



(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 I455972 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：101110096

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 23 日

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

C08K3/04 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

B29C70/06 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/25 日本

2011-067357

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

日本

(72)發明人：松田亞弓 MATSUDA, AYUMI (JP)；國光佑美 KUNIMITSU, YUMI (JP)；川本史織 KAWAMOTO, SHIORI (JP)；河內真二 KOCHI, SHINJI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

(56)參考文獻：

TW 200804502A

TW 200848463A

TW 201020270A

審查人員：林孟薇

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

預浸漬物及纖維強化複合材料

PREPREG AND FIBER REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(57)摘要

一種預浸漬物，其係含有[A]強化纖維、[B]在 1 分子內具有 2 個以上的環氧基之環氧樹脂、[C]能將構成要素[B]硬化之化合物、[D]：折射率在 1.49~1.61 的範圍之交聯樹脂粒子及[E]碳黑之預浸漬物，該預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 10%之範圍係由構成要素[B]~[E]所構成，而且將包含構成要素[B]及構成要素[C]之樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0 與構成要素[D]的折射率 n_1 之關係為 $0.92 \leq n_1 / n_0 \leq 1.05$ 。本發明提供改善纖維強化複合材料之設計表面的外觀不均，使具有優異的外觀品之纖維強化複合材料成為可能製造之預浸漬物。

A prepreg comprises [A] reinforced fiber, [B] epoxy resin having 2 or more epoxy groups in 1 molecule, [C] a compound able to cure the component [B], [D] crosslinked resin particles with a refractive index ranging from 1.49~1.61 and [E] carbon black. The range corresponding to 10% of the average thickness of the prepreg from the surface of the prepreg is constituted of the components [B]~[E]. And the relation between a refractive index n_0 of the epoxy resin cured article and a refractive index n_1 of the component [D] is $0.92 \leq n_1 / n_0 \leq 1.05$, wherein the epoxy resin cured article is obtained by curing a resin composition containing the component [B] and the component [C]. The present invention provides a prepreg which can improve uneven appearance of the design surface of a fiber reinforced composite material and produce the fiber reinforced composite material with excellent appearance quality.

發明專利說明書

PD1128732(9)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101110096

C08J 5/24 (2006.01)

※申請日：101.3.23

※IPC 分類：

C08K 3/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08L 63/00 (2006.01)

B29C 7/06 (2006.01)

預浸漬物及纖維強化複合材料

PREPREG AND FIBER REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

二、中文發明摘要：

一種預浸漬物，其係含有[A]強化纖維、[B]在 1 分子內具有 2 個以上的環氧基之環氧樹脂、[C]能將構成要素[B]硬化之化合物、[D]：折射率在 1.49~1.61 的範圍之交聯樹脂粒子及[E]碳黑之預浸漬物，該預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 10%之範圍係由構成要素[B]~[E]所構成，而且將包含構成要素[B]及構成要素[C]之樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0 與構成要素[D]的折射率 n_1 之關係為 $0.92 \leq n_1/n_0 \leq 1.05$ 。本發明提供改善纖維強化複合材料之設計表面的外觀不均，使具有優異的外觀品之纖維強化複合材料成為可能製造之預浸漬物。

三、英文發明摘要：

A prepreg comprises [A] reinforced fiber, [B] epoxy resin having 2 or more epoxy groups in 1 molecule, [C] a compound able to cure the component [B], [D] crosslinked resin particles with a refractive index ranging from 1.49~1.61 and [E] carbon black. The range corresponding to 10% of the average thickness of the prepreg from the surface of the prepreg is constituted of the components [B]~[E]. And the relation between a refractive index n_0 of the epoxy resin cured article and a refractive index n_1 of the component [D] is $0.92 \leq n_1/n_0 \leq 1.05$, wherein the epoxy resin cured article is obtained by curing a resin composition containing the component [B] and the component [C]. The present invention provides a prepreg which can improve uneven appearance of the design surface of a fiber reinforced composite material and produce the fiber reinforced composite material with excellent appearance quality.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於纖維強化複合材料。特別地關於在設計表面中，為了得到具有優異的外觀品質之纖維強化複合材料而使用之預浸漬物，以及使用其之纖維強化複合材料。

【先前技術】

由碳纖維、玻璃纖維等的強化纖維與環氧樹脂、酚樹脂等的熱硬化性樹脂所組成之纖維強化複合材料，由於輕量，同時強度或剛性等之力學特性或耐熱性及耐蝕性優異，可應用於航空和宇宙、汽車、鐵路車輛、船舶、土木建築及運動用品等之許多領域中。近年來，由於不僅優異之力學特性，而且例如於使用碳纖維的纖維強化複合材料中，碳纖維具有導電性，其複合材料具有優異的電磁波阻隔性，故亦使用於個人電腦或攝影機等的電子電力機器之殼體等，有助於殼體的薄壁化、機器的重量減輕等。以往，如此的纖維強化複合材料多為將使強化纖維含浸熱硬化性樹脂而得之預浸漬物予以積層和硬化以得到成形體。

於以往的纖維強化複合材料中，例如使在一方向中經並絲的碳纖維含浸基質樹脂，將所謂的單向碳纖維預浸漬物予以積層而成形時，碳纖維束之部分的位置晃動，或碳纖維束內的碳纖維單絲部分地集合者之扭曲，係存在於纖維強化複合材料之表面。當將纖維強化複合材料加工成成形體時，起因於此晃動或扭曲等之纖維配向

之紊亂，藉由取決於光對成型體表面的入射角而使視覺變化，而在外觀品質給予不愉快感，被稱為「極光」、「眩眼」、「波動」等而回避。

為了避免如此所謂的外觀不均，可對成型體表面施予塗裝等，但有重量增加之問題。又，於與電子電力機器之殼體有關的領域中，利用碳纖維的纖維眼當製作品設計之案例正在增加。因此，於塗裝時，施予可知內部狀態的透明或半透明塗裝者係多，外觀品質的改善仍然重要。

作為提高纖維強化複合材料的物性或外觀品質之方法，例如：專利文獻 1 所揭示之技術，係無法解決碳纖維束的部分位置之晃動，或碳纖維束內的碳纖維單絲部分地集合者之扭曲為原因所發生的外觀品質之不良。又，有如專利文獻 2，以玻璃布來遮蔽成型體表面之手法，或如專利文獻 3，在成型用模具上預先塗布凝膠塗料及使其硬化後，於該成型用模具中將纖維強化複合材料成形，在成型體表面上轉印凝膠塗料層，不易看到外觀不均之手法，但有效果小，形成成本亦高之缺點。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1 特開 2004-99814 號公報

專利文獻 2 美國公開專利第 2009-0110872 號說明書

專利文獻 3 特開 2003-48263 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

如以上，進行各式各樣之改善纖維強化複合材料的外觀品質之檢討，惟特別地以低成本達成電子電力機器的殼體領域中所要求的外觀品質者係困難，希望能解決此等問題。

本發明鑒於如此以往的背景，提供改善纖維強化複合材料的設計表面之外觀不均，使具有優異的外觀品之纖維強化複合材料成為可能製造之預浸漬物。

[解決問題的手段]

本發明為了解決如此的課題，採用以下的手法。即，一種預浸漬物，其係含有以下構成要素[A]~[E]的預浸漬物，該預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度10%之範圍係由構成要素[B]~[E]所構成，而且構成要素[B]~[D]滿足下述條件(I)；

[A]：強化纖維

[B]：在1分子內具有2個以上的環氧基之環氧樹脂

[C]：能將構成要素[B]硬化之化合物

[D]：折射率在1.49~1.61的範圍之交聯樹脂粒子

[E]：碳黑

條件(I)：將包含構成要素[B]及構成要素[C]之樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0 與構成要素[D]的折射率 n_1 之關係為 $0.92 \leq n_1/n_0 \leq 1.05$ 。

依照本發明的預浸漬物之較佳形態，構成要素[D]的全量之85質量%以上係存在於前述預浸漬物之自表面

起相當於該預浸漬物的平均厚度 20%之範圍，更佳形態為除了上述構成要素[A]~[E]，還更含有以下的構成要素[F]，而且構成要素[B]~[F]滿足下述條件(II)；

[F]：滿足下述條件(i)的熱塑性樹脂

條件(i)：於構成要素[B]中摻合構成要素[F]，在 160℃的溫度下加熱 30 分鐘所得之樹脂組成物中，0.1μm 以上的構成要素[F]之固體成分不存在；

條件(II)：將包含構成要素[B]、[C]及[F]之樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0' 與構成要素[D]的折射率 n_1 之關係為 $0.92 \leq n_1/n_0' \leq 1.05$ 。

[發明的效果]

將本發明的預浸漬物積層、硬化而得之纖維強化複合材料在設計表面中，纖維紊亂所伴隨的波動或眩眼等的外觀品質降低係極少，具有優異的外觀品質。特別地，取決於光對成型體表面的入射角而視覺變化的外觀品質之不愉快感係非常少，可得到具有優異的外觀品質之纖維強化複合材料。本發明的預浸漬物係可特別適用於電子電力機器之殼體，可大幅提高具有該殼體的製品之商品價值。

【實施方式】

[實施發明的形態]

以下，對於本發明，與實施的形態一起進行詳細說明。

本發明的預浸漬物係至少由以下的構成要素[A]~[E]所構成；

[A]：強化纖維

[B]：在 1 分子內具有 2 個以上的環氧基之環氧樹脂

[C]：能將構成要素[B]硬化之化合物

[D]：折射率在 1.49~1.61 的範圍之交聯樹脂粒子

[E]：碳黑。

作為本發明的構成要素[A]之強化纖維，較宜使用由玻璃纖維、芳香族聚醯胺纖維、聚乙烯纖維及碳纖維中選出的強化纖維。因為在電子電力機器之殼體領域中，碳纖維具有導電性，其複合材料具有優異的電磁波阻隔性，而且得到活用碳纖維的黑色之發色的設計性，故特佳為使用碳纖維。

碳纖維的拉伸彈性模數為 150~1000GPa 左右。使用拉伸彈性模數高的碳纖維，係與得到高彈性模數的纖維強化複合材料者有關聯。又，於重視電子電力零件殼體等的薄壁性及輕量性時，要求高的剛性，故拉伸彈性模數更佳為 200~800GPa。此處所言的碳纖維之拉伸彈性模數係意味依照 JIS R7601(1986)所測定的股線拉伸彈性模數。

