比(spreading ratio) $= (b_2/a_2)/(b_1/a_1)$ 較佳為2.0以上，進一步更佳為2.5以上。

● 【0224】強化纖維束之開纖方法，並無特殊的限制，可利用例如使其交替通過凹凸輥(projected or depressed roll)之方法、使用鼓型輥(drum-shaped roll)之方法、在軸向振動再加上張力變化之方法、藉由朝垂直往復運動之兩個摩擦體來改變強化纖維束的張力之方法、對於強化纖維束噴氣之方法。

● 【0225】步驟(III)係用於加熱藉由如前所述之步驟(II)所製得包含強化纖維束與環式聚芳硫醚之複合體之步驟，其重要的是藉由該加熱使環式聚芳硫醚開環聚合以形成聚芳硫醚。此時，加熱溫度為200至450℃，較佳為230至420℃，更佳為250℃至400℃，進一步更佳為280至380℃。若低於200℃時，則無法充分地進行開環聚合，有可能製得含有過量之低分子量環式聚芳硫醚，結果使得成型性變差之纖維強化成型基材，或需要以過量時間來完成開環聚合，以致損及生產性之情況。此外，若超過450℃時，則有可能造成環式聚芳硫醚及聚芳硫醚將發生分解反應等之不良副反應之情況。

【0226】在步驟(III)中，其直至完成開環聚合為止之反應時間愈短，則愈可縮短製程時間、或提高捲取速度等，因此具有優越的生產性、經濟性效益。反應時間較佳為30分鐘以下，更佳為10分鐘以下，進一步更佳為3分鐘以下。至於反應時間之下限，則並無特殊的限制，可例示為0.5分鐘以上。

【0227】此外，在步驟(III)中，關於環式聚芳硫醚之開環聚合，從抑制交聯反應或分解反應等之不良副反應之發生的觀點而言，則較佳為在非氧化性大氣下進行加熱。在此所謂的「非氧化性大氣」係意謂氧濃度為5體積%以下，較佳為2體積%以下，進一步更佳為不含氧氣之大氣，亦即，為氮氣、氦氣、氬氣等之惰性氣體大氣，其中，尤其是從經濟性及使用性方面而言，則較佳為氮氣大氣。

【0228】並且，在步驟(III)中，較佳在0.1至50 kPa之減壓下進行加熱。其時，更佳為將反應系統內之大氣一旦設定為非氧化性大氣後，再加以調整成減壓條件。在此所謂的在減壓下，係意謂反應系統內是低於大氣壓，更佳為0.1至20 kPa，進一步更佳為0.1至10 kPa。

【0229】並且，在步驟(III)中，若與加熱同時、或在經加熱後實施加壓時，則可更進一步地提高聚芳硫醚對於強化纖維束之浸滲，因此較佳。此時之加壓力，從浸滲性與生產性之平衡的觀點而言，則較佳為0.5至10 MPa，更佳為1至8 MPa，進一步更佳為2至6 MPa。

【0230】具體言之，可例示：在經以氮氣取代之系統

內，一面以雙帶式壓機(Double Belt Press)由上下實施加壓、一面使複合體通過之方法；在經以氮氣取代之加熱爐內，將複合體一面在配置數個壓延輥加壓、一面使其通過之方法；將複合體配置於高溫壓模(press die)，然後密封壓模並加壓，同時將壓模內以氮氣加以取代，且減壓條件是在開環聚合完成後開放壓模然後抽出複合體之方法。

【0231】步驟(IV)係將藉由步驟(III)所製得之複合體加以冷卻，並加以捲取之步驟。冷卻之方法並無特殊的限制，可使用以噴射空氣冷卻之方法、噴灑冷卻水之方法、通過冷卻浴之方法、通過冷卻板上方法等之習知的方法。

【0232】在步驟(IV)之捲取速度，若纖維強化成型基材之製造係在生產線上進行時，則其將直接影響及製程速度，因此從經濟性、生產性的觀點而言，則愈快愈好。捲取速度較佳為5至100公尺/分鐘，更佳為10至100公尺/分鐘，進一步更佳為20至100公尺/分鐘。

【0233】具體言之，可例示以軋輥(nip roller)牽取之方法、以滾筒捲取機(drum winder)捲取之方法、以固定夾具把持基材而連同夾具一起捲取之方法。此外，在捲取時，可將基材藉由切條機(slitter)來切斷其一部份、也可以閘刀式剪切機(guillotine cutter)等加以薄片加工成特定長度、或以股條切斷機(strand cutter)等切斷成一定長度、或也可仍舊為輥形狀。

【0234】再者，對於纖維強化成型基材之製造方法，

可在不至於損及其功效範圍內，組合其他步驟。例如，電子射線照射步驟、電漿處理步驟、強磁場賦予步驟、表皮材積層步驟、保護膜之貼附步驟、後固化步驟等。

【0235】藉由本發明之製造方法所製得之纖維強化成型基材，從成型性與所製得成型品之力學特性之平衡的觀點而言，則聚芳硫醚與強化纖維之重量比率(%)較佳為10至50：50至90重量%，更佳為20至40：60至80重量%，進一步更佳為25至35：65至75重量%。藉由控制強化纖維束與環式聚芳硫醚之供應量則可容易地實施該等之重量比率。例如，強化纖維束之供應量可以在步驟(IV)之捲取速度加以調整，環式聚芳硫醚之供應量則可在步驟(II)使用定量進料機來調整供應量。

【0236】此外，在本發明之製造方法中，可因應纖維強化成型基材之用法或目的來製造浸滲率不同的基材。例如，更進一步提高浸滲性之預浸漬物、或半浸滲之半浸漬物、低浸滲性之織物等。一般而言，高浸滲性之基材雖然對於短時間成型上係有效，但是與對於曲面形狀等的賦形性卻有折衷選擇(trade-off)之關係。

【0237】因此，以本發明之製造方法所製得之纖維強化成型基材，其第一較佳的模式為聚芳硫醚之浸滲率為80%以上、100%以下之成型基材。由於從在良好生產性下製造更單純的平面形狀之成型品的觀點而言，則為優異。

【0238】此外，以本發明之製造方法所獲得之纖維強化成型基材，其第二較佳的模式為聚芳硫醚之浸滲率為

20%以上、少於80%之成型基材。其係從能成型成某一程度之曲面、且可將在成型時之生產性之降低抑制成最小限度的觀點而言，則為優異。

【0239】此外，以本發明之製造方法所獲得之纖維強化成型基材，其第三較佳的模式為聚芳硫醚之浸滲率為0%以上、少於20%之成型基材。由於從製造更複雜的形狀之成型品、或製造不需要完全浸滲的成型品的觀點而言，則為優異。

【0240】再者，所謂的「浸滲率」是可以使用光學顯微鏡觀察纖維強化成型基材之截面，並將經受到浸滲的聚芳硫醚之面積除以該面積與空隙(void)(孔隙)之面積之合計所獲得之比率(%)來表示。並且，在使用光學顯微鏡測定各面積時，則予以放大為20至100倍，而就任意20個之影像所測得之平均值所計算得。

【0241】控制浸滲率之方法，可以在步驟(II)將環式聚芳硫醚複合化時之溫度或加壓力、在步驟(III)將環式聚芳硫醚開環聚合於聚芳硫醚時之溫度或加壓力來加以調整。一般而言，如前所述之溫度或加壓力愈高，則浸滲率之功效愈高。此外，環式聚芳硫醚之形態愈更加微細化，則浸滲性愈高。

【0242】以本發明所製得之纖維強化成型基材，可適用於高壓釜成型(autoclave molding)、加壓成型(press molding)、長纖維纏繞成型(filament winding molding)、沖擊壓塑成型等之具有優越的生產性之成型方法，且由於以熱塑性樹脂為基質樹脂，可實現短時間之成型。

此外，也可容易地實施鑲嵌成型(insert molding)、外插成型(outsert molding)等之一體化成型。並且，在成型後也可靈活運用藉由加熱之矯正處理、或熱熔著(thermal welding)、振動熔著(vibration welding)、超音波熔著(ultrasonic welding)等之具有優越的生產性之接著整合方法(integration method)。所製得之成型品是反映聚芳硫醚之特性而具有優越的耐熱性、耐化學藥品性、力學特性、難燃性，因此可推廣於各種用途。

【0243】例如，下列汽車相關零組件、構件及外板；起落架吊艙、小翼、阻流器、邊緣、方向舵、整流裝置、翼肋等之飛機相關零組件、構件及外板；個人電腦、顯示器、攜帶式電話、個人數位助理(PDA: Personal Digital Assistant、portable information terminal)等之電器或電子機器；辦公室自動化(OA: Office Automation)機器之機殼、構件；各種球拍、高爾夫球桿、遊艇、板、滑雪用品、釣竿等之體育運動相關零組件、構件；棒條、面板、地板、接頭、絞鏈、齒輪等之工業資材及人造衛星相關零組件等在廣泛用途上係有用。

【0244】本說明書包含本案之優先權基礎之特願2007-72399、特願2007-74251、特願2007-74253及特願2007-74254之說明書和/或圖示所揭述之內容。

《實施例》

【0245】在下文則配合實施例將本發明更具體加以說明。

【0246】本發明所使用之評估方法如下。

【0247】(1)聚芳硫醚預聚合物之重量平均分子量

聚芳硫醚預聚合物之重量平均分子量係使用凝膠透層析法(GPC)來計算得聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)。

