



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108472934 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201680070992.2

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(22)申请日 2016.12.14

代理人 杨宏军 李国卿

(30)优先权数据

2015-253250 2015.12.25 JP

(51)Int.Cl.

*B32B 27/04*(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.04

*B29C 45/14*(2006.01)

*B32B 5/02*(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/087149 2016.12.14

*B32B 27/30*(2006.01)

*B32B 27/34*(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/110602 JA 2017.06.29

(71)申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 服部公彦 日高慎介 松冈英夫

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

复合成型体及其制造方法

(57)摘要

本发明提供复合成型体及其制造方法,所述复合成型体是将以下的(A)、(B)、(C)按照该顺序层叠而成的:(A)由以聚酰胺类树脂为基体树脂的纤维增强树脂形成的纤维增强树脂成型体;(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体;(C)由苯乙烯类树脂形成的成型体。通过使(B)由改性乙烯基类共聚物形成的层作为(A)以聚酰胺类树脂为基体树脂的纤维增强树脂的层与(C)由苯乙烯类树脂形成的层之间的接合层而介在,能够得到上述(A)、(B)、(C)层被牢固地接合一体化而成的复合成型体,能够得到具有通过单层的(A)层或(C)层所无法实现的优异特性的复合成型体。

1. 复合成型体,其是将以下的(A)、(B)、(C)按照该顺序层叠而成的:
  - (A) 由以聚酰胺类树脂为基体树脂的纤维增强树脂形成的纤维增强树脂成型体;
  - (B) 由改性乙烯基类共聚物形成的成型体;
  - (C) 由苯乙烯类树脂形成的成型体。
2. 根据权利要求1所述的复合成型体,其中,(A)纤维增强树脂成型体中的聚酰胺类树脂为尼龙6,(C)成型体的苯乙烯类树脂为ABS树脂。
3. 根据权利要求1或2所述的复合成型体,其中,(A)纤维增强树脂成型体包含数均纤维长度为2mm以上的增强纤维。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的复合成型体,其中,(A)纤维增强树脂成型体的增强纤维为连续纤维。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的复合成型体,其中,(A)纤维增强树脂成型体的增强纤维为连续纤维,且沿一个方向取向。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的复合成型体,其中,(A)纤维增强树脂成型体的增强纤维包含碳纤维。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的复合成型体,其中,(B)改性乙烯基类共聚物是由将(B-1)、(B-2)共聚而得到的共聚物形成的,
  - (B-1) 含有环氧基、缩水甘油基或羧基的单体;
  - (B-2) 苯乙烯类单体。
8. 根据权利要求7所述的复合成型体,其中,(B)改性乙烯基类共聚物的(B-1)是含有羧基的单体。
9. 根据权利要求1~6中任一项所述的复合成型体,其中,(B)改性乙烯基类共聚物是由将不饱和羧酸或 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酐0.1~10重量%、与芳香族乙烯基类单体和氰化乙烯基类单体共计90~99.9重量%共聚而得到的共聚物形成的。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的复合成型体,其中,(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体的厚度在10~100 $\mu\text{m}$ 的范围内。
11. 权利要求1~10中任一项所述的复合成型体的制造方法,其中,将由(A)纤维增强树脂及(B)改性乙烯基类共聚物形成的成型体配置在模具内,向该模具内的所述成型体周围供给经过了液化的(C)苯乙烯类树脂从而对所述成型体进行嵌件成型。
12. 根据权利要求11所述的复合成型体的制造方法,其中,经过了液化的(C)苯乙烯类树脂通过注射成型或注射压缩成型而被供给至模具内。
13. 根据权利要求11或12所述的复合成型体的制造方法,其中,(A)纤维增强树脂成型体是通过将连续纤维投入至充满了经熔融的聚酰胺类树脂的含浸模中、并从狭缝模拉拔出而成型的。
14. 根据权利要求11~13中任一项所述的复合成型体的制造方法,其中,通过下述任一种方法将(A)纤维增强树脂成型体及(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体进行成型一体化:
  - (I) 在(A)纤维增强树脂成型体的至少一个表面上层叠薄膜状的(B)改性乙烯基类共聚物,通过热压进行熔融;或者
  - (II) 在(A)纤维增强树脂成型体的至少一个表面上涂布经熔融的(B)改性乙烯基类共

聚物并进行冷却。

## 复合成型体及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合成型体及其制造方法,所述复合成型体是将纤维增强树脂成型体、和由与所述纤维增强树脂成型体的基体树脂不同的特定树脂(尤其是苯乙烯类树脂)形成的成型体介由特定的接合层进行接合一体化而成的。

### 背景技术

[0002] 纤维增强树脂由于轻质且具有高机械特性,因此已被广泛应用于各种领域,通过使纤维增强树脂成型体具有与不同于其基体树脂的特定树脂的层形成的层叠结构,从而与单层的纤维增强树脂层或特定树脂层的情况相比,能够满足多种多样的性能要求,并且大多情况下能够在确保期望的机械特性的同时谋求成型性、表面特性等的提高。

[0003] 例如,已知ABS树脂等苯乙烯类树脂能够呈现出优异的表面特性等,但大多情况下难以将纤维增强树脂层与苯乙烯类树脂层直接接合,例如专利文献1中公开了以利用苯乙烯类树脂层将纤维增强树脂层的端部包入的方式机械性地进行保持从而将两层进行一体化的纤维增强复合材料成型品的制造方法。然而,就这样的方法而言,难以遍及两层间的整面而使两层牢固地进行一体化。

