



(21) 申请号 202080081618.9

(22) 申请日 2020.12.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114729144 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(30) 优先权数据
2019-234211 2019.12.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/044968 2020.12.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/131564 JA 2021.07.01

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

(72) 发明人 安村隆志 新地智昭

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.
C08J 5/24 (2006.01)
C08F 290/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104508022 A, 2015.04.08
CN 104955862 A, 2015.09.30
CN 107735421 A, 2018.02.23
CN 108026300 A, 2018.05.11
CN 108350195 A, 2018.07.31
CN 109196027 A, 2019.01.11
JP 2002047355 A, 2002.02.12
JP 2017114936 A, 2017.06.29
JP 2017214463 A, 2017.12.07
JP 2018009155 A, 2018.01.18
JP 2019510848 A, 2019.04.18
JP S62292839 A, 1987.12.19
WO 2014119234 A1, 2014.08.07
WO 2019065209 A1, 2019.04.04
WO 2019133119 A1, 2019.07.04
WO 2019142803 A1, 2019.07.25

陈菲.核壳乳液/超细纤维复合材料的制备
与性能研究.中国优秀硕士学位论文全文数据库
(工程科技I辑).2019,(第01期),B020-662.

Dangora, L.M,等.Shear
characterization of a thermoplastic
cross-ply prepreg.KEY ENGINEERING
MATERIALS.2015,第651卷409-414.

审查员 邱荟宇

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称
预浸料和成形品

(57) 摘要
提供一种预浸料,其特征在于,其为含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、烯属不饱和单体(B)、聚合引发剂(C)和增强纤维(D)的预浸料,上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)为多异氰酸酯(a1)与具有烯属不饱和基团和芳香族骨架的多元醇(a2)的反应产物、和/或、多异氰酸酯(a1)与不具有烯属不饱和基团且具有芳香族骨架的多元醇(a3)与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(a4)的反应产物,上述烯属不饱和单体(B)的分子量为320

以上,在常压下、150℃加热3分钟时的重量减少率(%)小于2。该预浸料的成形性优异,可以得到弯曲强度,层间剪切强度等各种物性优异的成形品,因此可以适合用于汽车构件等。

1. 一种预浸料,其特征在于,其为含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、烯属不饱和单体(B)、聚合引发剂(C)和增强纤维(D)的预浸料,

所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)为多异氰酸酯(a1)与具有烯属不饱和基团和芳香族骨架的多元醇(a2)的反应产物、和/或、多异氰酸酯(a1)与不具有烯属不饱和基团且具有芳香族骨架的多元醇(a3)与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(a4)的反应产物,

所述烯属不饱和单体(B)为选自双酚A的环氧乙烷加成物的二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、氢化双酚A二甲基丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、异山梨醇的环氧乙烷加成物的二甲基丙烯酸酯、氢化双酚A的环氧乙烷加成物的二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的环氧乙烷加成物的三甲基丙烯酸酯、季戊四醇的环氧乙烷加成物的四甲基丙烯酸酯和二季戊四醇的环氧乙烷加成物的六甲基丙烯酸酯的分子量为320~2000、官能团数为2~4、(甲基)丙烯酸酯基当量为150~1000的(甲基)丙烯酸酯,在常压下、150℃下加热3分钟时的重量减少率小于2%。

2. 根据权利要求1所述的预浸料,其中,所述烯属不饱和单体(B)为2官能(甲基)丙烯酸酯。

3. 根据权利要求1或2所述的预浸料,其中,所述烯属不饱和单体(B)具有双酚骨架和/或脂环式骨架。

4. 根据权利要求1或2所述的预浸料,其中,所述烯属不饱和单体(B)的含量在所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)与所述烯属不饱和单体(B)的合计中为5质量%~50质量%。

5. 根据权利要求1或2所述的预浸料,其中,在常压下、150℃加热3分钟时的重量减少率为2%以上的烯属不饱和单体在预浸料中的含量为1质量%以下。

6. 根据权利要求1或2所述的预浸料,其中,所述多元醇(a2)为多官能环氧(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据权利要求1或2所述的预浸料,其中,所述多元醇(a3)为双酚的氧化烯加成物。

