



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I621639 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：103100348

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08G59/32 (2006.01)

C08G59/44 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08L63/02 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/07 美國

61/749703

2013/12/03 美國

61/911386

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：休格士 強納森 C HUGHES, JONATHAN C. (US) ; 坂田宏明 SAKATA, HIROAKI

(JP)

(74)代理人：丁國隆

(56)參考文獻：

JP 2010-53278A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 42 頁

(54)名稱

環氧樹脂組成物及預浸漬物

EPOXY RESIN COMPOSITION AND PREPREG

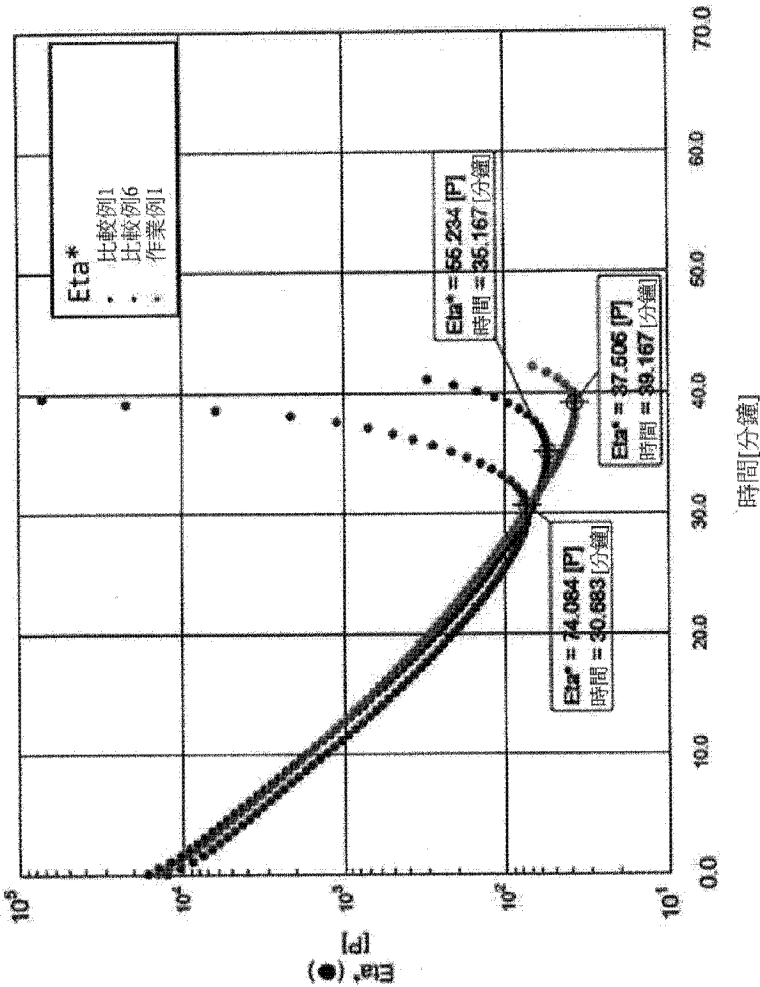
(57)摘要

本發明之一具體實施例關於一種樹脂組成物，其含有四環氧丙基胺、雙酚環氧樹脂、二氰二醯胺、及芳香族脲；其中該四環氧丙基胺具有 110 克/eq 至 140 克/eq 之 EEW，且其量相對每 100PHR 之樹脂組成物中的全部環氧樹脂為 30 至 60PHR；其中該樹脂組成物在 143°C 固化 3 分鐘時具有至少 160°C 之 Tg，且在 177°C 固化 1 分鐘或更久時 Tg 亦維持高於 160°C。

An embodiment relates to a resin composition containing a tetraglycidyl amine; a bisphenol epoxy resin; a dicyandiamide; and an aromatic urea; wherein the tetraglycidyl amine has a EEW of 110 g/eq to 140 g/eq and is an amount of 30 to 60 PHR per 100 PHR of total epoxy resin in the resin composition; wherein the resin composition has a Tg of at least 160°C when cured at 143°C for 3 min and also maintains a Tg of greater than 160°C when cured at 177°C for 1 min or longer.

指定代表圖：

誘導時間及誘導時間之黏度



第1圖

【0002】本申請案提供一種用於纖維強化塑料之快速固化環氧樹脂組成物，其可用於現代快速固化加熱系統而不損失抗熱性、表面品質、或機械性質，卻仍降低固化環氧基質複合物、及以其作為基質樹脂的預浸漬物與纖維強化塑料之殘留應力。

【先前技術】

【0003】包含強化纖維與基質樹脂之纖維強化塑膠(FRP)材料具有優良的機械性質，如強度及剛性，同時重量輕，因此廣為用於飛行器構件、太空船構件、汽車構件、軌道車輛構件、船隻構件、運動裝備構件、及電腦構件(如筆記型電腦外殼)，且需求逐年增加。

【0004】尤其是近來已發展FRP材料用於如汽車構件、風車構件、與壓力容器構件之產業應用。然而，由於製造及原料之高成本，這些現有材料之成本對這些應用太高。

【0005】現已發展樹脂轉移模塑法作為低成本製造方法。樹脂轉移模塑法為一種其中將強化纖維基料直接以液態熱固性樹脂組成物浸漬且固化之方法。由於此方法不涉及中間產物，如預浸漬物，故降低模塑成本大為可能。然而，以此方法所獲得的FRP材料由於纖維含量低而趨於具有低強度及低硬度。

預浸漬物積層及模塑方法可製備具有優良的機械強度及硬度之FRP材料。預浸漬物積層及模塑方法為一種其中將強化纖維基料以熱固性樹脂組成物浸漬而製造預浸漬物，將其成形及積層，繼而經由對成形及積層的預

浸漬物施加熱及壓力以獲得纖維強化塑料，而將樹脂固化之方法。

【0006】專利文獻1及2揭示具有快速固化性質的預浸漬物用之基質樹脂。然而，由其所獲得的FRP材料對用於某些汽車產業之上漆法的抗熱性不足。此外，這些基質樹脂之最低黏度太高且達到最低黏度(膠化時間)之時間太短。結果，若不要複雜的固化循環，則該樹脂之流動力不足以製造具有A級表面的FRP材料。

【0007】專利文獻3揭示一種具有高T_g及特定固化循環的預浸漬物用之基質樹脂。然而，因為樹脂系統之長膠化時間長，故該基質樹脂從預浸漬物流失太多，而在FRP表面上產生乾點及樹脂缺乏區域。如此製造的FRP材料無A級表面。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]美國專利第7,005,185 B2號

[專利文獻2]美國專利公告第US 2003/82385 A1號

[專利文獻3]國際公告第WO 2012/064662FRP號

【發明內容】

【0009】為了解決這些問題而深入研究的結果，本發明人已發明一種具有下述組成的樹脂組成物，在此亦稱為環氧樹脂組成物。即一具體實施例關於：

(1)一種樹脂組成物，其包含：

(a)四環氧丙基胺；

【0035】三環氧丙基胺類之市售產品的實例包括“Sumiepoxy(註冊商標)” ELM100(由 Sumitomo Chemical Co., Ltd.製造)，“Araldite(註冊商標)” MY0500、MY0510、與 MY0600(其均由 Huntsman Advanced Materials製造)，及“jER(註冊商標)” 630(由 Mitsubishi Chemical Corporation製造)。

【0036】酚-酚醛環氧樹脂之市售產品的實例包括“jER(註冊商標)” 152與154(其均由 Mitsubishi Chemical Corporation製造)，“Epiclon(註冊商標)” N-740、N-770、與 N-775(其均由 DIC Corporation製造)，及“Araldite(註冊商標)” EPN1138(Huntsman Specialty Chemicals)。

【0037】甲酚-酚醛環氧樹脂之市售產品的實例包括“Epiclon(註冊商標)” N-660、N-665、N-670、N-673、與 N-695(其均由 DIC Corporation製造)，及 EOCN-1020、EOCN-102S、與 EOCN-104S(其均由 Nippon Kayaku Co., Ltd.製造)。

