



(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 I545155 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：103139840

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01)

C08G59/50 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/05 日本

2012-128322

2013/03/27 日本

2013-067300

(71)申請人：三菱麗陽股份有限公司(日本) MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：原田行弘 HARADA, YUKIHIRO (JP)；岡本敏 OKAMOTO, SATOSHI (JP)；成守
絢太 NARUMORI, KENTA (JP)；佐野智雄 SANO, TOMOO (JP)；伊藤彰浩 ITO,
AKIHIRO (JP)；杉浦正行 SUGIURA, MASAYUKI (JP)；岸川龍広 KISHIKAWA,
TATSUHIRO (JP)；加藤慎也 KATOU, SHINYA (JP)；北早苗 KITA, SANA E (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 101501132A

WO 2011/037239A1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 96 頁

(54)名稱

環氧樹脂組成物、預浸絲束、複合材料補強壓力容器以及鋼腱

EPOXY RESIN COMPOSITION, TOW PREPREG, PRESSURE VESSEL REINFORCED BY
COMPOSITE MATERIAL AND TENDON

(57)摘要

本發明提供一種環氧樹脂組成物，該環氧樹脂組成物含有下述成分(A1)~成分(C1)，並且相對於該成分(A1)100 質量份，該成分(B1)的含量為 8 質量份~20 質量份，相對於該成分(A1)100 質量份，該成分(C1)的含量為 12 質量份~110 質量份。

成分(A1)：環氧樹脂

成分(B1)：三鹵化硼胺錯合物

成分(C1)：橡膠粒子

An epoxy resin composition is provided, which includes the following: component (A1) ~ component (C1), wherein with respect to 100 parts by weight of the component (A1), a content of the component (B1) is 8 ~ 20 parts by weight and a content of the component (C1) is 12 ~ 110 parts by weight.

Component (A1): epoxy resin

Component (B1): boron trihalide amine complex

Component (C1): rubber particle

指定代表圖：

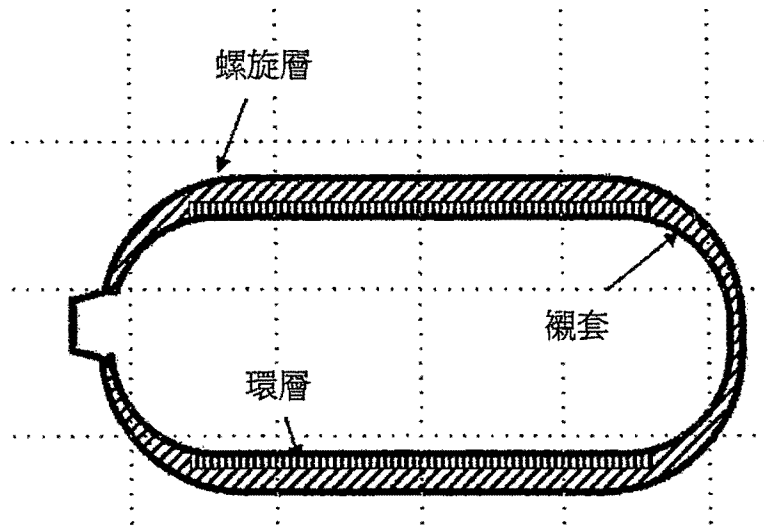


圖 1

發明摘要

※ 申請案號：103139840 (由 102119686 分案)

※ 申請日：102. 6. 4 ※IPC 分類：C08L63/00 2005.01

C08G51/50 2005.01

C08J5/24 2005.01

【發明名稱】

環氧樹脂組成物、預浸絲束、複合材料補強壓力容器以及鋼腱

EPOXY RESIN COMPOSITION, TOW PREPREG, PRESSURE
VESSEL REINFORCED BY COMPOSITE MATERIAL AND
TENDON

【中文】

本發明提供一種環氧樹脂組成物，該環氧樹脂組成物含有下述成分（A1）～成分（C1），並且相對於該成分（A1）100 質量份，該成分（B1）的含量為 8 質量份～20 質量份，相對於該成分（A1）100 質量份，該成分（C1）的含量為 12 質量份～110 質量份。

成分（A1）：環氧樹脂

成分（B1）：三鹵化硼胺錯合物

成分（C1）：橡膠粒子

【英文】

An epoxy resin composition is provided, which includes the following: component (A1) ~ component (C1), wherein with respect to 100 parts by weight of the component (A1), a content of the component (B1) is 8 ~ 20 parts by weight and a content of the component (C1) is 12 ~ 110 parts by weight.

Component (A1): epoxy resin

Component (B1): boron trihalide amine complex

Component (C1): rubber particle

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【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】

環氧樹脂組成物、預浸絲束、複合材料補強壓力容器以及鋼腱

EPOXY RESIN COMPOSITION, TOW PREPREG, PRESSURE
VESSEL REINFORCED BY COMPOSITE MATERIAL AND
TENDON

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種保存穩定性優異、且硬化物的韌性及耐熱性優異的環氧樹脂組成物。

本申請案主張基於 2012 年 6 月 5 日於日本提出申請的日本專利申請案 2012-128322 號、及 2013 年 3 月 27 日於日本提出申請的日本專利申請案 2013-067300 號的優先權，在此引用其內容。

【先前技術】

【0002】 對於汽車等移動體中搭載的天然氣或氫氣的儲罐，就其輕量性的方面而言一直利用以強化纖維複合材料對罐襯套（liner）進行補強而成的壓力容器。所使用的強化纖維可使用玻璃纖維、碳纖維等。其中，碳纖維的比強度（specific strength）高且壓力容器輕量化的優點（merit）大，可較佳地用於要求較天然氣儲罐更高的耐壓性能的氫氣儲罐。

【0003】 經強化纖維複合材料補強的壓力容器通常是藉由長絲纏繞成型（FW 成形）（filament winding molding）來製作。即，所謂 FW 成形，是指以下的成型法：將 1 條或多條強化纖維束聚攏，

於其工程中一面供給、含浸基質樹脂，一面以所需的張力、角度向旋轉的罐襯套上捲繞強化纖維束來進行成形。作為強化纖維複合材料，亦可使用預先使強化纖維束中含浸有樹脂的預浸絲束（tow prepreg）來代替強化纖維束。於該情形時，於將 1 條或多條強化纖維束聚攏的工程中，不進行基質樹脂的供給、含浸，而以所需的張力、角度向旋轉的罐襯套上捲繞預浸絲束來進行成形。

【0004】 對壓力容器進行補強的強化纖維複合材料中的基質樹脂通常是使用物性高、且操作性良好的環氧樹脂組成物。對壓力容器進行補強的強化纖維複合材料中的基質樹脂必須於 FW 成形中於工程中向強化纖維束供給並含浸至該強化纖維束中。另外，於使用預浸絲束的情形時，必須使預浸絲束的退繞性、工程通過性、懸垂（drape）性良好。因此，對壓力容器進行補強的強化纖維複合材料中的基質樹脂與通常的環氧樹脂組成物相比較，黏度必須非常低。由於上述原因，廣泛使用酸酐作為環氧樹脂組成物的硬化劑（專利文獻 1、專利文獻 2、專利文獻 3）。酸酐為低黏度的液狀的硬化劑，可降低環氧樹脂組成物的黏度。

【0005】 然而，使用酸酐的環氧樹脂組成物的適用期（pot life）短，當然無法用於如預浸絲束般的中間材料。另外，於在 FW 成形的工程中供給使用酸酐的環氧樹脂組成物的情形時，必須頻繁地維護（maintenance）供給樹脂的接觸輥（kiss roll）或模具（die）、預先儲存樹脂的樹脂浴（bath）或樹脂罐、輸送樹脂的泵（pump）或配管等該些大量的設備，導致生產性大幅度地降低。

【0006】 另外，於使用如二氰二醯胺（dicyandiamide）般的固體硬化劑的情形時，雖然與酸酐相比較可獲得適用期較長的環氧樹脂組成物，但產生環氧樹脂組成物的黏度變高的問題。另外，進而若使用固體硬化劑，則容易於強化纖維複合材料中產生孔隙（void），導致壓力容器的性能降低（專利文獻 4）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

● 【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開平 8-219393 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2012-56980 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2012-63015 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2011-157491 號公報

【發明內容】

● 【0008】 鑒於上述背景，本發明的課題在於提供一種環氧樹脂組成物、預浸絲束及壓力容器，上述環氧樹脂組成物的保存穩定性優異且硬化物的耐熱性及韌性優異，對於如 FW 成形般的直接成型或如預浸絲束般的中間材料而言均可較佳地使用，上述預浸絲束的退繞性、工程通過性及懸垂性優異，上述壓力容器具有高的耐壓性能。

【0009】 爲了解決上述課題，本發明是有關於以下的項。

[1]一種環氧樹脂組成物，其含有下述成分（A1）～成分（C1），並且

相對於上述成分（A1）100 質量份，上述成分（B1）的含量

為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述成分（A1）100 質量份，上述成分（C1）的含量為 12 質量份～110 質量份；

成分（A1）：環氧樹脂

成分（B1）：三鹵化硼胺錯合物

成分（C1）：橡膠粒子。

[2] 如上述第[1]項所記載的環氧樹脂組成物，其於 30℃ 下的黏度為 0.1 Pa·s 以上、300 Pa·s 以下。

[3] 如上述第[1]項或第[2]項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述環氧樹脂組成物具有以下特性：於硬化時，硬化物中的成分（C1）的粒徑為 400 nm 以下。

[4] 如上述第[1]項至第[3]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述成分（C1）為至少包含丁二烯橡膠的橡膠粒子。

[5] 如上述第[1]項至第[4]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其更含有成分（D1）具有以下特性的聚合物：可與含有上述成分（A1）～成分（C1）的環氧樹脂組成物相容，且於使含有成分（D1）的環氧樹脂組成物硬化時，於硬化物中形成相分離結構。

[6] 如上述第[5]項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述成分（D1）為三嵌段共聚物或聚醯胺彈性體。

[7] 如上述第[1]項至第[6]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述成分（B1）為三鹵化硼胺錯合物。

[8] 如上述第[1]項至第[7]項中任一項所記載的環氧樹脂組成

物，其中上述成分（A1）為選自由分子內具有芳香族環的環氧樹脂及六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯所組成的組群中的至少一種成分。

[9] 一種環氧樹脂組成物，其含有下述成分（A2）、成分（B2）及成分（D2），並且

相對於上述成分（A2）100 質量份，上述成分（B2）的含量為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述成分（A2）100 質量份，上述成分（D2）的含量為 1 質量份～50 質量份；

成分（A2）：環氧樹脂

成分（B2）：三鹵化硼胺錯合物

成分（D2）：具有以下特性的聚合物：可與含有上述成分（A2）及成分（B2）的環氧樹脂組成物相容，且於使含有成分（D2）的環氧樹脂組成物硬化時，於硬化物中形成相分離結構。

[10] 如上述第[9]項所記載的環氧樹脂組成物，其於 30℃ 下的黏度為 0.1 Pa·s 以上、300 Pa·s 以下。

[11] 如上述第[9]項或第[10]項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述成分（D2）為三嵌段共聚物或聚醯胺彈性體。

[12] 如上述第[9]項至第[11]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述成分（B2）為三氯化硼胺錯合物。

[13] 如上述第[9]項至第[12]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述成分（A2）為選自由分子內具有芳香族環的環氧

樹脂及六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯所組成的組群中的至少一種成分。

[14] 一種環氧樹脂組成物，其含有環氧樹脂、作為三鹵化硼胺錯合物的環氧樹脂硬化劑及熱塑性樹脂，

上述環氧樹脂組成物具有以下特性：於硬化時，於硬化物中形成上述環氧樹脂組成物的硬化物相與上述熱塑性樹脂的相為海島相分離結構的相分離結構 1，

將上述相分離結構 1 的島結構作為海結構，進一步形成作為海島相分離結構的相分離結構 2。

[15] 如上述第[14]項所記載的環氧樹脂組成物，其中相對於上述環氧樹脂 100 質量份，上述環氧樹脂硬化劑的含量為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述環氧樹脂 100 質量份，上述熱塑性樹脂的含量為 1 質量份～50 質量份。

[16] 如上述第[14]項或第[15]項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述相分離結構 1 中的海結構為環氧樹脂的硬化物相，島結構為熱塑性樹脂的相。

[17] 如上述第[14]項至第[16]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述相分離結構 2 中的島結構為包含環氧樹脂的硬化物的球狀。

[18] 如上述第[14]項至第[17]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述相分離結構 1 中的島結構的長邊的長度為 50 nm

~ 300 μm 。

[19] 如上述第[14]項至第[18]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述相分離結構 2 中的島結構的長邊的長度（其中，於該島結構為球狀的情形時是指其直徑）為 10 nm~100 μm 。

[20] 如上述第[14]項至第[19]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中上述熱塑性樹脂為以下的成分（D3），

成分（D3）：選自由 S-B-M 三嵌段共聚物及 M-B-M 三嵌段共聚物所組成的組群中的至少一種嵌段共聚物，

上述 S、B 及 M 所表示的各嵌段是藉由共價鍵加以連結，

上述嵌段 M 為聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物、或相對於上述嵌段 M 的添加量（即所有單體的總質量）以單體換算計而含有至少 50 質量%的甲基丙烯酸甲酯的共聚物，

上述嵌段 B 為與嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度為 20°C 以下的嵌段，

上述嵌段 S 為與嵌段 B 及嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度高於嵌段 B 的玻璃轉移溫度的嵌段。

[21] 如上述第[14]項至第[20]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其更含有相對於上述環氧樹脂 100 質量份而為 12 質量份~110 質量份的成分（C3）橡膠粒子。

[22] 一種預浸絲束，其是使如上述第[1]項至第[21]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物含浸於強化纖維束中而成。

[23] 如上述第[22]項所記載的預浸絲束，其中上述強化纖維

束為碳纖維束。

[24] 如上述第[23]項所記載的預浸絲束，其中上述碳纖維束為將 1000 根～70000 根纖維徑為 $3\ \mu\text{m}$ ～ $12\ \mu\text{m}$ 的長絲聚集而成的碳纖維束。

[25] 如上述第[23]項或第[23]項所記載的預浸絲束，其中上述碳纖維的依據 JIS R 7601 的股線強度(strand strength)為 3500 MPa 以上。

[26] 一種複合材料補強壓力容器，其是使用如上述第[22]項至第[25]項中任一項所記載的預浸絲束而製造。

[27] 一種複合材料補強壓力容器，其是使用含浸有如上述第[1]項至第[21]項中任一項所記載的環氧樹脂組成物的強化纖維束藉由長絲纏繞成形而製造。

[28] 如上述第[27]項所記載的複合材料補強壓力容器，其為將含浸有上述環氧樹脂組成物的強化纖維束捲繞於襯套上、藉由長絲纏繞成形而製造的複合材料補強壓力容器，且上述襯套為熱塑性樹脂製。

[29] 如上述第[27]項或第[28]項所記載的複合材料補強壓力容器，其中上述強化纖維束為碳纖維束。

[30] 一種複合材料補強壓力容器，其為複合材料層將襯套的外表面被覆而成的複合材料補強壓力容器，且該複合材料層為使用如上述第[22]項至第[25]項中任一項所記載的預浸絲束而形成的層。

[31] 如上述第[30]項所記載的複合材料補強壓力容器，其中上述襯套為熱塑性樹脂製。

[32] 一種鋼腱 (tendon)，其包含使用如上述第[22]項至第[25]項中任一項所記載的預浸絲束而形成的複合材料。

[發明的效果]

【0010】 根據本發明，可提供一種保存穩定性優異、且硬化物的韌性及耐熱性優異的環氧樹脂組成物。該環氧樹脂組成物亦可較佳地用作強化纖維複合材料中的基質樹脂。即，該環氧樹脂組成物可用於體育用品、汽車、壓力容器、飛機、鋼腱等通常產業用途。尤其該環氧樹脂組成物具有以下特徵：於用於壓力容器或鋼腱的情形時，顯示出高性能。另外，於將該環氧樹脂組成物用作強化纖維複合材料中的基質樹脂的情形時，亦可將該環氧樹脂組成物與強化纖維組合而應用於如預浸料或預浸絲束般的中間材料。尤其於將該環氧樹脂組成物應用於預浸絲束的情形時，自繞線筒 (bobbin) 的退繞 (unwinding) 或工程通過性良好，且懸垂性優異。本發明的環氧樹脂組成物可用於樹脂轉注成形 (Resin Transfer Molding, RTM)、長絲纏繞成形 (FW 成形)、拉擠成形等不經由中間材料的成形，亦可將使用本發明的環氧樹脂組成物的預浸絲束用於長絲纏繞成形、拉擠成形等。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖 1 為表示使用本發明的一實施形態的環氧樹脂組成物所製