8. 一种成形品,其特征在于,其为权利要求1~7中任一项所述的预浸料的固化物。

预浸料和成形品

技术领域

[0001] 本发明涉及预浸料及其成形品。

背景技术

[0002] 利用碳纤维、玻璃纤维等增强纤维进行了增强的纤维增强树脂复合材料的轻量且耐热性、机械强度优异的特征备受关注,在以汽车、航空器的壳体或各种构件为代表的各种结构体用途中的利用正在扩大。作为该纤维增强树脂复合材料的成形方法,例如使用如下方法:使用在增强纤维中浸渗有热固化性树脂的被称为预浸料的中间材料,通过高压釜成形、冲压成形进行固化、成形。

[0003] 作为预浸料用的树脂,通常需要为兼具常温下的稳定性和基于加热等的固化性的树脂,因此通常大多使用以环氧树脂组合物为代表的热固性树脂。然而,使用了环氧树脂的预浸料在常温下进行固化,因此存在需要冷藏保存的问题。

[0004] 为了解决该问题,正在进行能够实现高生产率和常温下的稳定性的预浸料的开发(例如,参照专利文献1。)。该预浸料包含特定的氨基甲酸酯改性环氧(甲基)丙烯酸酯、烯属不饱和单体、聚合引发剂和增强纤维,但在放置于150℃的模具上时,存在产生白烟、作业环境恶化的问题。此外,由于使用在成形温度附近的加热重量减少率高的烯属不饱和单体,所以有时在成形品的内部产生膨胀、或在成形品表面产生固化不良、或在模具的剪切边缘等附着未固化树脂成分而脱模时间、清扫时间变长等,对成形品的品质、成形时的生产率造成不良影响。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开2017/110446号

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明要解决的课题在于提供成形性优异、可得到弯曲强度、层间剪切强度等各种物性优异的成形品、并且即使在放置于150℃的模具上的情况下也不产生白烟的预浸料及其成形品。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人等发现,含有特定的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、特定的烯属不饱和单体、聚合引发剂和增强纤维的预浸料解决了上述课题,从而完成了本发明。

[0012] 即,涉及一种预浸料,其特征在于,其为含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、烯属不饱和单体(B)、聚合引发剂(C)和增强纤维(D)的预浸料,上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)为多异氰酸酯(a1)与具有烯属不饱和基团和芳香族骨架的多元醇(a2)的反应产物、和/或、多异氰酸酯(a1)与不具有烯属不饱和基团且具有芳香族骨架的多元醇(a3)与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(a4)的反应产物,上述烯属不饱和单体(B)的分子量为320以上,在常压下、

150℃下加热3分钟时的重量减少率(%)小于2。

[0013] 发明效果

[0014] 由本发明的预浸料得到的成形品的弯曲强度和层间剪切强度等优异,因此可以适合用于汽车构件、铁道车辆构件、航空航天器构件、船舶构件、住宅设备构件、运动构件、轻型车辆构件、建筑土木构件、OA设备等的壳体等。

具体实施方式

[0015] 本发明的预浸料用树脂组合物是含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、烯属不饱和单体(B)、聚合引发剂(C)和增强纤维(D)的预浸料,上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)是多异氰酸酯(a1)与具有烯属不饱和基团和芳香族骨架的多元醇(a2)的反应产物、和/或、多异氰酸酯(a1)与不具有烯属不饱和基团且具有芳香族骨架的多元醇(a3)与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(a4)的反应产物,上述烯属不饱和单体(B)的分子量为320以上,在常压下、150℃下加热3分钟时的重量减少率(%)小于2。

[0016] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)为多异氰酸酯(a1)与具有烯属不饱和基团和芳香族骨架的多元醇(a2)的反应产物、和/或、多异氰酸酯(a1)与不具有烯属不饱和基团且具有芳香族骨架的多元醇(a3)与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(a4)的反应产物。

[0017] 从成形品的耐热性进一步提高的方面出发,上述多异氰酸酯(a1)优选包含具有环状骨架的多异氰酸酯。这些多异氰酸酯(a1)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0018] 上述多异氰酸酯(a1)例如可举出2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的碳二亚胺改性体、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯的脲酸酯改性体、缩二脲改性体、氨基甲酸酯亚胺改性体、用二乙二醇、二丙二醇等数均分子量1000以下的多元醇改性而得到的多元醇改性体、甲苯二异氰酸酯(TDI)、联甲苯胺二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂环式多异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的脲酸酯改性体、缩二脲改性体、加合物、二聚酸二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯等。其中,从成形品的耐热性进一步提高的方面出发,优选2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的碳二亚胺改性体和多亚甲基多苯基多异氰酸酯。需要说明的是,这些多异氰酸酯(a1)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0019] 上述多元醇(a2)具有烯属不饱和基团和芳香族骨架。从耐热性进一步提高的方面出发,优选多官能环氧(甲基)丙烯酸酯。例如为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚芴型环氧树脂、双甲酚芴型等双酚型环氧树脂、苯酚酚醛型环氧树脂、甲酚酚醛型环氧树脂等酚醛型环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应产物。优选由环氧当量为180~500的范围的环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应得到。作为官能团数,从耐热性、强度物性的平衡出发,优选为1.5~3.0。