碳纖維係分類為聚丙烯腈系碳纖維、螺綫系碳纖維及瀝青系碳纖維等。其中，較宜使用拉伸強度高的聚丙烯腈系碳纖維。聚丙烯腈系碳纖維係例如可經由以下所述的步驟來製造。將含有以丙烯腈為主成分的單體所得之聚丙烯腈的紡絲原液，藉由濕式紡絲法、乾濕式紡絲法、乾式紡絲法或熔融紡絲法來紡絲。紡絲後的凝固絲係經過製絲步驟，而成為前驅物，接著經過耐火化步驟及碳化步驟等步驟而得到碳纖維。

作為碳纖維的市售品，可舉出 Torayca(註冊商標)” T700SC-12000(拉伸強度：4.9GPa，拉伸彈性模數：230GPa)、“Torayca(註冊商標)” T800HB-12000(拉伸強度：5.5GPa，拉伸彈性模數：294GPa)、“Torayca(註冊商標)” T800SC-24000(拉伸強度：5.9GPa，拉伸彈性模數：294GPa)、“Torayca(註冊商標)” M40JB-12000(拉伸強度：4.4GPa，拉伸彈性模數：377GPa)、“Torayca(註冊商標)” M60JB-6000(拉伸強度：3.8GPa，拉伸彈性模數：588GPa)(以上為東麗(股)製)等。

作為本發明的預浸漬物中之強化纖維的形態，可舉出在一方向中經並絲的長纖維、二方向織物、多軸織物、不織布、席、針織物、編帶等，惟不受此等所限定。此處所言的長纖維就是意味實質上 10mm 以上的連續單纖維或纖維束。

使用在一方向中經並絲的長纖維之所謂單向預浸漬物，由於纖維的方向一致，纖維的彎曲少，故纖維方向的強度利用率高。又，單向預浸漬物係在以適當的積層構成來積層複數的預浸漬物後，若進行成形，由於可自由控制纖維強化複合材料之各方向的彈性模數與強度，而較宜使用。

又，使用各種織物的織物預浸漬物，亦由於得到強度與彈性模數之各向異性少的材料，及纖維織物的花紋在表面上浮現，設計性優異，而為較佳的形態。亦可使用複數種的預浸漬物，例如：單向預浸漬物與織物預浸漬物這兩者，來形成纖維強化複合材料。

於本發明的預浸漬物中，當強化纖維為碳纖維時，相對於預浸漬物全部質量而言，碳纖維的質量含有率(以下以 W_f 表示)較佳為 50~90 質量%之範圍，更佳為 60~80 質量%之範圍。當 W_f 未達 50 質量%時，基質樹脂的環氧樹脂組成物之量過多，會無法滿足碳纖維強化複合材料所要求的比彈性模數或比強度等諸特性。又，當 W_f 超過 90 質量%時，由於碳纖維與基質樹脂的黏著性降低，在積層預浸漬物時，預浸漬物彼此不黏著，於所得之碳纖維強化複合材料中，會發生層間的剝離。此處， W_f 係意味依照 JIS K7071(1988)所測定之纖維質量含有率。

本發明的構成要素[B]係在 1 分子內具有 2 個以上的環氧基之環氧樹脂。當為在 1 分子中環氧基少於 2 個的環氧樹脂時，由於將混合有後述的硬化劑之混合物予以加熱硬化而得之硬化物的玻璃轉移溫度變低，故不宜。作為該環氧樹脂，可舉出例如：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂等的雙酚型環氧樹脂；四溴雙酚 A 二環氧丙基醚等的溴化環氧樹脂；具有聯苯骨架的環氧樹脂；具有萘骨架的環氧樹脂；具有二環戊二烯骨架的環氧樹脂；苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等的酚醛清漆型環氧樹脂；N,N,O-三環氧丙基-間胺基苯酚、N,N,O-三環氧丙基-對胺基苯酚、N,N,O-三環氧丙基-4-胺基-3-甲基苯酚、N,N,N',N'-四環氧丙基-4,4'-亞甲基二苯胺、N,N,N',N'-四環氧丙基-2,2'-二乙基-4,4'-亞甲基二

苯胺、N,N,N',N'-四環氧丙基-間苯二甲基二胺、N,N-二環氧丙基苯胺、N,N-二環氧丙基-鄰甲苯胺等的環氧丙基胺型環氧樹脂；間苯二酚二環氧丙基醚、三環氧丙基異三聚氰酸酯。其中，使用於電力和電子機器殼體之用途時，從所得之硬化物的彈性模數變高來看，較佳為含有酚醛清漆型環氧樹脂。

此等環氧樹脂係可單獨使用，也可適宜摻合而使用。摻合在 25℃ 的溫度下顯示流動性之液狀環氧樹脂與在 25℃ 的溫度下不顯示流動性之固體狀環氧樹脂，係在將所得之預浸漬物熱硬化時，有效於基質樹脂的流動性控制。例如，於熱硬化時，若在基質樹脂進行凝膠化之前的期間顯示大的流動性，則在強化纖維的配向發生紊亂，所得之纖維強化複合材料的外觀品質有降低的可能性。又，亦有效於使所得之預浸漬物的膠黏性或懸垂性成為適切者。

於本發明的預浸漬物中，在不會對耐熱性或機械物性造成顯著的降低之範圍內，可適宜摻合構成要素[B]以外的環氧化合物，例如：在 1 分子中僅有 1 個環氧基的單環氧化合物或脂環式環氧樹脂等。

作為本發明的構成要素[C]之能將構成要素[B]的環氧樹脂硬化之化合物(以下亦稱為硬化劑)，例如：有將脂肪族聚胺、芳香族聚胺、二氰二胺、多羧酸、多羧酸醯肼、酸酐、多硫醇、多酚等之進行化學計量的反應之化合物，與如咪唑、路易士酸錯合物、鎢之催化作用的化合物。使用進行化學計量的反應之化合物時，會更摻

合硬化促進劑，例如咪唑、路易士酸錯合物、鎘鹽、尿素衍生物、磷等。於硬化劑之中，從所得之纖維強化複合材料的耐熱性或力學物性優異來看，可較宜地使用在分子中含有胺基、醯胺基、咪唑基、脲基、醯肼基等之含有氮原子的有機氮化合物。

作為該有機氮化合物硬化劑，可舉出例如：芳香族胺、脂肪族胺、三級胺、二級胺、咪唑類、尿素衍生物、羧酸醯肼、含氮化合物的路易士酸錯合物、二氰二胺、四甲基胍等。

作為芳香族胺，可舉出例如：3,3'-二異丙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二第三丁基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-5,5'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二異丙基-5,5'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二第三丁基-5,5'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二異丙基-5,5'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二第三丁基-5,5'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四異丙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二第三丁基-5,5'-二異丙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四第三丁基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基砒、間苯二胺、間苯二甲基二胺、二乙基甲苯二胺等。

作為脂肪族胺，可舉出二伸乙三胺、三伸乙四胺、異佛爾酮二胺、雙(胺基甲基)降冰片烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、聚乙烯亞胺的二聚物酸酯等。再者，亦可舉出

使如芳香族胺及脂肪族胺之具有活性氫的胺，與環氧化合物、丙烯腈、苯酚與甲醛、硫脲等的化合物反應而得之改性胺。

作為三級胺，可舉出 N,N-二甲基哌啶、N,N-二甲基苯胺、三仲乙二胺、N,N-二甲基苄基胺、2-(二甲基胺基甲基)苯酚、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)苯酚等。

作為二級胺，可舉出哌啶。

作為咪唑類，可舉出 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苄基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑等。

作為尿素衍生物，可舉出 3-苄基-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苄基)-1,1-二甲基脲(DCMU)、3-(3-氯-4-甲基苄基)-1,1-二甲基脲、4,4'-亞甲基雙(二苄基二甲基脲)、2,4-甲苯雙(3,3-二甲基脲)等。

作為羧酸鹽胼，可舉出己二酸鹽胼或萘羧酸鹽胼等。

作為含氮化合物的路易士酸錯合物，可舉出三氟化硼·哌啶錯合物、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·辛胺錯合物等。

為了在樹脂調合步驟下的安定性、室溫下的保存安定性、或對於在對強化纖維含浸環氧樹脂組成物的步驟下所受到的熱經歷之安定性等，構成要素[C]較佳為具有熱活性型的潛在性。此處所謂之熱活性型的潛在性，就是意味其原本為活性低的狀態，但藉由受到一定的熱經歷而發生相變化或化學變化等，改變成活性高之狀態之性質。

於有機氮化合物硬化劑之中，作為具有熱活性型的潛在性之化合物，較宜使用二氰二胺。二氰二胺具有特徵為：由於在 25℃ 的溫度下不溶解於環氧樹脂成分中，而成為粒狀分散在環氧樹脂成分中之狀態，故幾乎不顯示反應性，通常若加熱到 180℃ 以上為止，則溶解在環氧樹脂中，與環氧基反應。

又，作為具有熱活性型的潛在性之硬化劑，亦較宜使用胺加成物型潛在性硬化劑或微膠囊型潛在性硬化劑。此處，所謂的胺加成物型潛在性硬化劑，就是指具有一級、二級或三級胺基的化合物，或藉由使各種的咪唑化合物等之活性成分與能與彼等化合物反應的化合物進行反應而高分子量化，在保存溫度下變成為不溶者。所謂的微膠囊型潛在性硬化劑，就是指以硬化劑為核，藉由以環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚苯乙烯系、聚醯亞胺等的高分子物質或環糊精等作為殼來被覆該核，而減低環氧樹脂與硬化劑之接觸者。

構成要素[C]係可為 1 種或組合複數種而使用。例如，可於二氰二胺中組合尿素衍生物或咪唑類而合適地使用。相對於二氰二胺單獨中硬化所需要的 170~180℃ 左右之溫度，使用該組合的纖維強化複合材料用環氧樹脂組成物係可在 80~150℃ 之溫度下硬化。

此外，於如 4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基砒之芳香族胺中，以促進硬化為目的，可組合如三氟化硼乙基胺錯合物之路易士酸而合適地使用。又，於胺加成物型潛在性硬化劑中，以促進硬化為目的，可組合己二酸二醯肼等的羧酸二醯肼而合適地使用。

於上述的組合之中，尤其是從硬化性與安定性之點來看，較佳為二氰二胺與在一分子中具有 2 個以上的脲鍵之化合物的組合。作為在一分子中具有 2 個以上的脲鍵之化合物，較佳為 4,4'-亞甲基雙(二苯基二甲基脲)或 2,4-甲苯雙(3,3-二甲基脲)。使用此等化合物的纖維強化複合材料用環氧樹脂組成物係可在 140~160℃ 的溫度下以 2~30 分鐘左右硬化。