【0038】間苯二酚環氧樹脂之市售產品的一實例為“Denacol(註冊商標)” EX-201(由 Nagase chemteX Corporation製造)。

【0039】蔡環氧樹脂之市售產品的實例包括 HP-4032、HP4032D、HP-4700、HP-4710、HP-4770、EXA-4701、EXA-4750、EXA-7240(其均由 DIC Corporation製造)。

【0040】二環戊二烯環氧樹脂之市售產品的實例包括“Epiclon(註冊商標)” HP7200、HP7200L、HP7200H、與 HP7200HH(其均由 DIC Corporation製造)，“Tactix(註冊

商標)” 558(由 Huntsman Advanced Material製造)，及 XD-1000-1L與 XD-1000-2L(其均由 Nippon Kayaku Co., Ltd.製造)。

【0041】具有聯苯骨架之環氧樹脂之市售產品的實例包括“jER(註冊商標)” YX4000H、YX4000、與 YL6616(其均由 Mitsubishi Chemical Corporation製造)，及 NC-3000(由 Nippon Kayaku Co., Ltd.製造)。

【0042】經異氰酸酯修改環氧樹脂之市售產品的實例包括 AER4152(由 Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd.製造)，及 ACR1348(由 ADEKA Corporation製造)，其均具有噁唑啉酮環。

【0043】脂肪族環氧樹脂之市售產品的實例包括 Denacol(註冊商標)” EX-111、121、141、145、146、147、171、192、201、211、212、252、313、314、321、411、421、512、521、611、612、614、614B、622、810、811、821、830、832、841、850、851、861、911、920、931、與 941(其均由 Nagase chemteX Corporation製造)。

【0044】一些此具體實施例使用二氰二胺作為固化劑。如果使用二氰二醯胺作為固化劑，則環氧樹脂組成物具有高儲存安定性，且固化環氧樹脂組成物具有高抗熱性。

【0045】二氰二醯胺之量相對每 100PHR 之全部環氧樹脂可為 3 至 7PHR 之範圍。如果二氰二醯胺之量為至少 3PHR，則固化環氧樹脂組成物可具有高抗熱性。如果二

氰二醯胺之量不超過7PHR，則固化環氧樹脂組成物可具有高伸長。

【0046】二氰二醯胺之市售產品的實例包括 DICY-7 與 DICY-15(其均由 Mitsubishi Chemical Corporation 製造)，及“Dyhard(註冊商標)” 100S(由 AlzChem Trostberg GmbH 製造)。其他的此具體實施例可添加二氰二醯胺以外的任何固化劑。

【0047】固化劑之實例包括聚醯胺類、醯胺基胺類(例如芳香族醯胺基胺類，如胺基苯甲醯胺類、胺基苯甲醯苯胺類、與胺基苯磺醯胺類)、芳香族二胺類(例如二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒[DDS])、胺基苯甲酸酯(例如三亞甲二醇二對胺基苯甲酸酯、與新戊二醇二對胺基苯甲酸酯)、脂肪族胺類(例如三伸乙四胺、異佛酮二胺)、環脂肪族胺類(例如異佛酮二胺)、咪唑衍生物、胍類(如四甲基胍)、羧酸酐類(例如甲基六氫苯二甲酸酐)、羧酸醯肼類(例如己二酸醯肼)、酚-酚醛樹脂與甲酚-酚醛樹脂、羧酸醯胺類、多酚化合物、多硫化物與硫醇類、及路易士酸與鹼(例如三氟化硼乙胺、參(二乙胺基甲基)酚)。此外，可使用這些固化劑之至少一種固化劑。

【0048】一些此具體實施例使用芳香族脲作為環氧樹脂與固化劑之反應及/或環氧樹脂本身聚合的加速劑。如果使用芳香族胺作為加速劑，則環氧樹脂組成物具有高儲存安定性，且固化環氧樹脂組成物具有高抗熱性。

【0049】芳香族脲之量相對每100PHR之全部環氧樹

脂可為0.5至7PHR之範圍。如果芳香族脲之量為至少0.5PHR，則固化環氧樹脂組成物可具有高抗熱性。如果芳香族脲之量不超過7PHR，則固化環氧樹脂組成物可具有高儲存安定性。

【0050】芳香族脲之實例包括N,N-二甲基-N'-(3,4-二氯苯基)脲、甲苯貳(二甲基脲)、4,4'-亞甲貳(苯基二甲基脲)、與3-苯基-1,1-二甲基脲。芳香族脲之市售產品的實例包括DCMU99(由Hodogaya Chemical Co., Ltd.製造)，及“Omicure(註冊商標)”24、24M、52、與94(其均由CVC Thermoset Specialties製造)。其中由快速固化性質之觀點，可使用具有超過一個脲基之芳香族脲。

【0051】其他的此具體實施例可添加芳香族脲以外的任何加速劑。

【0052】加速劑之實例包括磺酸酯化合物、三氟化硼吡啶、對第三丁基兒茶酚、磺酸酯化合物(例如對甲苯磺酸乙酯或對甲苯磺酸甲酯)、三級胺或其鹽、咪唑或其鹽、磷固化加速劑、金屬羧酸鹽、及路易士或布忍斯特酸或其鹽。

【0053】咪唑化合物或其衍生物之市售產品包括2MZ、2PZ、與2E4MZ(其均由Shikoku Chemicals Corporation製造)。路易士酸觸媒之實例包括三鹵化硼與鹼之錯合物，如三氟化硼吡啶錯合物、三氟化硼單乙胺錯合物、三氟化硼三乙醇胺錯合物、三氟化硼辛胺錯合物、對甲苯磺酸甲酯、對甲苯磺酸乙酯、與對甲苯磺酸異丙酯。

【0054】此具體實施例可添加任何熱塑性樹脂。熱塑

性樹脂之實例包括可溶於環氧樹脂之熱塑性樹脂，及有機粒子，如橡膠粒子與熱塑性樹脂粒子。可溶於環氧樹脂之熱塑性樹脂可使用具有氫鍵官能基(預期其有改良樹脂與強化纖維之間的黏附性之效果)之熱塑性樹脂。可溶於環氧樹脂且具有氫鍵官能基之熱塑性樹脂的實例包括具有醇系羥基之熱塑性樹脂、具有醯胺鍵之熱塑性樹脂、及具有磺醯基之熱塑性樹脂。

【0055】具有羥基之熱塑性樹脂的實例包括聚乙炔基縮醛樹脂(如聚乙炔基甲醛與聚乙炔基丁醛)、聚乙炔醇、及苯氧基樹脂。具有醯胺鍵之熱塑性樹脂的實例包括聚醯胺、聚醯亞胺、與聚乙炔基吡咯啉酮。具有磺醯基之熱塑性樹脂的一實例為聚砜。聚醯胺、聚醯亞胺、與聚砜在其主鏈中可具有如醚鍵與羰基之官能基。聚醯胺可在醯胺基中的氮原子具有取代基。

【0056】可溶於環氧樹脂且具有氫鍵官能基之熱塑性樹脂之市售產品的實例包括“Denkabutyral(註冊商標)”與“Denkaformal(註冊商標)”(其均由 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha製造)，及“Vinylec(註冊商標)”(由 JNC Corporation製造)，其為聚乙炔基縮醛樹脂；“UCAR(註冊商標)” PKHP(由 Union Carbide Corporation製造)，其為苯氧基樹脂；“Macromelt(註冊商標)”(由 Henkel-Hakusui Corporation製造)與“Amilan(註冊商標)” CM4000(由 Toray Industries Inc.製造)，其為聚醯胺樹脂；“Ultem(註冊商標)”(由 General Electric Co., Ltd.製造)與“Matrimid(註冊商標)” 5218(由 Ciba Inc.製造)，其為聚

醯亞胺；“Sumikaexcel(註冊商標)”(由 Sumitomo Chemical Co., Ltd.製造)與“UDEl(註冊商標)”(由 Solvay Advanced Polymers Kabushiki Kaisha 製造)，其為聚砜；及“Luviskol(註冊商標)”(由 BASF Japan Ltd.製造)，其為聚乙烯基吡咯啉酮。

【0057】丙烯酸系樹脂與環氧樹脂極不相容，因此可適當用以控制黏彈性。丙烯酸系樹脂之市售產品的實例包括“Dianal(註冊商標)” BR系列(由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd.製造)、“Matsumoto Microsphere(註冊商標)” M、M100、與 M500(其均由 Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.製造)、及“Nanostrength(註冊商標)” E40F、M22N、與 M52N(其均由 Arkema製造)。