[0004] 另外,专利文献2中公开了预先将包含增强纤维的热塑性树脂片固定于模具内、并向该模具内注射热塑性树脂从而将两者进行一体化的方法。但是,就该专利文献2而言,并未在两层之间介在有接合层,因此在如上所述地进行一体化的两层树脂之间组合了不具有接合适应性的树脂的情况下,难以直接将两层进行接合一体化。

[0005] 另外,专利文献3中公开了预先将包含增强纤维的热塑性树脂片固定于模具内、并向该模具内注射热塑性树脂从而将两者进行一体化的方法。虽然在两层之间介在有接合层,但并没有具体记载本发明所涉及的组合,并且没有规定粘接层的厚度,并未充分呈现出初始物性、长期耐久性评价后的物性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2010-253801号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平9-272134号公报

[0010] 专利文献3:W02014/112501号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 因此,本发明的课题在于:以得到具有纤维增强树脂成型体、和由与所述纤维增强树脂成型体的基体树脂不同的特定树脂(尤其是苯乙烯类树脂)形成的成型体的复合成型体为目标时,提供介由特定接合层(所述特定接合层相对于纤维增强树脂成型体和苯乙烯类树脂成型体这两者可呈现出优异的接合性)以高接合强度进行接合一体化而成的复合成型体、及其制造方法。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 为了解决上述课题,本发明涉及的复合成型体的特征在于,其是将以下的(A)、(B)、(C)按照该顺序层叠而成的。

[0015] (A)由以聚酰胺类树脂为基体树脂的纤维增强树脂形成的纤维增强树脂成型体

[0016] (B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体

[0017] (C)由苯乙烯类树脂形成的成型体

[0018] 在这样的本发明涉及的复合成型体中,就介在于中间的(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体中的改性乙烯基类共聚物而言,其相对于(A)由以聚酰胺类树脂为基体树脂的纤维增强树脂形成的纤维增强树脂成型体中的聚酰胺类树脂、和(C)由苯乙烯类树脂形成的成型体中的苯乙烯类树脂这两者均具有高接合适宜性,因此,按照(A)、(B)、(C)的顺序层叠而成的这些成型体遍及整面而均以高接合强度进行接合、一体化,可切实地达成期望的目的。

[0019] 在本发明涉及的复合成型体中,优选(A)纤维增强树脂成型体中的聚酰胺类树脂为尼龙6,(C)成型体的苯乙烯类树脂为ABS树脂。作为优选的理由,可列举:与(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体之间的密合性良好,弯曲评价中的弯曲强度、弯曲弹性模量的提高效果显著,并且在耐热老化性、耐温水性试验后的弯曲评价中也不会观察到弯曲强度、弯曲弹性模量的显著降低,是没有问题的。

[0020] 在上述本发明涉及的复合成型体中,优选(A)纤维增强树脂成型体包含数均纤维长度为2mm以上的增强纤维。通过包含这样的增强纤维,从而使得(A)纤维增强树脂成型体可呈现出高机械强度,因此,作为复合成型体整体,也能够呈现出高机械强度。

[0021] 其中,(A)纤维增强树脂成型体的增强纤维为连续纤维时,能够呈现出特别高的机械强度。

[0022] 另外,(A)纤维增强树脂成型体的增强纤维为连续纤维、且沿一个方向取向时,复合成型体在连续增强纤维进行取向的特定方向上能够特别地呈现出高机械强度。

[0023] 另外,在本发明涉及的复合成型体中,作为(A)纤维增强树脂成型体的增强纤维,没有特殊限定,可使用碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、其他增强纤维,特别是在以呈现出高机械强度为目标的情况下,优选包含碳纤维。

[0024] 另外,在本发明涉及的复合成型体中,优选(B)改性乙烯基类共聚物是由将(B-1)、(B-2)共聚而得到的共聚物形成的。

[0025] (B-1)含有环氧基、缩水甘油基或羧基的单体

[0026] (B-2)苯乙烯类单体

[0027] 通过这样的配合,(B)改性乙烯基类共聚物相对于(A)纤维增强树脂成型体中的聚酰胺类树脂、和(C)由苯乙烯类树脂形成的成型体中的苯乙烯类树脂这两者均能够容易且适当地呈现出高接合适宜性,弯曲评价中的弯曲强度、弯曲弹性模量的提高效果显著,并且在耐热老化性、耐温水性试验后的弯曲评价中也不会观察到弯曲强度、弯曲弹性模量的显著降低。

[0028] 另外,在上述本发明涉及的复合成型体中,优选(B)改性乙烯基类共聚物的(B-1)为含有羧基的单体。通过这样的配合,(B)改性乙烯基类共聚物相对于(A)纤维增强树脂成型体中的聚酰胺类树脂、和(C)由苯乙烯类树脂形成的成型体中的苯乙烯类树脂这两者均

能够容易且适当地呈现出高接合适宜性,弯曲评价中的弯曲强度、弯曲弹性模量的提高效果显著,并且在耐热老化性、耐温水性试验后的弯曲评价中也不会观察到弯曲强度、弯曲弹性模量的显著降低。