本發明的構成要素[D]之交聯樹脂粒子，係藉由選擇地配置在本發明的預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 10%之範圍，而發揮間隔物效果，在該預浸漬物的表面上形成不含有構成要素[A]的基質樹脂層。不含有構成要素[A]的基質樹脂層若不存在於表面，則在預浸漬物的表面上發生因構成要素[A]所造成的凹凸，在表面發生光的漫反射。藉由在預浸漬物的表面上，不含有構成要素[A]的基質樹脂層之存在，而抑制預浸漬物的表面之凹凸，抑制因光的漫反射所造成的外觀品質之不良。又，構成要素[D]係藉由調整基質樹脂層的光之折射率及透過率，而可抑制因構成要素[A]的強化纖維束之部分位置的晃動或扭曲等之纖維配向的紊亂而產生的取決於光的入射角而視覺變化的外觀品質之不愉快感，而提高外觀品質。

該交聯樹脂粒子的折射率較佳為 1.49~1.61 之範圍，更佳為 1.52~1.6 之範圍，尤佳為 1.55~1.59 之範圍。折射率若在前述範圍以外，則交聯樹脂粒子與包含其它成分的樹脂組成物之硬化物的折射率之差異變大，抑制

如此前述的外觀品質之不愉快感的效果變小而不宜。此處，交聯樹脂粒子的折射率係依照 JIS K 7142(1996)中有記載的貝克(Becke)線法所測定之值，包含其它成分之樹脂組成物的硬化物之折射率係依照 JIS K 7142(1996)中有記載的使用阿貝折射計之方法所測定之值。

為了將構成要素[D]的交聯樹脂粒子之折射率調整至恰當的範圍，作為該粒子，較佳為選擇含有由環氧樹脂、聚苯乙烯及聚胺基甲酸酯中選出的至少一種之粒子。其中，特佳可使用聚苯乙烯或聚胺基甲酸酯。

又，該交聯樹脂粒子具有三次元網目骨架的分子構造。交聯樹脂粒子的較佳體積平均粒徑為 $10\sim 60\mu\text{m}$ 之範圍，更佳為 $11\sim 55\mu\text{m}$ 之範圍，尤佳為 $12\sim 50\mu\text{m}$ 之範圍。藉由使體積平均粒徑成為 $10\mu\text{m}$ 以上，作為如前述的間隔物之效果變高。又，藉由使體積平均粒徑成為 $60\mu\text{m}$ 以下，可將預浸漬物表面的基質樹脂層之厚度適當化，相對於預浸漬物全部質量而言保持 50 質量%以上之強化纖維的質量含有率，滿足所得之纖維強化複合材料所要求的諸特性。另外，交聯樹脂粒子的形態較佳為真球者，因為預浸漬物表面的基質樹脂層之平滑性優異，可抑制因預浸漬物表面之凹凸所造成的在表面之光的漫反射。此處，體積平均粒徑係依照 JIS Z8825-1(2001)，用雷射繞射和散射式粒度分布測定裝置所測定之值。

再者，構成要素[D]的交聯樹脂粒子較佳為與構成要素[B]、構成要素[C]、以下說明的構成要素[E]及更且視需要的構成要素[F]混合，在本發明的預浸漬物之加熱硬

化條件下，具體地在 80~220℃ 的範圍之任意溫度下，即使以 1~30 分鐘的範圍之任意時間加熱，也不溶解在其它構成要素中，作為平均粒徑 10~60 μ m 的固體成分存在。由於交聯樹脂粒子不溶解在其它構成要素中，而發揮前述作為間隔物之效果。再者，混合物中的構成要素[D]之平均粒徑係使用透射觀察型的光學顯微鏡，以 5 倍的倍率進行觀察，計測任意的 100 個粒子之粒徑後，當作平均之值。

● 作為市售的交聯樹脂粒子，可舉出例如：“Toraypel(註冊商標)”(環氧微粒子，東麗(股)製)、“Techpolymer(註冊商標)”SBX-12(苯乙烯·二乙烯基苯共聚物，積水化成工業(股)製)、“Chemisnow(註冊商標)”SGP-150C(苯乙烯·二乙烯基苯共聚物，綜研化學(股)製)、“Dimicbeads(註冊商標)”UCN-5051D(交聯聚胺基甲酸酯，大日精化工業(股)製)等。

● 相對於 100 質量份的構成要素[B]而言，構成要素[D]的添加量較佳為 10~70 質量份之範圍，更佳為 13~60 質量份之範圍，尤佳為 16~50 質量份之範圍。藉由成為該範圍，可不犧牲預浸漬物的膠黏性或懸垂性，在所得之纖維強化複合材料的表面上形成基質樹脂層，可提高外觀品質。

構成要素[E]的碳黑係為了調整透光性而調配。該碳黑的體積平均粒徑較佳為 1~80nm 之範圍，更佳為 10~60nm 之範圍，尤佳為 20~40nm 之範圍。再者，體積平均粒徑係可使用 Nanotracer 粒度分布測定裝置(日機裝(

股)製)來測定。體積平均粒徑低於 1nm 的碳黑係製造上困難。又，碳黑的體積平均粒徑若過大，則在製造預浸漬物的程序之使強化纖維含浸基質樹脂的步驟中，碳黑被強化纖維所過濾分離，分散狀態會成為不均勻。因此，藉由使碳黑的體積平均粒徑成為上述之範圍，於所得之纖維強化複合材料中，分散狀態不會變得不均勻，以少的配合量而可調整透光性而較佳。

又，相對於 100 質量份的構成要素[B]而言，該碳黑的配合量較佳為 1~5 質量份之範圍，更佳為 1~4 質量份之範圍，尤佳為 1~2 質量份之範圍。藉由成為該範圍，可發揮強化纖維的設計性，而且藉由將基質樹脂尤其纖維強化複合材料的表面所形成之基質樹脂層的透光性最合適化，可提高外觀品質。

作為市售的碳黑，可舉出“三菱(註冊商標)”碳黑 RCF#10(體積平均粒徑 75nm)、RCF#40(體積平均粒徑 24nm)、MCF#990(體積平均粒徑 16nm)(以上為三菱化學(股)製)，“SUNBLACK(註冊商標)”SB900(體積平均粒徑 15nm)、SB320(體積平均粒徑 20nm)(以上為旭碳(股)製)、碳 ECP(體積平均粒徑 39nm，LION(股)製)等。

本發明中所較佳使用之構成要素[F]的熱塑性樹脂，係為了所得之預浸漬物的膠黏性之控制及在將預浸漬物加熱硬化時的基質樹脂之流動性之控制而調配。因此，構成要素[F]的熱塑性樹脂必須具有與構成要素[B]良好的相容性，並滿足以下的條件。即，於構成要素[B]中摻合構成要素[F]，在 160℃ 的溫度下加熱 30 分鐘所得

之樹脂組成物中， $0.1\mu\text{m}$ 以上的構成要素[F]之固體成分係不存在。再者，固體成分的確認係使用透射觀察型的光學顯微鏡，以 5 倍的倍率進行觀察。藉由使用滿足該條件的熱塑性樹脂，在基質樹脂的調合過程中，不易發生因調合溫度的變動所造成的溶解性之變化，可得到安定的樹脂黏度，進而可得到具有安定的膠黏性之預浸漬物，故較佳。

此處，預浸漬物的膠黏值係使用膠黏試驗器(PICMA 膠黏試驗器 II，東洋精機(股)製)，將 $18\times 18\text{mm}$ 的覆蓋玻璃以 3.9N 之力壓合於預浸漬物 5 秒，以 30mm/分鐘 的速度來拉伸，藉由覆蓋玻璃被剝離時的阻力來測定。測定數為 $n=7$ ，排除最大及最小的 2 點之 5 點的平均值來求得膠黏值。膠黏值之範圍較佳為 5.9N 以上且低於 19.6N 之範圍，更佳為 6.9N 以上且低於 17.6N 之範圍。

作為該熱塑性樹脂，可舉出例如：以由聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯甲醛、聚乙烯丁醛、聚乙烯縮醛、聚乙烯吡咯啉酮、芳香族乙烯型單體、氰乙烯單體、橡膠質聚合物中選出的至少 1 種作為構成成分之聚合物、聚芳醚、聚砜、聚醚砜、聚醚醚砜、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、苯氧樹脂等。於此等之中，從與構成要素[B]具有良好的相溶性，且所得之混合物的流動性控制之效果大之點，較宜使用聚乙烯甲醛。

相對於 100 質量份的構成要素[B]而言，構成要素[F]的熱塑性樹脂之調配量較佳為 1~10 質量份之範圍，更佳為 1~8 質量份之範圍，尤佳為 2~5 質量份之範圍。藉由

使熱塑性樹脂的調配量成為該範圍，可取得混合物的黏度，進而所得之預浸漬物的膠黏性與所得之纖維強化複合材料的力學物性之平衡。

本發明所用之包含構成要素[B]~[E]及視需要的構成要素[F]之基質樹脂組成物(以下表示成環氧樹脂組成物)係可藉由各式各樣的眾所周知之方法來製造。可舉出例如：將各成分在捏合機中混煉之方法。又，亦可使用二軸的擠壓機來混煉各成分。

使用捏合機來得到環氧樹脂組成物時，首先將構成要素[B]、構成要素[E]及視需要的構成要素[F]在 130~160℃之範圍的溫度下加熱混合。此處，當使用構成要素[F]時，如前述地希望 0.1 μ m 以上的構成要素[F]之固體成分係不存在。又，構成要素[E]較佳為分散到體積平均粒徑成為 200nm 以下，更佳成為 190nm 以下為止。體積平均粒徑的下限係所使用的構成要素[E]之碳黑的初級粒徑。此處，構成要素[E]之分散時的體積平均粒徑係可使用 Nanotracer 粒度分布測定裝置(日機裝(股)製)來測定。藉由使體積平均粒徑成為 200nm 以下，可得到沒有色不均的外觀品質之纖維強化複合材料。構成要素[E]的碳黑多有形成凝聚體的情況，一次將全部的成分混煉時，會有分散不良的情形。於該情況下，可以構成要素[B]的一部分與構成要素[E]來預先製造母料而使用。母料的製造方法係可藉由各式各樣的眾所周知之方法來製造。例如，有藉由球磨機的攪拌、藉由均相混合機或均質機的攪拌、藉由超音波的攪拌等。

將構成要素[B]、構成要素[E]及視需要的構成要素[F]加熱混合，冷卻至 40~60℃ 的溫度範圍為止後，添加構成要素[C]及構成要素[D]並混煉。使用二氰二胺當作構成要素[C]時，直接以固體狀態分散在各成分中。一次混煉全部的成分時，二氰二胺會凝聚而分散不良。分散不良的環氧樹脂組成物，由於在硬化物中發生物性不均，或發生硬化不良而不宜。因此，二氰二胺較佳為與構成要素[B]的一部分在三條輥中進行預備混煉，作為母料使用。