【0248】再者，在實施例9至11中，其試樣聚芳硫醚預聚合物係直接使用藉由參考例所調製得者，來自纖維強化成型基材之試樣，則為分離強化纖維束與聚芳硫醚，使用索格利特萃取器(Soxhlet's extractor)並使用1-氯萘在210℃下實施6小時之回流，然後將萃取所獲得之聚芳硫醚作為測定用。GPC之測定條件係如下所示：

【0249】裝置：Senshu Scientific Co., Ltd.製造之SSC-7100(管柱名：Senshu Scientific Co., Ltd. GPC3506)；

溶離液：1-氯萘、流量：1.0 mL/min；

管柱溫度：210℃、偵測器溫度：210℃。

【0250】(2)聚芳硫醚預聚合物之熔點

根據JIS K7121(1987)，並使用DSC系統TA3000(Mettler-Toledo International Inc.製造)以10℃/分鐘之升溫速度測定，且以熔解波峰溫度視為熔點。

【0251】(3)聚芳硫醚之平均分子量

聚芳硫醚之重量平均分子量係使用凝膠透層析法(GPC)並計算得聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)。此外，使用該等分子量來計算得分散度(Mw/Mn)。GPC之測定條件如下所示：

【0252】裝置：Senshu Scientific Co., Ltd.製造之

SSC-7100(管柱名：Senshu Scientific Co., Ltd. GPC3506)；

溶離液：1-氯萘、流量：1.0 mL/min；

管柱溫度：210℃、偵測器溫度：210℃。

【0253】(4)聚芳硫醚之由於加熱之重量減少

使用熱重量分析儀(博精儀器股份有限公司(Perkin Elmer, Inc.)製造之TGA7)，以下列條件進行重量減少率之測定。再者，試料係使用2毫米以下之細粒物。

● 【0254】測定大氣：在氮氣(純度：99.99%以上)氣流下

試料飼入重量：約10毫克

測定條件：

(a)在程序溫度(program temperature)50℃下保持1分鐘；

(b)從程序溫度50℃升溫至400℃。此時之升溫速度為20℃/分鐘。

● 重量減少率 ΔW_r 係在(b)之升溫時，以100℃時之試料重量為基準，並由到達330℃時之試料重量以如前所述之式(1)計算得。

【0255】(5)聚芳硫醚之粉末的平均粒徑

平均粒徑係用雷射繞射式粒度分佈測定裝置(Laser Diffraction Particle Size Analyzer)LMS-24(Seishin Enterprise Co., Ltd.製造)測定。

【0256】(6)成型基材單位面積重量

由成型基材切出50毫米×50毫米之薄片，然後測定其

重量 W (克)。基材之單位面積重量係以 $W \times 400(g/m^2)$ 計算得。

【0257】(7)纖維強化成型基材之浸滲率

在本發明之「浸滲率」係表示樹脂對於纖維強化成型基材之強化纖維束內部的浸滲程度。在本發明中，則將所獲得之纖維強化成型基材加以切斷，並使用光學顯微鏡朝寬度方向約10毫米觀察其截面。此時，可確認到強化纖維束之截面(圓或橢圓)、樹脂部份、及空隙。其中，連接形成纖維束之最外層的纖維彼此之區域係纖維束之內部，而將位於此區域內的樹脂部份之面積除以該面積與空隙之面積的合計以計算得浸滲率(%)。再者，面積之測定是在影像軟體上，將樹脂部份與空隙標上顯著對比(contrast)以使其二維化後進行解析。

【0258】(8)包含在使用成型材料所製得之成型品的強化纖維之平均纖維長度

切出成型品之一部份，以電爐在空氣中 500°C 下加熱30分鐘將熱塑性樹脂徹底燒掉移除以使強化纖維分離。將經分離的強化纖維無規地抽取至少400支以上，以光學顯微鏡將其長度測定至 $1\mu\text{m}$ 大小之單位，然後以下式計算得重量平均纖維長(L_w)及數量平均纖維長(L_n):

【0259】 重量平均纖維長(L_w) = $\Sigma(L_i \times W_i / 100)$ 、

數量平均纖維長(L_n) = $(\Sigma L_i) / N_{\text{total}}$;

L_i : 經測定之纖維長度($i = 1、2、3、\dots、n$)

W_i : 纖維長度 L_i 之纖維之重量分率($i = 1、2、3、\dots、n$)

Ntotal: 測定纖維長度之總支數。

【0260】(9)使用成型材料所製得之成型品之密度

根據在 JIS K7112(1999)中之 5 所描述之 A 法(水中取代法)進行測定。將從成型品切出 1 公分×1 公分之試驗片裝入耐熱性玻璃容器中，在 80℃ 之溫度下將該容器加以真空乾燥歷時 12 小時，然後以不至於吸濕之方式而以乾燥器冷卻至室溫。浸滲液係使用乙醇。

【0261】(10)使用成型材料所製得之成型品之彎曲試驗

根據 ASTM D790(1997)，使用三點彎曲試驗裝置(壓子為 10 毫米、支點為 10 毫米)將支撐跨距設定為 100 毫米，且以滑塊速度(cross-head speed)速度為 5.3 毫米/分鐘之試驗條件測定彎曲強度及彎曲彈性率(bending elasticity)。試驗機使用“INSTRON”(註冊商標)萬能試驗機(Universal Tester)4201 型(INSTRON 公司製造)。

【0262】(11)使用成型材料所製得之成型品之 Izod 衝擊試驗(Izod impact test)

根據 ASTM D256(1993)實施模缺口懸臂樑式衝擊試驗(mold notched Izod impact test)。在使用試驗片之厚度為 3.2 毫米、試驗片之水份率為 0.1 重量%以下之條件下，測定 Izod 衝擊強度(J/m)。

【0263】(12)使用成型材料所製得之成型品之外觀評估

以目視觀察藉由射出成型所製得之 150 毫米寬度×150 毫米長度×1.2 毫米厚度之薄壁平板成型品之表面，

測定強化纖維之分散性不良缺陷(浮上、膨脹)之數。測定是就20個試樣實施，而以分散不良缺陷處之總數除以試樣數所獲得之平均缺陷數為判定基準，並以下列四等級評估：

【0264】○○：全部成型品完全觀測不到分散不良缺陷；表面外觀特優。

【0265】○：平均缺陷數為少於0.1個/片；表面外觀優良。

【0266】△：平均缺陷數為0.1至0.5個/片；表面外觀稍差。

【0267】×：平均缺陷數為超過0.5個/片，全部成型品可觀測到分散不良；表面外觀差。

【0268】(13)使用成型材料所射出成型時之環境污染評估

關於以特定溫度實施射出成型時之氣體產生，則以目視觀察並判定由射出嘴帶異臭的白煙之噴出狀況、與藉由射出成型所製得之150毫米寬度×150毫米長度×1.2毫米厚度之薄壁平板成型品之表面缺陷(燒傷、氣體痕跡、空隙)。判定基準係以下列四等級評估，以○以上為合格：

【0269】○○：無異臭也無白煙，成型品表面也觀測不到缺陷。

【0270】○：雖無異臭，但是可確認到少量白煙，在成型品表面也觀測不到缺陷。

【0271】△：可確認到帶異臭之少量白煙，在成型品

表面也觀測不到缺陷。

【0272】×：可確認到帶異臭之少量白煙，在成型品表面也觀測到缺陷。

【0273】〔參考例1〕

〈聚苯硫醚預聚合物 (polyphenylene sulfide prepolymer)之調製〉

在附有攪拌機之1,000公升高壓釜飼入118公斤(1,000莫耳)之47.5%氫硫化鈉、42.3公斤(1,014莫耳)之96%氫氧化鈉、163公斤(1,646莫耳)之N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone)(在下文中，有時候也簡稱為「NMP」)、24.6公斤(300莫耳)之醋酸鈉、及150公斤之離子交換水，在常壓下一面通入氮氣、一面以3小時緩慢地加熱至240℃，並藉由精餾塔餾出211公斤之水及4公斤之NMP後，將反應容器冷卻至160℃。再者，在該脫液操作之期間所加入的每1莫耳之硫(sulfur)成份則為0.02莫耳之硫化氫蒸發揮散至系統外。

【0274】其次，加入147公斤(1,004莫耳)之對-二氯苯、129公斤(1,300莫耳)之NMP，並將反應容器密封成使其處於氮氣下。一面以240 rpm攪拌、一面以0.6℃/分鐘之速度升溫至270℃，並在此溫度保持140分鐘。一面以15分鐘壓入18公斤(1,000莫耳)之水、一面以1.3℃/分鐘之速度冷卻至250℃。其後，以0.4℃/分鐘之速度冷卻至220℃後，使其驟冷至室溫附近，藉此可製得漿體(slurry)(A)。以376公斤之NMP稀釋該漿體(A)，藉此可製得漿體(B)。

【0275】使用篩網(80篩目、篩孔為0.175毫米)濾別經加熱至80℃之14.3公斤之漿體(B)，以製得10公斤之粗PPS樹脂與漿體(C)。將漿體(C)飼入旋轉蒸發裝置中，以氮氣取代後，在減壓下在100至160℃處理1.5小時後，以真空乾燥機在160℃處理1小時。所獲得之固體物中之NMP量為3重量%。

【0276】對此固體物加入12公斤(漿體(C)之1.2倍量)之離子交換水後，在70℃攪拌30分鐘以使其再漿體化。以篩孔為10至16 μ m之玻璃過濾器(glass filter)抽吸過濾該漿體。在所獲得之白色濾餅(cake)加入12公斤之離子交換水，並在70℃攪拌30分鐘以使其再漿體化，然後，相同地抽吸過濾後，在70℃加以真空乾燥5小時，以製得100克聚苯硫醚寡聚物。並且，重覆進行如上所述之操作直至聚苯硫醚預聚合物達成特定量為止。