[0029] 另外,在本发明涉及的复合成型体中,还优选(B)改性乙烯基类共聚物是由将不饱和和羧酸或 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酐0.1~10重量%、与芳香族乙烯基类单体和氰化乙烯基类单体共计90~99.9重量%共聚而得到的共聚物形成的。通过这样的配合,(B)改性乙烯基类共聚物相对于(A)纤维增强树脂成型体中的聚酰胺类树脂、和(C)由苯乙烯类树脂形成的成型体中的苯乙烯类树脂这两者均能够容易且适当地呈现出高接合适宜性。

[0030] 另外,在本发明涉及的复合成型体中,优选(C)苯乙烯类树脂为选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、聚苯乙烯(PS)、耐冲击性聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS树脂)、丙烯腈-丙烯酸橡胶-苯乙烯共聚物(AAS树脂)、丙烯腈-乙丙橡胶-苯乙烯共聚物(AES树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS树脂)中的至少一种树脂。即,通过介在有如上所述的(B)改性乙烯基类共聚物,能够使这样的(C)苯乙烯类树脂与(A)纤维增强树脂成型体良好地进行接合一体化。

[0031] 另外,在本发明涉及的复合成型体中,所介在的(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体能够发挥使(A)纤维增强树脂成型体与(C)苯乙烯类树脂进行牢固接合的作用即可,由于并非对(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体自身期待机械特性、表面特性等其他特性,因而为足以能有助于接合的较小厚度即可。从这方面考虑,作为(B)改性乙烯基类共聚物的厚度,优选在例如10~100 $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0032] 本发明涉及的复合成型体的制造方法包括下述方法,即,在制造如上所述的本发明涉及的复合成型体时,将由(A)纤维增强树脂及(B)改性乙烯基类共聚物形成的成型体配置在模具内,向该模具内的上述成型体周围供给经过了液化的(C)苯乙烯类树脂从而对上述成型体进行嵌件成型。

[0033] 在该方法中,作为(C)苯乙烯类树脂的供给方法,例如可采用下述方法:经过了液化的(C)苯乙烯类树脂通过注射成型或注射压缩成型而被供给至模具内。

[0034] 在本发明涉及的复合成型体的制造方法中,优选(A)纤维增强树脂成型体是通过将连续纤维投入至充满了经熔融的聚酰胺类树脂的含浸模中、并从狭缝模拉拔出而成型的。

[0035] 另外,在本发明涉及的复合成型体的制造方法中,优选通过下述任一种方法将(A)纤维增强树脂成型体及(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体进行成型一体化:

[0036] (I)在(A)纤维增强树脂成型体的至少一个表面上层叠薄膜状的(B)改性乙烯基类共聚物,通过热压进行熔融;或者

[0037] (II)在(A)纤维增强树脂成型体的至少一个表面上涂布经熔融的(B)改性乙烯基类共聚物并进行冷却。

[0038] 发明的效果

[0039] 如上所述,根据本发明涉及的复合成型体及其制造方法,通过使(B)由改性乙烯基类共聚物形成的层作为(A)以聚酰胺类树脂为基体树脂的纤维增强树脂的层与(C)由苯乙烯类树脂形成的层之间的接合层而介在,能够得到上述(A)、(B)、(C)层被牢固地接合一体化而成的复合成型体,能够得到具有通过单层的(A)层或(C)层所无法实现的优异特性的复

合成型体。特别地,通过具有(A)纤维增强树脂的层,从而使得作为复合成型体整体可在发挥其他要求特性的同时呈现出高机械特性。

### 具体实施方式

[0040] 以下,结合实施方式对本发明进行更为详细的说明。

[0041] 在本发明涉及的复合成型体中,依次层叠有(A)由以聚酰胺类树脂为基体树脂的纤维增强树脂形成的纤维增强树脂成型体、(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体、(C)由苯乙烯类树脂形成的成型体。以下,针对上述的各构成成分进行详细说明。

[0042] (A)纤维增强树脂成型体

[0043] 作为可用于纤维增强树脂成型体的热塑性树脂,是聚酰胺树脂,其是以氨基羧酸、内酰胺或二胺和二羧酸(也包括它们的一对盐)为主要原料的在主链内具有酰胺键的聚合物。关于其原料的具体例,作为氨基羧酸,包括6-氨基己酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸等。另外,作为内酰胺,包括 $\epsilon$ -己内酰胺、 $\omega$ -十一内酰胺、 $\omega$ -月桂内酰胺等。作为二胺,包括1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺等。另外,作为二羧酸,包括己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸等。另外,这些二胺和二羧酸也可以以一对盐的形式使用。

[0044] 作为聚酰胺树脂的优选例,可列举:聚己内酰胺(尼龙6)、聚己二酰丁二胺(尼龙46)、聚己二酰己二胺(尼龙66)、聚己内酰胺/聚己二酰己二胺共聚物(尼龙6/66)、聚十一酰胺(尼龙11)、聚己内酰胺/聚十一酰胺共聚物(尼龙6/11)、聚十二酰胺(尼龙12)、聚己内酰胺/聚十二酰胺共聚物(尼龙6/12)、聚癸二酰己二胺(尼龙610)、聚十二酰己二胺(尼龙612)、聚己二酰十一烷二胺(尼龙116)及它们的混合物或共聚物等。其中,特别优选为尼龙6。另外,聚酰胺树脂不仅可单独使用,还可以将两种以上混合使用。