包含構成要素[B]~[E]及視需要的構成要素[F]之環氧樹脂組成物中的各成分之摻合比例，只要是未硬化的狀態，則可藉由組合紅外線吸收分析(簡稱：IR)、氫-核磁共振(簡稱： ^1H -NMR)、碳-13 核磁共振(簡稱： ^{13}C -NMR)、氣相層析-質量分析(簡稱：GC-MS)、高速液體層析術(簡稱：HPLC)等的分析方法來鑑定。例如，可使用使環氧樹脂組成物溶解在水、醇類、乙腈、二氯甲烷、三氟乙酸等的單獨或混合溶劑中後，過濾雜質，用 HPLC 測定上清液，而且用 IR 測定所濾出者等之方法。另外，可藉由上述方法來鑑定在樹脂組成物中所摻合的成分，自所得之分子量或環氧基數目等資訊，亦可算出所摻合的環氧樹脂成分之環氧當量。

包含構成要素[B]~[E]及視需要的構成要素[F]之環氧樹脂組成物，從操作性或樹脂流動的觀點來看，在 100℃ 的溫度下之剪切黏度較佳為 2~20 Pa·s 之範圍，更佳為 3~18 Pa·s 之範圍。在 100℃ 的溫度下之剪切黏度不

滿 $2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 時，成形時多發生樹脂流動，由於強化纖維流動而在配向中發生偏差，成形品的外觀品質會降低。另外，在 100°C 的溫度下之剪切黏度超過 $200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 時，在後述的熱熔法中之環氧樹脂組成物的薄膜化步驟中會發生凹陷，或在對強化纖維的含浸步驟下會發生未含浸部。此處，在 100°C 的溫度下之剪切黏度係使用動態黏彈性裝置 ARES-2KFRTN1-FCO-STD(TA 儀器公司製)，在上下部測定夾具中使用直徑 40mm 的平板之平行板，以上部與下部的夾具間距離成為 1mm 的方式，固定該環氧樹脂組成物後，用扭轉模式(測定頻率： 0.5Hz)，以 $1.5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速度來測定 $40\sim 140^\circ\text{C}$ 的測定溫度範圍。

作為使環氧樹脂組成物在 100°C 的溫度下之剪切黏度成為該範圍之方法，可舉出使構成要素[B]中所含有之在 25°C 的溫度下不顯示流動性的固體狀環氧樹脂與視需要使用的構成要素[F]的熱塑性樹脂之摻合量成為恰當的範圍等。特別地，由於構成要素[F]對黏度的影響大，如上所述，相對於 100 質量份的構成要素[B]而言，可較佳以 $1\sim 10$ 質量份之範圍，更佳以 $1\sim 8$ 質量份之範圍，尤佳以 $2\sim 6$ 質量份之範圍來摻合。

再者，本發明所用的各構成要素必須滿足以下的條件。即，將包含構成要素[B]及構成要素[C]之樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0 與構成要素[D]的折射率 n_1 之關係為 $0.92 \leq n_1/n_0 \leq 1.05$ 。更佳為滿足 $0.94 \leq n_1/n_0 \leq 1.05$ 。

再者，於本發明中使用構成要素[F]時，將包含構成要素[B]、構成要素[C]及構成要素[F]之樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0' 與構成要素[D]的折射率 n_1 之關係為 $0.92 \leq n_1/n_0' \leq 1.05$ 。更佳為滿足 $0.94 \leq n_1/n_0' \leq 1.05$ 。

折射率 n_0 與折射率 n_1 之比率或折射率 n_0' 與折射率 n_1 之比率若在該範圍以外，則所得之硬化物的透明性變差，發生光的漫反射。於該情況下，尤其在強化纖維的部分位置之紊亂或扭曲部分，漫反射變特別顯著，在外觀品質給予不愉快感，成為所謂的「極光」、「眩眼」、「波動」。藉由使折射率 n_0 與折射率 n_1 之比率或折射率 n_0' 與折射率 n_1 之比率成為該範圍，可抑制使如此外觀品質降低的現象，而提高纖維強化複合材料的外觀品質。

環氧樹脂組成物係以本發明所使用的構成要素[A]之強化纖維含浸而當作預浸漬物使用。

本發明的預浸漬物係可藉由各式各樣的眾所周知之方法來製造。例如，可藉由使環氧樹脂組成物溶解在由丙酮、甲基乙基酮及甲醇等中選出的有機溶劑中而低黏度化，使強化纖維含浸之濕法，或不使用有機溶劑，藉由加熱環氧樹脂組成物而低黏度化，使強化纖維含浸之熱熔法等的方法，而製造預浸漬物。

於濕法中，可在將強化纖維浸漬於含有環氧樹脂組成物的液體中後提起，使用烘箱等，使有機溶劑蒸發而得到預浸漬物。

又，於熱熔法中，可使用使強化纖維直接含浸將經由加熱而低黏度化的環氧樹脂組成物之方法，或一旦首先製作在脫模紙等上塗布有環氧樹脂組成物之附樹脂薄膜的脫模紙片(以下亦僅記載為「樹脂薄膜」)，其次自強化纖維的兩側或單側，以該附樹脂薄膜的脫模紙片之樹脂薄膜面成為強化纖維側進行重疊，藉由加熱加壓而使強化纖維含浸環氧樹脂組成物之方法等。

作為本發明的預浸漬物之製造方法，為了實質上成為毫無預浸漬物中所殘留的有機溶劑，較佳為不使用有機溶劑而使強化纖維含浸環氧樹脂組成物之熱熔法。

作為使用熱熔法來製作本發明的預浸漬物之方法，具體地可舉出以下所示的方法，但任何的方法皆可製造。即，第1方法係藉由自構成要素[A]的兩側或單側來加熱加壓包含本發明的構成要素[B]~[E]及視需要的構成要素[F]之樹脂薄膜，以單階段使含浸環氧樹脂組成物之所謂的1段含浸熱熔法。第2方法係將環氧樹脂組成物分成多階段，藉由自構成要素[A]的兩側或單側來加熱加壓而使含浸之多段含浸熱熔法。於多段含浸熱熔法中，使構成要素[A]含浸包含構成要素[B]~[E]及視需要的構成要素[F]之環氧樹脂組成物的次數係沒有限制，但次數愈增加則愈耗費製造成本。因此，較宜使用將環氧樹脂組成物分成2階段，藉由自構成要素[A]的兩側或單側來加熱加壓而使含浸之所謂的2段含浸熱熔法。於2段含浸熱熔法之中，較宜使用首先自構成要素[A]的兩側或單側使含浸包含構成要素[B]、構成要素[C]、構成要素[E]

及視需要的構成要素[F]之不含構成要素[D]的樹脂薄膜 1，以得到預浸漬物前驅體後，將包含構成要素[B]~[E]及視需要的構成要素[F]之樹脂薄膜 2 貼附於該預浸漬物前驅體之兩側或單側，而得到預浸漬物之方法。

使用 1 段含浸熱熔法時，在使構成要素[A]含浸本發明之包含構成要素[B]~[E]及視需要的構成要素[F]之樹脂薄膜的過程中，藉由構成要素[A]阻隔構成要素[D]的粒子之侵入，而在預浸漬物的表面上有選擇地配置構成要素[D]。然而，藉由構成要素[A]來阻隔全部的構成要素[D]係困難，構成要素[D]的一部分會侵入包含構成要素[A]之層。

另一方面，使用 2 段含浸熱熔法時，首先在使構成要素[A]含浸不含有構成要素[D]的環氧樹脂組成物而得之預浸漬物前驅體上，藉由貼附含有構成要素[D]的基質樹脂，可在預浸漬物表面上有選擇地配置構成要素[D]。因此，藉由 2 段含浸熱熔法所得之預浸漬物，係用後述方法所測定的預浸漬物之相當於平均厚度 10%的範圍中所存在的構成要素[D]之量變多。本發明的預浸漬物係藉由在該預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 10%之範圍中選擇的地配置構成要素[D]之交聯樹脂粒子，而發揮間隔物效果，在所得之纖維強化複合材料的表面上形成能防止光的漫反射之基質樹脂層，而可能提高外觀品質。於 2 段含浸熱熔法中，由於可在預浸漬物表面上配置更多的構成要素[D]，可得到外觀品質更優異的纖維強化複合材料，故較佳為 2 段含浸熱熔法。

於藉由熱熔法來製造預浸漬物的方法中，為了使所得之預浸漬物的膠黏性或懸垂性等操作性成為恰當的範圍，在使強化纖維含浸環氧樹脂組成物的步驟中，環氧樹脂組成物到達的最高溫度較佳為 $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之範圍的溫度，更佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 之範圍的溫度。藉由使環氧樹脂組成物到達的最高溫度成為該範圍，可抑制環氧樹脂組成物中硬化反應之進行，抑制未硬化狀態的玻璃轉移溫度之上升，對所得之預浸漬物給予恰當的膠黏性及懸垂性。

藉由 2 段含浸熱熔法得到預浸漬物時，在將包含構成要素[B]~[E]及視需要的構成要素[F]之樹脂薄膜貼附於預浸漬物前驅體之步驟中，藉由使環氧樹脂到達的最高溫度成為例如 $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍，使壓力成為例如 1MPa 以下，可得到構成要素[D]更多地存在於預浸漬物的表面之預浸漬物，由該預浸漬物所得之纖維強化複合材料係得到優異的外觀品質、設計性。若最高溫度超過 100°C ，則環氧樹脂的流動性上升，得不到為了調整光的折射率或透過性之充分厚度的基質樹脂層，所得之纖維強化複合材料的外觀品質差。另外，若在比 1MPa 高的壓力下含浸，則粒子進入強化纖維的纖維間，在預浸漬物表面上得不到充分厚度的基質樹脂層。

於本發明的預浸漬物中，所得的預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 10%之範圍係由構成要素[B]~[E]所構成。即在預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 10%之範圍中，不含有構成要素[A]

。藉由成為如此的構造之預浸漬物，在所得之纖維強化複合材料的表面上，可形成厚度為至少預浸漬物之平均厚度的 10% 之基質樹脂層。此基質樹脂層係藉由如上述地含有構成要素 [B]~[E]，而可調整光的折射率或透過性，抑制強化纖維束的部分位置之晃動，或強化纖維束內的強化纖維單絲部分地集合者之扭曲為原因所發生的由於取決於光對成型體表面的入射角而視覺變化的外觀品質之不愉快感，而可得到優異的外觀品質及設計性。此處，預浸漬物表面的基質樹脂層之厚度係可藉由以下的方法來評價。