【0277】從所獲得之聚苯硫醚寡聚物分取4克而以120克氯仿加以索格利特萃取(S Soxhlet's extraction)歷時3小時。在經從所獲得之萃取液餾出氯仿所獲得之固體再度加入20克氯仿，在室溫溶解，以製得漿體狀之混合液。將其一面攪拌、一面緩慢地逐滴加入250克甲醇，然後將其沉澱物以篩孔為10至16 μ m之玻璃過濾器加以抽吸過濾所獲得之白色濾餅在70℃加以真空乾燥3小時，以製得白色粉末。

【0278】該白色粉末之重量平均分子量為900。根據該白色粉末之紅外線分光分析的吸收光譜，得知白色粉末是聚苯硫醚。此外，經使用示差掃描熱量測定計(DSC:

Differential Scanning Calorimeter)分析白色粉末之熱特性結果(升溫速度為40℃/分鐘)，得知在約200至260℃顯示寬幅的吸熱，且其波峰溫度為215℃。

【0279】此外，由以高性能液相層析法加以成份分割之成份之質譜分析(mass spectrum analysis)、更進一步以MALDI-TOF-MS之分子量資訊，得知該白色粉末係由重覆單元數為4至11之環式聚苯硫醚及重覆單元數為2至11之直鏈狀聚苯硫醚所構成之混合物，且環式聚苯硫醚與直鏈狀聚苯硫醚之重量比為9:1。

【0280】所製得之聚苯硫醚預聚合物加以凍結粉碎，並施加使用篩網(mesh)之機械式分級，以製得平均粒徑為120 μ m之聚苯硫醚預聚合物粒子(P)。將聚苯硫醚預聚合物粒子(P)混合在含有0.03重量%之界面活性劑之工業用水，以高壓均混機加以強制攪拌，以製造平均粒徑為8 μ m、固體成份濃度為10%之分散液(L)。

【0281】在200至300℃溶解聚苯硫醚預聚合物，並使用刀式塗佈機(knife coater)在離型紙上塗佈成特定之厚度，以製造單位面積重量為25 g/m²之薄膜(F)。

【0282】〔參考例2〕

在附有攪拌機及在底部附有閥之20公升高壓釜中飼入2,383克(20.0莫耳)之47%氫硫化鈉(三協化成股份有限公司(Sankyo Kasei Co., Ltd.))、831克(19.9莫耳)之96%氫氧化鈉、3,960克(40.0莫耳)之NMP、及3,000克之離子交換水，在常壓下一面通入氮氣、一面以3小時緩慢地加熱至225℃，將4,200克水及80克NMP餾出後，將反應容

器冷卻至160℃。所飼入的每1莫耳之鹼金屬硫化物之系統內殘留水份量為0.17莫耳。此外，所飼入的每1莫耳之鹼金屬硫化物之硫化氫之蒸發揮散量為0.021莫耳。

【0283】其次，加入2,942克(20.0莫耳)之對-二氯苯(Sigma-Aldrich Corp.製造)、1,515克(15.3莫耳)之NMP，並將反應容器密封成使其處於氮氣下。其後，一面以400 rpm攪拌、一面以0.8℃/分鐘之速度從200℃升溫至227℃，其次，以0.6℃/分鐘之速度升溫至274℃，在274℃保持50分鐘後，升溫至282℃。然後，開放高壓釜底部之排洩閥，一面以氮氣加壓、一面將內容物以15分鐘沖洗於附有攪拌機之容器，在250℃攪拌片刻以移除大半之NMP，並回收包含聚苯硫醚與鹽類之固體物。

【0284】將所獲得之15,120克固體物及離子交換水飼入附有攪拌機之高壓釜中，在70℃洗淨30分鐘後，以玻璃過濾器抽吸過濾。其次，將加熱至70℃之17,280克之離子交換水注入玻璃過濾器中，加以抽吸過濾以製得濾餅。將所獲得之11,880克濾餅及離子交換水飼入附有攪拌機之高壓釜中，並以氮氣取代高壓釜內部後，升溫至192℃並保持30分鐘。其後，將高壓釜冷卻並取出內容物。以玻璃過濾器抽吸過濾內容物後，對其注入70℃之17,280克之離子交換水，並加以抽吸過濾以製得濾餅。將所獲得之濾餅在80℃加以熱風乾燥，並且在120℃加以真空乾燥24小時，以製得乾燥聚苯硫醚。

【0285】所獲得之聚苯硫醚(PPS)之重量平均分子量為20,000，分散度為3.8，且熔融黏度(測定溫度為300℃

、剪切速度為200/秒鐘)為12 Pa · s。

【0286】〔參考例3〕

〈聚苯硫醚預聚合物1之調製〉

在附有攪拌機之150公升高壓釜飼入16.54公斤(140莫耳)之47.5%氫硫化鈉、5.92公斤(142莫耳)之96%氫氧化鈉、22.88公斤(232莫耳)之N-甲基-2-吡咯啉酮(在下文中，有時候也簡稱為「NMP」)、3.44公斤(42莫耳)之醋酸鈉、及21公斤之離子交換水，在常壓一面通入氮氣、一面以約3小時緩慢地加熱至約240℃，並藉由精餾塔將30公斤之水及550克之NMP餾出後，將反應容器冷卻至160℃。再者，在該脫液操作之期間所加入的每1莫耳之硫成份則為0.02莫耳之硫化氫蒸發揮散至系統外。

【0287】其次，加入20.6公斤(140.6莫耳)之對-二氯苯、18公斤(182莫耳)之NMP，並將反應容器密封成使其處於氮氣下。一面以240 rpm攪拌、一面以0.6℃/分鐘之速度升溫至270℃，並在此溫度保持140分鐘。然後，一面將2.52公斤(105莫耳)之水以15分鐘壓入、一面以1.3℃/分鐘之速度冷卻至250℃。其後，以0.4℃/分鐘之速度冷卻至220℃後，使其驟冷至室溫附近，藉此可製得80公斤之漿體(A)。以52公斤之NMP稀釋該漿體(A)，藉此可製得漿體(B)。

【0288】使用篩網(80篩目、篩孔為0.175毫米)濾別經加熱至80℃之132公斤之漿體(B)，以製得100公斤之粗PPS樹脂與漿體(C)。將漿體(C)飼入旋轉蒸發裝置中，以氮氣取代後，在減壓下在100至160℃處理1.5小時後，以

真空乾燥機在160℃處理1小時。所獲得之固體物中之NMP量為3重量%。

【0289】在此固體物中加入120公斤(漿體(C)之1.2倍量)之離子交換水後，在70℃攪拌30分鐘以使其再漿體化。以篩孔為10至16 μm 之玻璃過濾器抽吸過濾該漿體。在所獲得之白色濾餅加入120公斤之離子交換水，並在70℃攪拌30分鐘以使其再漿體化，然後，相同地抽吸過濾後，在70℃加以真空乾燥5小時，以製得1.2公斤之聚苯硫醚寡聚物。

【0290】將所獲得之聚苯硫醚寡聚物再以36公斤之氯仿加以索格利特萃取歷時3小時。在經從所獲得之萃取液餾出氯仿所獲得之固體再度加入6公斤之氯仿，在室溫溶解，以製得漿體狀之混合液。將其一面攪拌、一面緩慢地逐滴加入75公斤之甲醇，然後將其沉澱物以篩孔為10至16 μm 之玻璃過濾器加以抽吸過濾所獲得之白色濾餅在70℃加以真空乾燥3小時，以製得360克之白色粉末。

【0291】該白色粉末之重量平均分子量為900。根據該白色粉末之紅外線分光分析之吸收光譜，可得知白色粉末是聚苯硫醚。此外，經使用示差掃描熱量測定計(DSC: Differential Scanning Calorimeter)分析該白色粉末之熱特性結果(升溫速度為40℃/分鐘)，得知在約200至260℃顯示寬幅的吸熱，且波峰溫度為約215℃。

【0292】此外，根據藉由高性能液相層析法加以成份分割之成份的質譜分析、更進一步藉由MALDI-TOF-MS之分子量資訊，可得知該白色粉末是由重覆單元數為4

至 11 之環式聚苯硫醚及重覆單元數為 2 至 11 之直鏈狀聚苯硫醚所構成之混合物，且環式聚苯硫醚與直鏈狀聚苯硫醚之重量比為約 9:1 之聚苯硫醚預聚合物。

【0293】〔參考例 4〕

〈聚苯硫醚預聚合物 2 之調製〉

在附有攪拌機之 150 公升高壓釜飼入 1.8 公斤 (7.5 莫耳) 之硫化鈉九水合物、15.6 克 (0.375 莫耳) 之 96% 氫氧化鈉、77.7 公斤 (777 莫耳) 之 NMP、及 1.13 克 (7.65 莫耳) 之對-二氯苯，並將反應容器密封成使其處於氮氣下。

【0294】一面以 240 rpm 攪拌、一面以約 2 小時從室溫加熱至 200℃ 後，以 1.0℃ / 分鐘之速度升溫至 220℃，並在溫度保持 10 小時。其後，冷卻至室溫附近，藉此可製得漿體 (D)。將 80 公斤之該漿體 (D) 以 320 公斤之離子交換水加以稀釋，在 70℃ 攪拌 30 分鐘後，使用平均孔徑為 10 至 16 μm 之玻璃過濾器加以過濾。將所獲得之固體成份分散於 80 公斤之離子交換水，並在 70℃ 攪拌 30 分鐘後以相同的方式加以過濾。接著，將固體成份分散於 80 公斤之 0.5% 醋酸水溶液，並在 70℃ 攪拌 30 分鐘後以相同的方式加以過濾。所獲得之固體成份再度將其分散於 80 公斤之離子交換水，並在 70℃ 攪拌 30 分鐘後以相同的方式加以過濾。將所獲得之含水濾餅以真空乾燥機在 70℃ 乾燥過夜，以製得 600 克之乾燥濾餅。