[0045] 接着,作为可用于纤维增强树脂成型体的增强纤维,可列举:碳纤维、玻璃纤维等无机纤维、聚酰胺类纤维、聚酯类纤维、芳族聚酰胺纤维等合成树脂纤维、钛纤维、硼纤维、不锈钢纤维等金属纤维,但并不一定限定于这些纤维。作为增强纤维,优选为碳纤维。

[0046] 虽无特别限定,但在本发明中的一实施方式中,表皮材料是由纤维增强热塑性树脂形成的,其以最终成型形态构成结构体的表层,从而在与芯材共同担负结构体的强度的同时,作为表层部位而支配结构体的刚性,因此优选在期望的方向上具有高刚性(弯曲刚性等)。为此,优选表皮材料的增强纤维由连续纤维形成。

[0047] 另外,作为表皮材料,可使用使增强纤维沿一个方向并丝并含浸热塑性树脂而成的表皮材料。使用这样的表皮材料时,即使是比较大型、大面积的复合成型体,也能够容易地将表皮材料配置于规定的位置。另外,该情况下,作为表皮材料,还可以采取由将带状基材(所述带状基材是通过使增强纤维沿一个方向并丝并含浸热塑性树脂而成的)进行层叠或编织而得到的板状表皮材料形成的形态。采用这样的形态时,即使是比较为大型、大面积的结构体,也能够容易地将表皮材料配置于规定的位置,同时能够容易地赋予表皮材料以理想的机械特性。

[0048] 另外,作为表皮材料,可采取包含增强纤维织物的形态。采用这样的形态时,还能够使复合成型体的表面具有理想的外观设计性。另外,通过包含增强纤维织物,还能够进一步提高构成复合成型体的表层的表皮材料自身的机械特性,因此能够提高作为结构体整体

的机械特性。

[0049] 本发明中使用的由沿一个方向并丝而成的连续纤维增强热塑性树脂形成的表皮材料的制造方法没有特殊限定,例如可列举:将连续纤维投入至充满了熔融树脂的含浸模中、并从狭缝模拉拔出的拉挤法;在连续纤维束上铺满热塑性树脂粉体并进行熔融加压的粉末含浸法;呈板状配置将连续增强纤维和热塑性纤维混纺而成的纤维并进行热压的方法;从沿一个方向并丝的连续纤维的上下方推压树脂膜从而使树脂含浸的方法等。在这些制造方法中,将连续纤维投入至充满了熔融树脂的含浸模中、并从狭缝模拉拔出的拉挤法是优选的,这是因为熔融树脂向连续纤维内的含浸性良好,复合成型体的强度、刚性、以及耐热老化性、耐温水试验后的特性增高。

[0050] (B) 改性乙烯基类共聚物

[0051] 作为(B)改性乙烯基类共聚物,例如优选为使不饱和羧酸或 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酐0.1~10重量%、与芳香族乙烯基类单体和氰化乙烯基类单体共计90~99.9重量%共聚而得到的共聚物。

[0052] 作为构成上述(B)改性乙烯基类共聚物的上述不饱和羧酸或 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酐,例如可列举:甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、甲基马来酸、甲基富马酸及戊烯二酸等不饱和羧酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、甲基马来酸酐及甲基富马酸酐等 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酐。这些中,优选甲基丙烯酸、马来酸及马来酸酐,进一步优选使用甲基丙烯酸。这些不饱和羧酸或 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酐可以使用一种或两种以上。

[0053] 另外,作为构成上述(B)改性乙烯基类共聚物的上述芳香族乙烯基类单体,例如可列举苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、邻乙基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯苯乙烯及溴苯乙烯等,特别优选采用苯乙烯。

[0054] 另外,作为构成(B)改性乙烯基类共聚物的上述氰化乙烯基类单体,例如可列举丙烯腈、甲基丙烯腈及乙基丙烯腈等,特别优选采用丙烯腈。

[0055] 优选使上述不饱和羧酸或 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酐的使用比例为0.1~10重量%。另外,构成(B)改性乙烯基共聚物的芳香族乙烯基类单体和氰化乙烯基类单体的单体组成比优选由芳香族乙烯基类单体15~85重量%、氰化乙烯基类单体15~85重量%组成。

[0056] 作为得到本发明中使用的(B)改性乙烯基类共聚物的制造方法,没有特殊限制,可采用溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合、沉淀聚合及它们的组合等。关于单体的投料方法,也没有特殊限制,可以在初期一并添加,为了赋予共聚物的组成分布或者为了防止共聚物的组成分布,就添加方法而言,也可以分数次而进行聚合。

[0057] 在本发明中,作为可用于改性乙烯基共聚物的聚合的引发剂,可优选使用过氧化物或偶氮类化合物等。

[0058] 作为过氧化物的具体例,例如可列举:过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、过氧化二异丙苯、过氧化氢二异丙苯、叔丁基过氧化氢、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、二叔丁基过氧化物、过氧化辛酸叔丁酯(*t*-butyl peroctate)、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、及过氧化2-乙基己酸叔丁酯等。其中,特别优选使用过氧化氢异丙苯及1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0059] 另外,作为偶氮类化合物的具体例,例如可列举:偶氮二异丁腈、偶氮双(2,4-二甲