[0020] 上述多元醇(a3)不具有烯属不饱和基团而具有芳香族骨架。例如可举出双酚A的环氧烷加成物、双酚S的环氧烷加成物、和双酚F的环氧烷加成物等双酚化合物的环氧烷加成物;1,3-双(2-羟基乙氧基)苯、1,4-双(2-羟基乙氧基)苯等二羟基苯化合物的环氧烷加

成物;2'-[(1,1'-联苯-4,4'-二基)双氧基]双乙醇等联苯酚化合物的环氧烷加成物;二羟基萘化合物的环氧烷加成物、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]茛等。其中,从相容性、耐热性、耐水性、强度物性的平衡的观点出发,优选为双酚化合物的环氧烷加成物。更优选为双酚化合物的环氧乙烷加成物,平均加成摩尔数为2~10摩尔。

[0021] 作为上述(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(a4),例如可举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基正丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基正丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基正丁酯等。其中,从强度物性的平衡出发,优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。需要说明的是,这些(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(a4)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0022] 另外,根据需要,作为上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的原料,可以组合使用除了上述多元醇(a2)~(a4)以外的其他多元醇。作为其他多元醇,可以使用聚酯多元醇、丙烯酸多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚亚烷基多元醇等。

[0023] 上述多元醇(a3)与上述(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(a4)的摩尔比(a3/a4),从耐热性、固化性进一步提高的方面出发,优选为60/40~20/80,更优选为50/50~30/70。

[0024] 从耐热性、强度物性的平衡出发,成为上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的原料的异氰酸酯化合物的异氰酸酯基(NCO)与具有羟基的化合物的羟基(OH)的摩尔比(NCO/OH)优选为0.7~1.3,更优选为0.8~1.1,进一步优选为0.8~1.0。

[0025] 通过使上述烯属不饱和单体(B)的分子量为320以上,且在常压下、150℃下加热3分钟时的重量减少率(%)小于2,从而在放置于150℃的模具上的情况下,能够防止白烟的产生。

[0026] 在本发明中,烯属不饱和单体(B)在常压下、150℃下加热3分钟时的重量减少率(%)的测定方法如下所述。在内径约62mm的镀锡铁皮制的培养皿中量取常温的烯属不饱和单体0.5~0.6g,使其融合1分钟后,在常压下,将上述培养皿在表面温度150℃的模具中静置3分钟。经过3分钟后,回收培养皿,在室温下30~60秒后,用精密天平测量重量至小数点后4位,算出加热减少量(%)至小数点后第二位。N数设为2。

[0027] 作为上述烯属不饱和单体(B),例如可举出双酚A的环氧乙烷加成物的二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、氢化双酚A二甲基丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]茛、异山梨醇的环氧乙烷加成物的二甲基丙烯酸酯、氢化双酚A的环氧乙烷加成物的二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的环氧乙烷加成物的三甲基丙烯酸酯、季戊四醇的环氧乙烷加成物的四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇的环氧乙烷加成物的六甲基丙烯酸酯等。从固化性、耐热性、强度物性的平衡出发,分子量优选为320~2000,(甲基)丙烯酸基当量优选为150~1000,更优选为150~500。同样地,从固化性、耐热性、强度物性的平衡出发,官能团数优选为2~4,更优选为2。

[0028] 在本发明的预浸料中,可以含有在常压下、150℃下加热3分钟时的重量减少率(%)为2以上的烯属不饱和单体,但从防止放置于高温的模具上时产生白烟的观点出发,预浸料中的含有率优选小于1质量%。

[0029] 另外,从防止作业环境的污染与预浸料处理性、成形品的品质、生产率的平衡进一步提高的方面出发,上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)与上述烯属不饱和单体(B)的合计