【0295】分取 600 克之經如上所述所製得之乾燥濾餅，以 18 公斤之四氫呋喃加以索格利特萃取歷時 3 小時。然後，由所獲得之萃取液餾出四氫呋喃。在經如上所述所

獲得之固體加入18公斤之丙酮，攪拌後以篩孔為10至16 μ m之玻璃過濾器加以抽吸過濾以製得白色濾餅。將其在70℃加以真空乾燥3小時，以製得150克白色粉末。根據該白色粉末之紅外線分光分析之吸收光譜，得知白色粉末為聚苯硫醚。

【0296】根據所獲得之白色粉末的高性能液相層析法分析結果，得知該白色粉末係由環式聚苯硫醚及直鏈狀聚苯硫醚所構成之混合物，且環式聚苯硫醚與直鏈狀聚苯硫醚之重量比為約1:1.5(環式PPS重量/直鏈狀PPS重量=0.67)。此外，由該等分析結果，得知所獲得之白色粉末係含有約40重量%之環式聚苯硫醚、約60重量%之直鏈狀聚苯硫醚之聚苯硫醚預聚合物。再者，藉由實施GPC測定結果，該聚苯硫醚預聚合物之重量平均分子量為1,500。

【0297】〔實施例1〕

將藉由參考例1所調製得之聚苯硫醚預聚合物，在240℃熔融浴中將其熔化，並以齒輪泵供應至吻合式塗佈機。藉由使用吻合式塗佈機將聚苯硫醚預聚合物塗佈在經加熱至230℃之輥上使其形成被膜。

【0298】在該輥上使碳纖維TORAYCA(註冊商標)T700S-24K(東麗工業股份有限公司(Toray Industries, Inc.)製造)一面接觸、一面使其通過，以使一定量之聚苯硫醚預聚合物附著於碳纖維束之單元長度周圍。

【0299】將已附著聚苯硫醚預聚合物之碳纖維通過加熱至230℃且以滾動軸承自由旋轉的朝一直線上所上下

交替配置之10個輥(直徑為50毫米)之間，以使成份(B)充分浸滲於成份(A)。

【0300】接著，將藉由參考例2所調製得之聚苯硫醚(PPS)在320℃以單軸擠壓機將其熔化，並擠出於安裝在擠壓機前端之十字頭模(cross-head die)中，同時也將已經過如上所述之操作的連續式強化纖維束(A)連續地供應至如上所述之十字頭模中，以使熔融的成份(C)被覆於成份(A)與成份(B)之複合體。此時，則將成份(C)之數量加以調整成能使強化纖維之含率成為20重量%。

【0301】將藉由如上所述之方法所獲得之股條(strand)冷卻後，以剪切機切斷成7毫米之長度，以製得芯鞘結構之柱狀切粒(長纖維切粒)。

【0302】如上所述之長纖維切粒之製造係連續地在生產線上實施。所獲得之長纖維切粒也並無輸送造成之起毛，顯現出良好的使用性。將所獲得之成型材料在140℃且在真空下乾燥5小時以上。將所獲得之成型材料使用日本製鋼所股份有限公司(Japan Steel Works, Ltd.)製造之J150EII-P型射出成型機，並使用各試驗片用之模具加以成型。條件是皆為機筒溫度(cylinder temperature): 350℃、模具溫度: 140℃、冷卻時間為30秒鐘。成型後，在真空下加以80℃、12小時之乾燥，且就經在乾燥器中在室溫儲存3小時的乾燥狀態之試驗片進行評估。將評估結果彙總揭述於表1。

【0303】〔比較例1〕

除了不使用聚苯硫醚預聚合物以外，其餘則以與實

施例1相同的方式將藉由參考例2所調製得之聚苯硫醚在320℃以單軸擠壓機將其熔化，並擠出於安裝在擠壓機之前端的十字頭模中，同時也將連續式強化纖維束(A)連續地供應至如上所述之十字頭模中，以使熔融的成份(C)被覆於成份(A)。此時，則將成份(C)之數量加以調整成能使強化纖維之含率成為20重量%。

【0304】將藉由如上所述之方法所獲得之股條加以冷卻後，以剪切機切斷成7毫米之長度以成為芯鞘結構之柱狀切粒，結果聚苯硫醚並未浸滲於強化纖維束，強化纖維由切斷面脫落且切粒發生起毛。為用於射出成型而將其輸送，結果起毛更增加，由於無法作為成型材料處理，只得放棄射出成型。

【0305】〔比較例2〕

以如表1所示組成並以與實施例1相同的方式製得芯鞘結構之柱狀切粒(長纖維切粒)。此外，將所獲得之成型材料以相同的方式實施射出成型，以作為各評估之用。各製程條件及評估結果係如表1所示。

【0306】〔實施例2〕

熱塑性樹脂(C)係使用AMILAN CM3001(東麗工業股份有限公司製造之尼龍66、熔點為265℃)，並以與實施例1相同的方式製得芯鞘結構之柱狀切粒(長纖維切粒)。此外，將所獲得之成型材料以相同的方式實施射出成型，作為各評估之用。各製程條件及評估結果係如表1所示。

【0307】〔實施例3〕

熱塑性樹脂(C)係使用TORAYCON 1100S(東麗工業股份有限公司製造之PBT、熔點為226℃)，並以與實施例1相同的方式製得芯鞘結構之柱狀切粒(長纖維切粒)。此外，將所獲得之成型材料以相同的方式實施射出成型，作為各評估之用。各製程條件及評估結果係如表1所示。

【0308】藉由實施例1至3、比較例2所製得之成型材料，也皆無輸送造成之起毛，顯現出良好的使用性。

[表 1]

		實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2
(組成物)						
成份(A)碳纖維	重量%	20	20	20	20	20
成份(B)PAS	重量%	5	5	5	-	30
成份(C)熱塑性樹脂	種類 重量%	PPS 75	尼龍	PBT 75	PPS 80	PPS 50
(製程條件)						
吻合式塗佈機溫度	℃	230	230	230	-	230
滾動軸承溫度	℃	230	230	230	-	230
擠出溫度	℃	320	280	260	320	320
射出成型溫度	℃	350	300	280	-	350
模具溫度	℃	140	90	80	-	140
(成型品特性)						
數量平均纖維長度	毫米	0.65	0.55	0.60	-	0.60
重量平均纖維長度	毫米	1.10	1.00	1.05	-	0.95
密度	-	1.43	1.24	1.40	-	1.42
彎曲彈性率	GPa	16	14	14	-	13
彎曲強度	MPa	270	250	240	-	130
Izod衝擊	J/m	70	100	80	-	30
外觀評估		○○	○○	○○	-	○

【0309】由表1之實施例及比較例得以明確的是：實施例1至3之成型材料，由於將聚苯硫醚預聚合物(B)之適當量浸滲於強化纖維束(A)，與比較例相比較，其係具有優越的成型材料之使用性、所製得之成型品之力學特性及外觀品質。

【0310】〔實施例4〕

將藉由參考例1所調製得之聚苯硫醚預聚合物，在240℃熔融浴中將其熔化，並以齒輪泵供應至吻合式塗佈機。藉由使用吻合式塗佈機將聚苯硫醚預聚合物塗佈在經加熱至230℃之輥上使其形成被膜。

【0311】在該輥上使碳纖維TORAYCA(註冊商標)T700S-24K(東麗工業股份有限公司製造)一面接觸、一面使其通過，以使一定量之聚苯硫醚預聚合物附著於碳纖維束單元長度周圍。

【0312】將已附著聚苯硫醚預聚合物之碳纖維，供應至加熱至350℃之爐內，使其通過以滾動軸承自由旋轉的朝一直線上所上下交替配置之10個輥(直徑為50毫米)之間，且使其通過在爐內設置成折葛狀之10個輥桿(直徑為200毫米)一面以聚苯硫醚預聚合物充分浸滲於碳纖維束、一面使其轉化成聚芳硫醚之高聚合度物。其次，對經由爐內拉出的碳纖維股條吹空氣以使其冷卻後，以滾筒捲取機加以捲取。

【0313】再者，由所捲取碳纖維束切取10支長度為10毫米之股條，為分離碳纖維與聚芳硫醚係使用索格利特萃取器並使用1-氯萘在210℃實施6小時之回流，然後將萃取所獲得之聚芳硫醚作為測定分子量之用。所製得之PPS之重量平均分子量(Mw)為26,800、數量平均分子量(Mn)為14,100、分散度(Mw/Mn)為1.90。其次，經測定萃取所獲得之聚芳硫醚之重量減少率 ΔW_r 結果為0.09%。

【0314】接著，將ULTEM 1000R(Japan GE Plastics Ltd.製造之PEI樹脂、荷重撓曲溫度為200℃、非結晶性

樹脂)在360℃用單軸擠壓機將其熔化，並擠出於安裝在擠壓機之前端的十字頭模中，同時也將所製得之由連續式強化纖維束(A)與聚芳硫醚(B')所構成之股條連續地供應至如上所述之十字頭模中，以使熔融的成份(C)被覆於成份(A)與成份(B')之複合體。此時，則將成份(C)之數量加以調整成能使強化纖維之含率成為20重量%。