基戊腈)、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2-氰基-2-丙基偶氮甲酰胺、1,1'-偶氮双环己烷-1-甲腈、偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、1-叔丁基偶氮-1-氰基环己烷、2-叔丁基偶氮-2-氰基丁烷、及2-叔丁基偶氮-2-氰基-4-甲氧基-4-甲基戊烷等。其中,特别优选使用偶氮二异丁腈。

[0060] 使用这些引发剂的情况下,可使用一种或将两种以上组合使用。

[0061] 进行聚合时,出于调节(B)改性乙烯基类共聚物的聚合度的目的,还可以使用硫醇、萘烯等链转移剂。作为链转移剂的具体例,可列举:正辛基硫醇、叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇、正十四烷基硫醇、正十八烷基硫醇及萘品油烯等。其中,优选使用正辛基硫醇、叔十二烷基硫醇及正十二烷基硫醇。使用这些链转移剂的情况下,可使用一种或将两种以上组合使用。

[0062] (C) 苯乙烯类树脂

[0063] 就(C)苯乙烯类树脂而言,除了苯乙烯类单体的均聚物以外,还可以列举根据需要共聚选自能够与这些单体共聚的其他乙烯基单体及橡胶质聚合物中的1种以上而得到的苯乙烯类树脂。

[0064] 作为可用于上述(C)苯乙烯类树脂成分的苯乙烯类单体,可列举:苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙基苯乙烯、二甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、乙烯基萘、甲氧基苯乙烯、单溴苯乙烯、二溴苯乙烯、氟苯乙烯、三溴苯乙烯等苯乙烯衍生物,特别优选为苯乙烯。需要说明的是,这些单体单独使用或者使用两种以上均可。

[0065] 作为能够与上述苯乙烯类单体共聚的其他乙烯基单体,可列举:丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯基化合物;丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯等丙烯酸的芳基酯;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸十二烷基酯等丙烯酸的烷基酯;甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯等甲基丙烯酸芳基酯;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯等甲基丙烯酸烷基酯;甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的甲基丙烯酸酯;马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺类单体;丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、邻苯二甲酸、衣康酸等 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸及其酸酐。

[0066] 作为能够与上述苯乙烯类单体共聚的橡胶质聚合物,可列举:聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯的无规共聚物及嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯及丁二烯的共聚物、丁二烯-异戊二烯共聚物等二烯类共聚物;乙烯-丙烯无规共聚物及嵌段共聚物、乙烯-丁烯的无规共聚物及嵌段共聚物等乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物;乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物等乙烯与不饱和羧酸酯的共聚物;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等乙烯与脂肪族乙烯基化合物的共聚物;乙烯-丙烯-己二烯共聚物等乙烯、丙烯及非共轭二烯三聚物;聚丙烯酸丁酯等丙烯酸类橡胶;及具有聚有机硅烷橡胶成分与聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶成分以无法分离的方式相互缠结而成的结构的复合橡胶等。

[0067] 作为上述(C)苯乙烯类树脂,例如可列举:聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚

物(SBS)、耐冲击性聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(MABS树脂)、丙烯腈-丙烯酸橡胶-苯乙烯共聚物(AAS树脂)、丙烯腈-乙丙橡胶-苯乙烯共聚物(AES树脂)及苯乙烯-IPN型橡胶共聚物等树脂、或它们的混合物。

[0068] 此外,作为能够与苯乙烯类单体共聚的橡胶质聚合物,还可列举由聚丁二烯或聚异戊二烯形成、且其不饱和键经过了氢化(加氢)的聚合物,作为这样的情况的具体例,可列举:氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(氢化SBS)、氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SEPS)。

[0069] 需要说明的是,就上述苯乙烯类树脂而言,通过在其制造时使用茂金属催化剂等催化剂,也可以是间同立构聚苯乙烯等具有高度立构规整性的苯乙烯类树脂。此外,根据情况不同,还可以使用通过活性阴离子聚合、活性自由基聚合等方法而得到的分子量分布窄的聚合物及共聚物、嵌段共聚物、及立构规整性高的聚合物、共聚物。这些苯乙烯类树脂也可以使用一种或将两种以上混合使用。

[0070] 这些中,优选使用选自下述组中的一种或者将选自下述组中的两种以上混合使用,所述组由聚苯乙烯(PS)、耐冲击性聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、丙烯腈-丙烯酸橡胶-苯乙烯共聚物(AAS树脂)、丙烯腈-乙丙橡胶-苯乙烯共聚物(AES树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS树脂)组成,其中,更优选ABS树脂、AAS树脂、AES树脂,最优选ABS树脂。