即，將本發明所得之預浸漬物夾於 2 片的平滑支持板之間及使緊貼，耗費長時間徐徐地提高溫度而使其硬化。此時重要的是在儘可能的低溫下使其凝膠化。若在不凝膠化下提高溫度，則預浸漬物中的樹脂流動，由於無法評價正確的基質樹脂層之厚度，故在凝膠化後，更花費時間徐徐施加溫度而使預浸漬物硬化，成為纖維強化複合材料。研磨所得之纖維強化複合材料的截面，藉由落射照明型光學顯微鏡，以 200 倍以上的倍率放大，拍攝照片。使用此截面照片，首先求得預浸漬物的平均厚度。預浸漬物 1 層的平均厚度係在照片上任意選擇的至少 5 個地方測量，取其平均。其次，求得纖維強化複合材料表面上所形成的基質樹脂層之厚度。基質樹脂層的厚度亦在照片上任意選擇的至少 5 個地方測量，取其平均。由所得之預浸漬物的平均厚度與基質樹脂層之平均厚度，可算出比率。

再者，於本發明中使用構成要素[F]時，上述所得的預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 10% 之範圍，係可由構成要素[B]~[F]所構成。藉由在前述基質樹脂層中摻合構成要素[F]，可控制所得之預浸漬物的膠黏性及控制在將預浸漬物加熱硬化時的基質樹脂之流動性。特別地，將預浸漬物加熱硬化時的基質樹脂之流動性予以控制，可確保預浸漬物表面上所形成的基質樹脂層，而且可抑制因基質樹脂在纖維間流動而作出富含樹脂的部分之所謂纖維間的裂縫。

又，本發明的預浸漬物較佳為構成要素[D]的全量之 85 質量%以上係存在於所得的預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 20% 之範圍。即，構成要素[D]較佳為在預浸漬物的表面上局部存在化。藉由成為如此構造的預浸漬物，構成要素[D]可發揮間隔物之效果，於所得之纖維強化複合材料的表面上，可安定地形成基質樹脂層。再者，預浸漬物中的粒子之局部存在化的程度係可藉以下的方法來評價。即，藉由上述方法得到纖維強化複合材料後，將截面研磨，藉由落射照明型光學顯微鏡，以 200 倍以上的倍率放大，拍攝照片。使用此截面照片，首先求得預浸漬物的平均厚度。預浸漬物 1 層的平均厚度係在照片上任意選擇的至少 5 個地方測量，取其平均。其次，自接於兩方的支持板之面，在預浸漬物的厚度之 20% 的位置，畫出與預浸漬物的兩方向呈平行之線。對於預浸漬物的兩面，將接於支持板的面與 20% 的平行線之間所存在的粒子之截面積的總和進行定量。

又，對於預浸漬物全寬中所存在的粒子之截面積的總和，亦進行定量。將預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 20%之範圍中所存在的粒子之截面積的總和相對於預浸漬物全寬中所存在的粒子之截面積的總和之比，當作自預浸漬物表面起預浸漬物的平均厚度之 20%以內所存在的粒子量。粒子截面積的定量亦可藉由影像分析器，也可自截面照片中切取全部指定區域中所存在的粒子部分，秤量其重量。為了排除粒子的部分之分布偏差的影響，此評價必須在所得之照片的寬度全域中進行，而且對於經任意選擇的 5 個地方以上之照片，進同樣的評價，取其平均。於分辨不清粒子與基質樹脂時，可有選擇地將其中一者染色而觀察。顯微鏡可為光學顯微鏡，亦可為掃描型電子顯微鏡，可按照粒子的大小或染色方法來靈活運用。再者，於本發明中，將如上述地藉由面積比所計算出的比率，定義為預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 20%之範圍中所存在的微粒子之質量比。

藉由使本發明的預浸漬物硬化，可得到纖維強化複合材料。使用預浸漬物來形成纖維強化複合材料時，可使用各式各樣的眾所周知之方法。例如，較宜使用將所得之預浸漬物裁切成指定的大小，將其單獨或在積層指定片數的預浸漬物後，邊給予壓力邊使其加熱硬化之方法等。

於邊對預浸漬物的積層體給予壓力邊使其加熱硬化之方法中，有加壓成形法、高壓釜成形法、填充成形法

、包裝帶法及內壓成形法等。其中，從設備費用便宜，操作簡便，而且可短時間內成形，量產性優異之點，較宜使用加壓成形法。

以將纖維強化複合材料成形的溫度而言，必須取決環氧樹脂組成物中所含有的硬化劑之種類，而進行適宜調整，但通常為 $80\sim 220^{\circ}\text{C}$ 之範圍的溫度。該成形溫度若過低，則會得不到充分的快速硬化性，相反地若過高，則會容易發生因熱應變所致的翹曲。

又，以藉由加壓成形法將纖維強化複合材料成形之壓力而言，雖然隨著預浸漬物的厚度或 W_f 等不同，但通常為 $0.1\sim 5\text{MPa}$ 之範圍的壓力。藉由使成形壓力成為該範圍，所得之纖維強化複合材料中沒有如空洞之缺點，可得到沒有翹曲等的尺寸變動之纖維強化複合材料。

關於成形品的外觀，近年來由於軟體的高機能化，以裝置來評價外觀係普及，但最終的外觀評價還是多以目視來進行。

自本發明的預浸漬物所得之纖維強化複合材料，由於具有優異的外觀品質，可較宜地使用於汽車等的外板、運動和休閒用品、電子電力機器之殼體等。特別是可適用作為電子電力零件殼體。

[實施例]

以下，藉由實施例來更具體說明本發明的預浸漬物及碳纖維複合材料。實施例所用的各成分係如下述(1)所示，環氧樹脂組成物的調合方法係如下述(2)所示，預浸漬物的製作方法係如下述(3)所示，纖維強化複合材料的

製造方法係如下述(4)所示。又，於實施例中，藉由以下(5)~(11)中所示的方法來測定各種特性(物性)。此等物性的測定只要沒有特別預先指明，則在溫度 23℃、相對濕度 50%的環境下進行。

(1)各成分

<強化纖維(構成要素[A])>

- 碳纖維(“Torayca(註冊商標)”T700SC-12K，拉伸強度 4.9GPa，拉伸彈性模數 230GPa，東麗(股)製)。

<環氧樹脂(構成要素[B])>

- 液狀雙酚 A 型環氧樹脂(“Epototo(註冊商標)”YD128，新日鐵化學(股)製)

- 固體雙酚 A 型環氧樹脂(“jER(註冊商標)”1001，三菱化學(股)製)

- 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂(“jER(註冊商標)”154，三菱化學(股)製)。

<硬化劑(構成要素[C])>

- 二氰二胺(Dicy7，三菱化學(股)製)

- 尿素化合物(“Omicure(註冊商標)”24，CVC Specialty Chemicals,Inc.製)

- 3,3'-二胺基二苯基砜(3,3'-DAS，小西化學工業(股)製)

- 甲基六氫苯二甲酸酐/六氫苯二甲酸酐=70/30(質量比)的混合物(“Rikacid(註冊商標)”MH-700，新日本理化(股))

- 三苯基膦(TPP，北興化學工業(股)製)。

< 交聯樹脂粒子(構成要素[D])>

- ・ 交聯聚胺基甲酸酯(“Dimicbeads(註冊商標)”UCN-5051D, 平均粒徑 15 μ m, 折射率 1.49, 大日精化工業(股)製)

- ・ 苯乙烯・二乙烯基苯共聚物(“Techpolymer(註冊商標)”SBX-12, 平均粒徑 12 μ m, 折射率 1.59, 積水化成製品工業(股)製)

- ・ 苯乙烯・二乙烯基苯共聚物(“Chemisnow(註冊商標)”SGP-150C, 平均粒徑 55 μ m, 折射率 1.59, 綜研化學(股)製)

- ・ 中空玻璃粒子(“Spherichel(註冊商標)”110P8, 平均粒徑 12 μ m, 折射率 1.51, Potters-Ballotini(股)製)

- ・ 矽石粒子(“Admafine(註冊商標)”SO-C6, 平均粒徑 2.2 μ m, 折射率 1.46, ADMATECHS(股)製)

- ・ 氧化鋁粒子(“Admafine(註冊商標)”AO-509, 平均粒徑 10 μ m, 折射率 1.76, ADMATECHS(股)製)。

< 碳黑(構成要素[E])>

- ・ “三菱(註冊商標)”碳黑 RCF # 10(平均粒徑 75nm, 三菱化學(股)製)

- ・ “三菱(註冊商標)”碳黑 RCF # 40(平均粒徑 24nm, 三菱化學(股)製)

- ・ “三菱(註冊商標)”碳黑 MCF # 990(平均粒徑 16nm, 三菱化學(股)製)。

< 熱塑性樹脂(構成要素[F])>

- ・ “Vinylec(註冊商標)”K(聚乙烯甲醛, CHISSO(股)製)。

(2) 樹脂調合方法

於混煉裝置中，投入構成要素[B]的環氧樹脂及按照組成之構成要素[F]的熱塑性樹脂，升溫至 160℃ 的溫度為止，在 160℃ 的溫度下進行 30 分鐘加熱混煉。此處，摻合構成要素[F]的熱塑性樹脂時，係藉由後述的方法(8)，確認所得之樹脂組成物中熱塑性樹脂的固體成分不存在。然後，繼續混煉著，降溫至 60~80℃ 之溫度為止，添加按照組成之構成要素[D]的交聯樹脂粒子及構成要素[E]的碳黑，攪拌 30 分鐘。繼續混煉著，降溫至 55~65℃ 的溫度為止，添加構成要素[C]的硬化劑，攪拌 30 分鐘，而得到環氧樹脂組成物。

(3) 預浸漬物製作方法

<預浸漬物之製作方法 1>

藉由上述方法來混煉構成要素[B]、構成要素[C]、構成要素[D]、構成要素[E]及按照組成的構成要素[F]，使用刀塗器將所得之環氧樹脂組成物塗布在脫模紙上，製作 2 片樹脂單位面積重量為 37g/m^2 之樹脂薄膜。其次，於以每單位面積的纖維成為 149g/m^2 之方式在一方向中排列成片狀之構成要素[A]的碳纖維上，自碳纖維的兩面來重疊 2 片所得之樹脂薄膜，在溫度 90℃、壓力 2MPa 的條件下加熱加壓，而含浸環氧樹脂組成物，得到 Wf 為 67 質量%的單向預浸漬物。