【0315】將藉由如上所述之方法所獲得之股條加以冷卻後，以剪切機切斷成7毫米長度以製得芯鞘結構之柱狀切粒(長纖維切粒)。

【0316】所獲得之長纖維切粒也並無輸送造成之起毛，顯現出良好的使用性。將所獲得之成型材料在140℃且在真空下乾燥5小時以上。將所獲得之成型材料使用日本製鋼所股份有限公司製造之J150EII-P型射出成型機，並使用各試驗片用之模具加以成型。條件是皆為機筒溫度：380℃、模具溫度：140℃、冷卻時間為30秒鐘。成型後，在真空下加以80℃、12小時之乾燥，且就經在乾燥器中在室溫儲存3小時的乾燥狀態之試驗片進行評估。將評估結果彙總揭述於表1。

【0317】〔比較例3〕

除了不使用聚芳硫醚預聚合物以外，其餘則以與實施例4相同方式將ULTEM 1000R在360℃以單軸擠壓機將其熔化，並擠出於安裝在擠壓機之前端的十字頭模中，同時也將連續式強化纖維束(A)連續地供應至如上所述之十字頭模中，以使熔融的成份(C)被覆於成份(A)。此時，則將成份(C)之數量加以調整成能使強化纖維之含率

成爲20重量%。

【0318】將藉由如上所述之方法所獲得之股條加以冷卻後，以剪切機切斷成7毫米之長度以成爲芯鞘結構之柱狀切粒，結果成份(C)並未浸滲於強化纖維束，強化纖維由切斷面脫落且切粒發生起毛。爲用於射出成型而將其輸送，結果起毛更增加，由於無法作爲成型材料處理，因此放棄射出成型。

【0319】〔比較例4〕

除了將爐內溫度設定爲280℃以外，其餘則以與實施例4相同的方式製造芯鞘結構之柱狀切粒(長纖維切粒)。由碳纖維束以相同的方式萃取聚芳硫醚，作爲各測定之用。所製得之PPS之重量平均分子量(Mw)爲6,500、數量平均分子量(Mn)爲3,100、分散度(Mw/Mn)爲2.08。其次，經測定萃取所獲得之聚芳硫醚之重量減少率 ΔW_r 結果爲0.29%。

【0320】此外，將所獲得之成型材料以相同的方式實施射出成型，作爲各評估之用。各製程條件及評估結果係如表2所示。

【0321】〔實施例5〕

熱塑性樹脂(C)係使用TORELINA A900(東麗工業股份有限公司製造之PPS樹脂、熔點爲278℃)，並以與實施例4相同的方式製得芯鞘結構之柱狀切粒(長纖維切粒)。此外，將所獲得之成型材料以相同的方式實施射出成型，作爲各評估之用。各製程條件及評估結果係如表2所示。

[表 2]

		實施例4	實施例5	比較例3	比較例4
(組成物)					
成份(A)碳纖維	重量%	20	20	20	20
成份(B)PAS	重量%	5	5	-	5
成份(C)熱塑性樹脂	種類 重量%	PEI 75	PPS 75	PEI 80	PEI 75
(PAS之特性)					
數量平均分子量	-	14,100	14,300	-	3,100
重量平均分子量	-	26,800	27,600	-	6,500
分散度	-	1.9	1.9	-	2.1
重量減少率	%	0.09	0.08	-	0.29
(製程條件)					
吻合式塗佈機溫度	℃	230	230	-	230
爐內溫度	℃	350	350	-	280
擠出溫度	℃	360	340	360	360
射出成型溫度	℃	380	360	-	380
模具溫度	℃	140	140	-	140
(成型品特性)					
數量平均纖維長度	毫米	0.50	0.45	-	0.50
重量平均纖維長度	毫米	0.90	0.85	-	0.95
密度	-	1.35	1.42	-	1.34
彎曲彈性率	GPa	17	16	-	16
彎曲強度	MPa	290	280	-	220
Izod衝擊	J/m	60	85	-	30
外觀評估		○○	○○	-	×
環境污染評估		○	○○	-	×

【0322】由表 2 之實施例及比較例得以明確的是：實施例 4、5 之成型材料，由於將聚苯硫醚(B')浸滲於強化纖維束(A)，與比較例相比較，其係具有優越的成型材料之使用性、所製得之成型品之力學特性及外觀品質。

【0323】〔實施例 6 至 8、比較例 5 至 7〕

使用如表 3 所示組成之樹脂，並根據如下所述之方法製造預浸漬物、纖維強化複合材料，然後測定各種物性。

【0324】(1)預浸漬物之製造

使用如表3所示之溫度將樹脂組成物熔化，並使用刀式塗佈機在如表3所示之薄膜化溫度下，在離型紙上塗佈成特定厚度，以製造樹脂薄膜。

【0325】其次，在朝一方向排列成薄片狀之碳纖維TORAYCA(註冊商標)T700S-24K(東麗工業股份有限公司製造)，從碳纖維之兩面疊上兩片樹脂薄膜，然後使用加熱至如表3所示之纖維浸滲溫度之輥，使用如表3所示之輥壓力加壓以使樹脂組成物浸滲，以製造如表3所示之碳纖維含率之單方向預浸漬物。

【0326】(2)預浸漬物之纖維重量含率之測定

將所製得之預浸漬物切出成10公分見方，以100毫升之1-氯萘在230℃歷時30分鐘使樹脂組成物溶解，並加以乾燥後，由前後之重量比計算得纖維重量含率。測定n數為3。

【0327】(3)預浸漬物之浸滲性評估

藉由第(1)項所製造之預浸漬物切出成10公分見方，並在兩面貼上膠帶(gum tape)，而將撕下膠帶時所附著於兩側的碳纖維之部份判定為未浸滲部份，然後，以其面積比率使用三等級評估。等級表示方法在表3中以良好(未浸滲部為少於5%)為○、稍微不良(未浸滲部為5%以上、少於10%)為△、浸滲不良(未浸滲部為10%以上)則以×表示。測定n數為3。

【0328】(4)纖維強化複合材料積層板之製造

將藉由第(1)項所製得之單方向預浸漬物排齊其纖維方向，且為切出用作為JIS K7074-1988之彎曲試驗方

法及 JIS K7078-1991 之層間剪切試驗方法之試驗片而加以積層成厚度為 2 ± 0.4 毫米及厚度為 3 ± 0.4 毫米後，使用加壓成型機 (press molding machine)，在 350°C 、3 MPa 實施加熱加壓歷時 30 分鐘，以製得積層板。

【0329】(5)彎曲強度試驗

在藉由第(4)項所製得之積層板，將試驗片以纖維軸方向為長邊而切出成以 JIS K7074-1988 所規定之大小，然後實施三點彎曲試驗，並計算得 0° 彎曲強度。

【0330】(6)層間剪切強度試驗

在藉由第(4)項所製得之積層板，將試驗片以纖維軸方向為長邊而切出成以 JIS K7078-1991 所規定之大小，然後實施層間剪切試驗，並計算得層間剪切強度。

【0331】如表 3 所示，本發明之實施例 6 至 8 之預浸漬物係具有優越的浸滲性。此外，藉由使用實施例 6 至 8 之預浸漬物之纖維強化複合材料係具有優越的強度、彈性率，尤其是具有非常優越的層間剪切強度。

【0332】在另一方面，如表 3 所示，環式聚苯硫醚含率使用本發明之範圍外之聚苯硫醚預聚合物 2 的比較例 5 之預浸漬物，在浸滲性上雖然並無問題，但是纖維強化複合材料之彎曲強度、層間剪切彈性率 (interlayer shear elasticity) 卻低。此外，在未使用本發明之聚苯硫醚預聚合物 1 而使用聚苯硫醚高分子之比較例 6，無論其預浸漬物製造條件為屬高溫、高壓的條件，但是預浸漬物之浸滲性卻不佳。而且，彎曲強度也低，尤其是層間剪切強度非常低。並且，在使用聚苯硫醚高分子並抑低纖維重

量含率之比較例7，其預浸漬物之浸滲性雖然比比較例6為提高，但是纖維強化複合材料物性也是彎曲強度非常低，層間剪切強度也是非常低。

[表 3]

	實施例6	實施例7	實施例8	比較例5	比較例6	比較例7
以參考例3合成之聚苯硫醚預聚合物1	100	100	70	-	-	-
以參考例4合成之聚苯硫醚預聚合物2	-	-	30	100	-	-
以參考例2合成之聚苯硫醚	-	-	-	-	100	100
聚苯硫醚中之環式之重量比(%)	90	90	75	40	0	0
聚苯硫醚之重量平均分子量	900	900	1,300	1,500	20,000	20,000
預浸漬物製造條件						
樹脂熔融溫度(°C)	230	230	230	230	300	300
薄膜化溫度(°C)	200	200	200	200	300	300
纖維浸滲溫度(°C)	230	230	230	230	300	300
纖維浸滲輥壓力(MPa)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5
預浸漬物之特性纖維重量含率(重量%)	64	76	64	64	64	35
預浸漬物之特性						
浸滲性	○	○	○	○	×	△
纖維強化複合材料積層體成型條件						
成型溫度(°C)	360	360	360	360	360	360
成型壓力(MPa)	1	1	1	1	1	1
成型時間(分鐘)	30	30	30	30	30	30
纖維強化複合材料積層體成型條件						
0°彎曲彈性率(MPa)	1,700	2,000	1,500	1,200	1,100	900
0°彎曲強度(GPa)	120	140	120	120	110	65
層間剪切強度(MPa)	81	75	71	58	15	39