[0071] 所谓本发明中使用的ABS树脂,是使氰化乙烯基化合物及芳香族乙烯基化合物接枝聚合于二烯类橡胶成分而成的热塑性接枝共聚物、和氰化乙烯基化合物与芳香族乙烯基化合物的共聚物的混合物。作为形成该ABS树脂的二烯类橡胶成分,可使用例如聚丁二烯、聚异戊二烯及苯乙烯-丁二烯共聚物等玻璃化转变温度为10℃以下的橡胶,其比例在100重量%的ABS树脂成分中优选为5~80重量%,特别优选为10~50重量%。作为与二烯类橡胶成分进行接枝的氰化乙烯基化合物,可列举上文中记载的物质,特别是可优选使用丙烯腈。另外,作为与二烯类橡胶成分进行接枝的芳香族乙烯基化合物,同样可使用上文中记载的物质,特别是可优选使用苯乙烯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯。上述的与二烯类橡胶成分进行接枝的成分的比例在100重量%的ABS树脂成分中优选为95~20重量%,特别优选为50~90重量%。此外,优选地,相对于上述氰化乙烯基化合物及芳香族乙烯基化合物的合计量100重量%而言,氰化乙烯基化合物为5~50重量%,芳香族乙烯基化合物为95~50重量%。此外,关于上述的与二烯类橡胶成分进行接枝的成分的一部分,也可以混合使用(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、马来酸酐、N取代马来酰亚胺等,它们的含有比例在ABS树脂成分中优选为15重量%以下。此外,就反应中使用的引发剂、链转移剂、乳化剂等而言,可根据需要而使用现有已知的各种物质。

[0072] 在本发明中,可以首先以(A)纤维增强树脂成型体+(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体的形态进行制造,然后在其上层叠(C)由苯乙烯类树脂形成的成型体而制造复合成型体。该情况下,作为(A)纤维增强树脂成型体+(B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体的制造方法,可示例出下述方法。

[0073] (I)在(A)上层叠(B),通过热压进行熔融、一体化。

[0074] (II) 在 (A) 的制造工序中, 在表面涂布经熔融的 (B) 并使其冷却。

[0075] (III) 将 (A) 和 (B) 共挤出, 以一体化的状态使其排出、冷却。

[0076] 其中, 从密合性良好, 弯曲评价中的弯曲强度、弯曲弹性模量的提高效果显著, 以及在耐热老化性、耐温水性试验后的弯曲评价中也不会观察到弯曲强度、弯曲弹性模量的显著降低的观点出发, 优选 (I)、(II) 的方法。

[0077] 另外, 作为 {(A)+(B)}+(C) 苯乙烯类树脂的制造方法, 可示例出下述方法。

[0078] (I) 在进行 (C) 的注射成型时, 使其与 (A)+(B) 一体化片或独立的 (A)、(B) 进行热熔接。

[0079] (II) 首先进行 (C) 的注射成型, 然后利用后贴合将 (A)+(B) 的一体化片热熔接并进行一体化。

[0080] 该情况下, 有 (激光、热板、红外线、摩擦搅拌、超声波、振动、旋转、微波、电磁感应、电磁介电) 等各种熔接方法, 但并不限于这些方法。

[0081] 实施例

[0082] 以下, 针对实施例、比较例进行说明。首先, 针对实施例、比较例中采用的物性的测定方法进行说明。

[0083] (1) 弯曲评价

[0084] 切出 10mm×150mm×3.0mm 的长条状试验片, 以 80mm 的跨距、2mm/min 的弯曲速度将长条压弯。以 n=3 进行测定, 作为增强效果, 测定了弯曲强度、弯曲弹性模量。

[0085] (2) 耐热老化性试验

[0086] 将弯曲评价用的长条试验片投入至 80℃ 气氛下的热风烘箱 (Tabai 公司制) 中, 经过 500 小时后取出, 在 23℃、50%RH 的条件下放置 24 小时, 测定了弯曲强度、弯曲弹性模量。

[0087] (3) 耐温水性评价

[0088] 将弯曲评价用的长条试验片浸渍于 50℃ 的温水中, 经过 500 小时后取出, 除去水分之后, 在 23℃、50%RH 的条件下放置 24 小时, 测定了弯曲强度、弯曲弹性模量。

[0089] <各组合物的制造方法>

[0090] 制造例 1: (A) 纤维增强树脂成型体 (A-1) 的制造

[0091] 将东丽 (株) 制碳纤维 “TORAYCA” (注册商标) T700S (12K) 并丝, 投入至充满了尼龙 6 树脂的含浸模之后, 通过拉拔成型得到了宽度为 50mm、厚度为 0.28mm、连续纤维含量为 50 重量% 的表皮材料 A-1。

[0092] (A) 纤维增强树脂成型体 (A-2) 的制造

[0093] 利用将尼龙 6 树脂膜熔融加压于东丽 (株) 制碳纤维 “TORAYCA” (注册商标) T700S (12K) 的连续纤维束的膜法, 制作了相同纤维含量的纤维增强树脂成型体 (A-2)。

[0094] 制造例 2: (B) 由改性乙烯基类共聚物形成的成型品 (B-1) 的制造

[0095] 在容量为 20 升、配备有折流板 (baffle) 及 Pfaudler 型搅拌桨的不锈钢制高压釜中, 将丙烯酰胺 80 重量份、甲基丙烯酸甲酯 20 重量份、过硫酸钾 0.3 重量份、离子交换水 1, 500 重量份装入至反应器中, 在利用氮气将反应器中的气相置换并进行充分搅拌的同时, 保持于 70℃。持续反应直到单体完全转化为聚合物为止, 得到了丙烯酰胺与甲基丙烯酸甲酯二元共聚物的水溶液。利用离子交换水进行稀释, 得到了在 165 份的离子交换水中溶解有 0.05 份的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酰胺共聚物的溶液。以 400rpm 搅拌该溶液, 利用氮气对体系