造的複合材料補強壓力容器的一例的概略剖面圖。

圖 2 為對本發明的實施例中的〈硬化物的玻璃轉移溫度測定〉方法加以說明的曲線圖，且為表示相對於溫度來繪製上述硬化物（硬化板）的 $\log G'$ ，根據 $\log G'$ 轉移前的平坦區域的近似直線與 G' 轉移的區域的近似直線之交點來求出 $G'-T_g$ 的一例的曲線圖。

圖 3 為表示本發明的實施例中的硬化物的海島相分離結構的狀態的 LSM 照片。

圖 4 為對本發明的第 3 態樣的島結構的長邊的長度的測定方法加以說明的圖。

【實施方式】

【0012】 [第 1 態樣]

本發明的第 1 態樣的環氧樹脂組成物為含有成分（A1）環氧樹脂、成分（B1）三鹵化硼胺錯合物及成分（C1）橡膠粒子的環氧樹脂組成物。以下，對各成分加以說明。

<成分（A1）>

成分（A1）為環氧樹脂。

通常，環氧樹脂的用語是作為熱硬化性樹脂的一個分類（category）的名稱、及分子內具有多個 1,2-環氧基的化合物等化學物質的分類的名稱而使用，本發明中是以後者的含意來使用。另外，環氧樹脂組成物的用語是指含有環氧樹脂、硬化劑及視情形而含有的其他成分的組成物。

上述環氧樹脂只要為分子內具有 2 個以上的環氧基的環氧樹

脂，則並無特別限制，就對硬化物賦予耐熱性的觀點而言，較佳為選自由分子內具有芳香族環的環氧樹脂及分子內具有脂肪族環的環氧樹脂所組成的組群中的至少一種環氧樹脂。

成分（A1）較佳為使用分子內具有芳香族環的二官能的環氧樹脂。藉由使用分子內具有芳香族環的二官能的環氧樹脂，可將本發明的環氧樹脂組成物的黏度調整至適於操作的範圍內。另外，可將本發明的環氧樹脂組成物的硬化物的機械特性調整至適當的範圍內。

再者，此處所謂「二官能的環氧樹脂」，是指分子內具有 2 個環氧基的化合物。

分子內具有芳香族環的二官能的環氧樹脂中的芳香族環例如可列舉：苯環、萘環、蒽環等。

分子內具有芳香族環的二官能的環氧樹脂例如可列舉：雙酚 A 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 F 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 S 二縮水甘油醚型環氧樹脂、間苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二甲酸二縮水甘油酯型環氧樹脂、雙苯氧基乙醇蒽二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚蒽二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙甲酚蒽二縮水甘油醚型環氧樹脂等，但不限定於該些環氧樹脂，進而亦可併用兩種以上的環氧樹脂。

其中，就可降低環氧樹脂組成物的黏度故操作或向強化纖維束中的含浸容易，且硬化物的耐熱性亦優異的方面而言，分子內

具有芳香族環的二官能的環氧樹脂尤佳為環氧當量為 170 g/eq 以上、200 g/eq 以下的液狀的雙酚 A 二縮水甘油醚型環氧樹脂。

【0013】 成分 (A1) 亦可使用分子內具有芳香族環的三官能或四官能的環氧樹脂。藉由使用分子內具有芳香族環的三官能或四官能的環氧樹脂作為成分 (A1)，可將本發明的環氧樹脂組成物的操作性、及本發明的環氧樹脂組成物的硬化物的耐熱性調整至適當的範圍內。

再者，此處所謂「三官能、四官能的環氧樹脂」，是指分子內具有 3 個或 4 個環氧基的化合物。

分子內具有芳香族環的三官能或四官能的環氧樹脂中的芳香族環例如可列舉：與「二官能的環氧樹脂」可具有的芳香族環相同的環。

【0014】 分子內具有芳香族環的三官能環氧樹脂具體可列舉：酚醛清漆型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基對胺基苯酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基間胺基苯酚型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基-4-胺基間甲酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基-5-胺基鄰甲酚型環氧樹脂、1,1,1-(三縮水甘油氧基苯基)甲烷型環氧樹脂等。

分子內具有芳香族環的四官能環氧樹脂例如可列舉縮水甘油胺型環氧樹脂。具體可列舉：二胺基二苯基甲烷型、二胺基二苯基砒型、間二甲苯二胺型等環氧樹脂。

其中，就可使環氧樹脂組成物的黏度相對較低故向強化纖維束中的含浸或操作變容易，且硬化物的耐熱性亦優異的方面而

言，可尤佳地使用環氧當量為 110 g/eq 以上、130 g/eq 以下的 N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷（TGDDM）型環氧樹脂。

【0015】 分子內具有芳香族環的三官能環氧樹脂及四官能環氧樹脂不限定於該些樹脂。另外，亦可將兩種以上的分子內具有芳香族環的環氧樹脂併用。

再者，於併用二官能環氧樹脂與三官能或四官能環氧樹脂作為分子內具有芳香族環的環氧樹脂的情形時，該等的比例以質量比計，較佳為選自由三官能及四官能環氧樹脂所組成的組群中的至少一種環氧樹脂：二官能環氧樹脂為 10：90～40：60，更佳為 15：85～60：40。

若二官能環氧樹脂的含量明顯多，則有時產生以下問題：難以賦予硬化物的玻璃轉移溫度為 150℃ 以上的相對較高的耐熱性等。反之，若二官能環氧樹脂的含量明顯少，則可能產生以下問題：硬化物明顯變脆，或環氧樹脂組成物的黏度變得相對較高，操作或向強化纖維束中的含浸變困難。另外，若三官能或四官能環氧樹脂的含量明顯多，則有時產生以下問題：環氧樹脂組成物的黏度變得相對較高，操作或向強化纖維束中的含浸變困難。反之，若三官能或四官能環氧樹脂的含量明顯少，則可能產生以下問題：難以賦予硬化物的玻璃轉移溫度為 150℃ 以上的相對較高的耐熱性等。

【0016】 成分（A1）亦可使用分子內具有脂肪族環的二官能～四

官能的環氧樹脂。上述環氧樹脂可列舉：於脂肪族環上縮合有環氧環的化合物、或於脂肪族環上鍵結有包含縮水甘油基等環氧基的取代基的化合物等。於脂肪族環上縮合有環氧環的化合物中的脂肪族環較佳為碳數 6 的脂肪族環，具體可列舉環己烷環等。

於脂肪族環上縮合有環氧環的化合物例如可列舉：3,4-環氧環己基甲基羧酸酯等。

於使用該些化合物作為成分（A1）的情形時，可降低環氧樹脂組成物的黏度，故操作或向強化纖維束中的含浸變容易，且硬化物的耐熱性亦優異，因此較佳。進而，於製作纖維強化複合材料的情形時，亦可獲得能適當地調整基質樹脂與強化纖維的表面之接著強度的效果，因此較佳。另外，於脂肪族環上鍵結有包含縮水甘油基等環氧基的取代基的化合物中的脂肪族環較佳為碳數 6 的脂肪族環，具體可列舉環己烷環等。

於脂肪族環上鍵結有包含縮水甘油基等環氧基的取代基的化合物例如可列舉：六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、甲基四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯等。於使用該些化合物作為成分（A1）的情形時，可降低環氧樹脂組成物的黏度，故操作或向強化纖維束中的含浸變容易，且於製作纖維強化複合材料的情形時，可適當地調整基質樹脂與強化纖維的表面之接著強度，因此較佳。上述分子內具有脂肪族環的環氧樹脂亦可併用兩種以上。

另外，亦可將分子內具有芳香族環的環氧樹脂與分子內具有脂肪族環的環氧樹脂併用而用作為成分（A1）。

如此，本發明的成分（A1）可使用各種環氧樹脂，就對硬化物賦予耐熱性的觀點而言，較佳為分子內具有芳香族環的環氧樹脂。尤其於成分（A1）100 質量份中，分子內具有芳香族環的環氧樹脂較佳為 30 質量份～100 質量份，更佳為 40 質量份～100 質量份，進而佳為 50 質量份～100 質量份，進而最佳為 60 質量份～100 質量份。

具體而言，上述分子內具有芳香族環的環氧樹脂較佳為環氧當量為 170 g/eq 以上、200 g/eq 以下的液狀的雙酚 A 二縮水甘油醚型環氧樹脂，較佳為於（A1）100 質量份中以 30 質量份～100 質量份來使用該些樹脂。

再者，成分（A1）亦可於不損及本發明效果的範圍內含有上述以外的環氧樹脂。

【0017】 <成分（B1）>

成分（B1）為三鹵化硼胺錯合物。

三鹵化硼胺錯合物較佳為包含三氯化硼或三氟化硼等鹵化硼與有機胺的錯合物。即，成分（B1）較佳為三氯化硼胺錯合物或三氟化硼胺錯合物。

具體而言，例如可列舉：三氟化硼苯胺錯合物、三氟化硼對氯苯胺錯合物、三氟化硼乙胺錯合物、三氟化硼異丙胺錯合物、三氟化硼苄胺錯合物、三氟化硼二甲胺錯合物、三氟化硼二乙胺錯合物、三氟化硼二丁胺錯合物、三氟化硼哌啶錯合物、三氟化硼二苄胺錯合物、將該些錯合物中的氟原子取代為氯原子而成的

化合物、及三氯化硼二甲基辛胺錯合物等。

該些錯合物中，尤其可較佳地使用對環氧樹脂的溶解性優異、含有錯合物的組成物的適用期優異、且工業上容易獲取的三氟化硼吡啶錯合物或三氯化硼二甲基辛胺錯合物。

藉由使用該些錯合物作為硬化劑而製作的纖維強化複合材料於基質樹脂與強化纖維的表面之接著強度方面，可獲得適於表現出優異的拉伸強度的強度。另外，於併用成分（C1）時，由於基質樹脂的韌性提高，因而藉由使用該些錯合物作為硬化劑而製作的纖維強化複合材料可獲得優異的表現出拉伸強度的效果。進而，於使用如三氟化硼吡啶錯合物、三氯化硼二甲基辛胺錯合物般的對環氧樹脂的溶解性優異的錯合物的情形時，可抑制於所製作的纖維強化複合材料中產生孔隙。藉此，纖維強化複合材料可獲得優異的表現出拉伸強度的效果。

於使用選自由分子內具有芳香族環的環氧樹脂、及於脂肪族環上鍵結有包含縮水甘油基等環氧基的取代基的化合物（特別是六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯）所組成的組群中的至少一種作為上述成分（A1）的情形時，就可於更低的溫度下於短時間內硬化的方面而言，較佳為使用三氯化硼胺錯合物作為成分（B1）。

另一方面，於使用在脂肪族環上縮合有環氧環的化合物作為上述成分（A1）的情形時，就可於更低的溫度下於短時間內硬化的方面而言，較佳為使用三氯化硼胺錯合物作為成分（B1）。

相對於本發明的環氧樹脂組成物中所含的成分（A1）100 質

量份，成分（B1）的較佳調配量通常為 8 質量份以上，較佳為 9 質量份以上，另外通常為 20 質量份以下，較佳為 18 質量份以下，更佳為 17 質量份以下。

即，相對於成分（A1）100 質量份，成分（B1）的較佳調配量較佳為 8 質量份以上、20 質量份以下，更佳為 8 質量份以上、18 質量份以下，進而更佳為 9 質量份以上、18 質量份以下，尤佳為 9 質量份以上、17 質量份以下。於成分（B1）的調配量明顯多或明顯少的情形時，可能硬化樹脂的耐熱性變低。

【0018】 <成分（C1）>

成分（C1）為橡膠粒子，是爲了提高硬化後的環氧樹脂組成物的韌性而調配。成分（C1）可較佳地使用選自由交聯橡膠粒子及核殼型橡膠粒子所組成的組群中的至少一種橡膠粒子，上述核殼型橡膠粒子是於交聯橡膠粒子的表面上接枝聚合有與構成交聯橡膠粒子的聚合物不同的聚合物而成。

關於交聯橡膠粒子，橡膠的種類並無限制，例如可使用丁二烯橡膠、丙烯酸系橡膠、矽酮橡膠、丁基橡膠、丁腈橡膠（Nitrile Butadiene Rubber，NBR）、苯乙烯丁二烯橡膠（Styrene Butadiene Rubber，SBR）、異戊二烯橡膠（Isoprene Rubber，IR）、乙丙橡膠（Ethylene Propylene Rubber，EPR）等。

交聯橡膠粒子的例子可列舉產品名 YR-500 系列（東都化成（股）製造）等。

所謂「核殼型橡膠粒子」，是指於以經交聯的橡膠狀聚合物作

爲主成分的粒子狀核成分的表面上，接枝聚合與核成分爲不同種類的殼成分聚合物，由此以殼成分將粒子狀核成分的表面的一部分或全部被覆而成的橡膠粒子。

【0019】 構成核殼型橡膠粒子的核成分可列舉與上述交聯橡膠粒子相同者。其中，由苯乙烯與丁二烯構成的交聯橡膠狀聚合物的韌性提高效果高而較佳。

【0020】 構成核殼型橡膠粒子的殼成分接枝聚合於上述核成分上，較佳爲與構成核成分的聚合物形成化學鍵。再者，此處所謂「化學鍵」，是指連結原子或離子而形成分子或結晶的原子間的鍵。尤其此處的化學鍵是指藉由兩個原子共有電子對而形成的共價鍵。

構成該殼成分的成分例如可使用：選自由丙烯酸酯系單體、甲基丙烯酸酯系單體及芳香族系乙烯系單體等所組成的組群中的至少一種進行聚合而成的聚合物。於使用由苯乙烯與丁二烯構成的交聯橡膠狀聚合物作爲核成分的情形時，殼成分可較佳地使用作爲(甲基)丙烯酸酯的甲基丙烯酸甲酯與作爲芳香族乙烯系化合物的苯乙烯的混合物。

【0021】 另外，於上述殼成分上，較佳爲導入與構成本發明的環氧樹脂組成物的成分(A1)反應的官能基，以使分散狀態變穩定。該官能基例如可列舉羥基、羧基、環氧基，其中較佳爲環氧基。導入環氧基的方法有以下方法：於上述殼成分中併用例如甲基丙烯酸-2,3-環氧丙酯而接枝聚合於核成分上的方法。

具體的市售品可列舉：使用丙烯酸系橡膠的產品名 W-5500 或產品名 J-5800（三菱麗陽（股）製造）、使用矽酮-丙烯酸系複合橡膠的產品名 SRK-200E（三菱麗陽（股）製造）、包含丁二烯-甲基丙烯酸烷基酯-苯乙烯共聚物的產品名帕拉羅伊德（Paraloid）EXL-2655（吳羽化學工業（股）製造）、包含丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物的產品名斯塔菲羅伊德（Staphyloid）AC-3355 或產品名 TR-2122（武田藥品工業（股）製造）、包含丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的產品名帕拉羅伊德（PARALOID）EXL-2611 或產品名 EXL-3387（羅門哈斯（Rohm & Haas）公司製造）等。

【0022】 橡膠粒子可於環氧樹脂組成物的製備時使用攪拌機或輥磨機等而分散於成分（A1）中，若使用預先使橡膠粒子分散於環氧樹脂中的母膠（masterbatch）型的橡膠粒子分散環氧樹脂，則不僅可縮短環氧樹脂組成物的製備時間，而且可使環氧樹脂組成物中的橡膠粒子的分散狀態良好，故較佳。進而，尤佳為橡膠粒子與環氧樹脂成分形成化學鍵或物理鍵。

此種母膠型的交聯橡膠粒子分散環氧樹脂可列舉：含有丙烯酸系橡膠的產品名 BPF307 或產品名 BPA328（日本觸媒（股）製造）；含有核殼橡膠粒子的產品名 MX-113 或產品名 MX-416，上述核殼橡膠粒子包含苯乙烯及丁二烯的共聚物的核成分、及含有甲基丙烯酸甲酯且具有與環氧樹脂反應的官能基的殼成分；含有丁二烯橡膠的產品名 MX-156；含有矽橡膠的產品名 MX-960（鐘淵（Kaneka）（股）製造）等。

再者，爲了提高硬化後的環氧樹脂組成物的韌性，尤其爲了獲得用於後述壓力容器的情形時的提高破壞壓力的效果，成分（C1）較佳爲含有丁二烯橡膠的橡膠粒子。即，較佳爲丁二烯橡膠粒子或以丁二烯橡膠粒子作爲核成分的核殼型橡膠粒子，尤佳爲以丁二烯橡膠粒子作爲核成分的核殼型橡膠粒子。