浸滲性：○良好、△稍微不良、×不良。

【0333】〔實施例9〕

使用如第12圖所示之裝置，說明纖維強化成型基材之製造方法。

【0334】步驟(I)：在100毫米寬度之間隔將數支碳纖維TORAYCA(註冊商標)T700S-12K(東麗工業股份有限公司製造)拉齊成纖維束之間隔為1至5毫米，以供應至製造線。將纖維束搭載在輥桿1使其平整後飼入浸滲浴(impregnating bath)2中，使其通過該浸滲浴中之旋轉輥(rotary roller)3，其次，使其通過熱風乾燥爐4，再配置

於雙帶式壓機5，並以軋輥6施加張力加以捲取。將此時之捲取速度設定於10公尺/分鐘，俟步驟趨於穩定後，以預熱用之紅外線加熱器7將強化纖維束加熱至260℃。

【0335】步驟(II)：將藉由參考例1所調製得之聚苯硫醚預聚合物之分散液(L)使用泵(pump)8供應至浸滲浴，並使旋轉輥完全浸滲於分散液中，以使聚苯硫醚預聚合物賦予強化纖維束。此時，則將受到浸滲的強化纖維束之長度加以調整成使得聚苯硫醚預聚合物之附著量以纖維重量含率(Wf)計則能成為67%。將熱風乾燥爐調整為140℃，以從強化纖維束移除90%以上之水份。

【0336】步驟(III)：由包圍雙帶式壓機之室9之進氣口(air inlet)10實施氮氣吹淨(nitrogen gas purge)，將室中之氧濃度調整為1體積%以下。在溫度為380℃、壓力為5 MPa之條件下，將複合體一面加熱加壓、一面使其通過朝線方向配置成30公尺之長度之雙帶式壓機，以使環式聚苯硫醚開環聚合。

【0337】步驟(IV)：在溫度50℃之冷卻板11上，使聚苯硫醚固化，以軋輥加以捲取後，以閘刀式剪切機12每隔1公尺之長度加以剪切，以作為寬度為100毫米之薄片狀纖維強化成型基材。

【0338】如上所述之步驟係全部在生產線上實施，因此可連續地製造纖維強化成型基材。所獲得之纖維強化成型基材之浸滲率為85%、基材單位面積重量為75 g/m²、係一種剛性極強之單方向纖維基材。由基材經萃取基質樹脂的結果，其係以聚苯硫醚為主成份且重量平均分

子量為42,000、含有3重量%之重量平均分子量小於5,000之聚苯硫醚預聚合物。

【0339】由所製得之纖維強化成型基材切出數片之特定尺寸，然後將其纖維方向弄齊來加以積層，並使用加壓成型機在350℃、3 MPa加熱加壓3分鐘後，以冷卻用之加壓機冷卻5分鐘以製得積層板。在積層板切出彎曲試驗片，並實施0度方向之彎曲試驗結果，可獲得彎曲彈性率為125 GPa、彎曲強度為1,800 MPa之優越的力學特性。

【0340】〔實施例10〕

使用第13圖所示之裝置，說明纖維強化成型基材之製造方法。

【0341】步驟(I)：在100毫米寬度之間隔將數支碳纖維TORAYCA(註冊商標)T700S-12K(東麗工業股份有限公司製造)拉齊成纖維束之間隔為1至5毫米，以供應至製造線。將纖維束搭載在輥桿21使其平整後飼入輸送帶(belt conveyor)22上，並且，使其夾入於上下成對的浸滲輥(impregnating roller)23，然後，以軋輥24施加張力並以滾筒捲取機25加以捲取。將此時之捲取速度設定於10公尺/分鐘，俟步驟趨於穩定後，以預熱用之紅外線加熱器26將強化纖維束加熱至260℃。

【0342】步驟(II)：將藉由參考例1所調製得之聚苯硫醚預聚合物之薄膜(F)以拉出捲取機(pull-out winder)27與脫模紙一起供應至熱輥28，並加以配置成能使聚苯硫醚預聚合物積層於強化纖維束，而以捲取捲取機(take-up winder)29移除離型紙。此時，測定聚苯硫醚預聚合物之

附著量的結果，則纖維重量含率(Wf)為67%。

【0343】步驟(III)：由朝線方向具有30公尺之長度的加熱室(heating chamber)30之進氣口31實施氮氣吹淨，將加熱室中之氧濃度調整為1體積%以下。設定加熱室之溫度為380℃並以1 MPa之壓力條件下通過浸滲輥，以使環式聚苯硫醚開環聚合。

【0344】步驟(IV)：在溫度為50℃之冷卻板32上，使聚苯硫醚固化，並以軋輥加以捲取後，以滾筒捲取機加以捲取，以作為寬度為100毫米之纖維強化成型基材。

【0345】如上所述之步驟係全部在生產線上實施，因此可連續地製造纖維強化成型基材。所獲得之纖維強化成型基材之浸滲率為43%、基材單位面積重量為75 g/m²、係一種纖維方向也具有柔軟性之單方向纖維基材。由基材經萃取基質樹脂的結果，其係以聚苯硫醚為主成份且重量平均分子量為38,000、含有5重量%之重量平均分子量小於5,000之聚苯硫醚預聚合物。

【0346】由所製得之纖維強化成型基材切出數片之特定尺寸，然後將其纖維方向弄齊來加以積層，並使用加壓成型機在350℃、5 MPa加熱加壓10分鐘後，以冷卻用之加壓機冷卻5分鐘以製得積層板。在積層板切出彎曲試驗片，並實施0度方向之彎曲試驗結果，可獲得彎曲彈性率為123 GPa、彎曲強度為1,760 MPa之優越的力學特性。

【0347】〔實施例11〕

使用第14圖所示之裝置，說明纖維強化成型基材之

製造方法。

【0348】步驟(I)：在100毫米寬度之間隔將數支碳纖維TORAYCA(註冊商標)T700S-12K(東麗工業股份有限公司製造)拉齊成纖維束之間隔為1至5毫米，以供應至製造線。將纖維束搭載在輥桿41使其平整後飼入壓延輥42上，然後，以軋輥43施加張力並以滾筒捲取機44加以捲取。將此時之捲取速度設定於10公尺/分鐘，俟步驟趨於穩定後，以預熱用之紅外線加熱器45將強化纖維束加熱至260℃。

【0349】步驟(II)：將藉由參考例1所調製得之聚苯硫醚預聚合物粒子(P)由定量粉體供應機46從強化纖維束上面散佈並使其附著成纖維重量含率(Wf)為67%。

【0350】步驟(III)：由朝線方向具有30公尺之長度的加熱室47之進氣口48實施氮氣吹淨，將加熱室中之氧濃度調整為1體積%以下。設定加熱室之溫度為380℃並在施加張力下使其通過溫度200℃之壓延輥，以使環式聚苯硫醚開環聚合。

【0351】步驟(IV)：在溫度為50℃之冷卻板49上，使聚苯硫醚固化，並以軋輥加以捲取後，以滾筒捲取機加以捲取，以作為寬度為100毫米之纖維強化成型基材。

【0352】如上所述之步驟係全部在生產線上實施，因此可連續地製造纖維強化成型基材。所獲得之纖維強化成型基材之浸滲率為15%、基材單位面積重量為75 g/m²、係一種柔軟如織物且具有賦形性之單方向纖維基材。由基材經萃取基質樹脂的結果，其係以聚苯硫醚為主成

份且重量平均分子量為36,000、含有6重量%之重量平均分子量小於5,000之聚苯硫醚預聚合物。

【0353】從所製得之纖維強化成型基材切出數片之特定尺寸，然後將其纖維方向弄齊來加以積層，並使用加壓成型機在350℃、10 MPa加熱加壓30分鐘後，以冷卻用之加壓機冷卻5分鐘以製得積層板。在積層板切出彎曲試驗片，並實施0度方向之彎曲試驗結果，可獲得彎曲彈性率為122 GPa、彎曲強度為1,720 MPa之優越的力學特性。

【0354】在本說明書中所引用之所有刊物、專利及專利申請應照原樣而併入於本說明書中作為參考。

[產業上之可利用性]

【0355】本發明之成型材料，由於使用聚芳硫醚預聚合物(B)之成型材料具有優越的流動性、使用性，而且在實施射出成型時強化纖維在成型品中之分散良好，可容易地製造具有優越的力學特性之成型品，因此，不受限於射出成型、吹氣成型(blow molding)、鑲嵌成型等之成型方法，也可應用於柱塞式成型(plunger molding)、加壓成型、沖擊壓塑成型等廣泛的成型方法，但是其應用範圍並不限於該等。

【0356】在本發明之成型材料中，使用聚芳硫醚(B')之成型材料，在實施射出成型時強化纖維在成型品中之分散良好，可容易地在無環境污染下製造具有優越的耐熱性、力學特性之成型品，因此，不限於射出成型、吹氣成型、鑲嵌成型等之成型方法，也可應用到柱塞式成

型、加壓成型、沖擊壓塑成型等廣泛的成型方法，但是其應用範圍並不受限於該等。

【0357】本發明之預浸漬物及纖維強化複合材料，係一種纖維含率高、具有優越的使用性之預浸漬物，且使用其之纖維強化複合材料係具有優越的機械特性，且可期待耐熱性或難燃性也是優異，因此適合航太用途或一般產業用途，尤其是適合使用於飛機、車輛、船舶、電器電子機器用之積層體。