<預浸漬物之製作方法 2>

藉由上述方法來混煉構成要素[B]、構成要素[C]、構成要素[E]及按照組成的構成要素[F]，使用刀塗器將所

得之環氧樹脂組成物 1 塗布在脫模紙上，製作 2 片樹脂單位面積重量為 17g/m^2 之樹脂薄膜 1。其次，於以每單位面積的纖維成為 149g/m^2 之方式在一方向中排列成片狀之構成要素[A]的碳纖維上，自碳纖維的兩面來重疊 2 片所得之樹脂薄膜 1，在溫度 90°C 、壓力 2MPa 的條件下加熱加壓，而含浸環氧樹脂組成物，得到 Wf 為 79 質量%的預浸漬物前驅體。

接著，藉由上述方法來混煉構成要素[B]、構成要素[C]、構成要素[D]、構成要素[E]及按照組成的構成要素[F]，使用刀塗器將所得之環氧樹脂組成物 2 塗布在脫模紙上，製作 2 片樹脂單位面積重量為 20g/m^2 之樹脂薄膜 2。其次，於上述的預浸漬物前驅體上，自 2 片預浸漬物前驅體的兩面來重疊樹脂薄膜 2，在溫度 60°C 、壓力 0.5MPa 的條件下加熱加壓，得到 Wf 為 67 質量%的預浸漬物。

(4)纖維強化複合材料之成形

使 6 片上述方法(3)所得之單向預浸漬物成為碳纖維的排列方向，以 $[0^\circ/90^\circ/0^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ]$ 構成進行積層，而形成預備積層體。將所得之預備積層體固定在高壓釜中，於 0.6MPa 的壓力下，自室溫至 120°C 的溫度為止每 1 分鐘升溫 1.7°C ，在 120°C 的溫度下花費 1 小時硬化，而得到纖維強化複合材料。

(5)折射率測定方法

依照 JIS K 7142(1996)中有記載的貝克線法來測定構成要素[D]的交聯樹脂粒子之折射率 n_1 。

又，除了不含構成要素[D]及構成要素[E]以外，將與上述方法(2)同樣所得之環氧樹脂組成物，注入具有1mm厚的空隙之指定模框內，在熱風烘箱中自室溫至120℃的溫度為止，每1分鐘升溫1.5℃後，在120℃的溫度下花費1小時硬化。由所得之環氧樹脂組成物的硬化物切出縱20mm、橫8mm，使用JIS K 7142(1996)有記載的阿貝折射計，測定折射率 n_0 (未摻合構成要素[F]之樹脂組成)或 n_0' (摻合有構成要素[F]之樹脂組成)。由各測定結果來算出 n_1/n_0 或 n_1/n_0' 。

(6)自預浸漬物表面起相當於預浸漬物平均厚度10%之範圍的構成要素之評價

將上述方法(3)所得之預浸漬物夾持在2片表面平滑的聚四氟乙烯樹脂板間及使其緊貼，花費7日徐徐上升至150℃為止的溫度而使其凝膠化及硬化，以製作板狀的樹脂硬化物。硬化後，自與緊貼面呈垂直的方向來切斷，將其截面研磨後，用光學顯微鏡放大至200倍以上，將預浸漬物的上下面納入視野內而拍攝照片。在截面照片的橫向之5個地方，測定聚四氟乙烯樹脂板間之間隔，將其平均值當作預浸漬物的平均厚度。

又，由此照片，確認在預浸漬物之自表面起相當於預浸漬物的平均厚度之10%之範圍中，有無構成要素[A]的強化纖維。

(7)預浸漬物的平均厚度之20%的深度之範圍中所存在的構成要素[D]之交聯樹脂粒子的存在率評價

將上述方法(3)所得之預浸漬物夾持在 2 片表面平滑的聚四氫乙烯樹脂板間及使其緊貼，花費 7 日徐徐上升至 150°C 為止的溫度而使其凝膠化及硬化，以製作板狀的樹脂硬化物。硬化後，自與緊貼面呈垂直的方向來切斷，將其截面研磨後，用光學顯微鏡放大至 200 倍以上，將預浸漬物的上下面納入視野內而拍攝照片。在截面照片的橫向之 5 個地方，測定聚四氫乙烯樹脂板間之間隔，將其平均值當作預浸漬物的平均厚度。

於此預浸漬物硬化物的照片中，自預浸漬物硬化物的兩表面起，在預浸漬物的平均厚度之 20% 的深度之位置，畫出與預浸漬物的表面呈平行的線 2 條。其次，求得在預浸漬物的表面與上述線之間所存在的構成要素 [D] 之粒子的合計面積，與預浸漬物的厚度中所存在的全部粒子之合計面積，計算相對於預浸漬物的厚度 100% 而言，自預浸漬物的表面起在 20% 的深度之範圍中所存在的粒子之存在率。此處，前述粒子的合計面積係自截面照片中挖出粒子部分，由其重量來換算而求得。當樹脂中分散的粒子之拍攝照片後的判別困難時，適宜地將粒子染色，進行照片拍攝。

(8) 構成要素 [F] 的熱塑性樹脂之固體成分的確認

於混煉裝置中，在構成要素 [B] 的環氧樹脂中摻合構成要素 [F] 的熱塑性樹脂，升溫至 160°C 的溫度為止，在 160°C 的溫度下進行 30 分鐘加熱混煉，而得到樹脂組成物。在玻片上採集所得之樹脂組成物的適量，以覆蓋玻璃進行覆蓋後，使用透射觀察型的光學顯微鏡，以 5 倍

以上的倍率放大，確認有無構成要素[F]的 $0.1\mu\text{m}$ 以上之固體成分。

(9)環氧樹脂組成物之黏度測定

上述方法(2)所得之環氧樹脂組成物的黏度係使用動態黏彈性裝置 ARES-2KFRTN1-FCO-STD(TA 儀器公司製)，於上下部測定夾具中使用直徑 40mm 的平板之平行板，以上部與下部的夾具間距離成為 1mm 的方式，固定該環氧樹脂組成物後，用扭轉模式(測定頻率： 0.5Hz)，以 $1.5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速度來測定 $40\sim 140^\circ\text{C}$ 的測定溫度範圍。

(10)膠黏性(黏著性)

如以下地測定上述方法(3)所得之預浸漬物的膠黏值。將 $18\times 18\text{mm}$ 的覆蓋玻璃以 3.9N 之力壓合於預浸漬物 5 秒，使用膠黏試驗器(PICMA 膠黏試驗器 II，東洋精機(股)製)，以 $30\text{mm}/\text{分鐘}$ 的速度來拉伸，將被剝離時的阻力當作膠黏值測定。測定數為 $n=7$ ，以最大及最小的 2 點以外之 5 點的平均值來求得膠黏值。

(11)外觀表面品位之評價方法

目視上述方法(4)所得之纖維強化複合材料的外觀品質，評價有無「波動」或「極光」等的外觀不均。

(實施例 1)

藉由以下的組成，用上述方法(2)來調合環氧樹脂組成物；

作為構成要素[B]，20 質量份的“Epototo(註冊商標)”YD128、50 質量份的“jER(註冊商標)”1001 及 30 質量份的“jER(註冊商標)”154，

作為構成要素[C]，3.5 質量份的 DICY7 及 2 質量份的“Omicure(註冊商標)”²⁴，

作為構成要素[D]，10 質量份的“Dimicbeads(註冊商標)”UCN-5051D，

作為構成要素[E]，1 質量份的“三菱(註冊商標)”碳黑 RCF # 40。

藉由上述方法(5)測定構成要素[D]的折射率 n_1 及將包含構成要素[B]及構成要素[C]的樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0 ，結果 $n_1=1.49$ ， $n_0=1.59$ ， n_1/n_0 為 0.94。

又，依照上述方法(9)測定所得之環氧樹脂組成物的剪切黏度 η^* ，結果剪切黏度 $\eta^*=2.7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

使用所得之環氧樹脂組成物與作為構成要素[A]的“Torayca(註冊商標)”T700SC-12K，藉由上述方法(3)的預浸漬物之製作方法 1 來製作預浸漬物。

藉由上述方法(10)測定所得之預浸漬物，結果膠黏值為 4.9N，膠黏性雖然不能說高，但為容許範圍內。

又，依照上述方法(6)進行自預浸漬物表面起相當於預浸漬物平均厚度的 10%之範圍的構成要素之評價，結果不含有構成要素[A]。又，依照上述方法(7)進行自預浸漬物表面起預浸漬物平均厚度之 20%的深度之範圍中所存在的構成要素[D]之交聯樹脂粒子的存在率評價，結果相對於構成要素[D]的全量而言為 93 質量%。

使用所得之預浸漬物，藉由上述方法(4)得到纖維強化複合材料。以目視評價所得之纖維強化複合材料的外

觀品質，結果看不到「波動」或「極光」等之外觀不均，得到活用纖維眼的外觀設計性優異之成形品。

(實施例 2~12)

除了如表 1 及表 2 中所示地變更組成以外，與實施例 1 同樣地得到環氧樹脂組成物、預浸漬物及纖維強化複合材料。表 1 及表 2 中顯示結果。

實施例 4~7、9~11 尤其所得之預浸漬物的膠黏性為良好。

又，於實施例 12 中，與實施例 1 同樣地測定環氧樹脂組成物的剪切黏度 η^* ，結果在 80°C 開始反應，由於黏度開始上升，無法測定在 100°C 的剪切黏度 η^* 。實施例 12 為在 80°C 下測定環氧樹脂組成物的剪切黏度 η^* 。

(實施例 13)

藉由以下的組成，用上述方法(2)調合環氧樹脂組成物 1；

作為構成要素[B]，20 質量份的“Epototo(註冊商標)” YD128、50 質量份的“jER(註冊商標)”1001 及 30 質量份的“jER(註冊商標)”154，

作為構成要素[C]，3.5 質量份的 DICY7 及 2 質量份的“Omicure(註冊商標)”24，

作為構成要素[E]，1 質量份的“三菱(註冊商標)”碳黑 RCF # 40。

與實施例 1 同樣地測定所得之環氧樹脂組成物 1 的剪切黏度 η^* ，結果剪切黏度 $\eta^*=2.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

又，藉由以下的組成，用上述方法(2)調合環氧樹脂組成物 2。

作為構成要素[B]，20 質量份的“Epototo(註冊商標)” YD128、50 質量份的“jER(註冊商標)”1001 及 30 質量份的“jER(註冊商標)”154，

作為構成要素[C]，3.5 質量份的 DICY7 及 2 質量份的“Omicure(註冊商標)”24，

作為構成要素[D]，20 質量份的“Dimicbeads(註冊商標)”UCN-5051D，

作為構成要素[E]，1 質量份的“三菱(註冊商標)”碳黑 RCF# 40。

與實施例 1 同樣地測定所得之環氧樹脂組成物 2 的剪切黏度 η^* ，結果剪切黏度 $\eta^*=3.4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