另外，本發明的環氧樹脂組成物的硬化物中的成分（C1）的粒徑較佳爲 50 nm 以上、400 nm 以下，更佳爲 50 nm 以上、300 nm 以下。硬化物中的成分（C1）的粒徑可利用以下的方法來測定。

【0023】 < 可利用掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）來確認成分（C1）的粒徑的情形 >

使用 SEM，對依據美國材料試驗學會（American Society for Testing Material，ASTM）D5045 來測定硬化樹脂的破壞韌性值時的試驗體破面（fracture surface）的任意 $100\ \mu\text{m}^2$ 的範圍進行觀察，於任意 10 處對所確認到的成分（C1）的粒徑、或成分（C1）掉落而成的凹部的直徑進行測定，將其平均值作爲成分（C1）的粒徑。

< 難以利用 SEM 來確認成分（C1）的粒徑的情形 >

將硬化樹脂板浸漬於二氯甲烷中而使成分（C1）溶出。利用掃描式探針顯微鏡對使成分（C1）溶出的硬化樹脂板的任意 $100\ \mu\text{m}^2$ 的範圍進行觀察，於任意 10 處對所確認到的成分（C1）溶出而成的凹部的直徑進行測定，將其平均值作爲成分（C1）的粒徑。

爲了將硬化物中的粒徑設定爲上述範圍內，較佳爲使用一次粒子的體積平均粒徑爲 $\circ\circ\ \text{nm}$ 以上且 400 nm 以下、更佳爲 $\circ\circ\ \text{nm}$

以上且 300 nm 以下的成分 (C1) 橡膠粒子，使用攪拌機或輥磨機等向成分 (A1) 中分散，或使用預先使成分 (C1) 分散於成分 (A1) 中而成的母膠型的橡膠粒子分散環氧樹脂，來製備環氧樹脂組成物，藉此可將上述環氧樹脂組成物的硬化物中的成分 (C1) 的粒徑控制於上述範圍內。再者，橡膠粒子的一次粒子的體積平均粒徑可利用雷射繞射/散射式粒度分析計等來測定。

相對於本發明的環氧樹脂組成物中所含的成分 (A1) 100 質量份，成分 (C1) 的較佳調配量通常為 12 質量份以上，較佳為 16 質量份以上，更佳為 20 質量份以上，另外通常為 110 質量份以下，較佳為 100 質量份以下，更佳為 80 質量份以下。

即，相對於成分 (A1) 100 質量份，成分 (C1) 的較佳調配量通常較佳為 12 質量份以上、110 質量份以下，更佳為 16 質量份以上、100 質量份以下，尤佳為 20 質量份以上、80 質量份以下。

於成分 (C1) 明顯多的情形時，有時產生以下問題：於環氧樹脂中的分散變困難，或環氧樹脂組成物變為高黏度，導致操作或向強化纖維束中的含浸變困難。反之，於成分 (C1) 明顯少的情形時，可能產生以下問題：硬化後的環氧樹脂組成物的韌性提高不充分，無法獲得本發明的效果。

【0024】 <成分 (D1)>

本發明的環氧樹脂組成物亦可更含有成分 (D1) 具有以下特性的聚合物：可與含有上述成分 (A1) ~ 成分 (C1) 的環氧樹脂組成物相容，且於含有成分 (D1) 的環氧樹脂組成物硬化時，形

成相分離結構。環氧樹脂組成物的硬化物的韌性是藉由成分 (C1) 的橡膠粒子而提高，但藉由添加成分 (D1)，可進一步提高韌性。

成分 (D1) 例如可列舉：M-B-M 三嵌段共聚物、S-B-M 三嵌段共聚物（其中，嵌段 M 為聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物、或相對於上述嵌段 M 的添加量即所有單體的總質量以單體換算計而含有至少 50 質量%的甲基丙烯酸甲酯的共聚物；嵌段 B 是將選自丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯及(甲基)丙烯酸酯中的一種以上的單體作為單體進行聚合而成的聚合物；嵌段 S 為將選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯中的一種以上的單體作為單體進行聚合而成的聚合物）等三嵌段共聚物；或聚醯胺彈性體等。

三嵌段共聚物 M-B-M 的具體例可列舉包含甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯的共聚物，具體可列舉：奈斯特蘭斯 (Nanostrength) M22 (阿魯凱瑪 (Arkema) 公司製造)、具有極性官能基的奈斯特蘭斯 (Nanostrength) M22N (阿魯凱瑪 (Arkema) 公司製造) 等。

三嵌段共聚物 S-B-M 的具體例可列舉包含苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯的共聚物，具體可列舉：奈斯特蘭斯 (Nanostrength) 123、奈斯特蘭斯 (Nanostrength) 250、奈斯特蘭斯 (Nanostrength) 012、奈斯特蘭斯 (Nanostrength) E20、奈斯特蘭斯 (Nanostrength) E40 (以上為阿魯凱瑪 (Arkema) 公司製造) 等。

聚醯胺彈性體可列舉聚醚酯醯胺嵌段共聚物或聚酯醯胺嵌段

共聚物，具體而言，例如可列舉：TPAE 系列（TPAE12、TPAE31、TPAE32、TPAE38、TPAE8、TPAE10、TPAE100、TPAE23、TPAE63、TPAE200、TPAE201 及 TP AE260）（以上為 T & K TOKA 公司製造）。

成分（D1）可將各種聚合物單獨使用一種，亦可併用兩種以上的聚合物。

相對於本發明的環氧樹脂組成物中所含的成分（A1）100 質量份，成分（D1）的較佳調配量通常為 1 質量份～50 質量份，更佳為 5 質量份～25 質量份。若成分（D1）過多，則有時產生以下問題：環氧樹脂組成物變為高黏度，操作或向強化纖維束中的含浸變困難。反之，若成分（D1）過少，則可能無法充分獲得藉由含有成分（D1）所得的效果。

【0025】 <添加劑>

進而，本發明的環氧樹脂組成物中，亦可於不損及本發明效果的範圍內，視目的而調配以下添加劑：二氧化矽粉末、埃洛希爾（Aerosil）、微球（micro balloon）、三氧化銻、氧化鋁、氧化鈦等無機粒子；磷化合物等阻燃劑；碳黑、活性炭等碳粒子；以及消泡劑；濕潤劑等。該些添加劑的含量只要為不損及本發明效果的範圍即可，相對於本發明的第 1 態樣的環氧樹脂組成物 100 重量份，理想的是 0.1 重量份以上、20 重量份以下。

【0026】 <環氧樹脂組成物>

本發明的第 1 態樣的環氧樹脂組成物以下述成分（A1）～成分（C1）作為必需成分。

成分 (A1): 環氧樹脂

成分 (B1): 三鹵化硼胺錯合物

成分 (C1): 橡膠粒子

另外，如上所述，本發明的第 1 態樣的環氧樹脂組成物除了含有上述成分 (A1) ~ 成分 (C1) 以外，亦可含有成分 (D1) 或各種添加劑等，上述成分 (D1) 為具有以下特性的聚合物：可與含有上述成分 (A1) ~ 成分 (C1) 的環氧樹脂組成物相容，且於含有成分 (D1) 的環氧樹脂組成物硬化時，形成相分離結構。

此種環氧樹脂組成物只要依據公知的方法來製備即可，例如只要依據日本專利特開 2012-25892 號公報或 WO2011/037239 號公報等中記載的方法來製備即可。

【0027】 本發明的第 1 態樣的環氧樹脂組成物於 30℃ 下的黏度較佳為 300 Pa·s 以下，更佳為 150 Pa·s 以下。若黏度超過 300 Pa·s，則有時環氧樹脂組成物變為高黏度，故操作或向強化纖維束中的含浸變困難，或於製成預浸絲束的情形時，於自繞線筒的退繞、工程通過性、懸垂性方面產生問題。

再者，黏度的下限值通常為 0.1 Pa·s 左右，其原因在於：於預浸絲束通過工程時或 FW 成形時，產生供給於強化纖維束的環氧樹脂組成物脫落等問題；或於 FW 成形中將預浸絲束或被供給有樹脂的強化纖維束捲繞於芯棒 (Mandrel) 或襯套上時，產生於襯套或複合材料補強壓力容器上環氧樹脂組成物滴落等問題。

即，本發明的第 1 態樣的環氧樹脂組成物於 30℃ 下的黏度較

佳爲 0.1 Pa·s 以上、300 Pa·s 以下，更佳爲 0.1 Pa·s 以上、150 Pa·s 以下。

再者，本發明的第 1 態樣的環氧樹脂組成物於 30℃ 下的黏度範圍只要將測定對象設定於 30℃ 時的黏度爲上述範圍即可，即便爲於 30℃ 以外的測定條件下顯示出上述範圍外的黏度的環氧樹脂組成物，只要爲設定於 30℃ 時的黏度在上述範圍內的環氧樹脂，則包括在本發明的範圍內。

爲了將組成物的黏度設定爲上述範圍內，較佳爲分別以上文所述的比例而含有上述成分（A1）～成分（C1）。

【0028】 環氧樹脂組成物的黏度可藉由以下方法來測定。

＜環氧樹脂組成物的黏度測定方法＞

於以下的測定條件下測定樹脂組成物升溫時的黏度，求出 30℃ 時的黏度。

測定條件

裝置：AR-G2（TA 儀器（TA Instruments）公司製造）

使用板：35 mm Φ 平行板

板間隙：0.5 mm

測定頻率：10 rad/sec

升溫速度：2℃/min

應力：3000 dynes/cm²

【0029】 [第 2 態樣]

本發明的第 2 態樣的環氧樹脂組成物含有下述成分（A2）、成

分 (B2) 及成分 (D2)，且相對於上述成分 (A2) 100 質量份，含有 12 質量份～110 質量份的成分 (B2) 及 1 質量份～50 質量份的成分 (D2)。

成分 (A2)：環氧樹脂

成分 (B2)：三鹵化硼胺錯合物

成分 (D2)：可與含有上述成分 (A2) 及成分 (B2) 的環氧樹脂組成物相容、且於硬化後形成相分離結構的聚合物

【0030】 以下，對各成分加以說明。

本發明的第 2 態樣的成分 (A2) 為環氧樹脂，可列舉與上述第 1 態樣中列舉的成分 (A1) 相同的環氧樹脂。

成分 (A2) 較佳為選自由分子內具有芳香族環的環氧樹脂及六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯所組成的組群中的至少一種成分。

【0031】 本發明的第 2 態樣的成分 (B2) 為三鹵化硼胺錯合物，可列舉與上述第 1 態樣中列舉的成分 (B1) 相同的三鹵化硼胺錯合物。

成分 (B2) 可列舉三氯化硼胺錯合物或三氟化硼胺錯合物，較佳為三氯化硼胺錯合物。

【0032】 本發明的第 2 態樣的成分 (D2) 為具有以下特性的聚合物：可與含有上述成分 (A2) 及成分 (B2) 的環氧樹脂組成物相容，且於含有成分 (D2) 的環氧樹脂硬化時，於硬化物中形成相分離結構。

成分 (D2) 可列舉與上述第 1 態樣中列舉的成分 (D1) 相同

的聚合物。

成分（D2）較佳為選自由三嵌段共聚物及聚醯胺彈性體所組成的組群中的至少一種成分。

【0033】 相對於成分（A2）100 質量份，成分（B2）的較佳調配量較佳為 8 質量份以上、20 質量份以下，更佳為 8 質量份以上、18 質量份以下，進而佳為 9 質量份以上、18 質量份以下，尤佳為 9 質量份以上、17 質量份以下。

相對於成分（A2）100 質量份，成分（D2）的較佳調配量較佳為 1 質量份～50 質量份，更佳為 5 質量份～25 質量份。

【0034】 本發明的第 2 態樣的環氧樹脂組成物亦可於不損及本發明效果的範圍內更含有添加劑。添加劑可列舉與上述第 1 態樣中列舉的添加劑相同的添加劑。

相對於本發明的第 2 態樣的環氧樹脂組成物 100 重量份，添加劑的含量理想的是 20 重量份以下。

本發明的第 2 態樣的環氧樹脂組成物於 30℃ 下的黏度較佳為 0.1 Pa·s 以上、300 Pa·s 以下，更佳為 0.1 Pa·s 以上、150 Pa·s 以下。

【0035】 [第 3 態樣]

本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物為含有環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑及熱塑性樹脂的環氧樹脂組成物，上述環氧樹脂組成物為具有以下特性的環氧樹脂組成物：於硬化時，於硬化物中，上述環氧樹脂的硬化物相與上述熱塑性樹脂的相形成海島相分離結構（即相分離結構 1），並且將上述相分離結構 1 中的島結構作

為海結構，進一步形成海島相分離結構（相分離結構 2）。

再者，所謂本申請案說明書及申請專利範圍中的「海島相分離結構」，為相分離結構的一種。例如於將兩種樹脂混合並使其硬化時，若混合比率有偏差，則形成大量成分成為連續相、少量成分成為孤立相的結構。此時，將連續相稱為「海結構」，將孤立相稱為「島結構」。

【0036】 本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物於硬化時，硬化物如此般形成特殊的相分離結構，藉此可具有高的韌性及耐熱性。因此，本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物可與上述第 1 態樣及第 2 態樣的環氧樹脂組成物同樣地較佳地用作強化纖維複合材料中的基質樹脂。

上述相分離結構 1 中，較佳為海結構為環氧樹脂的硬化物相，島結構為熱塑性樹脂的相。另外，上述相分離結構 2 中，較佳為島結構為環氧樹脂的硬化物相，尤佳為球狀。

一般認為藉由海結構及島結構分別為此種相，可具有高的韌性及耐熱性。再者，「環氧樹脂的硬化物相」亦可於不破壞該相的範圍內含有來源於環氧樹脂及環氧樹脂硬化劑的成分以外的成分，「熱塑性樹脂的相」亦同樣地可於不破壞該相的範圍內含有熱塑性樹脂以外的成分。

上述相分離結構 1 中的島結構的長邊的長度並無特別限制，較佳為 50 nm～300 μ m，更佳為 50 nm～200 μ m，進而佳為 50 nm～100 μ m。

藉由上述相分離結構 1 中的島結構的長邊的長度為該範圍，有以下優點：上述環氧樹脂組成物的硬化物中的龜裂容易向島相伸展，龜裂伸展距離伸長，硬化物的韌性值提高。另外，相分離結構 2 中的島結構的長邊的長度（其中，於上述島結構為球狀的情形時是指其直徑）只要不超過上述相分離結構 1 的島結構（即，相分離結構 2 的海結構）的尺寸，則並無特別限制，較佳為 10 nm～100 μm，更佳為 10 nm～50 μm，進而佳為 10 nm～30 μm。

藉由相分離結構 2 中的島結構的長邊的長度為該範圍，有以下優點：上述環氧樹脂組成物的硬化物中的龜裂容易向島相伸展，且相較於大的島相，小的島相的龜裂伸展距離伸長，硬化物的韌性值提高。

【0037】 用以形成此種特定的海島結構的上述樹脂組成物的硬化條件並無特別限制，例如若將升溫速度設定為 1℃/min（分鐘）以下，將硬化溫度設定為 110℃～135℃ 左右，則組成物的硬化速度變適當，容易獲得所需的相分離結構。

再者，此處所謂「長邊的長度」，是指島結構的最長部分的長度。

測定長邊的長度時，如本申請案實施例所記載般，首先使用環氧樹脂組成物來製作硬化板，並利用雷射掃描顯微鏡對其剖面進行觀察，將島結構的各短邊的最短距離連結，將以線將其中心相連的長度設定為長邊。將島結構的長邊的長度的測定例示於圖 4 中。

相對於上述環氧樹脂 100 質量份，本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物較佳為含有 8 質量份～20 質量份的上述環氧樹脂硬化劑、及 1 質量份～50 質量份的上述熱塑性樹脂。

尤其組成物中所含的各成分較佳為以下記載的種類及量。

【0038】 以下，對各成分依序進行說明。

本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物中所含的環氧樹脂（以下有時稱為成分（A3））可列舉與上述第 1 態樣中列舉的成分（A1）相同的環氧樹脂。成分（A3）較佳為選自分子內具有芳香族環的環氧樹脂及六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯中的至少一種成分。

【0039】 本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物中所含的環氧樹脂硬化劑（以下有時稱為成分（B3））可列舉與上述第 1 態樣中列舉的成分（B1）相同的三鹵化硼胺錯合物。成分（B3）可列舉三氯化硼胺錯合物或三氟化硼胺錯合物，較佳為三氯化硼胺錯合物。

相對於成分（A3）100 質量份，成分（B3）的較佳調配量較佳為 8 質量份以上、20 質量份以下，更佳為 8 質量份以上、18 質量份以下，進而佳為 9 質量份以上、18 質量份以下，尤佳為 9 質量份以上、17 質量份以下。