【0058】亦可加入橡膠粒子。由處理性質之觀點，橡膠粒子可使用交聯橡膠粒子、及將不同聚合物在交聯橡膠粒子之表面上接枝聚合所製造的核-殼橡膠粒子。

【0059】交聯橡膠粒子之市售產品的實例包括 FX501P(由 Japan Synthetic Rubber Corporation製造)，其包含經羧基修改丁二烯-丙烯腈共聚物之交聯產物，及 CX-MN系列(由 Nippon Shokubai Co., Ltd.製造)與 YR-500系列(由 Nippon Steel Chemical Co., Ltd.製造)，其分別包含丙烯酸系橡膠微米粒子。

【0060】核-殼橡膠粒子之市售產品的實例包括“Paraloid(註冊商標)” EXL-2655(由 Kureha Corporation 製造)，其包含丁二烯-甲基丙烯酸烷酯-苯乙烯共聚物，“Staphyloid(註冊商標)” AC-3355 與 TR-2122(其均由

Takeda Pharmaceutical Co., Ltd.製造)，其各包含丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物，“PARALOID(註冊商標)” EXL-2611與EXL-3387(其均由Rohm & Haas製造)，其各包含丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，及“Kane Ace(註冊商標)” MX系列(由Kaneka Corporation製造)。

【0061】熱塑性樹脂粒子可使用聚醯胺粒子及聚醯亞胺粒子。聚醯胺粒子之市售產品的實例包括包括SP-500(由Toray Industries Inc.製造)、及“Orgasol(註冊商標)”(由Arkema製造)。

【0062】此具體實施例可添加任何無機粒子。無機粒子之實例包括金屬氧化物粒子、金屬粒子、及礦物粒子。此外，可使用這些無機粒子之至少一種無機粒子。無機粒子可用以改良固化環氧樹脂組成物之一些功能，亦對固化環氧樹脂組成物賦與一些功能。該功能之實例包括表面硬度、抗阻塞性質、抗熱性、屏障性質、傳導度、抗靜電性質、電磁波吸收、UV阻隔、韌性、抗衝擊性、低線性熱膨脹係數。

【0063】金屬氧化物之實例包括矽氧化物、鈦氧化物、鋯氧化物、鋅氧化物、錫氧化物、銦氧化物、鋁氧化物、銻氧化物、銻氧化物、鎂氧化物、鐵氧化物、摻錫之銦氧化物(ITO)、摻銻之錫氧化物、與摻氟之錫氧化物。

【0064】金屬之實例包括金、銀、銅、鋁、鎳、鐵、鋅、與不鏽鋼。礦物之實例包括蒙脫土、滑石、雲母、水鋁土、高嶺土、膨潤石、硬矽鈣石、蛭石、與絹雲母。

【0065】其他無機材料之實例包括碳黑、乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、碳奈米管、石墨烯、氫氧化鋁、氫氧化鎂、玻璃珠、玻璃屑、與玻璃氣球。

【0066】其可使用任何尺寸的無機粒子，例如1奈米至10微米之範圍，且可使用任何形狀的無機粒子，例如球狀、針狀、板狀、氣球、或中空。無機粒子可僅以粉末使用，或者以在溶劑(如溶膠或膠體)中的分散液使用。

【0067】此外，無機粒子的表面可經偶合劑處理以改良對環氧樹脂之分散力及界面親和力。

【0068】在此具體實施例中，環氧樹脂組成物可含有上述材料以外的任何其他材料。其他材料之實例包括脫模劑、表面處理劑、阻燃劑、殺菌劑、調平劑、消泡劑、觸變劑、熱安定劑、光安定劑、UV吸收劑、顏料、偶合劑、及金屬烷氧化物。

【0069】在此具體實施例中，固化環氧樹脂組成物在143℃加熱3分鐘之後具有至少160℃之T_g。在177℃固化1分鐘或更久時亦維持此T_g或更高，不似一些比較例隨固化溫度增加而失去T_g。此外，如果固化環氧樹脂組成物在143℃加熱3分鐘之T_g為至少160℃，則環氧樹脂組成物之固化程度可不小於70%，例如FRP材料在用於汽車、航太、及其他需要長期持續品質塗層的產業之高溫上漆法中難以變形。

【0070】在本說明書中，固化環氧樹脂組成物之T_g係藉下述方法測量。從固化環氧樹脂組成物板切割寬10毫米及長60毫米的樣本。然後依照SACMA SRM 18R-94，

使用動態黏彈性測量裝置(ARES，由TA Instruments製造)，以1.0Hz扭轉模式將樣本以5℃/分鐘的速率從50℃加熱到250℃之溫度而進行T_g測量。玻璃轉移溫度係在溫度-儲存彈性模數曲線上尋找玻璃區域的正切線、與由玻璃區域至橡膠區域之轉移區域的正切線之交點而測定，且將此交點之溫度視為玻璃轉移溫度，亦稱為G' T_g。

【0071】固化環氧樹脂組成物之具體實施例可具有一個或以上的黏性模數(G'')峰。將峰高度(MPa)減去峰前的對應谷而計算各峰之高度。如果任一這些峰的高度小於15MPa，則不使用G'曲線上之對應轉移計算T_g。

【0072】將在143℃加熱3分鐘之固化環氧樹脂組成物以下述方法模塑。在真空下消泡及高剪切混合之後，使用厚2毫米的Teflon(註冊商標)隔板將環氧樹脂組成物注射至模具組中達到厚度2毫米。然後將溫度以50℃/分鐘從室溫提高到143℃，且在143℃保持3分鐘而獲得厚2毫米的板形固化環氧樹脂組成物。

【0073】以上述相同方法，將在177℃加熱1分鐘之固化環氧樹脂組成物模塑。

【0074】對於環氧樹脂組成物之具體實施例，藉以下方法測定固化環氧樹脂組成物之固化程度。使用微分掃描熱度測量裝置(DSC)(Q2000：由TA Instruments Inc.製造)，將未固化環氧樹脂組成物以10℃/分鐘之溫度上升速率從室溫加熱到250℃而測量其熱度值(H₀)。以如未固化環氧樹脂組成物之相同方法測量對應固化環氧樹脂組成物之熱度值(H₁)。然後由下述方程式計算固化環氧樹

脂組成物之固化程度。

$$\text{固化程度 (\%)} = [(H_0 - H_1) \times 100 / H_0]$$

【0075】如第2圖所示，55℃至140℃之範圍的固化環氧樹脂組成物之最大G''值與最小G''值之差可不超過15MPa。G''值係藉如固化環氧樹脂組成物Tg測量法之相同方法測量。如果差值不超過15MPa，則以該環氧樹脂組成物製造的FRP材料之Tg接近固化環氧樹脂組成物之Tg，且具有高抗熱性。

【0076】FRP材料之Tg係使用幾乎厚0.6毫米的FRP材料，藉如固化環氧樹脂組成物Tg測量法之相同方法測量。

【0077】當使用該環氧樹脂組成物作為預浸漬物之基質樹脂時，由可加工性(包括膠黏性及懸垂性)之觀點，80℃黏度可為0.5至200Pa·s，在其他具體實施例中為5至50Pa·s。

【0078】當使用該環氧樹脂組成物作為預浸漬物之基質樹脂時，由FRP材料的A級表面之觀點，環氧樹脂組成物之最小黏度可不超過50mPa·s。此外，由FRP材料的A級表面之觀點，環氧樹脂組成物達到最小黏度之時間段應為至少36分鐘。

【0079】術語「黏度」係指使用動態黏彈性測量裝置(ARES，由TA Instruments製造)及直徑為40毫米的圓形平行板，以0.5Hz的頻率及1毫米的間隙長度，將溫度以2℃/分鐘之速率單調增加而測量的複合黏彈性模數 η^* 。

【0080】當使用該環氧樹脂組成物作為預浸漬物之基

質樹脂時，由FRP材料的A級表面之觀點，達到環氧樹脂組成物之膠化點的時間段(膠化時間)可不超過4分鐘。膠化時間係依照JIS K-7071之方法，將溫度以 50°C /分鐘之速率單調增加而測量。