【0358】本發明之製造方法，由於其係可容易地將聚芳硫醚浸滲於連續式強化纖維束，可提高經濟性、生產性，因此可用於半浸漬物、織物等之纖維強化成型基材之製造。

【符號說明】

【0359】

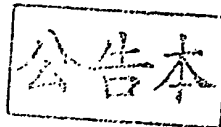
〔第1圖至第11圖之符號說明〕

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1 | 強化纖維束(A) |
| 2 | 聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B') |
| 3 | 由強化纖維束(A)與聚芳硫醚預聚合物(B)或聚芳硫醚(B')所構成之複合體 |
| 4 | 熱塑性樹脂(C) |

〔第12圖至第14圖之符號說明〕

- | | |
|---------|-------|
| 1、21、41 | 輥桿 |
| 2 | 浸滲浴 |
| 3 | 旋轉輥 |
| 4 | 熱風乾燥爐 |

5	雙帶式壓機
6、24、43	軋輥
7、26、45	紅外線加熱器
8	泵
9	室
10、31、48	進氣口
11、32、49	冷卻板
12	閘刀式剪切機
13、33、50	強化纖維束
14、34、51	纖維強化成型基材
22	帶運機
23	浸滲輥
25、44	滾筒捲取機
27	拉出捲取機
28	熱輥
29	捲取捲取機
30、47	加熱室
42	壓延輥
46	定量粉體供應機



發明摘要

※ 申請案號：102138006 (由97109572分割)

※ 申請日：97.3.19

※ IPC 分類：C08G 25/02 (2005.01)
B28B 15/00 (2005.01)
C08J 5/24 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

預浸漬物、纖維強化複合材料及纖維強化複合材料積層體與纖維強化成型基材之製法

PREPREG, FIBER REINFORCING COMPOSITE MATERIAL AND
FIBER REINFORCING COMPOSITE MATERIAL LAMINATE, AND
PROCESS FOR PRODUCING FIBER REINFORCING MOLDING
BASE MATERIALS

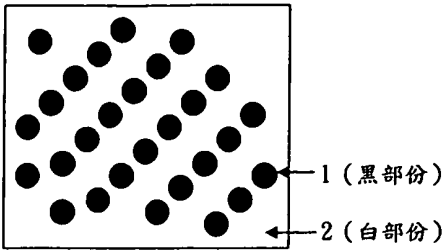
【中文】

本發明係關於：一種成型材料，其係包含連續式強化纖維束(A)、含有至少50重量%以上之環式聚芳硫醚且重量平均分子量為小於10,000之聚芳硫醚預聚合物(B)或重量平均分子量為10,000以上且分散度為2.5以下之聚芳硫醚(B')、及熱塑性樹脂(C)；及一種預浸漬物，其係將包含該聚芳硫醚預聚合物(B)之樹脂組成物浸滲於強化纖維所獲得；以及一種纖維強化成型基材之製法，其係包括連續地供應連續式強化纖維束之步驟(I)、將該強化纖維束與環式聚芳硫醚加以複合化之步驟(II)、將藉由該步驟(II)所製得之複合體加熱以使該環式聚芳硫醚與聚芳硫醚進行開環聚合之步驟(III)、及將藉由該步驟(III)所製得之複合體加以冷卻並加以捲取之步驟(IV)。

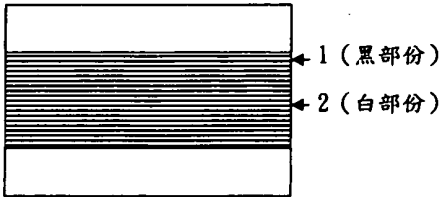
【英文】

The invention provides a molding material comprises a continuous reinforcing fiber bundle (A), at least 50 wt% of cyclic polyarylene sulfide including a polyarylene sulfide prepolymer (B) having average molecular weight of less than 10,000, or a polyarylene sulfide (B') having average molecular weight of more than 10,000 and the degree of dispersity is less than 2.5, and a thermoplastic resin (C); a prepreg obtained from reinforcing fibers impregnated with a resin composition of the said polyarylene sulfide prepolymer (B); and a process for producing fiber reinforcing molding base material comprises (I) a step of continuously supplying continuous reinforcing fiber bundle, (II) a step of compounding reinforcing fiber bundle with cyclic polyarylene sulfide, (III) a step of heating the composite obtained from step (II) to carry out an open-ring polymerization between the said cyclic polyarylene sulfide and polyarylene sulfide, and (IV) a step of cooling and take-up the composite obtained from step (III).