【0040】 本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物中所含的熱塑性樹脂可列舉成分（D3）具有以下特性的聚合物：可與含有上述成分（A3）及成分（B3）的環氧樹脂組成物相容，且於使含有成分（D3）的環氧樹脂硬化時，於硬化物中形成相分離結構。

具體而言，成分（D3）較佳為選自由 S-B-M 三嵌段共聚物及

M-B-M 三嵌段共聚物所組成的組群中的至少一種嵌段共聚物。

此處，上述 S、B 及 M 所表示的各嵌段是藉由共價鍵加以連結。

嵌段 M 為聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物、或相對於上述嵌段 M 的添加量即所有單體的總質量以單體換算計而含有至少 50 質量% 的甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

嵌段 B 為與嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度為 20°C 以下的嵌段，為將選自丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯及(甲基)丙烯酸酯中的至少一種單體聚合而成的聚合物。

嵌段 S 為與嵌段 B 及嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度高於嵌段 B 的玻璃轉移溫度的嵌段，為將選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯中的至少一種單體聚合而成的聚合物。

三嵌段共聚物 M-B-M 的具體例可列舉包含甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯的共聚物，具體可列舉：奈斯特蘭斯 (Nanostrength) M22 (阿魯凱瑪 (Arkema) 公司製造)、具有極性官能基的奈斯特蘭斯 (Nanostrength) M22N (阿魯凱瑪 (Arkema) 公司製造) 等。

三嵌段共聚物 S-B-M 的具體例可列舉包含苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯的共聚物，具體可列舉：奈斯特蘭斯 (Nanostrength) 123、奈斯特蘭斯 (Nanostrength) 250、奈斯特蘭斯 (Nanostrength) 012、奈斯特蘭斯 (Nanostrength) E20、奈斯特蘭斯 (Nanostrength)

E40（以上為阿魯凱瑪（Arkema）公司製造）等。

成分（D3）可將各種聚合物以單獨一種來使用，亦可併用兩種以上的聚合物。

相對於本發明的第 3 環氧樹脂組成物中所含的成分（A3）100 質量份，成分（D3）的較佳調配量通常為 1 質量份～50 質量份，更佳為 5 質量份～25 質量份。

【0041】 本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物亦可更含有成分（C3）橡膠粒子。

成分（C3）可列舉與上述第 1 態樣中列舉的（C1）成分相同的橡膠粒子。

相對於成分（A3）100 質量份，成分（C3）的較佳調配量較佳為 12 質量份以上、110 質量份以下，更佳為 16 質量份以上、100 質量份以下，尤佳為 20 質量份以上、80 質量份以下。

本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物亦可於不損及本發明效果的範圍內更含有添加劑。添加劑可列舉與上述第 1 態樣中列舉的添加劑相同的添加劑。

相對於本發明的第 3 態樣的環氧樹脂組成物 100 重量份，添加劑的含量理想的是 20 重量份以下。

【0042】 <預浸絲束>

所謂預浸絲束，是指使數千根～數萬根長絲朝一個方向排列而成的強化纖維束中含浸樹脂組成物所得的窄幅的中間基材。本發明的預浸絲束是藉由使強化纖維束中含浸上述本發明的環氧樹

脂組成物而獲得。構成該強化纖維束的長絲的纖維徑及根數並無特別限制，纖維徑較佳為 $3\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ，根數較佳為 1,000 根～70,000 根。

再者，本發明中所謂「纖維徑」，是指各纖維的剖面的等面積圓近似直徑。

若纖維徑小於 $3\ \mu\text{m}$ ，則例如有時長絲於各種加工製程中，於輥或繞線筒等的表面上發生橫向移動時，被切斷或起毛；若纖維徑超過 $100\ \mu\text{m}$ ，則有長絲變硬而彎曲性降低的傾向。

【0043】 本發明的強化纖維束可使用：玻璃纖維、碳纖維、芳族聚醯胺（aramid）纖維、石墨纖維、硼纖維等通常纖維強化複合材料中使用的強化纖維。其中，較佳為依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）R 7601 的股線強度為 3500 MPa 以上的碳纖維、石墨纖維；更佳為股線強度為 4500 MPa 以上的碳纖維、石墨纖維；進而佳為股線強度為 5000 MPa 以上的碳纖維。股線強度越強越佳。

再者，於強化纖維束為碳纖維束的情形時，較佳為長絲的纖維徑為 $3\ \mu\text{m}\sim 12\ \mu\text{m}$ ，根數為 1,000～70,000。

若纖維徑小於 $3\ \mu\text{m}$ ，則例如有時長絲於各種加工製程中，於輥或繞線筒等的表面上發生橫向移動時，被切斷或起毛。關於上限，就碳纖維的製造方面的困難性而言，通常為 $12\ \mu\text{m}$ 左右。

【0044】 <環氧樹脂組成物的含量>

預浸絲束中所含的環氧樹脂組成物的含量較佳為 20 重量%以

上、40 重量%以下。若為 20 重量%以上，則可容易地使環氧樹脂組成物充分地遍布至強化纖維束中，若為 40 重量%以下，則強化纖維複合材料的纖維含有體積率高，故可有效地表現出機械特性。為了更有效地表現出機械特性的性能，更佳為 20 重量%以上、30 重量%以下。

【0045】 <環氧樹脂組成物的硬化方法>

本發明的環氧樹脂組成物可利用公知的手段來硬化。其中，較佳為使用熱風爐等可均勻地加熱環氧樹脂組成物的周圍的加熱手段。較佳的硬化溫度及硬化時間視成分（A）及成分（B）的種類而不同，通常可藉由在 110℃～135℃ 左右下加熱 2 小時左右來進行硬化。

【0046】 本發明的預浸絲束可利用任意的公知的製造方法來製作。其中，較佳為按以下順序來製作。

<較佳的預浸絲束製造方法>

（1）於對強化纖維束的至少單面供給環氧樹脂組成物之前，預先將絲束加熱、展寬。

（2）對強化纖維束的至少單面供給環氧樹脂組成物。

（3）使所供給的環氧樹脂組成物向強化纖維束中均勻地含浸。

（4）將預浸絲束的溫度冷卻至室溫左右為止。

（5）將預浸絲束捲取至紙管等上。

【0047】 強化纖維束經展寬而為扁平形狀的情況下，與環氧樹脂

組成物的接觸面積擴大，故較為理想。展寬的方法可列舉：利用圓筒棒摩擦的方法、施加振動的方法及壓扁（squash）的方法等。進而，於將強化纖維束展寬時，預先實施加熱，以使塗佈於強化纖維束上的上漿劑軟化而使展寬變容易。較佳為將強化纖維束加熱至所塗佈的上漿劑的軟化點左右為止。進而，絲束的預加熱亦有以下用意：預先使強化纖維束的溫度上升，以於與樹脂接觸後、樹脂向強化纖維束內滲透時，使樹脂溫度不降低。若藉由加熱將強化纖維束的溫度調整為接觸前的樹脂溫度以上，則強化纖維束與樹脂接觸後的強化纖維束的溫度不會低於接觸前的樹脂溫度。加熱方法可使用：與加熱體的接觸加熱及通電加熱、介電加熱、紅外線加熱、環境加熱等非接觸加熱法的任一種。

【0048】 於本發明中，強化纖維束的展寬可在線（in line）實施亦可離線（off line）實施。例如可將市售的經展寬的帶狀強化纖維束視為經離線展寬的強化纖維束。

【0049】 環氧樹脂組成物的供給方法可列舉：樹脂浴法；旋轉輥法；紙上轉印法；日本專利特開平 09-176346 號公報、日本專利特開 2005-335296 號公報及日本專利特開 2006-063173 號公報中記載的噴嘴滴加法；日本專利特開平 08-073630 號公報、日本專利特開平 09-031219 號公報及日本專利特開平 8-73630 號公報中記載的樹脂接觸及絲束移動法。

【0050】 其中，為了容易地控制環氧樹脂組成物的供給量或實施供給，旋轉輥法、或樹脂接觸及絲束移動法作為環氧樹脂組成物

的供給方法而較佳。另外，強化纖維束的寬度通常不穩定，其展寬方式有偏差。因此，有效的是如日本專利特開平 8-73630 號公報所記載般將強化纖維束展寬後，於即將與樹脂接觸之前或與樹脂接觸時使絲束寬變窄而使寬度變穩定。具體例有以下方法：於樹脂噴出口部或其正前方的位置設置既定寬度的槽，使強化纖維束於上述槽內移動而使強化纖維束的寬度變窄。

【0051】 環氧樹脂組成物向強化纖維束中的含浸方法可使用公知的含浸方法。其中，較佳為以下方法：於加熱輥或熱板等加熱體上摩擦的方法；於供給有環氧樹脂組成物的強化纖維束空轉（free running）時於加熱爐中通過的方法；利用空氣電熱加熱、通電加熱、介電加熱、紅外線加熱等非接觸加熱手段進行加熱的方法。更佳為預先利用非接觸加熱手段進行加熱，以於自向強化纖維束供給環氧樹脂組成物起至藉由加熱體進行加熱為止之間、及加熱體與加熱體之間，使強化纖維束或環氧樹脂組成物的溫度不降低。

【0052】 另外，進而於樹脂含浸工程中，較佳為增加以下工程：向強化纖維束施加外力而使構成強化纖維束的長絲於橫向（與長度方向正交的方向）上移動，使長絲間的相對位置變化而增加樹脂與長絲的接觸機會。可提昇由單純的加壓或毛細管現象所得的含浸效果之上的均勻的含浸效果。

【0053】 具體而言，藉由以下手段等的至少一種手段來進行上述工程：摺疊強化纖維束，將強化纖維束展寬，使強化纖維束縮窄，

或對強化纖維束加撚（twisting）等。該些手段中，摺疊手段與加撚手段與縮窄手段同樣地有使強化纖維束的寬度變窄的傾向。而且，若將具有使強化纖維束的寬度變窄的作用的手段與擴大強化纖維束的寬度的手段併用，則均勻含浸的效果變高。再者，加撚只要於樹脂含浸時進行即可，若含浸後無需加撚狀態，則只要於含浸後解撚即可。另外，若為假撚（false twisting）則無需解撚，於需要未加撚的強化纖維束的情形時理想。另外，若於加撚的同時或加撚後立即加以摩擦，則有強化纖維束的寬度變大的傾向，進而由於樹脂的厚度方向的移動，含浸的均勻性變高。

【0054】 於長絲的橫向移動的均勻含浸中，使強化纖維束與以小於強化纖維束的移動速度的周速旋轉的旋轉體接觸並摩擦的情況下，對於起毛的堆積或輥的清潔（cleaning）等而言有用。若加以摩擦，則強化纖維束亦不於旋轉體表面交纏，另外旋轉體由於經強化纖維束摩擦且旋轉，故與強化纖維束接觸的面一直為清潔的狀態，對於改善製造環境亦有用。其中，旋轉體的周速較佳為設定為強化纖維束的移動速度的 50%以上、99%以下。若旋轉體的周速相對於強化纖維束的移動速度而為 1/2 以上，則強化纖維束不易因強烈摩擦而起毛，於後續工程中的捲繞或將捲取於紙管上的預浸絲束退繞時不易產生問題。

【0055】 若使環氧樹脂組成物均勻地含浸至強化纖維束中，則所製作的強化纖維複合材料的機械特性提高，可充分獲得本發明的效果。

【0056】 均勻地含浸有環氧樹脂組成物的強化纖維束較佳為直至向紙管上捲取的工程之前，使用在冷卻體上的摩擦或非接觸冷卻手段等公知的冷卻手段冷卻至室溫左右為止。若於未充分冷卻的狀態下捲取，則由於環氧樹脂組成物為低黏度，故於捲取時滑動而捲繞形態混亂，若一旦捲取，則熱難以自中心部中散逸出而相對較長時間地維持溫度高的狀態，故環氧樹脂組成物的適用期可能變短。

如此而獲得的本發明的預浸絲束具有自繞線筒的退繞、工程通過性、懸垂性優異的優點（特點），故適於長絲纏繞成形或拉擠成形等。

【0057】 < 複合材料補強壓力容器 >

所謂「複合材料補強壓力容器」，是指經複合材料補強的壓力容器。

所謂「複合材料」，是指纖維強化複合材料，於本發明中，是指對本發明的預浸絲束加熱（及視需要進行加壓）而使其硬化後，冷卻所得的硬化物；或使強化纖維束含浸至本發明的環氧樹脂組成物中後，不經過預浸料而進行加熱（及視需要進行加壓）使其硬化後，冷卻所得的硬化物。

本發明的複合材料可用於體育用品、汽車、壓力容器、飛機、鋼腱等通常產業用途，尤其於用於壓力容器或鋼腱的情形時，具有顯示出高性能的特徵。尤其於用作儲氫用的壓力容器或搭載於汽車等移動體上的壓力容器的情形時，可藉由以少量的複合材料

進行補強而獲得作為壓力容器的充分性能，故可獲得更輕量的壓力容器，最大地發揮其優點。

本發明的複合材料補強壓力容器（以下有時簡稱為「本發明的壓力容器」）通常是藉由以下方式形成：於其內層使用樹脂製或金屬製的襯套，且複合材料層將該襯套的外表面覆蓋。

【0058】 < 襯套 >

本發明的複合材料補強壓力容器的製造方法中所用的襯套可根據用途而選擇使用樹脂製或金屬製。

再者，本申請案說明書及申請專利範圍中所謂「襯套」，包含筒狀的本體及封閉本體的兩端開口部的蓋板，通常兩端的蓋板中的一個具有嘴安裝部，另一個不具有嘴安裝部。

於儲氫用的壓力容器或搭載於汽車等移動體上的壓力容器中，較佳為使用樹脂製襯套以可實現更輕量化。樹脂製襯套可使用：藉由旋轉成形或吹塑成形將高密度聚乙烯等熱塑性樹脂成形為容器形狀，並安裝金屬製嘴而成的襯套。樹脂製襯套由於耐熱性相對較低，故必須將使環氧樹脂組成物硬化時的反應放熱抑制得低。本發明相對較多地含有橡膠粒子等環氧樹脂或硬化劑以外的不引起放熱反應的成分，故硬化時的放熱小，即便襯套為樹脂製亦可較佳地使用。又，金屬製的襯套是藉由旋轉（spinning）加工等將管形狀或板形狀的鋁合金或鋼鐵等成形為容器形狀後，賦予嘴形狀而獲得。

【0059】 < 長絲纏繞（FW）成形 >

於本發明的壓力容器的複合材料層的形成工程中，作為用以將上述預浸絲束、或含浸有環氧樹脂組成物的強化纖維束捲繞於襯套上的具代表性的方法，有長絲纏繞（FW）法。

長絲纏繞（FW）法為包括以下工程的成形法：將 1 條或多條強化纖維束聚攏，一面供給、含浸基質樹脂，一面以所需的張力、角度向旋轉的罐襯套上捲繞強化纖維束來進行成形；或者於使用預浸絲束的情形時，將 1 條或多條強化纖維束聚攏，不進行基質樹脂的供給、含浸，而以所需的張力、角度向旋轉的罐襯套上捲繞強化纖維束來進行成形。

本發明中所用的長絲纏繞裝置（FW 機）可為先前公知的 FW 機，可為可將僅 1 條強化纖維束或預浸絲束捲繞於芯棒或固定在芯棒上的襯套上的 FW 機，亦可為將多條強化纖維束或預浸絲束同時捲繞的 FW 機。

【0060】 於 FW 成形中向強化纖維束供給環氧樹脂組成物並使強化纖維束含浸環氧樹脂組成物的情形時，可列舉以下方法：使用刮刀等在圓柱狀的轉筒上塗佈一定厚度的環氧樹脂組成物，於其上使纖維接觸並供給環氧樹脂組成物，藉由輥等使環氧樹脂組成物含浸至內部的方法；於環氧樹脂組成物的浴中浸漬纖維後，藉由棒或導桿（guide）等將不需要的環氧樹脂組成物刮除的方法；利用如分配器（dispenser）般的設備定量地輸送環氧樹脂組成物並進行塗佈的方法等；並無特別限定。不對強化纖維束賦予多餘的樹脂而準確地採用目標量來進行塗佈的方法較佳為使用轉筒或

分配器的方法。

【0061】 本發明的複合材料補強壓力容器為藉由包括以下工程的製造方法所製造的複合材料補強壓力容器：

將 1 條或多條強化纖維束聚攏，一面供給、含浸基質樹脂，一面以所需的張力、角度向旋轉的罐襯套上捲繞強化纖維束來進行的工程；或於使用預浸絲束的情形時，將 1 條或多條強化纖維束聚攏，於不進行基質樹脂的供給、含浸的情況下，以所需的張力、角度向旋轉的罐襯套上捲繞而進行的工程；以及