内进行置换。接着,一边对反应体系进行搅拌,一边添加下述混合物质,升温至60℃而开始悬浮聚合。

[0096] 苯乙烯:70重量份

[0097] 丙烯腈:25重量份

[0098] 甲基丙烯酸:5重量份

[0099] 叔十二烷基硫醇:0.25重量份

[0100] 2,2'-偶氮二异丁腈:0.4重量份

[0101] 经15分钟使反应温度升温至65℃之后,经120分钟升温至90℃,保持120分钟,终止聚合。接着,进行聚合物的分离、洗涤、干燥,得到了珠状的改性乙烯基类共聚物(b-1)。将改性乙烯基类共聚物(b-1)调整为0.4g/100ml(甲苯,30℃),使用乌氏粘度计于30℃测得的特性粘度为0.64dl/g。

[0102] 接着,将对所得改性乙烯基类共聚物(b-1)进行造粒而得的产物于200℃的温度投入至挤出机中,使挤出后的改性乙烯基类共聚物(b-1)在冷却鼓上冷却、固化而制成厚度为100μm的膜,制作了由改性乙烯基类共聚物形成的成型体(B-1)。

[0103] (B)由改性乙烯基类共聚物形成的成型体(B-2)~(B-4)的制作

[0104] 在制造例2中将用于悬浮聚合的单体组成如表1所示地进行了变更,除此以外,利用同样的方法制作了由改性乙烯基类共聚物(b-2)~(b-4)形成的成型体(B-2)~(B-4)。

[0105] 由改性乙烯基类共聚物形成的成型体(B-5)的制作

[0106] 在制造例2中将单体组成变更为苯乙烯74.5重量份、丙烯腈25重量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯0.5重量份,除此以外,利用同样的方法制作了成型体(B-5)。

[0107] 作为由改性乙烯基类共聚物形成的成型品(B-6),使用了DYLARK D322(Nova Chemical Japan公司制)。

[0108] 作为(C)苯乙烯类树脂,使用了以下2种树脂。

[0109] (C-1)355-X01(东丽(株)制,非增强类ABS树脂)

[0110] (C-2)100-G30(东丽(株)制,玻璃纤维增强类ABS树脂)

[0111] <复合成型体的制造方法>

[0112] 相对于(A)纤维增强树脂成型体(A-1)而叠合(B)改性乙烯基类共聚物(B-1),利用加压成型机于240℃实施加压,得到了(A)与(B)经一体化而成的片材。进一步,将(A)与(B)经一体化而成的片材以各个(A)与模具面相接触的方式设置在模具的可动、固定侧的模腔内,在料筒温度为260℃、模具温度为80℃的条件下对(C)苯乙烯类树脂(C-1:355-X01)进行注射成型,得到了100×150×3mm尺寸的不同种类材料的复合成型体。

[0113] <实施例1>

[0114] 相对于(A)纤维增强树脂成型体(A-1),使用(B)改性乙烯基类共聚物(B-1),将各片叠合,利用加压成型机于240℃实施加压,得到了A-1与B-1经一体化而成的片材。进一步,将A-1与B-1经一体化而成的片材以各个A-1与模具面相接触的方式设置在模具的可动、固定侧的模腔内,在料筒温度为260℃、模具温度为80℃的条件下对苯乙烯类树脂(C-1)进行注射成型,得到了100×150×3mm尺寸的不同种类材料的复合成型体。

[0115] <实施例2~3>

[0116] 将在实施例1中使用的改性乙烯基类共聚物如表2所示地进行了变更,除此以外,

利用与实施例1同样的方法得到了不同种类材料的复合成型体。

[0117] <实施例4>

[0118] 在实施例1中记载的不同种类材料的复合成型体中,将注射成型时的模具温度从80℃变更为100℃,除此以外,与实施例1同样地进行注射成型,得到了不同种类材料的复合成型体。

[0119] <实施例5>

[0120] 对于实施例4中记载的不同种类材料的复合成型体而言,在A-1与B-1未经一体化的状态下将各片材以各个A-1与模具面相接触的方式设置在模具的可动、固定侧的模腔内,除此以外,与实施例4同样地进行注射成型,得到了不同种类材料的复合成型体。

[0121] <实施例6>

[0122] 在实施例1中记载的不同种类材料的复合成型体中,将注射成型时的模具温度从80℃变更为60℃,除此以外,与实施例1同样地进行注射成型,得到了不同种类材料的复合成型体。

[0123] <实施例7~9>

[0124] 在实施例7中,作为(C)苯乙烯类树脂而使用了(C-2),除此以外,与实施例1同样地进行注射成型,得到了不同种类材料的复合成型体。在实施例8、9中,作为(C)苯乙烯类树脂而使用了(C-2),并变更为表2所示的(B)改性乙烯基类共聚物,除此以外,与实施例1同样地进行注射成型,得到了不同种类材料的复合成型体。

[0125] <实施例10>

[0126] 在实施例10中,变更为表2所示的(B)改性乙烯基类共聚物(B-5)、并使用(C-1)作为(C)苯乙烯类树脂,除此以外,与实施例1同样地进行注射成型,得到了不同种类材料的复合成型体。

[0127] <实施例11>

[0128] 在实施例11中,变更为表2所示的(B)改性乙烯基类共聚物(B-6)、并使用(C-1)作为(C)苯乙烯类树脂,除此以外,与实施例1同样地进行注射成型,得到了不同种类材料的复合成型体。