【0081】如果最小黏度不超過 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且達到最小黏度之時間段為至少36分鐘，則環氧樹脂組成物可將模塑用具表面潤濕。此外，如果在以 50°C /分鐘或以上的速率加熱時膠化時間不超過4分鐘，則防止環氧樹脂組成物從FRP材料過度流出及在FRP材料表面上製造樹脂缺乏區域。結果環氧樹脂組成物可提供具有A級表面之固化FRP材料。

【0082】固化環氧樹脂組成物之具體實施例可製造模數為2.5至 5.0GPa 之固化環氧樹脂組成物。如果模數為至少2.5，則FRP材料可具有高強度。如果模數不超過5.0，則FRP材料可具有高抗衝擊性。

【0083】固化環氧樹脂組成物之具體實施例可具有至少 $0.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 之樹脂韌性(K_{Ic})，且在其他具體實施例中為至少 $0.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。如果樹脂韌性為至少 $0.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ，則FRP材料可具有高抗衝擊性。

【0084】在製備此環氧樹脂組成物之具體實施例時，可有利地使用捏合器、行星式混合器、三輥研磨機、雙輥擠壓器等。在安置環氧樹脂之後，將混合物加熱到選自 130 至 180°C 之溫度同時攪拌，而將環氧樹脂均勻溶解。在此程序期間，可將固化劑及固化加速劑以外的其他成分(例如熱塑性、無機粒子)加入環氧樹脂且與其捏合

。然後將混合物冷卻至在一些具體實施例中為不超過 100°C ，在其他具體實施例中為不超過 80°C ，或在又其他具體實施例中為不超過 60°C 之溫度，同時攪拌，繼而添加固化劑及固化加速劑且捏合而分散這些成分。此方法因提供儲存安定性優良的環氧樹脂組成物而可使用。

【0085】其次描述FRP材料。在將強化纖維以其浸漬之後將環氧樹脂組成物之具體實施例固化，而可獲得含有固化產物形式的環氧樹脂組成物之具體實施例作為其基質樹脂的FRP材料。

【0086】對於所使用的強化纖維之型式並無指定限定或限制，且使用大範圍的纖維，包括玻璃纖維、碳纖維、石墨纖維、醯胺纖維、硼纖維、氧化鋁纖維、及碳化矽纖維。這些強化纖維之至少一種強化纖維可被混合而使用。碳纖維可提供重量特別輕且硬的FRP材料。可使用所有具有拉伸模數230至280 GPa的碳纖維。由FRP材料之硬度、強度與抗衝擊性的平衡之觀點，將230至800 GPa之高模數碳纖維與環氧樹脂組成物組合。

【0087】對於強化纖維之形式並無指定限定或限制，且可使用許多種形式的纖維，包括例如長纖維(以單一方方向牽引)、絲束、紡織物、席、針織物、編織物、及短纖維(切成小於10毫米之長度)。在此，長纖維係指有效延續至少10毫米之單纖維或纖維束。另一方面，短纖維為已被切成長度短於10毫米之纖維束。其中已將強化纖維束以相同方向排列之纖維組態適合其中需要高比強度及比模數之應用。

【0088】FRP材料可使用如預浸漬物積層及模塑法、樹脂轉移模塑法、樹脂膜浸入法、人工疊層法、片式模塑複合法、纖維捲繞法、與拉擠成型法之方法製造，雖然關於此點並無指定限定或限制。

【0089】樹脂轉移模塑法為其中將強化纖維基本材料直接以液態熱固性樹脂組成物浸漬及固化之方法。由於此方法不涉及中間產物，如預浸漬物，故大可降低模塑成本，且有利地用以製造用於太空飛行器、航空飛行器、軌道車輛、汽車、航海船隻等之結構材料。

【0090】預浸漬物積層及模塑法為其中將以熱固性樹脂組成物浸漬強化纖維基本材料而使製造的預浸漬物成形及/或積層，繼而經由對成形及/或積層的預浸漬物加熱及壓力將樹脂固化，而獲得FRP材料之方法。

【0091】纖維捲繞法為其中將一至數十條強化纖維粗紗一起按單一方向牽引，且在其按預定角度的張力下捲繞轉動金屬核(心軸)時，以熱固性樹脂組成物浸漬之方法。在粗紗包達到預定厚度時，將其固化然後移除金屬核。

【0092】拉擠成型法為其中強化纖維連續通過裝有液態熱固性樹脂組成物的浸漬槽而將其以熱固性樹脂組成物浸漬，接著使用拉力機將其連續牽引通過模塑及固化用之擠壓模及加熱模之方法。由於此方法提供連續模塑FRP材料之優點，其被用以製造用於釣桿、棍棒、管線、片材、天線、建築結構等之FRP材料。

【0093】這些方法中，使用預浸漬物積層及模塑法可

對所獲得的FRP材料賦與優良的硬度及強度。

【0094】預浸漬物可含由環氧樹脂組成物之具體實施例及強化纖維。此預浸漬物可藉由將強化纖維基本材料以在此揭示的環氧樹脂組成物浸漬而獲得。浸漬法包括濕式法及熱熔法(乾式法)。

【0095】濕式法為其中將強化纖維首先浸泡在環氧樹脂組成物之溶液(將環氧樹脂組成物溶於如甲基乙基酮或甲醇之溶劑中而製造)中及收回，繼而經由烤箱等蒸發而移除溶劑，而將強化纖維以該環氧樹脂組成物浸漬之方法。熱熔法可藉由將強化纖維直接以事先加熱而成為流體的環氧樹脂組成物浸漬，或者藉由首先將一片或多片脫模紙等塗覆環氧樹脂組成物作為樹脂膜，然後將該膜置於設計成平坦形狀的強化纖維之一側或兩側上，繼而施加熱及壓力將強化纖維以樹脂浸漬而實施。熱熔法可使預浸漬物之中實際上無殘留溶劑。

【0096】預浸漬物之強化纖維橫切面密度可為50至200克/平方米。如果橫切面密度為至少50克/平方米，則在模塑FRP材料時需要去積層少數預浸漬物以確保預定厚度，且其可簡化積層作業。另一方面，如果橫切面密度不超過200克/平方米，則預浸漬物之懸垂性良好。預浸漬物的強化纖維質量比例在一些具體實施例中可為60至90質量百分比，在其他具體實施例中為65至85質量百分比，或在又其他具體實施例中為70至80質量百分比。如果強化纖維質量比例為至少60質量百分比，則纖維含量充足，且可對FRP材料提供優良的比強度與比模數

方面之優點，及防止FRP材料在固化時間期間產生太多熱。如果強化纖維質量比例不超過90質量百分比，則樹脂浸漬可令人滿意而降低在FRP材料中產生大量孔隙之風險。

【0097】在預浸漬物積層及模塑法中施加熱及壓力可適當使用壓力模塑法、熱壓器模塑法、封袋模塑法、捲帶法、內壓模塑法等。

【0098】熱壓器模塑法為其中將預浸漬物在預定形狀之工具板上積層，然後以封袋膜覆蓋，繼而固化(經由將積層物抽氣同時施加熱及壓力而實行)之方法。其可精確控制纖維定向，及由於孔隙含量最小而提供機械特徵優良的高品質模塑材料。在該模塑製程期間所施加的壓力可為0.3至1.0MPa，而模塑溫度可為90至200℃之範圍。

【0099】捲帶法為其中將預浸漬物圍繞心軸或一些其他的核心棒捲繞，而形成管形FRP材料之方法。此方法可用以製造高爾夫球桿、釣桿、及其他棍棒形產品。更具體而言，此方法涉及將預浸漬物圍繞心軸捲繞，為了固定預浸漬物及對其施壓之目的而將由熱塑性膜製成的捲帶在張力下捲繞在預浸漬物上。經由在烤箱內部加熱而將樹脂固化之後，將核心棒移除而獲得管形主體。用以捲繞捲帶之張力可為20至78牛頓。模塑溫度可為80至200℃之範圍。