對捲繞於上述罐襯套上的強化纖維束或預浸絲束進行加熱（及視需要進行加壓）而使其硬化的工程。

【0062】 本發明的複合材料補強壓力容器的製造中，形成於襯套外周的複合材料中間體發揮其作為異向性材料的特質，故形成層結構。

於本發明中，該層結構的構成、各層的厚度、向襯套上捲繞強化纖維束或預浸絲束的角度及張力可根據容器的用途或形狀、內容物的種類等而自由地選擇。

本發明的複合材料補強壓力容器可藉由以少量的複合材料進行補強而獲得作為壓力容器的充分性能，故重量輕，尤其可較佳地用作儲氫用的壓力容器或搭載於汽車等移動體上的壓力容器。

【0063】 < 其他用途 >

由本發明的環氧樹脂組成物或使用其的預浸絲束所製作的複合材料由於拉伸強度表現優異，故除了上述壓力容器用途以外亦

適於鋼腱用途。

本發明的一個態樣是一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有下述成分（A1）～成分（C1），並且
相對於上述成分（A1）100 質量份，上述成分（B1）的含量
為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述成分（A1）100 質量份，上述成分（C1）的含量
為 12 質量份～110 質量份。

成分（A1）：選自由分子內具有芳香族環的環氧樹脂及分子內
具有脂肪族環的環氧樹脂所組成的組群中的至少一種環氧樹脂

成分（B1）：選自由三氟化硼胺錯合物及三氯化硼胺錯合物所
組成的組群中的至少一種

成分（C1）：選自由交聯橡膠粒子及核殼型橡膠粒子所組成的
組群中的至少一種橡膠粒子，上述殼型橡膠粒子是於交聯橡膠粒
子的表面上接枝聚合與構成交聯橡膠粒子的聚合物不同的聚合物
而成

【0064】 本發明的其他態樣是一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有下述成分（A1）～成分（C1），並且
相對於上述成分（A1）100 質量份，上述成分（B1）的含量
為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述成分（A1）100 質量份，上述成分（C1）的含量
為 12 質量份～110 質量份。

成分（A1）：選自由分子內具有二官能的芳香族環的環氧樹

脂、分子內具有三官能的芳香族環的環氧樹脂、分子內具有四官能的芳香族環的環氧樹脂、於脂肪族環上縮合有環氧環的化合物、及於脂肪族環上鍵結有包含縮水甘油基等環氧基的取代基的化合物所組成的組群中的至少一種成分

成分 (B1): 選自由三氟化硼苯胺錯合物、三氟化硼對氯苯胺錯合物、三氟化硼乙胺錯合物、三氟化硼異丙胺錯合物、三氟化硼苄胺錯合物、三氟化硼二甲胺錯合物、三氟化硼二乙胺錯合物、三氟化硼二丁胺錯合物、三氟化硼哌啶錯合物、三氟化硼二苄胺錯合物、將上述胺錯合物中的氟原子取代為氯原子而成的化合物、及三氯化硼二甲基辛胺錯合物成分所組成的組群中的至少一種成分

成分 (C1): 選自由丁二烯橡膠、丙烯酸系橡膠、矽酮橡膠、丁基橡膠、NBR、SBR、IR、EPR 及核殼型橡膠粒子所組成的組群中的至少一種成分，

上述核殼型橡膠粒子中，核成分為選自由乙烯系單體、共軛二烯系單體、丙烯酸酯系單體及甲基丙烯酸酯系單體所組成的組群中的至少一種單體聚合而成的聚合物，或矽酮樹脂；殼成分為選自由丙烯酸酯系單體、甲基丙烯酸酯系單體及芳香族系乙烯系單體所組成的組群中的至少一種單體聚合而成的聚合物。

【0065】 本發明的其他態樣是一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有下述成分 (A1) ~ 成分 (C1)，並且相對於上述成分 (A1) 100 質量份，上述成分 (B1) 的含量

為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述成分（A1）100 質量份，上述成分（C1）的含量為 12 質量份～110 質量份。

成分（A1）：選自由雙酚 A 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 F 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 S 二縮水甘油醚型環氧樹脂、間苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二甲酸二縮水甘油酯型環氧樹脂、雙苯氧基乙醇茛二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚茛二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙甲酚茛二縮水甘油醚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基對氨基苯酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基間氨基苯酚型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基-4-氨基-間鄰甲酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基-5-氨基-鄰甲酚型環氧樹脂、1,1,1-(三縮水甘油氧基苯基)甲烷型環氧樹脂、及縮水甘油胺型環氧樹脂、3,4-環氧環己基甲基羧酸酯、六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯及甲基四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯所組成的組群中的至少一種成分

成分（B1）：選自由三氟化硼吡啶錯合物及三氯化硼二甲基辛胺錯合物所組成的組群中的至少一種成分

成分（C1）：選自由丁二烯橡膠以及核殼型橡膠粒子所組成的組群中的至少一種成分，上述核殼型橡膠粒子的核成分為由苯乙烯及丁二烯構成的交聯橡膠狀聚合物，殼成分為甲基丙烯酸甲酯與苯乙烯的共聚物

【0066】 本發明的其他態樣是一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有下述成分 (A1) ~ 成分 (C1)，並且
相對於上述成分 (A1) 100 質量份，上述成分 (B1) 的含量
為 8 質量份 ~ 20 質量份，

相對於上述成分 (A1) 100 質量份，上述成分 (C1) 的含量
為 12 質量份 ~ 110 質量份。

成分 (A1)：選自由雙酚 A 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 F
二縮水甘油醚型環氧樹脂、N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基
甲烷及六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯所組成的組群中的至少一種
成分

成分 (B1)：選自由三氟化硼吡啶錯合物及三氯化硼二甲基辛
胺錯合物所組成的組群中的至少一種成分

成分 (C1)：選自由丁二烯橡膠及核殼型橡膠粒子所組成的組
群中的至少一種成分，上述核殼型橡膠粒子的核成分為由苯乙烯
及丁二烯構成的交聯橡膠狀聚合物，殼成分為甲基丙烯酸甲酯與
苯乙烯的共聚物。

【0067】 本發明的其他態樣為一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有下述成分 (A1) ~ 成分 (C1)，並且
相對於上述成分 (A1) 100 質量份，上述成分 (B1) 的含量
為 8 質量份 ~ 20 質量份，

相對於上述成分 (A1) 100 質量份，上述成分 (C1) 的含量
為 12 質量份 ~ 110 質量份。

成分 (A1)：選自由分子內具有芳香族環的環氧樹脂及於脂肪

族環上鍵結有包含環氧基的取代基的化合物所組成的組群中的至少一種成分

成分 (B1): 三氯化硼胺錯合物

成分 (C1): 選自由交聯橡膠粒子及核殼型橡膠粒子所組成的組群中的至少一種橡膠粒子，上述核殼型橡膠粒子是於交聯橡膠粒子的表面上接枝聚合與構成交聯橡膠粒子的聚合物不同的聚合物而成

【0068】 本發明的其他態樣為一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有下述成分 (A1) ~ 成分 (D1)，並且

相對於上述成分 (A1) 100 質量份，上述成分 (B1) 的含量為 8 質量份 ~ 20 質量份，

相對於上述成分 (A1) 100 質量份，上述成分 (C1) 的含量為 12 質量份 ~ 110 質量份，

相對於成分 (A1) 100 質量份，上述成分 (D1) 的含量為 1 質量份 ~ 50 質量份。

成分 (A1): 選自由分子內具有芳香族環的環氧樹脂及分子內具有脂肪族環的環氧樹脂所組成的組群中的至少一種環氧樹脂

成分 (B1): 選自由三氯化硼胺錯合物及三氯化硼胺錯合物所組成的組群中的至少一種

成分 (C1): 選自由交聯橡膠粒子及核殼型橡膠粒子所組成的組群中的至少一種橡膠粒子，上述核殼型橡膠粒子是於交聯橡膠

粒子的表面上接枝聚合有與構成交聯橡膠粒子的聚合物不同的聚合物而成

成分(D1): 具有以下特性的聚合物: 可與含有上述成分(A1) ~ 成分(C1)的環氧樹脂組成物相容, 且於含有成分(D1)的環氧樹脂組成物硬化時, 形成相分離結構

【0069】 本發明的其他態樣為一種環氧樹脂組成物,

上述環氧樹脂組成物含有下述成分(A1) ~ 成分(D1), 並且

相對於上述成分(A1) 100 質量份, 上述成分(B1)的含量為 8 質量份 ~ 20 質量份,

相對於上述成分(A1) 100 質量份, 上述成分(C1)的含量為 12 質量份 ~ 110 質量份,

相對於成分(A1) 100 質量份, 上述成分(D1)的含量為 1 質量份 ~ 50 質量份。

成分(A1): 選自由雙酚 A 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 F 二縮水甘油醚型環氧樹脂、N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷及六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯所組成的組群中的至少一種成分

成分(B1): 選自由三氟化硼吡啶錯合物及三氯化硼二甲基辛胺錯合物所組成的組群中的至少一種成分

成分(C1): 選自由丁二烯橡膠以及核殼型橡膠粒子所組成的組群中的至少一種成分, 上述核殼型橡膠粒子的核成分為由苯乙

烯及丁二烯構成的交聯橡膠狀聚合物，殼成分為甲基丙烯酸甲酯與苯乙烯的共聚物

成分 (D1)：選自由三嵌段共聚物及聚醯胺彈性體所組成的組群中的至少一種成分。

【0070】 本發明的其他態樣為一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有下述成分 (A2)、成分 (B2) 及成分 (D2)，並且

相對於上述成分 (A2) 100 質量份，上述成分 (B2) 的含量為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述成分 (A2) 100 質量份，上述成分 (D2) 的含量為 1 質量份～50 質量份。

成分 (A2)：選自由分子內具有芳香族環的環氧樹脂及分子內具有脂肪族環的環氧樹脂所組成的組群中的至少一種環氧樹脂

成分 (B1)：選自由三氯化硼胺錯合物及三氯化硼胺錯合物所組成的組群中的至少一種

成分 (D2)：具有以下特性的聚合物：可與含有上述成分 (A2) 及成分 (B2) 的環氧樹脂組成物相容，且於含有成分 (D2) 的環氧樹脂硬化時，於硬化物中形成相分離結構

【0071】 本發明的其他態樣為一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有下述成分 (A2)、成分 (B2) 及成分 (D2)，並且

相對於上述成分 (A2) 100 質量份，上述成分 (B2) 的含量

為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述成分（A2）100 質量份，上述成分（D2）的含量為 1 質量份～50 質量份。

成分（A2）：選自由分子內具有二官能的芳香族環的環氧樹脂、分子內具有三官能的芳香族環的環氧樹脂、分子內具有四官能的芳香族環的環氧樹脂、於脂肪族環上縮合有環氧環的化合物、及於脂肪族環上鍵結有包含縮水甘油基等環氧基的取代基而成的化合物所組成的組群中的至少一種成分

成分（B2）：選自由三氟化硼苯胺錯合物、三氟化硼對氯苯胺錯合物、三氟化硼乙胺錯合物、三氟化硼異丙胺錯合物、三氟化硼苄胺錯合物、三氟化硼二甲胺錯合物、三氟化硼二乙胺錯合物、三氟化硼二丁胺錯合物、三氟化硼哌啶錯合物、三氟化硼二苄胺錯合物、將上述胺錯合物中的氟原子取代為氯原子而成的化合物、及三氟化硼二甲基辛胺錯合物成分所組成的組群中的至少一種成分

成分（D2）：選自由三嵌段共聚物及聚醯胺彈性體所組成的組群中的至少一種成分。

【0072】 本發明的其他態樣為一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有下述成分（A2）、成分（B2）及成分（D2），並且

相對於上述成分（A2）100 質量份，上述成分（B2）的含量為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述成分（A2）100 質量份，上述成分（D2）的含量為 1 質量份～50 質量份。

成分（A2）：選自由雙酚 A 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 F 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 S 二縮水甘油醚型環氧樹脂、間苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二甲酸二縮水甘油酯型環氧樹脂、雙苯氧基乙醇第 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚第 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙甲酚第 二縮水甘油醚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基對胺基苯酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基間胺基苯酚型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基-4-胺基間甲酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基-5-胺基鄰甲酚型環氧樹脂、1,1,1-(三縮水甘油氧基苯基)甲烷型環氧樹脂、及縮水甘油胺型環氧樹脂、3,4-環氧環己基甲基羧酸酯、六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯及甲基四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯所組成的組群中的至少一種成分

成分（B2）：選自由三氟化硼苯胺錯合物、三氟化硼對氯苯胺錯合物、三氟化硼乙胺錯合物、三氟化硼異丙胺錯合物、三氟化硼苄胺錯合物、三氟化硼二甲胺錯合物、三氟化硼二乙胺錯合物、三氟化硼二丁胺錯合物、三氟化硼哌啶錯合物、三氟化硼二苄胺錯合物、將上述胺錯合物中的氟原子取代為氯原子而成的化合物、及三氟化硼二甲基辛胺錯合物成分所組成的組群中的至少一種成分

成分（D2）：選自由 M-B-M 三嵌段共聚物、S-B-M 三嵌段共

聚物及聚醯胺彈性體所組成的組群中的至少一種成分，

上述嵌段 M 為聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物、或相對於上述嵌段 M 的添加量即所有單體的總質量以單體換算計而含有至少 50 質量%的甲基丙烯酸甲酯的共聚物；

上述嵌段 B 是使選自丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯及(甲基)丙烯酸酯中的一種以上的單體作為單體進行聚合而成的聚合物；

上述嵌段 S 是使選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯中的一種以上的單體作為單體進行聚合而成的聚合物。

【0073】 本發明的其他態樣為一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有環氧樹脂、作為三鹵化硼胺錯合物的環氧樹脂硬化劑及熱塑性樹脂，

上述環氧樹脂為選自由分子內具有芳香族環的環氧樹脂及分子內具有脂肪族環的環氧樹脂所組成的組群中的至少一種環氧樹脂，

上述作為三鹵化硼胺錯合物的環氧樹脂硬化劑為選自由三鹵化硼胺錯合物及三鹵化硼胺錯合物所組成的組群中的至少一種，

上述熱塑性樹脂為選自由 S-B-M 三嵌段共聚物及 M-B-M 三嵌段共聚物所組成的組群中的至少一種嵌段共聚物，

上述 S、B 及 M 所表示的各嵌段是藉由共價鍵加以連結，

上述嵌段 M 為聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物、或相對於上述嵌段 M 的添加量即所有單體的總質量以單體換算計而含有至少 50

質量%的甲基丙烯酸甲酯的共聚物，

上述嵌段 B 為與嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度為 20℃ 以下的嵌段，

上述嵌段 S 為與嵌段 B 及嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度高於嵌段 B 的玻璃轉移溫度的嵌段；

上述環氧樹脂組成物具有以下特性：於硬化時，於硬化物中形成上述環氧樹脂的硬化物相與含有上述熱塑性樹脂的相為海島相分離結構的相分離結構 1，

將上述相分離結構 1 中的島結構作為海結構，進一步形成作為海島相分離結構的相分離結構 2。

【0074】 本發明的其他態樣為一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有環氧樹脂、作為三鹵化硼胺錯合物的環氧樹脂硬化劑及熱塑性樹脂，

上述環氧樹脂為選自由雙酚 A 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 F 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 S 二縮水甘油醚型環氧樹脂、間苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二甲酸二縮水甘油酯型環氧樹脂、雙苯氧基乙醇茆二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚茆二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙甲酚茆二縮水甘油醚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基對胺基苯酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基間胺基苯酚型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基-4-胺基間甲酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基-5-胺基鄰甲酚型環氧樹脂、1,1,1-(三縮

水甘油氧基苯基)甲烷型環氧樹脂、及縮水甘油胺型環氧樹脂、3,4-環氧環己基甲基羧酸酯、六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯及甲基四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯所組成的組群中的至少一種成分，

上述作為三鹵化硼胺錯合物的環氧樹脂硬化劑為選自由三氟化硼苯胺錯合物、三氟化硼對氯苯胺錯合物、三氟化硼乙胺錯合物、三氟化硼異丙胺錯合物、三氟化硼苄胺錯合物、三氟化硼二甲胺錯合物、三氟化硼二乙胺錯合物、三氟化硼二丁胺錯合物、三氟化硼哌啶錯合物、三氟化硼二苄胺錯合物、將上述胺錯合物中的氟原子取代為氯原子而成的化合物、及三氯化硼二甲基辛胺錯合物成分所組成的組群中的至少一種成分，