中的上述烯属不饱和单体 (B) 的含量 (以下, 简记为“含量 (B)”)。优选为 5 ~ 50 质量 %, 更优选为 10 ~ 40 质量 %。

[0030] 作为上述聚合引发剂 (C), 没有特别限定, 优选有机过氧化物, 例如可举出二酰基过氧化物化合物、过氧化酯化合物、氢过氧化物化合物、酮过氧化物化合物、烷基过酸酯化合物、过碳酸酯化合物、过氧化缩酮等, 可以根据成形条件适当选择。需要说明的是, 这些聚合引发剂 (C) 可以单独使用, 也可以组合使用 2 种以上。

[0031] 另外, 其中, 出于缩短成形时间的目的, 优选使用用于得到 10 小时半衰期的温度为 60℃ 以上且 110℃ 以下的聚合引发剂。如果为 70℃ 以上且 105℃ 以下, 则预浸料在常温下的寿命长, 并且通过加热能够在短时间 (5 分钟以内) 内固化, 因此优选, 通过用于本发明的预浸料, 固化性和成形性更优异。作为这样的聚合引发剂, 例如可举出 1, 6-双(叔丁基过氧化) 羰基氧基) 己烷、1, 1-双(叔丁基过氧化) 环己烷、1, 1-双(叔戊基过氧化) 环己烷、1, 1-双(叔己基过氧化) 环己烷、叔丁基过氧化二乙基乙酸酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、叔丁基过氧化 2-乙基己基碳酸酯、叔戊基过氧化异丙基碳酸酯、叔戊基过氧化 2-乙基己基碳酸酯、叔己基过氧化异丙基碳酸酯、二叔丁基过氧化六氢对苯二甲酸酯、叔戊基过氧化三甲基己酸酯、叔戊基过氧化异壬酸酯、叔己基过氧化-2-乙基己酸酯、正丁基 4, 4-二(叔丁基过氧化) 戊酸酯等。根据成形条件而选择、使用最佳的有机过氧化物。

[0032] 作为上述聚合引发剂 (C) 的添加量, 从固化特性和保存稳定性均优异的方面出发, 相对于上述氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A) 与上述烯属不饱和单体 (B) 的合计 100 质量份, 优选为 0.5 ~ 3 质量份的范围。

[0033] 作为上述增强纤维 (D), 可举出碳纤维、玻璃纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、硼纤维、金属纤维、芳族聚酰胺纤维、维尼纶纤维、涤纶纤维等有机纤维等, 从得到更高强度、高弹性的成形品的方面出发, 优选碳纤维或玻璃纤维, 更优选碳纤维。这些增强纤维 (D) 可以单独使用, 也可以组合使用 2 种以上。

[0034] 作为上述碳纤维, 可以使用聚丙烯腈系、沥青系、人造丝系等各种碳纤维, 其中, 从容易得到高强度的碳纤维的方面出发, 优选聚丙烯腈系的碳纤维。

[0035] 作为上述增强纤维 (D) 的形状, 没有特别限制, 可举出使增强纤维长丝集束而成的增强纤维丝束、将增强纤维丝束沿一个方向拉齐而成的单向材料、织造而成的织物或裁断得短的增强纤维、或由裁断得短的增强纤维形成的无纺布、纸等, 通过使用单向材料作为增强纤维并使其层叠成形, 可以得到高机械物性, 因此优选。

[0036] 在使用裁断得短的增强纤维的情况下, 从成形时的模具内流动性、成形品的外观进一步提高的方面出发, 优选使用切割成 2.5 ~ 50mm 的碳纤维。

[0037] 在织物的情况下, 可举出以平纹组织、斜纹组织、缎纹组织、或非卷曲织物为代表的、将纤维束沿一个方向并丝而成的片材、改变角度而层叠那样的片材以不散开的方式缝合而成的缝合片材等。

[0038] 作为增强纤维的单位面积重量 (每 1m² 纤维的重量), 没有特别限制, 优选为 10g/m² ~ 650g/m²。如果为 10g/m² 以上的单位面积重量, 则纤维宽度的不均少, 机械物性变得良好, 因此优选。如果为 650g/m² 以下的单位面积重量, 则树脂的浸渗变得良好, 因此优选。该单位面积重量进一步更优选为 50 ~ 500g/m², 特别优选为 50 ~ 300g/m²。

[0039] 从所得到的成形品的机械强度进一步提高的方面出发, 本发明在预浸料中的上述

增强纤维(D)的含有率优选为20~85质量%的范围,更优选为40~80质量%的范围。

[0040] 作为本发明的预浸料的成分,可以使用上述以外的成分,例如可以含有热固化性树脂、热塑性树脂、阻聚剂、固化促进剂、填充剂、低收缩剂、脱模剂、增稠剂、减稠剂、颜料、抗氧化剂、增塑剂、阻燃剂、抗菌剂、紫外线稳定剂、增强材料、光固化剂等。