【0100】內壓成形法為其中將預成形體(將預浸漬物捲繞熱塑性樹脂管或一些其他的內壓施加器而獲得)固定於金屬模具內部，繼而將高壓氣體引入內壓施加器中

而施壓，且同時將金屬模具加熱而將預浸漬物模塑之方法。當成形物體有複雜的形狀時可使用此方法，如高爾夫球桿、球棒、及網球或羽球拍。在模塑法期間所施加的壓力可為0.1至2.0MPa。模塑溫度可為室溫至200℃之間，或80至180℃之範圍。

【0101】如上所述，由該預浸漬物製造的FRP材料可具有A級表面。A級表面係表示呈現極高的修整品質特徵而無美學瑕疵及缺陷之表面。

【0102】含有由環氧樹脂組成物及強化纖維而獲得的固化環氧樹脂組成物之FRP材料被有利地用於運動應用、一般產業應用、及航太與太空應用。有利地使用這些材料之具體運動應用包括高爾夫球桿、釣桿、網球或羽球拍、曲棍球棍、及滑雪桿。有利地使用這些材料之具體一般產業應用包括車輛用之結構材料，如汽車、自行車、船體與軌道車輛、傳動軸、彈簧片、風車葉片、壓力容器、飛輪、製紙輥、屋頂材料、纜線、及修復/強化材料。

【0103】將預浸漬物固化成為管形而製造的管形FRP材料被有利地用於高爾夫球桿、釣桿等。

[實施例]

【0104】現在舉例而詳細說明本發明之具體實施例。各種性質之測量係使用下述方法進行。除非另有指示，否則這些性質係在23℃之溫度、及50%之相對濕度的環境條件下測量。用於實施例及比較例之成分如下。

<環氧樹脂>

Specialties製造)

<熱塑性樹脂>

聚乙炔基甲醛“Vinylec(註冊商標)”PVF-K(由 JNC Corporation製造)

<碳纖維>

碳纖維，“Torayca(註冊商標)”，纖維纖維數為24,000，拉伸強度為4.9GPa，拉伸彈性為240GPa，及拉伸長度為2.0%之T700G-24K-31E(由Toray Industries Inc.製造)

【0105】使用以下測量方法測量各作業例之環氧樹脂組成物、預浸漬物、及FRP材料。

(1)環氧樹脂黏度

【0106】將指定量之除了固化劑及固化加速劑以外的所有成分在混合器中溶解而製造混合物，然後將指定量之固化劑連同指定量之加速劑混合至該混合物中，而獲得環氧樹脂樹脂組成物。

【0107】使用動態黏彈性測量裝置(ARES，由TA Instruments製造)，使用平行板，以2℃/分鐘之速率單純增加溫度，以100%的應變、0.5Hz的頻率、及1毫米的板間隔，在50℃至170℃測量該環氧樹脂組成物。

(2)固化環氧樹脂組成物之玻璃轉移溫度

【0108】藉下述方法將固化環氧樹脂組成物模塑。將在(1)所製備的環氧樹脂樹脂組成物在真空及高剪切混合下變形之後，使用厚2毫米的“Teflon(註冊商標)”隔板注射至模具組中達2毫米厚。然後將該環氧樹脂組成物以下述條件固化，而獲得厚2毫米的板形固化樹脂組成物。

條件 1：將環氧樹脂組成物以 50°C /分鐘之速率從室溫加熱到 143°C ，然後在 143°C 保持 3 分鐘。

條件 2：將環氧樹脂組成物以 50°C /分鐘之速率從室溫加熱到 163°C ，然後在 163°C 保持 2 分鐘。

條件 3：將環氧樹脂組成物以 50°C /分鐘之速率從室溫加熱到 177°C ，然後在 177°C 保持 2 分鐘。

【0109】然後依照 SACMA SRM 18R-94，使用動態黏彈性測量裝置 (ARES，由 TA Instruments 製造)，以 1.0Hz 扭轉模式將樣本以 5°C /分鐘的速率從 50°C 加熱到 250°C 之溫度而進行 T_g 測量。

【0110】 T_g 係在溫度-儲存彈性模數曲線上尋找玻璃區域的正切線、與由玻璃區域至橡膠區域之轉移區域的正切線之交點而測定，且將此交點之溫度視為玻璃轉移溫度，亦稱為 $G' T_g$ 。

【0111】然而，當固化環氧樹脂組成物具有一個或以上的黏性模數 (G'') 峰時，則藉以下方法測定 T_g 。將峰高度 (MPa) 減去峰前的對應谷而計算各峰之高度。如果任一這些峰的高度超過於 15MPa ，則使用 G' 曲線上之對應轉移計算 T_g 。

(3) 固化環氧樹脂組成物之固化程度

【0112】使用微分掃描熱度測量裝置 (DSC) (Q2000：由 TA Instruments Inc. 製造)，將未固化環氧樹脂組成物以 10°C /分鐘之溫度上升速率從室溫加熱到 250°C 而測量其熱度值 (H_0)。以如未固化環氧樹脂組成物之相同方法測量對應固化環氧樹脂組成物之熱度值 (H_1)。然後由下

述方程式計算固化環氧樹脂組成物之固化程度。

$$\text{固化程度 (\%)} = [(H_0 - H_1) \times 100 / H_0]$$

(4)環氧樹脂組成物之膠化性質

【0113】使用 ASTM D3532/R2004、或 JIS K-7071「由碳纖維與環氧樹脂製成的預浸漬物之測量方法」(“Test Method of Prepreg Made of Carbon Fiber and Epoxy Resin”), 測量在(1)所製備的環氧樹脂組成物之膠化時間及膠化溫度。用以測定膠化時間及膠化溫度之固化循環係與(2)所述相同。

(5)固化環氧樹脂組成物之韌性

【0114】從(2)之固化環氧樹脂組成物被切割12.7毫米×150毫米之樣本。然後依照 ASTM D5045 (1999), 使用 Instron萬用測試機(由 Instron製造)處理及測試樣本。經冷卻至液態氮溫度之刮刀置於樣本上, 且以鎚子撞擊刀背以施加衝擊力, 而對樣本造成最初裂痕。在此, 樹脂韌性係指變形模式I(開放模式)之臨界應力。有5個樣本, 且採用平均測量值(n=5)作為樹脂韌性值。

(6)FRP材料之玻璃轉移溫度

【0115】使用刀塗器將在(1)所製備的環氧樹脂組成物塗布於脫模紙上, 而製造2片52.0克/平方米之樹脂膜。其次將上述2片製造的樹脂膜以密度為1.8克/平方米之片形式的單向定向碳纖維(T700G-24K-31E)疊覆兩側, 且使用100℃之輥溫及0.07MPa之輥壓將環氧樹脂組成物浸漬, 而製造碳纖維面積重量為190克/平方米, 及環氧樹脂組成物重量比例為35.4%之單向預浸漬物。

【符號說明】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖 。

【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 。

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)

環氧樹脂組成物及預浸漬物

EPOXY RESIN COMPOSITION AND PREPREG

[相關申請案之納入]

【0001】2013年1月7日提出的美國專利臨時申請案第61/749,703號，發明名稱爲「環氧樹脂組成物、預浸漬物、纖維強化複合材料、及纖維強化複合材料之製造方法」(“Epoxy Resin Composition, Prepreg, Fiber Reinforced Composite Material, and Manufacturing Method for Fiber Reinforced Composite Material”)(發明人：Jonathan C. Hughes、Hiroaki Sakata，代理案號第089377-0419726號)，及2013年12月3日提出的美國專利臨時申請案第61/911,386號，發明名稱爲「環氧樹脂組成物、預浸漬物、纖維強化複合材料、及纖維強化複合材料之製造方法」(“Epoxy Resin Composition, Prepreg, Fiber Reinforced Composite Material, and Manufacturing Method for Fiber Reinforced Composite Material”)(發明人：Jonathan C. Huges與Hiroaki Sakata，代理案號第089377-0428594號)之揭示全部納入此處作爲參考。