[0129] <实施例12~14>

[0130] 在实施例1~3中将(A)纤维增强树脂成型体从(A-1)变更为(A-2),除此以外,与实施例1同样地进行注射成型,得到了复合成型体。

[0131] <比较例1>

[0132] 如表3所示地将纤维增强树脂成型体(A-1)设置于模具的模腔面,在料筒温度为260℃、模具温度为80℃的条件下对(C)苯乙烯类树脂(C-1)进行注射成型,得到了100×150×3mm尺寸的不同种类材料的复合成型体。

[0133] <比较例2>

[0134] 在实施例1中使用了改性乙烯基类共聚物(B-4),除此以外,与实施例1同样地进行注射成型,得到了复合成型体。

[0135] <比较例3>

[0136] 在比较例2中将注射成型时的模具温度从80℃变更为100℃,除此以外,与比较例2同样地进行注射成型,得到了复合成型体。

[0137] <比较例4>

[0138] 将(C)苯乙烯类树脂(C-1)以单体形式进行注射成型,得到了成型体。

[0139] 将按照表2、3所示的组成得到的各复合成型体的物性评价结果示于表4、5。可知在全部实施例1~14中,在使B-1~B-3作为粘接层而介在的情况下,密合性均良好,弯曲评价中的弯曲强度、弯曲弹性模量的提高效果均显著,并且在耐热老化性、耐温水性试验后的弯曲评价中也均未观察到弯曲强度、弯曲弹性模量的显著降低,是没有问题的。

[0140] 另一方面,在比较例1中,密合性非常差,刚刚成型后即发生了剥离,无法进行弯曲评价中的弯曲强度、弯曲弹性模量的评价。可知在比较例2、3中,也未能充分改善密合性,在初始的弯曲评价中弯曲强度、弯曲弹性模量的提高效果差,在耐热老化性、耐温水性试验后的弯曲评价中弯曲强度、弯曲弹性模量也降低。另外,可知比较例4的(C-1)单体的初始的弯曲强度、弯曲弹性模量低,在耐热老化性试验后、耐温水性试验后也保持了物性。

[0141] [表1]

		b-1	b-2	b-3	b-4
苯乙烯	重量份	74	70	60	75
丙烯腈	重量份	25	25	20	25
甲基丙烯酸	重量份	1	5	20	0
甲基丙烯酸缩水甘油酯	重量份	0	0	0	0

[0142]

[0143]

[表 2]

		实施例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	(A)纤维增强树脂成型体	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2
	(B)改性乙烯基类共聚物	B-1	B-2	B-3	B-2	B-2	B-2	B-1	B-2	B-3	B-5	B-6	B-1	B-2	B-3
	(B)'乙烯基类共聚物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C)苯乙烯类树脂	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	(A)和(B)的接合方法	加压	加压	加压	加压	-	加压	加压	加压	加压	加压	加压	加压	加压	加压
接合条件		240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
加压设定温度	°C		240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
(A)+(B)和(C)的接合方法	-	注射	注射	注射	注射	注射	注射	注射	注射	注射	注射	注射	注射	注射	注射
注射料筒设定温度	°C	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
模具设定温度	°C	80	80	80	100	100	60	80	80	80	80	80	80	80	80
时间	s	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
压力	MPa	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40

[0144]

[表 3]

[0145]

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
材料	(A)纤维增强树脂成型体	-	A-1	A-1	A-1	-
	(B)改性乙烯基类共聚物	-	-	-	-	-
	(B)'乙烯基类共聚物	-	-	B-4	B-4	-
	(C)苯乙烯类树脂	-	C-1	C-1	C-1	C-1
接合条件	(A)和(B)的接合方法	-	-	加压	加压	-
	加压设定温度	℃	-	240	240	-
	(A)+(B)和(C)的接合方法	-	注射	注射	注射	注射
	注射料筒设定温度	℃	260	260	260	260
	模具设定温度	℃	80	80	100	100
	时间	s	20	20	20	20
	压力	MPa	33	33	33	33



[0146]

[表 4]

		实施例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
初始	弯曲强度	420	450	420	445	420	380	440	460	440	250	420	340	360	340
	弯曲弹性模量	41	42	41	41	35	40	42	42	42	42	44	34	35	33
长期	耐热老化	410	440	380	438	401	350	430	450	400	245	400	300	310	295
	80°C×500h	40	40	41	40	32	38	40	41	41	40	43	28	30	27
长期	耐温水	400	440	380	435	387	350	420	450	400	245	385	290	305	290
	40°C×500h	40	40	40	40	30	38	40	41	41	40	42	26	28	25

[0147]

[表 5]

[0148]

				比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
初始		弯曲强度	MPa	未贴附在一起 因此无法测定	160	192	60
		弯曲弹性模量	GPa		34	36	2
长期	耐热老化 80°C×500h	弯曲强度	MPa	未贴附在一起 因此无法测定	140	157	58
		弯曲弹性模量	GPa		23	26	2
	耐温水 40°C×500h	弯曲强度	MPa	未贴附在一起 因此无法测定	128	139	58
		弯曲弹性模量	GPa		21	23	2

[0149] 工业实用性

[0150] 本发明可适用于介由接合层将纤维增强树脂成型体与由苯乙烯类树脂形成的成型体进行接合一体化的所有复合成型体。