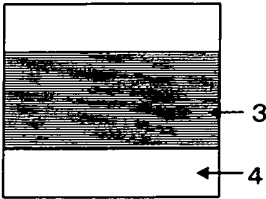
圖式



第1圖



第2圖



第3圖



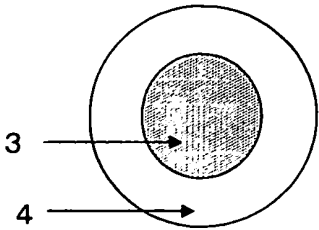
第4圖



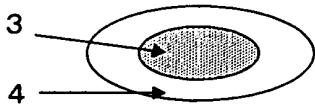
第5圖



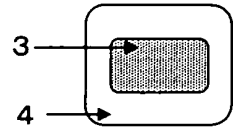
第6圖



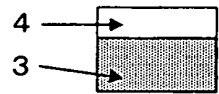
第7圖



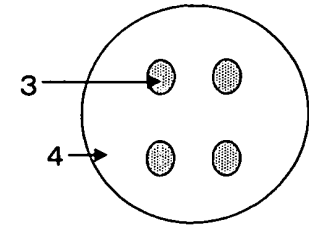
第8圖



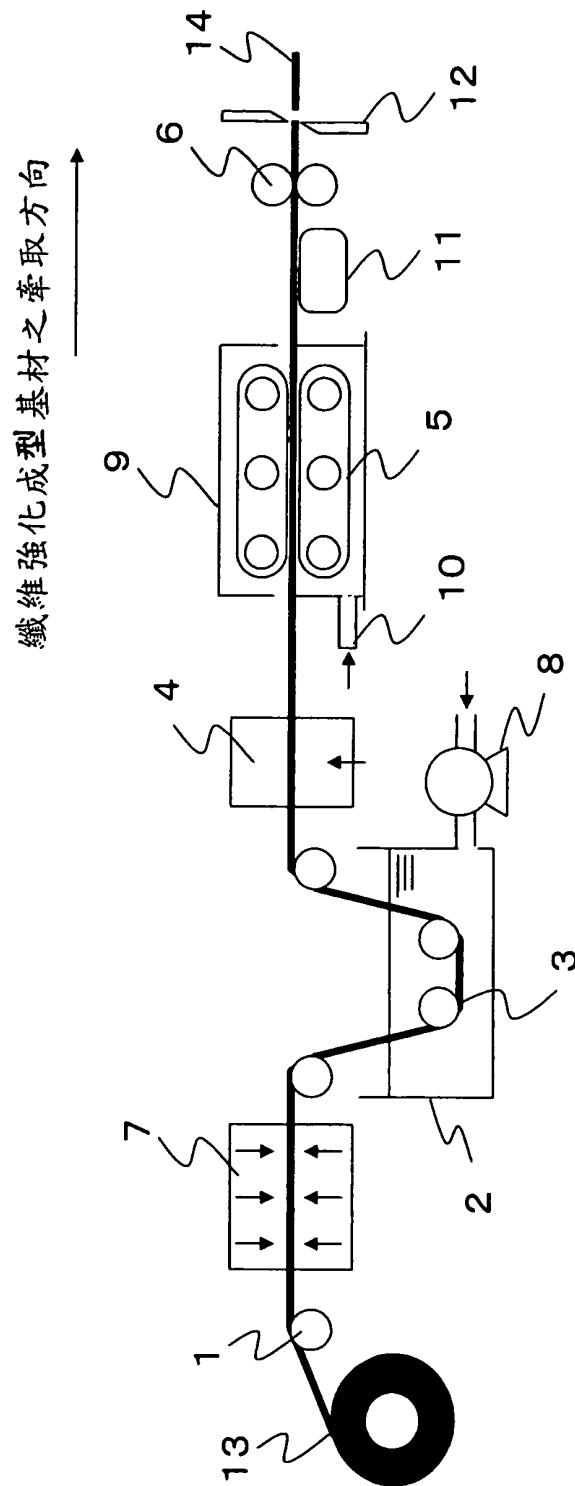
第9圖



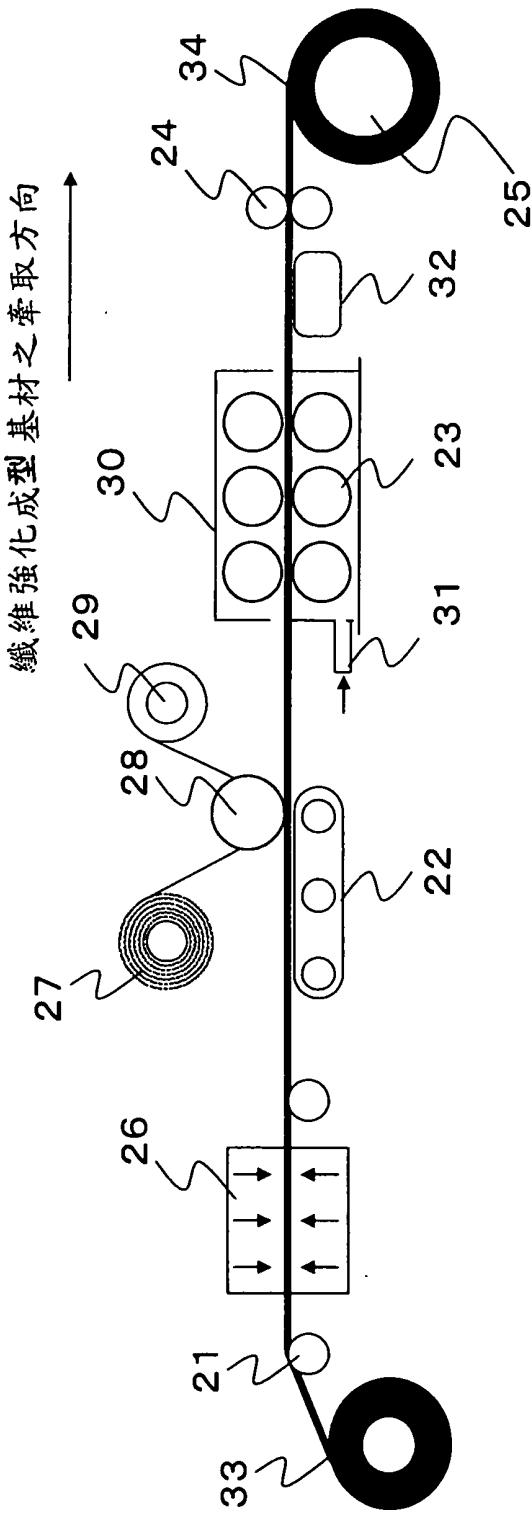
第10圖



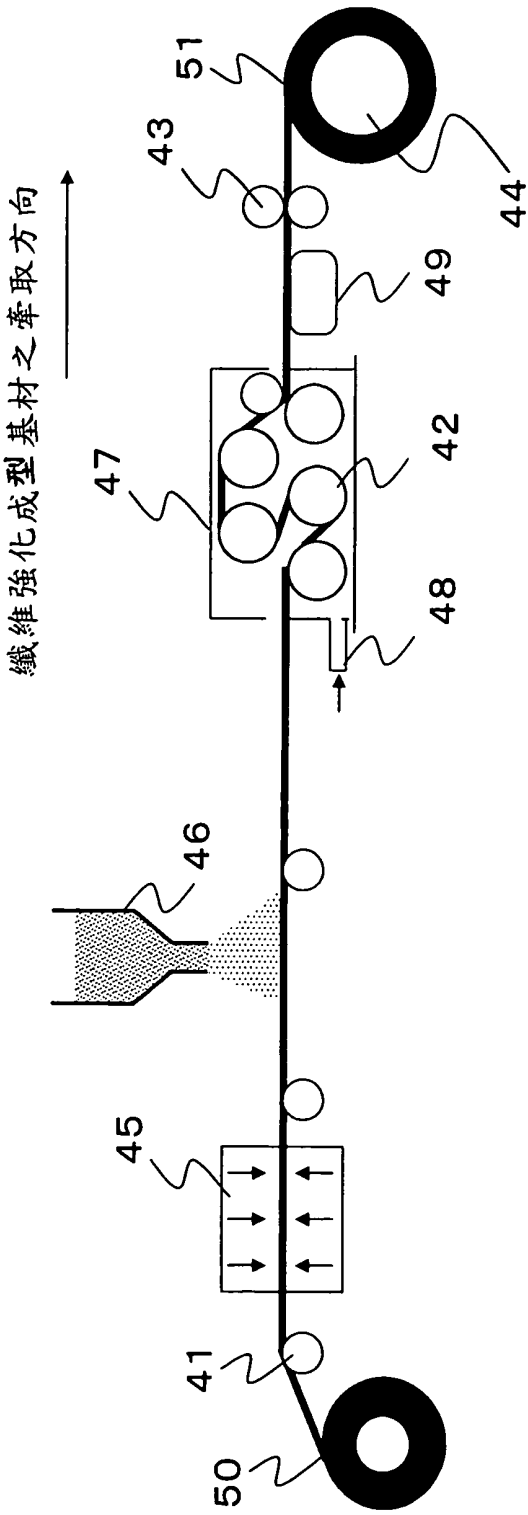
第11圖



第12圖



第13圖



第14圖

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

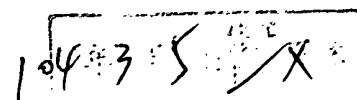
【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍



1. 一種預浸漬物，其係將包含含有至少 50 重量 % 以上之環式聚芳硫醚且重量平均分子量為小於 10,000 之聚芳硫醚預聚合物之樹脂組成物浸滲於強化纖維所製得。
2. 如申請專利範圍第 1 項之預浸漬物，其中強化纖維之含率為 60 至 80 重量 %。
3. 一種纖維強化複合材料，係將如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物中之含有該聚芳硫醚預聚合物之樹脂組成物加以聚合所製得。
4. 一種纖維強化複合材料積層體，係在積層如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物後，將含有該聚芳硫醚預聚合物之樹脂組成物加以聚合所製得。
5. 一種纖維強化成型基材之製造方法，係包括：拉出連續式強化纖維束並連續地供應之步驟(I)、將該強化纖維束與環式聚芳硫醚加以複合化之步驟(II)、將包含以該步驟(II)所製得之強化纖維束與環式聚芳硫醚之複合體加熱至 200 至 450℃，以使該環式聚芳硫醚開環聚合成聚芳硫醚之步驟(III)、以及將以該步驟(III)所製得之複合體加以冷卻，並加以捲取之步驟(IV)；且以該步驟(II)所複合化之環式聚芳硫醚之重量平均分子量為小於 5,000，且以該步驟(III)所開環聚合後之聚芳硫醚之重量平均分子量為 5,000 以上。
6. 如申請專利範圍第 5 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(I)至(IV)係在生產線上實施。
7. 如申請專利範圍第 5 項之纖維強化成型基材之製造方

法，其中該步驟(I)係包括將強化纖維束加熱至 50 至 500℃ 之步驟。

8. 如申請專利範圍第 5 至 7 項中任一項之纖維強化成型基材之製造方法，其中在該步驟(II)中，將強化纖維束與該環式聚芳硫醚，更進一步與直鏈狀聚芳硫醚進行複合化。
9. 如申請專利範圍第 8 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中將強化纖維束與該環式聚芳硫醚及該直鏈狀聚芳硫醚進行複合化時，使用該環式聚芳硫醚與該直鏈狀聚芳硫醚之混合物，且其為該環式聚芳硫醚在該混合物中之比率為 50 至 99 重量 % 之混合物。
10. 如申請專利範圍第 5 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)係將選自由粒狀、纖維狀、薄片狀所組成的族群中之至少一種形態的環式聚芳硫醚散佈於氣相，並使強化纖維束通過該氣相中之步驟。
11. 如申請專利範圍第 5 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)係將選自由粒狀、纖維狀、薄片狀所組成的族群中之至少一種形態的環式聚芳硫醚分散或溶解於液相，並使強化纖維束通過該液相中之步驟。
12. 如申請專利範圍第 11 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(II)係包括將該強化纖維束通過該液相中後，再加以脫液之步驟。
13. 如申請專利範圍第 11 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該液相為乳化液或分散液。
14. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之纖維強化成型基材之製

造方法，其中該環式聚芳硫醚為粒狀，且平均粒徑為 50 至 300 μm 。

15. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該環式聚芳硫醚為纖維狀，且平均纖維徑為 0.5 至 50 μm 。

16. 如申請專利範圍第 5 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟 (II) 係將選自由薄膜狀、薄片狀、不織布狀所組成的族群中之至少一種形態的環式聚芳硫醚配置成接著於強化纖維束之步驟。

17. 如申請專利範圍第 5 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟 (II) 係將環式聚芳硫醚加熱熔融而以接著於強化纖維束之狀態下供應之步驟。

18. 如申請專利範圍第 10、11、16 或 17 項中任一項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟 (II) 係包括將所製得之包含強化纖維束與環式聚芳硫醚之複合體加熱至 100 至 300 $^{\circ}\text{C}$ 之步驟。

19. 如申請專利範圍第 18 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟 (II) 更進一步包括賦予 0.1 至 5 MPa 之加壓力之步驟。

20. 如申請專利範圍第 5 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟 (III) 係包括在非氧化性大氣下加熱之步驟。

21. 如申請專利範圍第 5 項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟 (III) 係包括在 0.1 至 50 kPa 之減壓下加熱之步驟。

22. 如申請專利範圍第5項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(III)係包括與加熱由該強化纖維束與環式聚芳硫醚所構成之複合體之同時、或加熱後賦予0.5至10 MPa之加壓力之步驟。
23. 如申請專利範圍第5項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該步驟(IV)之捲取速度為5至100公尺/分鐘。
24. 如申請專利範圍第5項之纖維強化成型基材之製造方法，其中在該纖維強化成型基材中之聚芳硫醚與強化纖維之重量比率(%)為10至50:50至90。
25. 如申請專利範圍第5項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該經開環聚合之聚芳硫醚，係以該聚芳硫醚之總重量為基準，含有0.1至20重量%之該環式聚芳硫醚而成。
26. 如申請專利範圍第5項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該強化纖維束係包含至少10,000支之碳纖維之單纖維而成。
27. 如申請專利範圍第5項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該纖維強化成型基材之聚芳硫醚浸滲率為80%以上、100%以下。
28. 如申請專利範圍第5項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該纖維強化成型基材之聚芳硫醚浸滲率為20%以上、少於80%。
29. 如申請專利範圍第5項之纖維強化成型基材之製造方法，其中該纖維強化成型基材之聚芳硫醚浸滲率為0%以上、少於20%。