【技術領域】

(b)第一雙酚環氧樹脂；

(c)二氰二醯胺；及

(d)芳香族脲；

其中該四環氧丙基胺具有110克/eq至140克/eq之環氧化物當量(EEW)，且其量相對每100PHR之樹脂組成物中的全部環氧樹脂為30至60PHR；

其中該固化環氧樹脂組成物在143℃加熱3分鐘之後具有至少160℃之T_g，且在177℃固化1分鐘或更久時T_g亦維持高於160℃。

(2)一種預浸漬物，其包含項目(1)之樹脂組成物。

(3)一種具有A級表面之纖維強化塑料，其包含項目(2)之預浸漬物，其中該預浸漬物被固化。

【圖式簡單說明】

【0010】第1圖顯示作業例1及比較例1與6之環氧樹脂組成物的黏度對固化時間之函數。

【0011】第2圖顯示作業例1與8之環氧樹脂組成物的黏性模數。

【實施方式】

【0012】在此使用的術語「大約」、「約」、及「實質上」表示仍表現所欲功能或達成所欲結果的接近所述量之量。例如術語「大約」、「約」、及「實質上」可指在小於所述量的10%之內、小於5%之內、小於1%之內、小於0.1%之內、或小於0.01%之內之量。

【0013】在此使用的術語「室溫」具有所屬技術領域者已知的一般意義，且可包括在約15℃至43℃之範圍內

的溫度。

【0014】術語「全部環氧樹脂」係指所有存在於樹脂組成物中的環氧樹脂。

【0015】一具體實施例關於一種環氧樹脂組成物，其包含下述成組成元素(a)至(d)，其中該固化環氧樹脂組成物在143℃加熱3分鐘或在163℃加熱2分鐘之後具有至少160℃之玻璃轉移溫度(T_g)，且在177℃固化1分鐘或更久時T_g亦維持高於160℃：

- (a)四環氧丙基胺；
- (b)第一雙酚環氧樹脂；
- (c)二氰二醯胺；及
- (d)芳香族脲。

【0016】在此具體實施例中，該四環氧丙基胺具有110克/eq至140克/eq、或110克/eq至130克/eq之EEW，且其量相對每100PHR之樹脂組成物中的全部環氧樹脂為30至60PHR、或40至60PHR。如果EEW為至少100克/eq，則環氧樹脂組成物具有高儲存安定性。如果EEW不超過140克/eq，則固化環氧樹脂組成物具有高抗熱性。如果其量為至少30，則固化環氧樹脂組成物具有高抗熱性。如果其量不超過60，則固化環氧樹脂組成物具有高抗衝擊性。

【0017】高抗熱性表示固化環氧樹脂組成物之T_g為至少160℃。例如如果T_g為至少160℃，則FRP材料在用於汽車、航太、及其他需要長期持續品質塗層的產業之高溫上漆法中難以變形。

【0018】四環氧丙基胺之實例為四環氧丙基二胺基二苯基甲烷、四環氧丙基二胺基二苯基醚、四環氧丙基二胺基二苯基砒、四環氧丙基二胺基二苯基醯胺、四環氧丙基茚基二胺、及其經鹵素取代產物、經炔醇取代產物、氫化產物等。此外，可使用這些環氧樹脂之至少一種環氧樹脂。

【0019】四環氧丙基二胺基二苯基甲烷樹脂之市售產品的實例包括“Sumiepoxy(註冊商標)” ELM434(由 Sumitomo Chemical Co., Ltd.製造)，YH434L(由 Nippon Steel Chemical Co., Ltd.製造)，“jER(註冊商標)”604(由 Mitsubishi Chemical Corporation製造)，及“Araldite(註冊商標)” MY9655、MY720、與 MY721(其均由 Huntsman Advanced Materials製造)。

【0020】四環氧丙基二胺基二苯基砒之市售產品的實例包括 TG3DAS(由 Konishi Chemical Ind. Co., Ltd.製造)。

【0021】四環氧丙基茚基二胺及其氫化產物之市售產品的實例包括 TETRAD-X 與 TETRAD-C(其均由 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.製造)。

【0022】在一具體實施例中，第一雙酚環氧樹脂並未特別地限制，只要其為環氧化雙酚之材料。

【0023】第一環氧樹脂之實例包括雙酚 A 環氧樹脂、雙酚 F 環氧樹脂、雙酚 S 環氧樹脂、雙酚 R 環氧樹脂、及其經鹵素取代產物、經炔醇取代產物、氫化產物等。此外，可使用這些環氧樹脂之至少一種環氧樹脂。

【0024】雙酚 A 環氧樹脂之市售產品的實例包括“jER(註冊商標)” 825、828、834、1001、1002、1003、1003F、1004、1004AF、1005F、1006FS、1007、1009、與 1010(其均由 Mitsubishi Chemical Corporation 製造)，“Epon(註冊商標)” 825、826、827、828、830、1001F、1002F、1004F、1007F、1009F、2002、2003、2004、2005、2014、2024、2041、與 3002(其均由 Momentive Specialty Chemicals Inc. 製造)。溴化雙酚 A 環氧樹脂之市售產品的實例包括“jER(註冊商標)” 505、5050、5051、5054、與 5057(其均由 Mitsubishi Chemical Corporation 製造)。氫化雙酚 A 環氧樹脂之市售產品的實例包括 ST5080、ST4000D、ST4100D、與 ST5100(其均由 Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 製造)。

【0025】雙酚 F 環氧樹脂之市售產品的實例包括“jER(註冊商標)” 806、807、4002P、4004P、4007P、4009P、與 4010P(其均由 Mitsubishi Chemical Corporation 製造)，及“Epotohto(註冊商標)” YDF2001 與 YDF2004(其均由 Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 製造)。四甲基雙酚 F 環氧樹脂之市售產品的一實例為 YSLV-80XY(由 Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 製造)。

雙酚 F 環氧樹脂之市售產品的實例包括“Epiclon(註冊商標)” EXA-154(由 DIC Corporation 製造)。

【0026】在一些具體實施例中，第一雙酚環氧樹脂可具有 500 克/eq 至 1500 克/eq 之 EEW，且其量相對每 100PHR 之全部環氧樹脂可為 10 至 40PHR，在其他具體實施例中為

10至25PHR之間。如果EEW為至少500克/eq，則固化環氧樹脂組成物可具有高伸長性質及高抗衝擊性。如果EEW不超過1500克/eq，則固化環氧樹脂組成物可具有高抗熱性。

【0027】在其他具體實施例中，EEW為500克/eq至1500克/eq之第一雙酚環氧樹脂可為本身之EEW為500克/eq至1500克/eq之雙酚環氧樹脂，且可為超過兩種各具有超過500克/eq之EEW及平均EEW為500克/eq至1500克/eq之雙酚環氧樹脂的組合。平均EEW計算方法揭述於下。例如組合W_x PHR之E_x(克/eq)的環氧樹脂、W_y PHR之E_y(克/eq)的環氧樹脂、及W_z PHR之E_z(克/eq)的環氧樹脂，則可由下述方程式計算平均EEW。

$$\text{平均 EEW} = (W_x + W_y + W_z) / (W_x/E_x + W_y/E_y + W_z/E_z)$$

【0028】其中W等於各環氧樹脂之重量百分比，及E係指對應環氧樹脂之EEW。

【0029】此外，可使用EEW為500克/eq至1500克/eq，且其量相對每100PHR之全部環氧樹脂為10至40PHR、或10至25PHR的第一雙酚環氧樹脂，與EEW為150至200克/eq之第二雙酚環氧樹脂。如果環氧樹脂組成物中含有第二雙酚環氧樹脂，則該組成物較易浸漬至纖維中而獲得具有高強度之纖維強化塑膠。

【0030】此外，如果環氧樹脂組成物中含有第二雙酚環氧樹脂，則第一雙酚環氧樹脂可與四環氧丙基胺及/或熱塑物相容，且可獲得具有高抗熱性之固化環氧樹脂組成物、及具有高抗熱性之纖維FRP材料。此外，可使用至少

一種 EEW 為 150 至 200 克 /eq 之環氧樹脂作為第二雙酚環氧樹脂。

【0031】在一些具體實施例中，第一雙酚環氧樹脂可具有 500 克 /eq 至 1000 克 /eq、或 500 克 /eq 至 750 克 /eq 之 EEW，且其量相對每 100PHR 之全部環氧樹脂可為 10 至 40PHR。如果使用第一雙酚環氧樹脂，則第一雙酚環氧樹脂可與四環氧丙基胺及 / 或熱塑物相容，且可獲得具有高抗熱性之固化環氧樹脂組成物、及具有高抗熱性之 FRP 材料。