[0041] 作为上述热固化性树脂,例如可举出乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、呋喃树脂、双马来酰亚胺树脂等。另外,这些热固化性树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0042] 作为上述热塑性树脂,例如可举出聚酰胺树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、聚丙烯树脂、聚乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯酸系树脂、聚丁二烯树脂、聚异戊二烯树脂和将它们通过共聚等改性而得到的树脂。其中,从脆性的改善效果高的方面出发,优选聚酰胺树脂、聚氨酯树脂。另外,这些热塑性树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。另外,热可塑树脂可以以粒子状添加使用,也可以熔融混合使用。在使用粒子状的热塑性树脂的情况下,从在纤维中的分散性的观点出发,粒子系优选为30 μm 以下,更优选为5~20 μm 。

[0043] 作为上述阻聚剂,例如可举出氢醌、三甲基氢醌、对叔丁基邻苯二酚、叔丁基氢醌、甲苯氢醌、对苯醌、萘醌、氢醌单甲醚、吩噻嗪、环烷酸铜、氯化铜等。这些阻聚剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0044] 作为上述固化促进剂,例如可举出环烷酸钴、辛酸钴、辛酸氧钒、环烷酸铜、环烷酸钒等金属皂类、乙酰乙酸氧钒、乙酰乙酸钴、乙酰丙酮铁等金属螯合物化合物。另外,作为胺类,可举出N,N-二甲基氨基对苯甲醛、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N-乙基间甲苯胺、三乙醇胺、间甲苯胺、二亚乙基三胺、吡啶、苯基吗啉、哌啶、二乙醇苯胺等。这些固化促进剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0045] 作为上述填充剂,有无机化合物、有机化合物,可以用于调整成形品的强度、弹性模量、冲击强度、疲劳耐久性等物性。

[0046] 作为上述无机化合物,例如可举出碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、云母、滑石、高岭土、粘土、硅藻土、石棉、重晶石(日文原文:バーライト)、氧化钡(日文原文:バリタ)、二氧化硅、硅砂、白云石、石灰石、石膏、铝微粉、中空球、氧化铝、玻璃粉、氢氧化铝、寒水石、氧化锆、三氧化铋、氧化钛、二氧化钼、铁粉等。

[0047] 作为上述有机化合物,有纤维素、几丁质等天然多糖类粉末、合成树脂粉末等,作为合成树脂粉末,可以使用由硬质树脂、软质橡胶、弹性体或聚合物(共聚物)等构成的有机物的粉体、核壳型等具有多层结构的粒子。具体而言,可举出由丙烯酸粒子、聚酰胺粒子、丁二烯橡胶和/或丙烯酸橡胶、氨基甲酸酯橡胶、硅橡胶等形成的粒子、聚酰亚胺树脂粉末、氟树脂粉末、酚醛树脂粉末等。这些填充剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0048] 作为上述脱模剂,例如可举出硬脂酸锌、硬脂酸钙、石蜡、聚乙烯蜡、巴西棕榈蜡等。可优选举出石蜡、聚乙烯蜡、巴西棕榈蜡等。这些脱模剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0049] 作为上述增粘剂,例如可举出氧化镁、氢氧化镁、氧化钙、氢氧化钙等金属氧化物、金属氢氧化物等、丙烯酸系树脂系微粒等,可以根据本发明的预浸料的处理性而适当选择。这些增粘剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0050] 本发明的预浸料例如可以是通过工序1和工序2而得到的,所述工序1使用行星式混合机、捏合机等公知的混合机,使上述增强纤维(D)浸渗于将上述多异氰酸酯(a1)、上述多元醇(a2)和/或(a3)、上述(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(a4)、烯属不饱和单体(B)和聚合引发剂(C)混合而成的树脂溶液中,进一步从上表面用脱模PET膜夹入,利用轧机进行压延而得到片材,所述工序2将其在常温~50℃下静置,使上述多异氰酸酯(a1)所具有的异氰酸酯基、上述多元醇(a2)和/或(a3)与(a4)所具有的羟基反应。另外,在工序1中,在不损害对纤维的浸渗性的范围内,也可以使用使上述多异氰酸酯(a1)、上述多元醇(a2)和/或(a3)、(a4)预先部分反应而得到的树脂溶液。