上述熱塑性樹脂為選自由 S-B-M 三嵌段共聚物及 M-B-M 三嵌段共聚物所組成的組群中的至少一種嵌段共聚物，

上述 S、B 及 M 所表示的各嵌段是藉由共價鍵加以連結，

上述嵌段 M 為聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物、或相對於上述嵌段 M 的添加量即所有單體的總質量以單體換算計而含有至少 50 質量%的甲基丙烯酸甲酯的共聚物，

上述嵌段 B 為與嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度為 20℃ 以下的嵌段，

上述嵌段 S 為與嵌段 B 及嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度高於嵌段 B 的玻璃轉移溫度的嵌段；

上述環氧樹脂組成物具有以下特性：於硬化時，於硬化物中形成上述環氧樹脂的硬化物相與含有上述熱塑性樹脂的相為海島

相分離結構的相分離結構 1，

將上述相分離結構 1 中的島結構作為海結構，進一步形成作為海島相分離結構的相分離結構 2。

【0075】 本發明的其他態樣為一種環氧樹脂組成物，

上述環氧樹脂組成物含有環氧樹脂、作為三鹵化硼胺錯合物的環氧樹脂硬化劑、熱塑性樹脂及橡膠粒子，

上述環氧樹脂為選自由雙酚 A 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 F 二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 S 二縮水甘油醚型環氧樹脂、間苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二酚二縮水甘油醚型環氧樹脂、對苯二甲酸二縮水甘油酯型環氧樹脂、雙苯氧基乙醇茛二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚茛二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙甲酚茛二縮水甘油醚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基對胺基苯酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基間胺基苯酚型環氧樹脂、N,N,O-三縮水甘油基-4-胺基間甲酚型環氧樹脂或 N,N,O-三縮水甘油基-5-胺基鄰甲酚型環氧樹脂、1,1,1-(三縮水甘油氧基苯基)甲烷型環氧樹脂、及縮水甘油胺型環氧樹脂、3,4-環氧環己基甲基羧酸酯、六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯及甲基四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯所組成的組群中的至少一種成分，

上述作為三鹵化硼胺錯合物的環氧樹脂硬化劑為選自由三氟化硼苯胺錯合物、三氟化硼對氯苯胺錯合物、三氟化硼乙胺錯合物、三氟化硼異丙胺錯合物、三氟化硼苄胺錯合物、三氟化硼二甲胺錯合物、三氟化硼二乙胺錯合物、三氟化硼二丁胺錯合物、

三氟化硼吡啶錯合物、三氟化硼二苄胺錯合物、將上述胺錯合物中的氟原子取代為氯原子而成的化合物、及三氟化硼二甲基辛胺錯合物成分所組成的組群中的至少一種成分，

上述熱塑性樹脂為選自由 S-B-M 三嵌段共聚物及 M-B-M 三嵌段共聚物所組成的組群中的至少一種嵌段共聚物，

上述 S、B 及 M 所表示的各嵌段是藉由共價鍵加以連結，

上述嵌段 M 為聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物、或相對於上述嵌段 M 的添加量即所有單體的總質量以單體換算計而含有至少 50 質量%的甲基丙烯酸甲酯的共聚物，

上述嵌段 B 為與嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度為 20℃ 以下的嵌段，

上述嵌段 S 為與嵌段 B 及嵌段 M 不相容、且其玻璃轉移溫度高於嵌段 B 的玻璃轉移溫度的嵌段，

上述橡膠粒子為選自由丁二烯橡膠及核殼型橡膠粒子所組成的組群中的至少一種成分，上述核殼型橡膠粒子的核成分為由苯乙烯及丁二烯構成的交聯橡膠狀聚合物，殼成分為甲基丙烯酸甲酯與苯乙烯的共聚物；

上述環氧樹脂組成物具有以下特性：於硬化時，於硬化物中形成上述環氧樹脂的硬化物相與包含上述熱塑性樹脂的相為海島相分離結構的相分離結構 1，

將上述相分離結構 1 中的島結構作為海結構，進一步形成作為海島相分離結構的相分離結構 2。

[實施例]

【0076】 以下，藉由實施例、比較例對本發明加以進一步說明，但本發明不限定於該些例子。

< 實施例及比較例 >

以下示出各例中所用的樹脂組成物的原料、製備方法及各物性的測定方法。關於各環氧樹脂組成物的組成及物性的測定結果，將實施例的組成及物性的測定結果匯總示於表 1 中，將比較例的組成及物性的測定結果匯總示於表 2 中。再者，表 1 及表 2 中的各成分的數值表示調配於環氧樹脂組成物中的各成分的質量份數。

【0077】 < 原料 >

於實施例、比較例中使用以下原料。

【0078】 < 成分 (A) >

jER828

「產品名」jER828

「成分」雙酚 A 型環氧樹脂（二官能環氧樹脂）

（環氧當量：189 g/eq，120 泊（poise）/25℃）

「廠商」三菱化學股份有限公司

jER807

「產品名」jER807

「成分」雙酚 F 型環氧樹脂（二官能環氧樹脂）

（環氧當量：175 g/eq，45 泊/25℃）

「廠商」三菱化學股份有限公司

jER1002

「產品名」jER1002

「成分」雙酚 A 型環氧樹脂（二官能環氧樹脂）

（環氧當量：700 g/eq，軟化點：78℃）

「廠商」三菱化學股份有限公司

jER604

「產品名」jER604

「成分」四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷（TGDDM）型環氧樹脂（四官能環氧樹脂）

（環氧當量：130 g/eq，100 泊/50℃）

「廠商」三菱化學股份有限公司

YDF-2001

「產品名」YDF-2001

「成分」雙酚 F 型環氧樹脂（二官能環氧樹脂。環氧當量：475 g/eq）

「廠商」新日鐵住金化學股份有限公司

2021P

「產品名」賽羅西德（Celloxide）2021P

「成分」3,4-環氧環己基甲基羧酸酯（二官能環氧樹脂。環氧當量：137 g/eq）

「廠商」大賽璐（Daicel）股份有限公司

CY-184

「產品名」阿拉帶特 (ARALDITE) CY-184

「成分」六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯型環氧樹脂 (環氧當量：151 g/eq)

「廠商」日本亨斯邁 (Huntsman Japan) 股份有限公司

【0079】 <將成分 (C) 分散於作為成分 (A) 的環氧樹脂中而成的母膠型的橡膠粒子分散環氧樹脂>

MX-125

「產品名」卡耐艾斯 (Kane Ace) MX-125

「成分」

雙酚 A 型環氧樹脂 (二官能環氧樹脂。環氧當量：189 g/eq)：75 質量%

丁二烯系核殼型橡膠粒子 (體積平均粒徑：100 nm)：25 質量%

「廠商」鐘淵 (Kaneka) 股份有限公司

MX-113

「產品名」卡耐艾斯 (Kane Ace) MX-113

「成分」

雙酚 A 型環氧樹脂 (二官能環氧樹脂。環氧當量：189 g/eq)：66 質量%

丁二烯系核殼型橡膠粒子 (體積平均粒徑：100 nm)：33 質量%

%

「廠商」鐘淵（Kaneka）股份有限公司

MX-154

「產品名」卡耐艾斯（Kane Ace）MX-154

「成分」

雙酚 A 型環氧樹脂（二官能環氧樹脂。環氧當量：189 g/eq）：

60 質量%

● 丁二烯系核殼型橡膠粒子（體積平均粒徑：100 nm）：40 質量

%

「廠商」鐘淵（Kaneka）股份有限公司

MX-416

「產品名」卡耐艾斯（Kane Ace）MX-416

「成分」

TGDDM 型環氧樹脂（四官能環氧樹脂。環氧當量：112 g/eq）：

● 75 質量%

丁二烯系核殼型橡膠粒子（體積平均粒徑：100 nm）：25 質量

%

MX-960

「產品名」卡耐艾斯（Kane Ace）MX-960

「成分」

雙酚 A 型環氧樹脂（二官能環氧樹脂。環氧當量：189 g/eq）：

75 質量%

矽系核殼型橡膠粒子（體積平均粒徑：300 nm）：25 質量％

「廠商」鐘淵（Kaneka）股份有限公司

BPA328

「產品名」壓克力賽特（Acryset）BPA328

「成分」

雙酚 A 型環氧樹脂（二官能環氧樹脂。環氧當量：189 g/eq）：

83.3 質量％

丙烯酸系橡膠粒子（體積平均粒徑：300 nm）：16.7 質量％

「廠商」日本觸媒股份有限公司

BPF307

「產品名」壓克力賽特（Acryset）BPF307

「成分」

雙酚 F 型環氧樹脂（二官能環氧樹脂。環氧當量：175 g/eq）：

83.3 質量％

丙烯酸系橡膠粒子（體積平均粒徑：300 nm）：16.7 質量％

「廠商」日本觸媒股份有限公司

【0080】 <成分（B）>

DY9577

「產品名」DY9577

「成分」三氯化硼胺錯合物

「廠商」日本亨斯邁（Huntsman Japan）股份有限公司

安可（Anchor）1115

「產品名」安可（Anchor）1115

「成分」三氟化硼胺錯合物

「廠商」日本 PTI 股份有限公司

【0081】 <成分（C）>

J-5800

「產品名」美大布倫（Metablen）J-5800

「成分」丙烯酸系核殼橡膠粒子

（體積平均粒徑：500 nm～600 nm）

「廠商」三菱麗陽股份有限公司

W-5500

「產品名」美大布倫（Metablen）J-5800

「成分」丙烯酸系核殼橡膠粒子

（體積平均粒徑：500 nm～600 nm）

「廠商」三菱麗陽股份有限公司

SRK-200E

「產品名」美大布倫（Metablen）SRK-200E

「成分」矽系核殼橡膠粒子

（體積平均粒徑：100 nm～300 nm）

「廠商」三菱麗陽股份有限公司

AC-4030

「產品名」斯塔菲羅伊德（Staphyloid）AC-4030

「成分」丙烯酸系核殼橡膠粒子

(體積平均粒徑：500 nm)

「廠商」愛克 (Aica) 工業股份有限公司

【0082】 <成分 (D) >

M52N

「產品名」奈斯特蘭斯 (Nanostrength) M52N

「成分」甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸丁酯的嵌段共聚物

「廠商」阿魯凱瑪 (Arkema) 股份有限公司

TPAE-32

「產品名」TPAE-32

「成分」聚醯胺彈性體

「廠商」T & K TOKA 股份有限公司

YP50S

「產品名」YP50S

「成分」苯氧樹脂

「廠商」新日鐵住金化學股份有限公司

【0083】 <其他原料 >

(硬化劑)

DICY7

「產品名」jER Cure DICY7

「成分」二氰二醯胺

「廠商」三菱化學股份有限公司

PN-23J

「產品名」阿米卡（Amicure）PN-23J

「成分」環氧樹脂胺加合物

「廠商」味之素精細化學（Ajinomoto Fine-Techno）股份有限公司

MY-24

「產品名」阿米卡（Amicure）MY-24

「成分」環氧樹脂胺加合物

「廠商」味之素精細化學（Ajinomoto Fine-Techno）股份有限公司

2E4MZ

「產品名」庫爾唑（Curezol）2E4MZ

「成分」2-乙基-4-甲基咪唑

「廠商」四國化成工業股份有限公司

2P4MHZ

「產品名」庫爾唑（Curezol）2P4MHZ-PW

「成分」2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑

「廠商」四國化成工業股份有限公司

HX-3722

「產品名」諾瓦卡（Novacure）HX-3722

「成分」雙酚 A 型液狀環氧樹脂：65 質量%

經微膠囊化的胺系硬化劑：35 質量%

「廠商」旭化成化學股份有限公司

(硬化助劑)

DCMU99

「產品名」 DCMU99

「成分」 2,4-甲苯雙(二甲基脲)

「廠商」 保土谷化學

奧米卡 (Omicure) 24

「產品名」 奧米卡 (Omicure) 24

「成分」 2,4-甲苯雙(二甲基脲)

「廠商」 日本 PTI 股份有限公司

【0084】 <實施例 1 的樹脂組成物製備>

製備表 1 所記載的組成的環氧樹脂組成物。

將 CY-184 與 M52N 秤量至燒瓶中後，一面以油浴加溫至 145℃～155℃ 一面進行攪拌直至燒瓶的內容物變均勻為止。其後，將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 60℃ 以下為止，將剩餘的原料秤量追加至燒瓶中。繼而，一面以水浴加溫至 55℃～65℃ 一面攪拌直至燒瓶的內容物變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0085】 <比較例 1 的樹脂組成物製備>

製備表 1 所記載的組成的環氧樹脂組成物。

使用三根輥 (triple roll) 使 DICY7、奧米卡 (Omicure) 24 的所有量分散於一部分的 jER828 中。將分散有 DICY7、奧米卡 (Omicure) 24 的 jER828 與剩餘的 jER828 投入至燒瓶，一面加

溫至 40℃～50℃ 一面攪拌直至內容物變均勻為止。

對於實施例 1 及比較例 1 中所得的環氧樹脂組成物，利用以下方法來測定保存穩定及硬化性，對各組成物的硬化後的樹脂測定玻璃轉移溫度及 K_{Ic}。將結果示於表 1 中。

【0086】 <保存穩定性的確認>

於將環氧樹脂組成物暴露於下述條件下的前後，以觸感來確認環氧樹脂組成物於 23℃ 下的黏度及黏性的變化，藉此來確認保存穩定性。

暴露條件

溫度：23℃

濕度：50%RH

【0087】 <環氧樹脂組成物的硬化性確認>

於直徑為 50 mm 的鋁杯中秤量環氧樹脂組成物 13 g，利用熱風爐加熱，確認可否硬化。

升溫條件：自室溫起以 2℃/min 升溫至硬化溫度為止

硬化條件：於 110℃ 下保持 2 小時，或於 135℃ 下保持 2 小時

降溫條件：自硬化溫度起自然放置冷卻至 50℃ 以下為止

熱風爐：ETAC HT-310S（楠本化成製造）

【0088】 <環氧樹脂組成物的硬化板的製作>

將所製備的各環氧樹脂組成物注入至夾持有厚度為 2 mm 或 3 mm 的間隔件的 2 片玻璃板之間，以 2℃/min 升溫至 110℃ 或 135℃ 為止後，將爐內的溫度保持於 110℃ 或 135℃，使環氧樹脂組成物

硬化 2 小時，藉此製作環氧樹脂組成物的硬化板。

【0089】 <硬化物的玻璃轉移溫度測定>

對藉由上述<環氧樹脂組成物的硬化板的製作>所得的硬化板藉由動態力學分析法 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) 來測定玻璃轉移溫度 ($G'-T_g$)。具體而言，如圖 2 的曲線圖 (graph) 所示，相對於溫度來繪製 $\log G'$ ，將根據 $\log G'$ 轉移前的平坦區域的近似直線與 G' 轉移的區域的近似直線之交點所求出的溫度記錄為 $G'-T_g$ 。

測定條件

裝置：ARES-RDA (TA 儀器 (TA Instruments) 公司製造)

升溫速度： $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

測定頻率：1 Hz

應變：0.5%

測定溫度範圍：約 30°C ~ 約 200°C

樣品尺寸：長度為 55 mm，寬度為 12.7 mm，厚度為 2 mm

【0090】 <硬化樹脂的 KIc (破壞韌性值) 測定>

於溫度 20°C 、濕度 50%RH (相對濕度) 的環境下，根據依據 ASTM D5045 的單邊裂紋彎曲 (Single Edge Notched Bend, SENB) 試驗法來實施試驗片的製作及試驗。使實施例及比較例的環氧樹脂組成物於與硬化性確認相同的加熱條件下硬化，自所得的厚度為 3 mm 的硬化樹脂板中切出既定尺寸 ($27\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 6\text{ mm}$) 的小片，利用濕式金剛石切割器 (diamond cutter) 切入凹口 (notch)，

一面將經甲基乙基酮（Methyl Ethyl Ketone，MEK）脫脂的剃刀按壓於凹口的前端一面使該剃刀滑動，形成預製裂紋（precrack）而製作試驗片。所形成的試驗片是使用萬能試驗機（英斯特朗（Instron）公司製造，4465）來進行破壞韌性試驗。

【0091】 實施例 1 的環氧樹脂組成物可於 110℃ 下硬化，且硬化物的耐熱性為 100℃ 以上，K_{Ic} 為 0.8 MPa/m^{0.5} 以上，均優異。

另外，於 23℃、50%RH 環境下暴露 1 個月後，樹脂黏度亦未見大的變化，保存穩定性亦良好。

【0092】 [表 1]