【0032】在一些其他具體實施例中，EEW 為 500 克 /eq 至 1000 克 /eq 之第一雙酚環氧樹脂可為本身之 EEW 為 500 克 /eq 至 1000 克 /eq 之雙酚環氧樹脂，或者可為超過兩種各具有 500 克 /eq 或以上之 EEW 及平均 EEW 為 500 克 /eq 至 1000 克 /eq 之雙酚樹脂的組合。平均 EEW 計算方法係與上述相同。

【0033】此具體實施例可添加任何四環氧丙基胺、第一雙酚環氧樹脂、與第二雙酚環氧樹脂以外的環氧樹脂。該環氧樹脂之實例包括二環氧丙基胺類、三環氧丙基胺類、酚-酚醛環氧樹脂、甲酚-酚醛環氧樹脂、間苯二酚環氧樹脂、萘環氧樹脂、二環戊二烯環氧樹脂、具有聯苯骨架之環氧樹脂、經異氰酸酯修改環氧樹脂、脂環狀環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂、及其經鹵素取代產物、經炔醇取代產物、氫化產物等。此外，可使用這些環氧樹脂之至少一種環氧樹脂。

【0034】二環氧丙基胺類之市售產品的實例包括 GAN 與 GOT(其均由 Nippon Kayaku Co., Ltd.製造)。

四環氧丙基二胺基二苯基甲烷，Araldite(註冊商標)MY9655，EEW 為 126 克 /eq(由 Huntsman Advanced Materials製造)

雙酚 A環氧樹脂，“Epon(註冊商標)” 1001F，EEW 為 480 克 /eq(由 Momentive Specialty Chemicals製造)

雙酚 A環氧樹脂，“Epon(註冊商標)” 3002，EEW 為 555 克 /eq(由 Momentive Specialty Chemicals製造)

雙酚 A環氧樹脂，“Epon(註冊商標)” 2014，EEW 為 800 克 /eq(由 Momentive Specialty Chemicals製造)

雙酚 A環氧樹脂，“Epon(註冊商標)” 2024，EEW 為 900 克 /eq(由 Momentive Specialty Chemicals製造)

雙酚 A環氧樹脂，“Epon(註冊商標)” 2005，EEW 為 1300 克 /eq(由 Momentive Specialty Chemicals製造)

雙酚 A環氧樹脂，“Epon(註冊商標)” 828，EEW 為 187 克 /eq(由 Momentive Specialty Chemicals製造)

酚-酚醛環氧樹脂，“Aralidite EPN(註冊商標)” 1138，EEW 為 178 克 /eq(由 Huntsman Advanced Materials製造)

<硬化劑>

二氰二醯胺“Dyhard(註冊商標)” 100S(由 AlzChem Trostberg GmbH製造)

4,4'-二胺基二苯基砒(DDS)(由 Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.製造)

<加速劑>

2,4'-甲苯-貳-二甲基-脲(2,4'-toluene-bis-dimethyl-urea) “Omicure(註冊商標)”U-24M(由 CVC Thermoset

【0116】將 3 層單向預浸漬物按一致的纖維定向積層。將積層的預浸漬物以耐綸膜無間隙地覆蓋，且在壓機中在 1MPa 之壓力下以 50℃ /分鐘從室溫加熱到 143℃，然後在 143℃ 保持 3 分鐘而獲得厚 0.6 毫米的 FRP 板。

【0117】FRP 板 T_g 之測量方法係與 (2) 相同，除了使用厚 0.6 毫米的 FRP 板。

(7)FRP 材料之表面品質

【0118】藉以下方法評估在 (6) 所製備的 FRP 材料之表面品質。目視觀察強化纖維之排列失序、固化環氧樹脂組成物之缺陷部分、及 FRP 材料表面上的孔隙。無這些缺陷之表面為高品質表面。另一方面，有至少一種這些缺陷之表面為缺陷表面。

[作業例 1-15 及比較例 1-6]

【0119】各實施例之量係敘述於表 1 至 3。依照 (1) 所述的方法製造表 1 至 3 所示的環氧樹脂組成物。

【0120】將所製造的環氧樹脂組成物藉 (2) 所述的方法固化。各測試之結果係敘述於表 1 至 3。

【0121】藉 (6) 所述的方法將 FRP 材料模塑。各測試之結果係敘述於表 1 至 3。

實施例 1 至 15 提供良好的結果。

【0122】當使用條件 1 固化時，實施例 1 之固化環氧樹脂組成物的 T_g 比實施例 13 高。另一方面，當使用條件 1 固化時，實施例 1 之 FPC 材料的 T_g 比實施例 13 低，因為實施例 1 之第一雙酚環氧樹脂的 EEW 超過 1000，且實施例 13 的 EEW 為 500 至 1000。

【0123】實施例 1 之固化環氧樹脂組成物的韌性比實施例 10 高，因為實施例 1 之第一雙酚環氧樹脂的平均 EEW 為 500 至 1500。

【0124】在比較例 1 中，以條件 1 至 3 所獲得的固化環氧樹脂組成物之 T_g 低於 160°C ，因為該組成物中不含四環氧丙基胺。最低黏度比實施例 1 高且超過 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，如第 1 圖所示。此外，達到最低黏度所需的時間比實施例 1 短且少於 36 分鐘，如第 1 圖所示。因這些黏度性質而使 FRP 材料之表面有缺陷。

【0125】在比較例 2 中，以條件 1 至 3 所獲得的固化環氧樹脂組成物之 T_g 低於 160°C ，因為該組成物中不含二氰二醯胺。

【0126】在比較例 3 中，環氧樹脂組成物無法使用條件 1 至 3 固化，因為該環氧樹脂組成物中不含芳香族胺。

【0127】在比較例 4 中，環氧樹脂組成物不含第一雙酚環氧樹脂；因此，由條件 1 至 3 所獲得的固化環氧樹脂組成物少於 70%。此外，固化 FRP 材料之表面有缺陷，因為達到最低黏度所需的時間少於 36 分鐘。

【0128】在比較例 5 中，由條件 1 至 3 所獲得的固化環氧樹脂組成物之 T_g 低於 160°C 。

【0129】在比較例 6 中，由條件 1 至 3 所獲得的固化環氧樹脂組成物之 T_g 低於 160°C 。固化 FRP 材料之表面亦有缺陷，因為最低黏度比實施例 1 高且超過 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，如第 1 圖所示。

【0130】[表 1]

項目	EEW	單位	作業例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	
環氧樹脂	MY9655T	126	重量份	50	60	30	30	50	50	60	8
	Epon 828	187	重量份	30	20	50	0	40	10	20	60
	Epon 1001F	480	重量份				70			20	
	Epon 3002	555	重量份								
	Epon 2014	800	重量份								
	Epon 2024	900	重量份								
	Epon 2005	1300	重量份	20	20	20		10	40	20	20
	EPN1138	178	重量份								
硬化劑	4,4'-DDS		重量份								
	二氰二醯胺		重量份	5	5	5	5	5	5	5	4
芳香族脲熱塑性樹脂	U-24M		重量份	3	3	3	3	3	3	4	4
	PVF-K		重量份	5	5	5	5	5	5	5	5
EEW大於500之雙酚環氧樹脂組合的EEW			克/eq	1300	1300	1300	480	1300	1300	1300	1300
樹脂性質	固化條件1* (143℃3分鐘)	膠化時間	分鐘	3.7	3.8	3.7	3.9	3.8	3.7	3.6	3.9
		膠化溫度	℃	143	143	143	143	143	143	143	143
		固化樹脂Tg	℃	198	185	175	178	185	185	179	176
		固化程度	%	76	78	80	76	72	79	79	75
		ΔG''	MPa	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15
		K _{ic}	MPa·m ^{1/2}	0.8							
	固化條件2* (163℃2分鐘)	膠化時間	分鐘	3.5	3.5	3.5	3.4	3.6	3.5	3.3	3.6
		膠化溫度	℃	163	163	163	163	163	163	163	163
		固化樹脂Tg	℃	182	176	168	167	168	172	169	165
		固化程度	%	94	95	96	94	93	95	96	93
		ΔG''	MPa	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15
		固化樹脂Tg	℃	181	175	167	165	167	170	168	164
FRP材料性質	固化條件3* (177℃2分鐘)	固化程度	%	98	98	99	97	97	98	99	96
	黏度 以2℃/分鐘加熱 達到最小黏度之時間	mPa·s	43	48	38	82	29	51	52	36	36
		分鐘	33	32	33	32	32	33	32	32	34
FRP材料性質	固化條件1* (143℃3分鐘)	Tg	℃	163	-	-	-	-	-	-	-
		表面性質	-	高	高	高	高	高	高	高	高