[0051] 本发明的预浸料的厚度优选为0.02~1.0mm。如果为0.02mm以上的厚度,则用于层叠的处理变得容易,因此优选,如果为1mm以下的厚度,则树脂的浸渗变得良好,因此优选。此外,更优选为0.05~0.5mm。

[0052] 作为由上述得到的预浸料得到成形品的方法,例如可以使用如下方法:从预浸料上,从上述脱模PET膜剥离,层叠8~30片预浸料后,投入到预先加热至110℃~160℃的模具中,利用压缩成形机进行合模,使预浸料赋型,保持0.1~10MPa的成形压力,由此使预浸料固化,然后取出成形品,得到成形品。此时,优选如下制造方法:在具有剪切边缘的模具内,在模具温度130℃~160℃下,在成形品的每1mm厚度中保持1~3分钟这样的规定时间、1~8MPa的成形压力,进行加热压缩成形。本发明的预浸料即使经过1分钟以上直至由于装料作业而合模,也不会产生白烟。

[0053] 由本发明的预浸料得到的成形品的弯曲强度、层间剪切强度等优异,因此可以适合用于汽车构件、铁道车辆构件、航空航天器构件、船舶构件、住宅设备构件、运动构件、轻型车辆构件、建筑土木构件、OA设备等的壳体等。

[0054] 实施例

[0055] 以下,列举具体的实施例更详细地说明本发明。

[0056] (合成例1:具有烯属不饱和基团和芳香族骨架的多元醇(a2-1)的合成)

[0057] 在设置有温度计、氮和空气导入管、搅拌机的1L的烧瓶中投入环氧树脂(DIC株式会社制“EPICLON 850-CRP”,双酚A型环氧树脂,环氧当量170)340g、甲基丙烯酸170g、叔丁基氢醌0.16g,在将氮与空气以1比1混合而成的气体流通下,升温至90℃。向其中加入三(二甲基氨基)苯酚1.1g,升温至110℃使其反应12小时,酸值变为1以下,因此结束反应。冷却至60℃附近后,从反应容器中取出,作为具有烯属不饱和基团和芳香族骨架的多元醇(a2-1),得到环氧甲基丙烯酸酯。该树脂的羟值为219mgKOH/g,官能团数为2。

[0058] (实施例1:预浸料(1)的制造和评价)

[0059] 将合成例1中得到的环氧甲基丙烯酸酯(a2-1)100质量份、烯属不饱和单体(B-1)(新中村化学株式会社制“NK酯BPE-100”,双酚A的环氧乙烷加成物的二甲基丙烯酸酯,分子量478,甲基丙烯酸基当量239,常压下、150℃加热3分钟时的重量减少率为0.7%)75质量份、对苯醌0.021质量份、聚合引发剂(C-1)(化药Akzo株式会社制“Trigonox 122-C80”,有机过氧化物)2.1质量份混合后,混合多异氰酸酯(a1-1)(东曹株式会社制“MILLIONATE MT”4,4'-MDI)39质量份,得到树脂组合物(X-1)。

[0060] 在树脂组合物(X-1)中,含量(B)为35.0质量%,摩尔比(NCO/OH)为0.80。

[0061] 将上述得到的树脂组合物(X-1)涂布于脱模PET膜的单面后,覆盖碳纤维(D-1)(三

菱丽阳株式会社制“TRK979PQRW”),以碳纤维含量成为55质量%的方式进行浸渗,覆盖相同的脱模PET膜后,在45℃加热24小时后,在室温下静置、保存3天,得到预浸料(1)。该预浸料(1)的厚度为0.25mm。

[0062] [预浸料有无产生白烟的确认]

[0063] 将上述得到的预浸料(1)切割成100mm见方后,从上述膜剥离,层叠8片后,填充于表面温度150℃的平板模具的中央并放置1分钟,在此期间通过目视确认有无白烟,按照下述基准进行评价。

[0064] ○:未观察到白烟。

[0065] △:观察到极少的白烟。

[0066] ×:观察到大量的白烟。

[0067] [成型品的制作]

[0068] 将上述得到的预浸料(1)以宽度299mm×219mm切断后,从上述膜剥离,以纤维成为相同方向的方式层叠8片后,填充至涂布了1次脱模剂的平板模具的中央,用压缩成形机在压力4MPa、上模145℃、下模143℃、成形时间2分钟的条件下进行压缩成形。开模后,通过使用直径100mm的橡胶制吸盘、向模具吹气来进行脱模、清扫作业,夹在重量5kg的不锈钢板之间,进行冷却。如此得到宽度300mm×220mm×2mm的平板状的成型品(1)。需要说明的是,脱模剂使用了将Difree GW-251(Daikin制)用蒸馏水稀释10倍而得到的脱模剂。