原料			實施例 1	比較例 1
將成分 (C) 分散於作為成分 (A) 的環氧樹脂中而成的母膠	MX-113	雙酚 A 型環氧樹脂 橡膠粒子：核殼型橡膠粒子	22.1 10.9	0.0 0.0
	MX-416	四官能環氧樹脂 橡膠粒子：核殼型橡膠粒子	12.7 4.3	0.0 0.0
成分 (A)	CY184	脂環式二縮水甘油酯型環氧樹脂	50.0	0.0
	jER828	雙酚型環氧樹脂	0.0	100.0
成分 (B)	DY9577	三氯化硼胺錯合物	10.0	0.0
成分 (D)	M52N	MMA 與丙烯酸丁酯的共聚物	7.0	0.0
其他原料	DICY7	二氰二醯胺	0.0	4.4
	奧米卡 (Omicure) 24	2,4-甲苯雙(二甲基脲)	0.0	1.5
評價結果	110℃ 下的硬化		可	不可
	110℃ 硬化時的玻璃轉移溫度 (℃)		103.0	-
	110℃ 硬化時的 K _{Ic} (Mpa/m ^{0.5})		1.1	-
	135℃ 下的硬化		可	不可
	135℃ 硬化時的玻璃轉移溫度 (℃)		125.0	132.0
	135℃ 硬化時的 K _{Ic} (Mpa/m ^{0.5})		1.0	0.6
	保存穩定性		1 個月以上	1 個月以上

【0093】 < 實施例 2 的樹脂組成物製備 >

於 2 L 燒瓶中秤量作為將成分 (C) 分散於作為成分 (A) 的環氧樹脂中而成的母膠型的橡膠粒子分散環氧樹脂的 MX-154 1000 g 後，秤量作為成分 (B) 的 DY9577 65 g 並追加至燒瓶中，一面以油浴將燒瓶加溫至 60℃，一面攪拌 20 分鐘，均勻混合。將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 40℃ 以下為止，獲得實施例 2 的環氧樹脂組成物。

【0094】 < 實施例 3 的樹脂組成物製備 >

秤量作為將成分 (C) 分散於作為成分 (A) 的環氧樹脂中而成的母膠型的橡膠粒子分散環氧樹脂的 MX-113 2.00 kg 後，添加作為成分 (C) 的 J-5800 600 g，藉由三輥磨機進行混練分散。繼而，於 2 L 燒瓶中秤量該混練分散物 1.30 kg 後，秤量追加作為成分 (B) 的 DY9577 100 g，一面以油浴將燒瓶加溫至 60℃，一面攪拌 20 分鐘，均勻混合。將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 40℃ 以下為止，獲得實施例 3 的環氧樹脂組成物。

【0095】 < 實施例 4 的樹脂組成物製備 >

於 2 L 燒瓶中秤量作為將成分 (C) 分散於作為成分 (A) 的環氧樹脂中而成的母膠型的橡膠粒子分散環氧樹脂的 MX-154 500 g、及作為成分 (A) 的 jER828 500 g 後，秤量追加作為成分 (B) 的 DY9577 70 g，一面以油浴將燒瓶加溫至 60℃，一面攪拌 20 分鐘，均勻混合。將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 40℃ 以下為止，獲得實施例 4 的環氧樹脂組成物。

【0096】 < 實施例 5 的樹脂組成物製備 >

於 2 L 燒瓶中秤量作為將成分 (C) 分散於作為成分 (A) 的環氧樹脂中而成的母膠型的橡膠粒子分散環氧樹脂的 MX-113 750 g、及作為成分 (A) 的 jER828 250 g 後，秤量追加作為成分 (B) 的 DY9577 100 g，一面以油浴將燒瓶加溫至 60℃，一面攪拌 20 分鐘，均勻混合。將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 40℃ 以下為止，獲得實施例 5 的環氧樹脂組成物。

【0097】 <實施例 6 的樹脂組成物製備>

於 2 L 燒瓶中秤量作為將成分 (C) 分散於作為成分 (A) 的環氧樹脂中而成的母膠型的橡膠粒子分散環氧樹脂的 MX-154 1 kg 後，秤量追加作為成分 (B) 的 DY9577 100 g，一面以油浴將燒瓶加溫至 60℃，一面攪拌 20 分鐘，均勻混合。將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 40℃ 以下為止，獲得實施例 6 的環氧樹脂組成物。

【0098】 <實施例 7 的樹脂組成物製備>

於 2 L 燒瓶中秤量作為將成分 (C) 分散於作為成分 (A) 的環氧樹脂中而成的母膠型的橡膠粒子分散環氧樹脂的 MX-154 400 g 與 MX-416 100 g，以及作為成分 (A) 的 jER828 150 g、jER807 250 g 及 jER604 100 g 後，秤量追加作為成分 (B) 的 DY9577 100 g，一面以油浴將燒瓶加溫至 60℃，一面攪拌 20 分鐘，均勻混合。將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 40℃ 以下為止，獲得實施例 7 的環氧樹脂組成物。

【0099】 <比較例 2 的樹脂組成物製備>

於容器中秤量 jER828 500 g、DICY7 200 g 及 DCMU99 75 g，使用小鏟（spatula）進行混合。藉由三輥磨機將該混合物混練，獲得使 DICY7 及 DCMU99 均勻地分散於 jER828 中而成的樹脂混合物 A。

於 2 L 燒瓶中秤量 jER828 900 g 後，秤量以上所製備的樹脂混合物 A 155 g 並追加至燒瓶中。將其攪拌混合 20 分鐘，藉此獲得比較例 2 的樹脂組成物。

【0100】 <比較例 3 的樹脂組成物製備>

於 2 L 燒瓶中秤量作為成分（A）的 jER1002 100 g 與 jER604 900 g，一面以油浴將燒瓶加溫至 120℃ 一面攪拌 30 分鐘而均勻混合。放置冷卻直至內容物達到 60℃ 以下為止，進而於該 2 L 燒瓶中秤量追加作為成分（B）的 DY9577 60 g，一面以油浴將燒瓶加溫至 60℃，一面攪拌 20 分鐘，均勻混合。將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 40℃ 以下為止，獲得比較例 3 的環氧樹脂組成物。

對於實施例 2～實施例 7 及比較例 2～比較例 3 中所得的環氧樹脂組成物，利用與上述相同的方法來測定保存穩定及硬化性。另外，使用各組成物來製作複合材料補強壓力容器，並測定破裂壓力。將結果示於表 2 及表 3 中。

【0101】 <複合材料補強壓力容器的製作>

按以下順序來製作評價用的複合材料補強壓力容器。

使用長絲纏繞裝置，將以樹脂含有率成為 24% 的方式含浸有

環氧樹脂組成物的格拉菲爾(Glafill)公司製造的高強度碳纖維 產品名：37-800（拉伸強度：5300 MPa，拉伸彈性模量：255 GPa）（即，依照後述＜預浸絲束的製作＞所製作的預浸絲束）捲繞於外徑為 160 mm、長度為 515 mm 的鋁襯套（容量為 9 L，形狀參照圖 1）上。所使用的鋁襯套是由對 JIS H 4040 的 A6061-T6 所規定的鋁原材料實施熱處理所得的材料所形成，本體部的厚度為約 3.3 mm。

● 預浸絲束是經由導輥調整其位置後捲繞至鋁襯套上。首先，作為與鋁襯套的本體部接觸的第一層，於本體部上以其厚度成為 0.63 mm 的方式來形成相對於旋轉軸方向成 88.6° 的環(hoop)層。其後，相對於旋轉軸方向以 14° 的角度來積層對襯套的鏡部進行補強的螺旋(helical)層，以本體部的纖維強化樹脂層的厚度成為 2.5 mm 的方式捲繞。再者，纖維強化樹脂層的厚度是藉由利用卡尺(nonius)測定外徑而求出。

● 將按上述順序形成有纖維強化樹脂層的襯套自長絲纏繞裝置中取出，懸吊於熱風爐內，使爐內的溫度以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 110°C 為止。確認到纖維強化樹脂層的表面溫度達到 110°C 後，以 2 小時將爐內的溫度保持於 110°C ，使環氧樹脂組成物硬化。其後，將爐內溫度以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷卻至 60°C 為止，獲得複合材料補強壓力容器（9 L 罐）。

【0102】 ＜預浸絲束的製作＞

使用上述各實施例及比較例中所得的環氧樹脂組成物、及格

拉菲爾（Glafill）公司製造的高強度碳纖維（產品名：37-800，拉伸強度：5300 MPa，拉伸彈性模量：255 GPa）來製作預浸絲束。

首先，將上述碳纖維加熱至 50℃～100℃，展寬至 11 mm～15 mm 的寬度。

使用環氧樹脂組成物供給裝置，對經展寬的碳纖維（以下簡稱為「碳纖維束」）定量地供給經調整為 65℃ 的環氧樹脂組成物，進而使用由加熱輥所構成的樹脂含浸裝置，均勻地含浸至碳纖維束中。作為環氧樹脂組成物向強化纖維束中均勻地含浸的含浸手段之一，採用使上述長絲橫向移動的方法。

將其冷卻至室溫為止後，捲取於繞線筒上。

【0103】 <破裂壓力的測定方法>

將壓力容器設置於水壓破壞試驗機中，於壓力容器內裝滿水後，以 15 MPa/min 的升壓速度對壓力容器負載水壓，記錄壓力容器破裂時的水壓來作為壓力容器的實測的破裂壓力。

另外，作為環應力，假定不存在對襯套的內壓的阻力，即，與襯套接觸的環層的直徑方向應力與壓力容器的破壞壓力相等，進而螺旋層的圓周方向的彈性模量小至可忽視的程度，即，假定環層的最外層表面的環應力為零，藉此可藉由式（1）所示的厚壁圓筒的環應力的計算式來獲得任意環層的環應力。

$$\sigma = (P \times r_1^2 \times (r_2^2 + r^2)) / (r^2 \times (r_2^2 - r_1^2)) \cdots \text{式 (1)}$$

σ ：厚壁圓筒的環應力（MPa）

P ：壓力容器的內壓（MPa）

r ：垂直於壓力容器的軸的剖面中的自中心的任意半徑（mm）

r_1 ：垂直於壓力容器的軸的剖面中的自中心起至壓力容器的內壁爲止的半徑（mm）

r_2 ：垂直於壓力容器的軸的剖面中的自中心起至壓力容器的外壁爲止的半徑（mm）

此處，將以下情形的罐內壓設定爲破裂壓力（換算值），即，根據如上述般測定的環層厚度爲 0.63 mm 的罐的實測的破裂壓力（實測值）所算出的與襯套接觸的環層的破壞環應力、和與環厚度爲 2.80 mm 的罐的襯套接觸的環層的環應力相等。將以下情形判定爲合格，即，破裂壓力（換算值）超過作爲複合材料補強壓力容器(9 L 罐)的規格的對 70 MPa 乘以安全率 2.25 倍所得的 158 MPa。

【0104】 [表 2]

原料			實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	
成分 (A)			jER828	0	0	50	25	0	15
			jER807	0	0	0	0	0	25
			jER1002	0	0	0	0	0	0
			jER604	0	0	0	0	0	10
將成分 (C) 分散於作為成分 (A)的環氧樹脂中而成的母膠			MX-113	0	100	0	75		
			MX-154	100	0	50	0	100	40
			MX-416	0	0	0	0		10
成分 (B)			DY9577	6.5	10	7.0	10	10	10
成分 (C)			J-5800	0	30	0	0	0	0
實驗	相對於環氧樹脂 100 質量份的成分 (B)	(phr)	10.8	14.9	8.8	13.3	16.7	12.3	
	相對於環氧樹脂 100 質量份的成分 (C)	(phr)	66.7	94.0	25.0	32.9	66.7	22.7	
	成分 (C) 的粒徑	(nm)	100	100700	100	100	100	100	
	硬化溫度	(℃)	110	110	110	110	110	110	
評價結果	110℃下的硬化		可	可	可	可	可	可	
	135℃下的硬化		可	可	可	可	可	可	
	保存穩定性		2 週以上	2 週以上	2 週以上	2 週以上	2 週以上	2 週以上	
	破裂壓力 (實測值)	(MPa)	42	39	42	40	41	39	
	破裂壓力 (換算值)	(MPa)	182	167	181	174	178	168	

【0105】 [表 3]

原料			比較例 2	比較例 3
成分 (A)	jER828		100	0
	jER807		0	0
	jER1002		0	10
	jER604		0	90
成分 (B)		DY9577	0	6.0
其他原料 (硬化劑)		DICY7	4.0	0
其他原料 (硬化助劑)		DCMU99	1.5	0
實驗	相對於環氧樹脂 100 質量份的 成分 (B)	(phr)	0	6.0
	相對於環氧樹脂 100 質量份的 成分 (C)	(phr)	0	0
	硬化溫度		(°C)	135
評價結果	110°C 下的硬化		否	可
	135°C 下的硬化		可	可
	保存穩定性		2 週以上	2 週以上
	破裂壓力 (實測值)	(MPa)	32	34
	破裂壓力 (換算值)	(MPa)	139	147

【0106】 < 實施例 8、實施例 9、實施例 11、實施例 12、實施例 14～實施例 16、實施例 18、實施例 20、實施例 21、實施例 26、實施例 27、實施例 29、實施例 30、實施例 32、實施例 37 及比較例 9、比較例 10、比較例 13、比較例 14 的樹脂組成物製備 >

將所有原料秤量至燒瓶中後，一面以水浴加溫至 45°C ~ 60°C，一面攪拌直至目測到投入至燒瓶中的原料充分變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0107】 < 實施例 31 及實施例 33 的樹脂組成物製備 >

使用三輥磨機使成分 (C) 的所有量分散至成分 (A) 及成分 (C) 的母膠的一部分中。將分散有成分 (C) 的所有量的成分 (A)

與成分（C）的母膠的一部分、剩餘的成分（A）與成分（C）的母膠、及成分（B）秤量至燒瓶中後，一面以水浴加溫至 45℃～60℃，一面攪拌直至目測到投入至燒瓶中的原料充分變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0108】 <實施例 10、實施例 22～實施例 25 的樹脂組成物製備>

使用三輥磨機使成分（C）的所有量分散至成分（A）的一部分中。將分散有成分（C）的成分（A）的一部分、剩餘的成分（A）及成分（B）秤量至燒瓶中後，一面以水浴加溫至 45℃～60℃，一面攪拌直至目測到投入至燒瓶中的原料充分變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0109】 <實施例 13、實施例 17、實施例 28、實施例 36 及比較例 11 的樹脂組成物製備>

將成分（A）、成分（A）與成分（C）的母膠、及成分（D）秤量至燒瓶中後，一面以油浴加溫至 150℃～160℃，一面攪拌直至目測到燒瓶的內容物充分變均勻為止。其後，將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 60℃ 以下為止，將剩餘的原料秤量追加至燒瓶中。繼而，一面以水浴加溫至 45℃～60℃，一面攪拌直至目測到燒瓶的內容物充分變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0110】 <實施例 19、實施例 34、實施例 35、實施例 38 及比較例 12、比較例 15 的樹脂組成物製備>

將成分（A）及成分（D）秤量至燒瓶中後，一面以油浴加溫至 150℃～160℃ 一面攪拌直至燒瓶的內容物變均勻為止。其後，將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 60℃ 以下為止，將剩餘的原料秤量追加至燒瓶中。繼而，一面以水浴加溫至 45℃～60℃，一面攪拌直至燒瓶的內容物變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0111】 <比較例 4、比較例 5、比較例 8 的樹脂組成物製備>

● 使用三輥磨機向成分（A）或/及成分（A）與成分（C）的母膠的一部分中分散其他原料。將分散有其他原料的成分（A）或/及成分（A）與成分（C）的一部分、以及剩餘的成分（A）或/及成分（A）與成分（C）秤量至燒瓶中後，一面以水浴加溫至 45℃～60℃，一面攪拌直至目測到投入至燒瓶中的原料充分變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0112】 <比較例 6、比較例 7 的樹脂組成物製備>

● 使用三輥磨機向成分（A）或成分（A）與成分（C）的母膠的一部分中分散作為其他原料的 2P4MHZ。將分散有 2P4MHZ 的成分（A）或成分（A）與成分（C）的母膠的一部分、剩餘的成分（A）或成分（A）與成分（C）的母膠、及作為其他原料的 HX-3722 秤量至燒瓶中後，一面以水浴加溫至 45℃～60℃，一面攪拌直至目測到投入至燒瓶中的原料充分變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0113】 <參考例 1 的樹脂組成物製備>