對於所得之環氧樹脂組成物 1 及 2，藉由上述方法(5)測定將包含構成要素[B]及構成要素[C]之樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0 ，結果環氧樹脂組成物 1、2 皆 $n_0=1.59$ 。又，同樣地測定構成要素[D]的折射率 n_1 ，結果 $n_1=1.49$ ， n_1/n_0 為 0.94。

使用所得之環氧樹脂組成物 1 及 2 與作為構成要素[A]的“Torayca(註冊商標)”T700SC-12K，藉由上述方法(3)的預浸漬物之製作方法 2 來製作預浸漬物。

藉由上述方法(10)測定所得之預浸漬物，結果膠黏值為 4.7N，膠黏性雖然不能說高，但在容許範圍內。

又，與實施例 1 同樣地進行自預浸漬物表面起相當於預浸漬物平均厚度的 10%之範圍的構成要素之評價，

結果不含有構成要素[A]。又，與實施例 1 同樣地進行自預浸漬物表面起預浸漬物平均厚度之 20% 的深度之範圍中所存在的構成要素[D]之交聯樹脂粒子的存在率評價，結果相對於構成要素[D]的全量而言為 95 質量%。

與實施例 1 同樣地目視評價所得之纖維強化複合材料的外觀品質，結果看不到「波動」或「極光」等之外觀不均，得到活用纖維眼的外觀設計性優異之成形品。
(實施例 14~24)

除了如表 3 及表 4 中所示地變更組成以外，與實施例 13 同樣地得到環氧樹脂組成物、預浸漬物及纖維強化複合材料。在表 5 中顯示結果。

實施例 16~19、21~23 尤其所得之預浸漬物的膠黏性為良好。

又，於實施例 24 中，與實施例 1 同樣地測定環氧樹脂組成物的剪切黏度 η^* ，結果在 80℃ 開始反應，由於黏度開始上升，無法測定在 100℃ 的剪切黏度 η^* 。實施例 24 為在 80℃ 測定環氧樹脂組成物的剪切黏度 η^* 。

(比較例 1~6)

除了如表 6 中所示地變更組成以外，與實施例 1 同樣地得到環氧樹脂組成物、預浸漬物及纖維強化複合材料。

與實施例 1 同樣地目視評價比較例 1~6 中所得之纖維強化複合材料的外觀品質，結果看到「波動」或「極光」等的外觀不均，外觀品質差。

(比較例 7、8)

除了如表 7 中所示地變更組成以外，與實施例 13 同樣地得到環氧樹脂組成物、預浸漬物及纖維強化複合材料。

與實施例 1 同樣地目視評價比較例 7、8 中所得之纖維強化複合材料的外觀品質，結果看到「波動」或「極光」等的外觀不均，外觀品質差。

表 1

構成要素[A]	成分		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6
構成要素[B]	Torayca T700SC-12000	Wf	67	67	67	67	67	67
	Epoto YD128		20	20	20	35	35	30
	jER1001		50	50	40	30	30	35
	jER154		30	30	40	35	35	35
構成要素[C]	DICY7		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	Omicure 24		2	2	2	2	2	2
	3,3'-DAS		—	—	—	—	—	—
	Rikacid MH700		—	—	—	—	—	—
構成要素[D]	TPP		—	—	—	—	—	—
		粒徑	折射率n ₁					
	Techpolymer SBX-12	苯乙烯・二乙烯基苯樹脂	12μm	—	—	—	15	30
	Dimicbeads UCN-5150D	交聯聚胺基甲酸酯	15μm	30	50	10	—	—
構成要素[E]	Chemisnow SGP-150C	苯乙烯・二乙烯基苯樹脂	—	—	—	—	—	—
	三菱破黑RCF#10		—	—	—	1	—	—
	三菱破黑RCF#40		1	2	1	—	1	—
	三菱破黑#990		—	—	—	—	—	2
構成要素[F]	Vynilec K	PVF	—	—	—	6	4	3
樹脂物性	有無構成要素[F]的固體成分		—	—	—	無	無	無
	自預浸漬物表面起預浸漬物平均厚度10%的範圍中有無構成要素[A]		無	無	無	無	無	無
	自預浸漬物表面起相當於預浸漬物平均厚度20%之範圍中所存在的構成要素[D]之存在量(質量%)		93	90	88	93	91	90
	折射率：n ₁ /n ₀ (n ₁ /n ₀) ⁻¹		0.94	0.94	0.94	0.94	1	1
	在100℃下的剪切黏度η*(Pa·s)		2.7	3	2.4	9.8	8.2	8.4
	膠黏值(N)		4.9	4.9	4.9	17.6	16.7	14.7
	成形品外觀(有無外觀不均)		無	無	無	無	無	無

*1：不含構成要素[F]時為 n₁/n₀，含有構成要素[F]時為 n₁/n₀'
*2：在 80℃ 下的剪切黏度

表 2

構成要素	成分		實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
	構成要素[A]	構成要素[B]						
構成要素[B]	Torayca T700SC-12000	Wf	67	67	67	67	67	67
	Epoto YD128		30	20	100	30	30	20
	jER1001		35	40	0	35	35	40
	jER154		35	40	0	35	35	40
構成要素[C]	DICY7		3.5	3.5	3.5	3.5	—	—
	Omicure 24		2	2	2	2	—	—
	3,3'-DAS		—	—	—	—	27	—
	Rikacid MH700		—	—	—	—	—	70
構成要素[D]	TPP		—	—	—	—	—	1
		粒徑						
	Techpolymer SBX-12	12µm	50	10	70	—	30	30
	Dimicbeads UCN-5150D	15µm	—	—	—	—	—	—
構成要素[E]	Chemisnow SGP-150C	55µm	—	—	—	30	—	—
	三菱破黑 RCF#10	75nm	—	—	—	—	—	—
	三菱破黑 RCF#40	24nm	1	1	5	1	1	1
	三菱破黑 #990	16nm	—	—	—	—	—	—
構成要素[F]	Vinylec K	PVF	3	1	10	3	3	6
	有無構成要素[F]的固體成分		無	無	無	無	無	無
	自預浸漬物表面起預浸漬物平均厚度 10%的範圍中有無構成要素[A]		無	無	無	無	無	無
	自預浸漬物表面起相當於預浸漬物平均厚度 20%之範圍中所存在的構成要素[D]之存在量(質量%)		89	87	85	87	88	90
樹脂物性	折射率： $n_1/n_0 (n_1/n_0)^{*1}$		1	1	1	1	1	1
	在 100°C 下的剪切黏度 η^* (Pa·s)		8.5	2.5	9.9	8.4	3.2	2.2 ^{*2}
	膠黏值(N)		14.7	3.9	19.6	15.7	12.7	4.9
	成形品外觀(有無外觀不均)		無	無	無	無	無	無

*1：不含構成要素[F]時為 n_1/n_0 ，含有構成要素[F]時為 n_1/n_0'

*2：在 80°C 下的剪切黏度

表 3

構成要素	構成要素[A]	成分		實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18
		Torayca T700SC-12000	Wf	67	67	67	67	67	67
環氧樹脂組成物 1	構成要素[B]	Epototo YD128		20	20	20	35	35	30
		jER1001		50	50	40	30	30	35
		jER154		30	30	40	35	35	35
		DICY7		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	構成要素[C]	Omicure 24		2	2	2	2	2	2
		3,3'-DAS		—	—	—	—	—	—
		Rikacid MH700		—	—	—	—	—	—
		TPP		—	—	—	—	—	—
	構成要素[E]	三菱碳黑 RCF#10	粒徑	—	—	—	1	—	—
			75nm	—	—	—	—	—	—
環氧樹脂組成物 2	構成要素[F]	三菱碳黑 RCF#40		1	2	3	—	1	—
		三菱碳黑 #990		—	—	—	—	—	2
		Vinylec K	粒徑	—	—	—	8	8	6
			—	—	—	—	—	—	—
	構成要素[B]	Epototo YD128		20	20	20	35	35	30
		jER1001		50	50	40	30	30	35
		jER154		30	30	40	35	35	35
		DICY7		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	構成要素[C]	Omicure 24		2	2	2	2	2	2
		3,3'-DAS		—	—	—	—	—	—
環氧樹脂組成物 2	構成要素[D]	Rikacid MH700		—	—	—	—	—	—
		TPP		—	—	—	—	—	—
		Techpolymer SBX-12	粒徑	—	—	—	—	—	—
			12μm	—	—	—	—	—	—
	構成要素[E]	交聯聚胺基甲酸酯		20	55	70	20	—	—
		Chemisnow SGP-150C		—	—	—	—	—	—
		三菱碳黑 RCF#10	粒徑	—	—	—	1	—	—
			75nm	—	—	—	—	—	—
	構成要素[F]	三菱碳黑 RCF#40		1	2	3	—	1	—
		三菱碳黑 #990		—	—	—	—	—	2
環氧樹脂組成物 2	構成要素[F]	Vinylec K		—	—	—	4.5	1	1
		PVF		—	—	—	—	—	—
		Techpolymer SBX-12	粒徑	—	—	—	—	—	—
			12μm	—	—	—	—	—	—
	構成要素[G]	交聯聚胺基甲酸酯		20	55	70	20	—	—
		Chemisnow SGP-150C		—	—	—	—	—	—
		三菱碳黑 RCF#10	粒徑	—	—	—	1	—	—
			75nm	—	—	—	—	—	—
	構成要素[H]	三菱碳黑 RCF#40		1	2	3	—	1	—
		三菱碳黑 #990		—	—	—	—	—	2
環氧樹脂組成物 2	構成要素[H]	Vinylec K		—	—	—	4.5	1	1
		PVF		—	—	—	—	—	—
		Techpolymer SBX-12	粒徑	—	—	—	—	—	—
			12μm	—	—	—	—	—	—
	構成要素[I]	交聯聚胺基甲酸酯		20	55	70	20	—	—
		Chemisnow SGP-150C		—	—	—	—	—	—
		三菱碳黑 RCF#10	粒徑	—	—	—	1	—	—
			75nm	—	—	—	—	—	—
	構成要素[J]	三菱碳黑 RCF#40		1	2	3	—	1	—
		三菱碳黑 #990		—	—	—	—	—	2