[0069] [成型性的评价]

[0070] 对于得到上述成型品(1)时的成型性,在成型品的脱模后,通过鼓风进行模具清扫后,根据下述基准评价模具的表面状态。

[0071] ○:模具上没有树脂附着,能够立即开始成形。

[0072] △:在模具的剪切边缘附着有树脂毛刺。

[0073] ×:树脂附着于模具的制品表面和剪切边缘。

[0074] [弯曲强度的评价]

[0075] 从上述得到的成型品(1)中切出宽度15mm、长度100mm的试验片,按照JIS K7074测定弯曲强度,按照下述基准进行评价。

[0076] ○:1000MPa以上

[0077] △:900MPa以上且小于1000MPa

[0078] ×:小于900MPa

[0079] [层间剪切强度的评价]

[0080] 从上述得到的成型品(1)中切出宽度10mm、长度22mm的试验片,对于该试验片,按照JIS K7078测定层间剪切强度,按照下述基准进行评价。

[0081] ○:70MPa以上

[0082] △:60MPa以上且小于70MPa

[0083] ×:小于60MPa

[0084] (实施例2:预浸料用树脂组合物(2)的制造和评价)

[0085] 将不具有烯属不饱和基团而仅具有芳香族骨架的多元醇(a3-1)(三洋化成株式会社“NEWPOL BPE-20T”,双酚A的环氧乙烷加成物,羟基当量161)16.5质量份、不具有烯属不饱和基团而仅具有芳香族骨架的多元醇(a3-2)(三洋化成株式会社“NEWPOL BPE-40”,双酚

A的环氧乙烷加成物,羟基当量203) 20.8质量份、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯(a4-1) 62.7质量份预先在100℃下混合,向冷却至常温的树脂液100质量份中混合烯属不饱和单体(B-1) 55质量份、对苯醌0.025质量份、聚合引发剂(C-1) 2.5质量份后,将多异氰酸酯1(a1-1) 26.6质量份、多异氰酸酯(a1-2) (东曹株式会社制“MILLIONATE MR-200”聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯与二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物) 64.2质量份混合,得到树脂组合物(X-2)。

[0086] 树脂组合物(X-2)中,含量(B)为22.4质量%,摩尔比(a3/a4)为30/70,摩尔比(NCO/OH)为1.0。

[0087] 将实施例1中使用的树脂组合物(X-1)变更为树脂组合物(X-2),除此以外,与实施例1同样地操作,制作预浸料(2)和成形品(2),进行各评价。

[0088] (实施例3:预浸料(3)的制作和评价)

[0089] 将实施例2中使用的烯属不饱和单体(B-1)变更为烯属不饱和单体(B-2) (新中村化学株式会社制“NKESTER DCP”(三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯,分子量332,甲基丙烯酸基当量166,常压下、150℃加热3分钟时的重量减少率为1.1%),除此以外,与实施例2同样地操作,制作树脂组合物(X-3)、预浸料(3)和成形品(3),进行各评价。

[0090] 树脂组合物(X-3)中,含量(B)为22.4质量%,摩尔比(a3/a4)为30/70,摩尔比(NCO/OH)为1.0。

[0091] (实施例4:预浸料(4)的制作和评价)

[0092] 将实施例2中使用的烯属不饱和单体(B-1) 55质量份变更为22质量份,将聚合引发剂(C-1) 2.5质量份变更为2.1质量份,除此以外,与实施例2同样地操作,制作树脂组合物(X-4)、预浸料(4)和成形品(4),进行各评价。

[0093] 树脂组合物(X-4)中,含量(B)为10.3质量%,摩尔比(a3/a4)为30/70,摩尔比(NCO/OH)为1.0。

[0094] (实施例5:预浸料(5)的制作和评价)

[0095] 将实施例2中使用的烯属不饱和单体(B-1) 55质量份变更为烯属不饱和单体(B-3) (新中村化学株式会社制“NKESTER BPE-500”(双酚A的环氧乙烷加成物的二甲基丙烯酸酯,分子量804,甲基丙烯酸基当量402,常压下、150℃加热3分钟时的重量减少率为0.7%) 22质量份,将聚合引发剂(C-1) 2.5质量份变更为2.1质量份,除此以外,与实施例2同样地操作,制作树脂组合物(X-5)、预浸料(5)和成形品(5),进行各评价。