【0131】[表 2]

項目		EEW	單位	作業例										
				9	10	11	12	13	14	15				
環氧樹脂	MY9655T	126	重量份	50	50	50	50	50	50	50				
	Epon 828	187	重量份	30	30	30	30	30	30	30				
	Epon 1001F	480	重量份		20	15								
	Epon 3002	555	重量份					20						
	Epon 2014	800	重量份				10		20					
	Epon 2024	900	重量份			5								
	Epon 2005	1300	重量份	20			10			20				
	EPN1138	178	重量份											
硬化劑	4,4'-DDS		重量份											
	二氰二醯胺		重量份	5	5	5	5	5	5	5				
	U-24M		重量份	7	3	3	3	3	3	3				
	PVF-K		重量份	5	5	5	5	5	5	5				
EEW大於500之雙酚環氧樹脂組合的EEW			克/eq	1300	480	543	990	555	800	900				
樹脂性質	固化條件1* (143℃3分鐘)	膠化時間	分鐘	4.0	3.8	3.7	3.8	3.6	3.6	3.8				
		膠化溫度	℃	143	143	143	143	143	143	143				
		固化樹脂Tg	℃	180	195	198	195	176	201	189				
		固化程度	%	81	78	79	75	74	77	76				
		ΔG"	MPa	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15				
		K _{ic}	MPa·m ^{1/2}		0.6									
	固化條件2* (163℃2分鐘)	膠化時間	分鐘	3.2	3.5	3.5	3.5	3.5	3.4	3.5				
		膠化溫度	℃	162	163	163	163	163	163	163				
		固化樹脂Tg	℃	171	179	182	181	169	182	176				
		固化程度	%	97	95	95	94	94	94	94				
		ΔG"	MPa	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15				
		固化樹脂Tg	℃	170	177	180	179	168	180	177				
FRP材料性質	固化條件3* (177℃2分鐘)	固化程度	%	99	98	98	97	98	97	98				
		最小黏度	mPa·s	48	15	22	45	21	32	41				
		達到最小黏度之時間	分鐘	31	32	32	33	32	32	33				
	固化條件1* (143℃3分鐘)	Tg	℃	-	-	-	190	169	-	-				
		表面性質	-	高	高	高	高	高	高	高				

【0132】[表 3]

項目	EEW	單位	比較例					
			1	2	3	4	5	6
環氧樹脂	MY9655T	重量份	0	60	60	50	50	0
	Epon 828	重量份	40	20	20	50	30	40
	Epon 1001F	重量份						
	Epon 3002	重量份						
	Epon 2014	重量份						
	Epon 2024	重量份						
	Epon 2005	重量份	20	20	20		20	20
	EPN1138	重量份	40					40
硬化劑	4,4'-DDS	重量份		40				10
	二氰二醯胺	重量份	5		5	6	2.5	3
芳香族脲	U-24M	重量份	3	4		5	3	5
熱塑性樹脂	PVF-K	重量份	5	5	5	5	5	5
EEW大於500之雙酚環氧樹脂組合的EEW								
樹脂性質	膠化時間	克/eq	1300	1300	1300	--	1300	1300
	膠化溫度	分鐘	3.5	5.0	--	3.6	5.0	3.7
	固化樹脂Tg	°C	143	143	--	143	143	143
	固化程度	°C	130	110	--	200	140	110
	ΔG"	%	75	50	--	50	60	65
	K _{ic}	MPa	≤15	≤15	--	≤15	≤15	≤15
	膠化時間	MPa·m ^{1/2}				0.5		
	膠化溫度	分鐘	3.5	4.5	--	3.2	3.9	3.5
	固化樹脂Tg	°C	163	163	--	163	163	163
	固化程度	°C	141	130	--	234	154	121
FRP材料性質	ΔG"	%	95	80	--	69	90	97
	膠化時間	MPa	≤15	≤15	--	≤15	≤15	≤15
	膠化溫度	°C	121	136	--	235	158	125
	最小黏度	%	98	83	--	69	92	98
	達到最小黏度之時間	mPa·s	55	23	5	5	32	55
表面性質	以2°C/分鐘加熱	分鐘	28	45	80	35	41	28
	固化條件1* (143°C3分鐘)	°C	-	-	-	-	-	-
	表面性質	-	缺陷	缺陷	-	缺陷	缺陷	缺陷

發明摘要

※ 申請案號：103100348

C08G 59/32 (2006.01)

※ 申請日：103/01/06

※IPC 分類：

C08G 59/44 (2006.01)**C08L 63/00** (2006.01)**C08L 63/02** (2006.01)**【發明名稱】**(中文/英文)

環氧樹脂組成物及預浸漬物

EPOXY RESIN COMPOSITION AND PREPREG

【中文】

本發明之一具體實施例關於一種樹脂組成物，其含有四環氧丙基胺、雙酚環氧樹脂、二氰二醯胺、及芳香族脲；其中該四環氧丙基胺具有110克/eq至140克/eq之EEW，且其量相對每100PHR之樹脂組成物中的全部環氧樹脂為30至60PHR；其中該樹脂組成物在143℃固化3分鐘時具有至少160℃之T_g，且在177℃固化1分鐘或更久時T_g亦維持高於160℃。

【英文】

An embodiment relates to a resin composition containing a tetraglycidyl amine; a bisphenol epoxy resin; a dicyandiamide; and an aromatic urea; wherein the tetraglycidyl amine has a EEW of 110 g/eq to 140 g/eq and is an amount of 30 to 60 PHR per 100 PHR of total epoxy resin in the resin composition; wherein the resin composition has a Tg of at least 160°C when cured at 143°C for 3 min and also maintains a Tg of greater than 160°C when cured at 177°C for 1 min or longer.

申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，在 143℃ 固化 3 分鐘時具有至少 160℃ 之 T_g ，且在 177℃ 固化 1 分鐘以上時亦維持高於 160℃ 之 T_g ，其包含：

(a) 四環氧丙基胺，其具有 110 克/eq 至 140 克/eq 之環氧化物當量 (EEW)，且其量相對每 100PHR 之該樹脂組成物中的全部環氧樹脂存在 40 至 60PHR；

(b) 第一雙酚環氧樹脂，其具有不超過 1500 克/eq 之 EEW；以及第二雙酚環氧樹脂，其具有 150 至 200 克/eq 的 EEW；

(c) 二氰二醯胺，其量存在至少 3PHR；及

(d) 2,4'-甲 苯 - 貳 - 二 甲 基 - 脲，其量存在至少 0.5 PHR。

2. 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該第一雙酚環氧樹脂之 EEW 為 500 至 1500 克/eq，且該第一雙酚環氧樹脂之量相對每 100PHR 之該全部環氧樹脂為 10 至 25PHR。

3. 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該第一雙酚環氧樹脂之 EEW 為 500 至 1000 克/eq，且該第一雙酚環氧樹脂之量相對每 100PHR 之該全部環氧樹脂為 10 至 40PHR。

4. 如請求項 1 之樹脂組成物，其中當在 55℃ 至 140℃ 之溫度範圍測量最小 G'' 值時，該樹脂組成物在固化後之最大 G'' 值與最小 G'' 值之差不得超過 15MPa。

5. 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該 2,4'-甲 苯 - 貳 - 二 甲 基 - 脲之量相對每 100PHR 之該全部環氧樹脂而言範圍為 0.5 至 7PHR。

6. 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該二氰二醯胺之量相對每 100PHR 之該全部環氧樹脂為在 3 至 7PHR 之範圍。
7. 一種預浸漬物，其包含如請求項 1 至 6 中任一項之樹脂組成物。