表 4

構成		成分		實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24
構成要素 [A]	構成要素 [B]	構成要素 [C]	構成要素 [D]	構成要素 [E]	構成要素 [F]	構成要素 [G]	構成要素 [H]	構成要素 [I]	構成要素 [J]
環氧樹脂組成物 1	構成要素 [A]	Torayca T700SC-12000	Wf	67	20	100	30	67	67
	構成要素 [B]	Epototo YD128	jER1001	35	40	0	35	35	35
	構成要素 [C]	Omicure 24	3,3'-DAS	2	2	2	2	2	2
環氧樹脂組成物 2	構成要素 [D]	Rikacid MH700	TPP	-	-	-	-	-	-
	構成要素 [E]	Vinylec K	PVF	6	1.5	14	6	5.5	10
	構成要素 [F]	Epototo YD128	jER1001	30	20	100	30	30	20
環氧樹脂組成物 3	構成要素 [G]	jER154	DICY7	35	40	0	35	35	40
	構成要素 [H]	Omicure 24	3,3'-DAS	2	2	2	2	2	2
環氧樹脂組成物 4	構成要素 [I]	Rikacid MH700	TPP	-	-	-	-	-	-
	構成要素 [J]	Techpolymer SBX-12	苯乙烯・二乙烯基苯樹脂	70	20	25	-	55	55
環氧樹脂組成物 5	構成要素 [K]	Dimicbeads UCN-5150D	交聯聚胺基甲酸酯	-	-	-	-	-	-
	構成要素 [L]	Chemisnow SGP-150C	苯乙烯・二乙烯基苯樹脂	-	-	-	55	-	-
環氧樹脂組成物 6	構成要素 [M]	三菱破黑 RCF#10	75nm	-	-	-	-	-	-
	構成要素 [N]	三菱破黑 RCF#40	24nm	1	1	1	1	1	1
環氧樹脂組成物 7	構成要素 [O]	三菱破黑 #990	16nm	-	-	-	-	-	-
	構成要素 [P]	Vinylec K	PVF	0.5	0.5	6.5	1	1	2.5

表 5

	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24
有無構成要素[F]的固體成分	—	—	—	無	無	無	無	無	無	無	無	無
自預浸漬物表面起預浸漬物平均厚度10%的範圍中有無構成要素[A]	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
自預浸漬物表面起相當於預浸漬物平均厚度20%之範圍中所存在的構成要素[D]之存在量(質量%)	95	92	90	95	93	93	92	89	88	90	91	92
折射率： n_1/n_0 (n_1/n_0)*1	0.94	0.94	0.94	0.94	1	1	1	1	1	1	1	1
在 100°C 下的剪 環氧樹脂組成物 1	2.1	2.1	2.3	9.4	9.4	8.0	8.0	3.8	10.0	8.0	2.9	2.0*2
切黏度 η^* (Pa·s) 環氧樹脂組成物 2	3.4	4.2	5.0	10.0	7.8	8.8	9.2	2.4	7.6	8.6	3.7	2.5*2
膠黏值(N)	4.7	4.5	4.8	16.8	15.6	13.8	13.6	3.5	19.8	14.9	12.0	3.9
成形品外觀(有無外觀不均)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

*1：不含構成要素[F]時為 n_1/n_0 ，含有構成要素[F]時為 n_1/n_0 ，

*2：在 80°C 下的剪切黏度

表 6

構成	成分		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
構成要素[A]	Torayca T700SC-12000	Wf	67	67	67	67	67	67
構成要素[B]	Epototo YD128		30	35	35	35	35	35
	jER1001		35	30	30	30	30	30
	jER154		35	35	35	35	35	35
構成要素[C]	DICY7		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	Omicure 24		2	2	2	2	2	2
構成要素[D]		粒徑						
	Techpolymer SBX-12	苯乙烯・二乙烯基苯樹脂	—	—	30	—	—	—
	Spherichel 110P8	中空玻璃	—	—	—	30	—	—
	Admafine SO-C6	矽石	—	—	—	—	30	—
	Admafine AO-509	氧化鋁	—	—	—	—	—	30
構成要素[E]	三菱破黑 RCF#40		—	1	—	1	1	1
	三菱破黑#990		—	—	—	—	—	—
構成要素[F]	Vinylec K	PVF	3	6	3	3	3	3
樹脂物性	有無構成要素[F]的固體成分		無	無	無	無	無	無
	自預浸漬物表面起預浸漬物平均厚度 10%的範圍中有無構成要素[A]		有	有	無	無	無	無
	自預浸漬物表面起相當於預浸漬物平均厚度 20%之範圍中所存在的構成要素[D]之存在量(質量%)		—	—	85	87	88	87
	折射率： $n_1/n_0(n_1/n_0)^{*1}$		—	—	1	0.63	0.92	1.1
	在 100℃ 下的剪切黏度 η^* (Pa·s)		7	9	8.1	8.4	8.1	8
	膠黏值(N)		16.7	17.6	14.7	13.7	12.7	14.7
成形品外觀(有無外觀不均)			有	有	有	有	有	有

*1：不含構成要素[F]時為 n_1/n_0 ，含有構成要素[F]時為 n_1/n_0'

表 7

構成		成分		比較例 7	比較例 8
環氧樹脂組成物 1	構成要素[A]	Torayca T700SC-12000	Wf	67	67
	構成要素[B]	Epototo YD128		30	35
		jER1001		35	30
		jER154		35	35
	構成要素[C]	DICY7		3.5	3.5
環氧樹脂組成物 2	構成要素[E]	Omicure 24		2	2
			粒徑		
		三菱碳黑 RCF#40	24nm	—	1
		Vynylec K	PVF	3	6
		Epototo YD128		30	30
樹脂物性	構成要素[F]	jER1001		35	35
		jER154		35	35
		DICY7		3.5	3.5
		Omicure 24		2	2
			粒徑		
樹脂物性	構成要素[E]	三菱碳黑 RCF#40	24nm	—	1
		Vynylec K	PVF	3	6
	構成要素[F]	有無構成要素[F]的固體成分		—	—
		自預浸漬物表面起預浸漬物平均厚度 10%的範圍中有無構成要素[A]		有	有
	構成要素[F]	自預浸漬物表面起相當於預浸漬物平均厚度 20%之範圍中所存在的構成要素[D]之存在量(質量%)		—	—
		折射率： n_1/n_0 (n_1/n_0')		—	—
	構成要素[F]	在 100℃ 下的剪切黏度 η^* (Pa·s)		7	9
		環氧樹脂組成物 1		7	9
	構成要素[F]	膠黏值(N)		16.7	17.6
		成形品外觀(有無外觀不均)		有	有

[產業上的利用可能性]

藉由本發明的預浸漬物，可得到活用強化纖維的纖維目之外觀設計性優異之纖維強化複合材料。此纖維強化複合材料係可廣泛利用於運動或產業用途，提高附加價值。由本發明的預浸漬物所得之纖維強化複合材料係可特別適用作為電子電力零件殼體。

【圖式簡單說明】

無。

● 【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種預浸漬物，其係含有下述構成要素[A]~[E]之預浸漬物，其中該預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 10%之範圍係由構成要素[B]~[E]所構成，而且滿足下述條件(I)；

[A]：強化纖維

[B]：在 1 分子內具有 2 個以上的環氧基之環氧樹脂

[C]：能將構成要素[B]硬化之化合物

[D]：折射率在 1.49~1.61 的範圍之交聯樹脂粒子

[E]：碳黑

條件(I)：將包含構成要素[B]及構成要素[C]之樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0 與構成要素[D]的折射率 n_1 之關係為 $0.92 \leq n_1/n_0 \leq 1.05$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之預浸漬物，其中構成要素[D]的 85 質量%以上係存在於該預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 20%之範圍。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物，其係更含有構成要素[F]之預浸漬物，該預浸漬物之自表面起相當於該預浸漬物的平均厚度 10%之範圍係由構成要素[B]~[F]所構成，而且滿足下述條件(II)；

[F]：滿足下述條件(i)的熱塑性樹脂

條件(i)：於構成要素[B]中摻合構成要素[F]，在 160℃ 的溫度下加熱 30 分鐘所得之樹脂組成物中，0.1 μ m 以上的構成要素[F]之固體成分不存在；

條件(II)：將包含構成要素[B]、構成要素[C]及構成要素[F]之樹脂組成物硬化而得之環氧樹脂硬化物的折射率 n_0' 與構成要素[D]的折射率 n_1 之關係為 $0.92 \leq n_1/n_0' \leq 1.05$ 。

- 4.如申請專利範圍第 3 項之預浸漬物，其中包含構成要素[B]~[E]及構成要素[F]之環氧樹脂組成物在 100℃ 的剪切黏度 η^* 係在 2~20 Pa·s 之範圍。
- 5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物，其中包含構成要素[B]~[E]之環氧樹脂組成物在 100℃ 的剪切黏度 η^* 係在 2~20 Pa·s 之範圍。
- 6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物，其中構成要素[D]的體積平均粒徑係在 10~60 μm 之範圍。
- 7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物，其中構成要素[E]的體積平均粒徑係在 1~80 nm 之範圍。
- 8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物，其中構成要素[D]係選自包含環氧樹脂、聚苯乙烯及聚胺基甲酸酯之群組中的至少一種。
- 9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物，其中相對於 100 質量份的構成要素[B]，含有 10~70 質量份的構成要素[D]。
- 10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物，其中相對於 100 質量份的構成要素[B]，含有 1~5 質量份的構成要素[E]。
- 11.如申請專利範圍第 3 項之預浸漬物，其中相對於 100 質量份的構成要素[B]，含有 1~10 質量份的構成要素

[F]。

12.如申請專利範圍第 1 或 2 項之預浸漬物，其中構成要素 [A]係碳纖維。

13.一種如申請專利範圍第 1、2、5 至 10、12 項中任一項之預浸漬物之製造方法，其中首先將包含構成要素 [B]、構成要素 [C]、構成要素 [E]且不含有構成要素 [D]之樹脂薄膜 1，自構成要素 [A]的兩側或單側含浸，而得到預浸漬物前驅體後，藉由將包含構成要素 [B]~[E]之樹脂薄膜 2 貼附於該預浸漬物前驅體的兩側或單側，而得到預浸漬物。

14.一種如申請專利範圍第 3、4、11 項中任一項之預浸漬物之製造方法，其中首先將包含構成要素 [B]、構成要素 [C]、構成要素 [E]及構成要素 [F]且不含有構成要素 [D]之樹脂薄膜 1，自構成要素 [A]的兩側或單側含浸，而得到預浸漬物前驅體後，藉由將包含構成要素 [B]~[E]及構成要素 [F]之樹脂薄膜 2 貼附於該預浸漬物前驅體的兩側或單側，而得到預浸漬物。

15.一種纖維強化複合材料，其係使如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之預浸漬物硬化而得。