[0096] 树脂组合物(X-5)中,含量(B)为10.3质量%,摩尔比(a3/a4)为30/70,摩尔比(NCO/OH)为1.0。

[0097] (比较例1:预浸料(R1)的制作和评价)

[0098] 将实施例2中使用的烯属不饱和单体(B-1)变更为甲基丙烯酸苯氧基乙酯(分子量206,甲基丙烯酸基当量206,常压下、150℃加热3分钟时的重量减少率13.6%),除此以外,与实施例2同样地操作,制作树脂组合物(RX-1)、预浸料(R1)和成形品(R1),进行各评价。

[0099] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)与比较用烯属不饱和单体的合计中的比较用烯属不饱和单体的含量为22.4质量%,摩尔比(a3/a4)为30/70,摩尔比(NCO/OH)为1.0。

[0100] (比较例2:预浸料(R2)的制作和评价)

[0101] 将实施例2中使用的烯属不饱和单体(B-1)变更为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(分子量338,甲基丙烯酸基当量113,常压下、150℃加热3分钟时的重量减少率为3.6%),除此以

外,与实施例2同样地操作,制作树脂组合物(RX-2)、预浸料(R2)和成形品(R2),进行各评价。

[0102] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)与比较用烯属不饱和单体的合计中的比较用烯属不饱和单体的含量为22.4质量%,摩尔比(a3/a4)为30/70,摩尔比(NCO/OH)为1.0。

[0103] (比较例3:预浸料(R3)的制作和评价)

[0104] 将实施例2中使用的饱和单体(B-1)变更为1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(分子量254,甲基丙烯酸基当量127,常压下、150℃加热3分钟时的重量减少率为8.5%),除此以外,与实施例2同样地操作,制作树脂组合物(RX-3)、预浸料(R3)和成形品(R3),进行各评价。

[0105] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)与比较用烯属不饱和单体的合计中的比较用烯属不饱和单体的含量为22.4质量%,摩尔比(a3/a4)为30/70,摩尔比(NCO/OH)为1.0。

[0106] 将上述得到的预浸料用树脂组合物(1)~(5)和(R1)~(R3)的评价结果示于表1和表2。

[0107] [表1]

表1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
预浸料	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
树脂组合物	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
烯属不饱和单体(B) (分子量/重量减少率(%))	B-1 (478/0.7)	B-1 (478/0.7)	B-2 (332/1.1)	B-1 (478/0.7)	B-3 (804/0.7)
烯属不饱和单体(B)的质量%	35.0	22.4	22.4	10.3	10.3
[0108] 白烟的产生(150℃)	○	○	○	○	○
成形性	○	○	○	○	○
弯曲强度(MPa)	○	○	○	○	○
	1055	1120	1088	1188	1032
层间断裂强度(MPa)	○	○	○	○	○
	75	78	72	81	73

[0109] [表2]

[0110]

表2	比较例1	比较例2	比较例3
预浸料	(R1)	(R2)	(R3)
树脂组合物	RX-1	RX-2	RX-3
烯属不饱和单体 (B) (分子量/重量减少率 (%))	甲基丙烯酸苯氧基乙酯 (206/13.6)	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (338/3.6)	1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯 (254/8.5)
烯属不饱和单体 (B) 的含量 (质量%)	22.4	22.4	22.4
白烟的产生 (150℃)	×	△	×
成形性	×	○	△
弯曲强度 (MPa)	○	×	△
	1036	735	922
层间断裂强度 (MPa)	○	×	△
	74	51	63

[0111] 表2中的“烯属不饱和单体的含量(质量%)”为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)与烯属不饱和单体的合计中的烯属不饱和单体的含量(质量%)。

[0112] 确认了实施例1~5的本发明的预浸料的成形性优异,可以得到弯曲强度、层间剪切强度优异的成形品,并且即使在放置于150℃的模具上的情况下也不产生白烟。

[0113] 另一方面,比较例1和3是烯属不饱和单体的分子量小于作为本发明的下限的320、烯属不饱和单体在常压下、150℃下加热3分钟时的重量减少率(%)为2以上的例子,但在放置于150℃的模具上的情况下,确认到产生大量的白烟,并且成形性差。

[0114] 比较例2是烯属不饱和单体在常压下、150℃加热3分钟时的重量减少率(%)为2以上的例子,确认到产生白烟,并且成形品的翘曲大,强度物性差。