利用三輥磨機向作為成分（A）的 jER828 中分散作為其他原料的 DICY7 及 DCMU99。另外，將作為成分（A）與成分（C）的母膠的 MX-113 以及作為成分（A）的 jER807、YDF-2001 秤量至燒瓶中，一面以油浴加溫至 120℃～130℃，一面攪拌直至燒瓶的內容物變均勻為止。其後，將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 60℃ 以下為止，將分散有作為其他原料的 DICY7 及 DCMU99 的作為成分（A）的 jER828 秤量追加至燒瓶中。繼而，一面以水浴加溫至 55℃～65℃，一面攪拌直至燒瓶的內容物變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0114】 <參考例 2 的樹脂組成物製備>

向燒瓶中秤量成分（A）及成分（D）後，一面以油浴加溫至 170℃～180℃，一面攪拌直至燒瓶的內容物變均勻為止。其後，將燒瓶自油浴中取出，放置冷卻直至內容物的溫度達到 60℃ 以下為止，將剩餘的原料秤量追加至燒瓶中。繼而，一面以水浴加溫至 60℃～70℃，一面攪拌直至燒瓶的內容物變均勻為止，獲得環氧樹脂組成物。

【0115】 <實施例 8～實施例 11 及比較例 4～比較例 10>

依據上述實施例及比較例來製備表 4 中記載的各組成物。

使用所得的組成物，利用上述＜複合材料補強壓力容器的製作＞的方法來製作壓力容器。其中，形成有纖維強化樹脂層的襯套是自長絲纏繞裝置中取出後懸吊於熱風爐內，使爐內的溫度以 2℃/min 升溫至表 4 中記載的硬化溫度為止。確認到纖維強化樹脂

層的表面溫度達到上述硬化溫度後，將爐內的溫度保持於硬化溫度 2 小時而使環氧樹脂組成物硬化。

利用上述〈破裂壓力的測定方法〉的方法來對所得的壓力容器測定破裂壓力。將結果示於表 4 中。

【0116】 [表 4]

原料		實施例 10	實施例 11	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
成分 (A) 與成分 (C) 的母膠	MX-113	50	0	0	0	0	0	0	0	0
	MX-154	0	50	0	0	0	0	50	0	0
	BPF307	0	0	0	100	0	100	0	0	0
成分 (A)	jER828	50	50	100	0	100	0	50	50	100
	CY184	0	0	0	0	0	0	0	50	0
	2021P	0	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (B)	DY9577	7	7	0	0	0	0	0	8	0
	安可 (Anchor)	0	0	0	0	0	0	0	0	10
	DICY7	0	0	4	4	0	0	4	0	0
其他	DCMU99	0	0	1.5	1.4	0	0	0	0	0
	PN-23J	0	0	0	0	0	0	2	0	0
	MY-24	0	0	0	0	0	0	2	0	0
	2E4MZ	0	0	0	0	0	0	4	0	0
	2P4MHZ	0	0	0	0	8.7	8.7	0	0	0
	HX-3722	0	0	0	0	5	5	0	0	0
	SRK-200E	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	成分 (C)	0	20	0	0	0	0	0	0	0
實驗	相對於環氧樹脂 100 質 量的成分 (C)	19.8	25	0	20	0	20	25	0	0
	成分 (C) 的粒徑	100	100	-	300	-	300	100	-	-
	硬化溫度	110	110	135	135	135	135	110	110	150
	破裂壓力 (實測值)	42	43	32	33	31	31	34	34	32
	破裂壓力 (換算值)	181	188	139	141	134	135	146	147	137

【0117】 由該些實施例及比較例得知，即便僅使用成分（A）環氧樹脂，或即便併用成分（A）環氧樹脂與成分（B）鹵化硼胺錯合物，亦無法獲得顯示出充分的破裂壓力的壓力容器，藉由併用成分（A）環氧樹脂、成分（B）鹵化硼胺錯合物及成分（C）橡膠粒子，可獲得顯示出充分的破裂壓力的壓力容器。

【0118】 <實施例 12～實施例 18 及比較例 11～比較例 13>

依據上述實施例及比較例來製備表 5 中記載的各組成物。

● 使用所得的組成物，依照上述<環氧樹脂組成物的硬化板的製作>來製作硬化板。利用上述<硬化物的玻璃轉移溫度測定>的方法來對所得的硬化板測定 G'-T_g。將結果示於表 5 中。

【0119】 另外，使用同樣地製作的硬化板，利用以下<硬化物的海島相分離結構的觀察>中記載的方法來觀察硬化板的剖面狀態。

<硬化物的海島相分離結構的觀察>

● 將硬化物包埋於包埋樹脂（日新 EM 製造，泰克諾維特（Technovit）4000）中，使用研磨機（力帆泰克（Refinotec）製造，ADM-122）進行研磨而獲得硬化物剖面。

利用雷射掃描顯微鏡（LSM，Laser Scanning Microscope。奧林巴斯（Olympus）製造的「奈米研究（Nano Search）雷射顯微鏡 LEXT3500」）來觀察硬化物的剖面，調整為可觀察的倍率、亮度來進行攝影。

【0120】 [表 5]

原料		實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	比較例 11	比較例 12	比較例 13
成分 (A) 與成分 (C) 的母膠	MX-154	100	0	100	100	100	0	100	0	0	100
	MX-113	0	75	0	0	0	75	0	75	50	0
成分 (A)	jER828	0	25	0	0	0	25	0	25	50	0
成分 (B)	DY9577	5	6.5	6.5	8	10	15	12	5	6	15
成分 (D)	M52N	0	7	0	0	0	7	0	7	7	0
相對於環氧樹脂 100 質量的成分 (B)		8.3	8.7	10.8	13.3	16.7	20.0	20.0	6.7	7.2	25.0
實驗	硬化溫度 (°C)	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
評價結 果	G'-Tg (°C)	94	98	105	107	108	92	97	80	89	87
海島島相分離的有無		無	有	無	無	無	有	無	有	有	無

【0121】 由該些實施例及比較例得知，藉由相對於本發明的環氧樹脂組成物中所含的成分（A）100 質量份而將成分（B）鹵化硼胺錯合物的調配量設定為通常為 8 質量份以上、較佳為 9 質量份以上，或通常為 20 質量份以下、較佳為 18 質量份以下、更佳為 17 質量份以下，可獲得 G'-T_g 高的硬化物。

【0122】 <實施例 19～實施例 34 及比較例 14>

依據上述實施例及比較例來製備表 6 中記載的各組成物。

● 使用所得的組成物，利用上述<複合材料補強壓力容器的製作>的方法來製作壓力容器。其中，形成有纖維強化樹脂層的襯套是自長絲纏繞裝置中取出並懸吊於熱風爐內，使爐內的溫度以 2°C/min 升溫至表 6 中記載的硬化溫度為止。確認到纖維強化樹脂層的表面溫度達到上述硬化溫度後，將爐內的溫度保持於硬化溫度 2 小時而使環氧樹脂組成物硬化。

● 利用上述<破裂壓力的測定方法>的方法來對所得的壓力容器測定破裂壓力。將結果示於表 6 中。

再者，關於實施例 19，將使用所得的組成物而製作的硬化板的剖面的 LSM 照片示於圖 3 中。

【0123】 [表 6]

原料	實施 例 19	實施 例 20	實施 例 21	實施 例 22	實施 例 23	實施 例 24	實施 例 25	實施 例 26	實施 例 27	實施 例 28	實施 例 29	實施 例 30	實施 例 31	實施 例 32	實施 例 33	實施 例 34	比 較 例 14
成分 (A) 與成分 (C) 的母膠	MX-125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
	MX-113	33	50	50	0	0	0	0	0	75	33	0	100	0	0	33	0
	MX-154	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	50	0	0	0	0	0
	MX-416	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17	0
	MX-960	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67	0	0	0
	BPA328	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (A)	CY184	50	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	50	50
	jER828	0	50	50	100	100	100	0	0	25	17	50	0	33	0	0	50
成分 (B)	DY9577	10	7	10	12	12	12	8.3	10	10	8	7	10	10	10	10	8
成分 (C)	J-5800	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	30	0	54	0	0
	W-5500	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SRK-200E	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AC-4030	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (D)	M52N	7	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0
	TPAE-32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0

[續表 6]

原料		實施 例 19	實施 例 20	實施 例 21	實施 例 22	實施 例 23	實施 例 24	實施 例 25	實施 例 26	實施 例 27	實施 例 28	實施 例 29	實施 例 30	實施 例 31	實施 例 32	實施 例 33	實施 例 34	比 較 例 14
實 驗	相對於環氧樹脂 100 質量份的成分 (B)	11.8	8.4	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	8.3	16.7	13.3	9.0	8.8	14.9	12.0	13.3	11.8	8.0
	相對於環氧樹脂 100 質量份的成分 (C)	17.8	19.8	19.8	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	66.7	32.9	12.2	25.0	94.0	20.1	105.3	17.8	0.0
	成分 (C) 的粒徑	100	100	100	700	600	300	400	300	100	100	100	100	100	300	100	100	0
	硬化溫度	135	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
評 價 結 果	破裂壓力 (實測值)	42	42	39	37	37	37	38	39	41	40	37	43	39	37	36	41	34
	破裂壓力 (換算值)	181	181	169	161	161	159	165	170	178	173	160	188	167	160	156	178	147
	海島島相分離的有無	有	無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	無	無	無	無	-	無

【0124】 由該些實施例及比較例得知，藉由使用本發明的環氧樹脂組成物，可獲得顯示出高的破裂壓力的壓力容器。

【0125】 <實施例 35～實施例 37 及參考例 1～參考例 2>

依據上述實施例及比較例來製備表 7 中記載的各組成物。

（再者，實施例 35 與實施例 1、實施例 36 與實施例 28 及實施例 37 與實施例 27 的環氧樹脂組成物相同）

使用所得的環氧樹脂組成物，依照上述<預浸絲束的製作>來製作預浸絲束，進而依照上述<複合材料補強壓力容器的製作>來製作壓力容器。

於上述<複合材料補強壓力容器的製作>時，如以下般進行<預浸絲束的退繞性評價>及<預浸絲束的工程通過性評價>。

<預浸絲束的退繞性評價>

於製作壓力容器時，將產生了強化纖維束的單絲（長絲）於繞線筒上的環氧樹脂組成物中交纏而被切斷的單絲斷頭等問題的情形評價為「B（退繞性差）」，將未引起問題的情形評價為「A（退繞性佳）」。

<預浸絲束的工程通過性評價>

於製作壓力容器時，將因與導輥的摩擦等而於預浸絲束表面確認到起毛的情形評價為「B（工程通過性差）」，將未確認到起毛的情形評價為「A（工程通過性佳）」。

另外，使用所得的環氧樹脂組成物，與實施例 12～實施例 18 及比較例 11～比較例 13 同樣地製作硬化板，觀察其表面狀態。將

結果示於表 7 中。

【0126】 [表 7]

原料			實施例 35	實施例 36	實施例 37	參考例 1	參考例 2
成分 (A) 與成分 (C) 的母膠	MX-113		33	75	0	30	30
	MX-154		0	0	100	0	0
	MX-416		17	0	0	0	0
成分 (A)	jER828		0	25	0	40	0
	jER807		0	0	0	15	40
	YDF-2001		0	0	0	15	30
	CY184		50	0	0	0	0
成分 (B)	DY9577		10	10	10	0	8
其他	DICY7		0	0	0	4.2	0
	DCMU99		0	0	0	2.8	0
成分 (D)	YP50S		0	0	0	5	10
	M52N		7	7	0	0	0
預浸絲束的環氧樹脂 含量		(質量%)	24	24	24	24	24
評價結果	30°C 下的 黏度	(Pa·s)	16	110	34	280	1100
	預浸絲束的退繞性		A	A	A	A	B
	預浸絲束的工程通過性		A	A	A	A	B
	破裂壓力 (實測值)	(MPa)	42	40	41	35	-
	破裂壓力 (換算值)	(MPa)	182	173	178	153	-
	海島島相分離		有	有	無	無	無

【0127】 藉由將所使用的環氧樹脂組成物的黏度設定為 300 Pa·s 以下，可獲得退繞性、工程通過性優異的預浸絲束。再者得知，參考例 1 由於環氧樹脂組成物的黏度為 300 Pa·s 以下，故退繞性及工程通過性優異，但由於成分 (B) 與本申請案發明不同，故壓力容器的破裂壓力不足。

【0128】 < 實施例 38 及比較例 15 (對應於本發明的第 2 態樣的

實施例) >

依據上述實施例及比較例來製備表 8 中記載的各組成物。

使用所得的環氧樹脂組成物，依照上述<預浸絲束的製作>來製作預浸絲束，進而依據上述<複合材料補強壓力容器的製作>來製作壓力容器。

利用上述<破裂壓力的測定方法>的方法來對所得的壓力容器測定破裂壓力。

另外，使用所得的環氧樹脂組成物，與實施例 12~實施例 18 及比較例 11~比較例 13 同樣地製作硬化板，並觀察其表面狀態。

將該些結果示於表 8 中。

【0129】 [表 8]

原料			比較例 15	實施例 38
成分 (A)		jER828	50	50
		CY184	50	50
成分 (B)		DY9577	10	10
成分 (D)		M52N	10	20
實驗	相對於環氧樹脂 100 質量份的成分 (B)	(質量份)	10	10
	相對於環氧樹脂 100 質量份的成分 (D)	(質量份)	10	20
	硬化溫度	(℃)	110	110
評價結果	破裂壓力 (實測值)	(MPa)	35	39
	破裂壓力 (換算值)	(MPa)	153	167
	海島島相分離の有無		有	有

[產業上之可利用性]

【0130】 根據本發明，可提供一種環氧樹脂組成物、預浸絲束以

為第 103139840 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期：105 年 2 月 2 日

及壓力容器，上述環氧樹脂組成物的保存穩定性優異，且硬化物的耐熱性及韌性優異，對於如 FW 成形般的直接成形或如預浸絲束般的中間材料而言均可較佳地使用，上述預浸絲束的退繞性、工程通過性及懸垂性優異，上述壓力容器具有高的耐壓性能，故本發明於產業上極為有用。

【符號說明】

【0131】

無

申請專利範圍

1. 一種環氧樹脂組成物，其含有環氧樹脂、作為三鹵化硼胺錯合物的環氧樹脂硬化劑及熱塑性樹脂，上述環氧樹脂組成物於 30℃ 下的黏度為 0.1 Pa·s 以上、300 Pa·s 以下，且具有以下特性：

於硬化時，於硬化物中形成上述環氧樹脂的硬化物相與上述熱塑性樹脂的相為海島相分離結構的相分離結構 1，

將上述相分離結構 1 中的島結構作為海結構，進一步形成作為海島相分離結構的相分離結構 2。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的環氧樹脂組成物，其中相對於上述環氧樹脂 100 質量份，上述環氧樹脂硬化劑的含量為 8 質量份～20 質量份，

相對於上述環氧樹脂 100 質量份，上述熱塑性樹脂的含量為 1 質量份～50 質量份。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的環氧樹脂組成物，其中上述相分離結構 1 中的海結構為環氧樹脂的硬化物相，島結構為熱塑性樹脂的相。

4. 一種預浸絲束，其是使如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的環氧樹脂組成物含浸於強化纖維束中而成。

5. 一種複合材料補強壓力容器，其是使用如申請專利範圍第 4 項所述的預浸絲束而製造。

6. 一種複合材料補強壓力容器，其是使用含浸有如申請專利

為第 103139840 號中文專利範圍無割線修正本

修正日期：105 年 2 月 2 日

範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的環氧樹脂組成物的強化纖維束，且藉由長絲纏繞成形而製造。

7. 一種鋼腱，其包含使用如申請專利範圍第 4 項所述的預浸絲束而形成的複合材料。

圖式

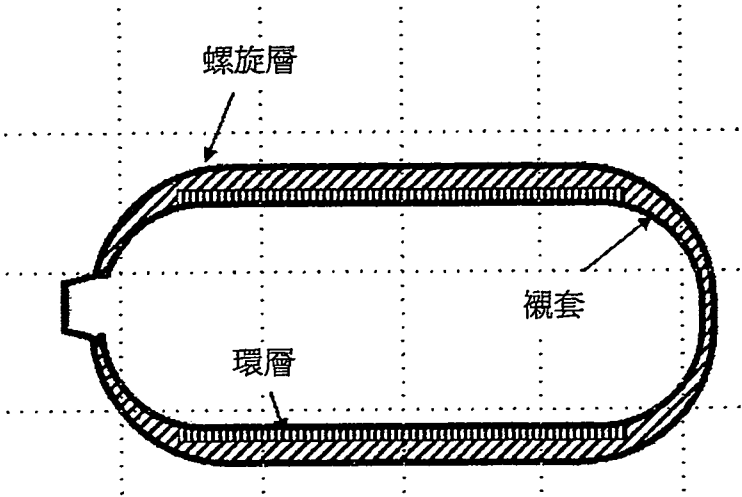


圖 1

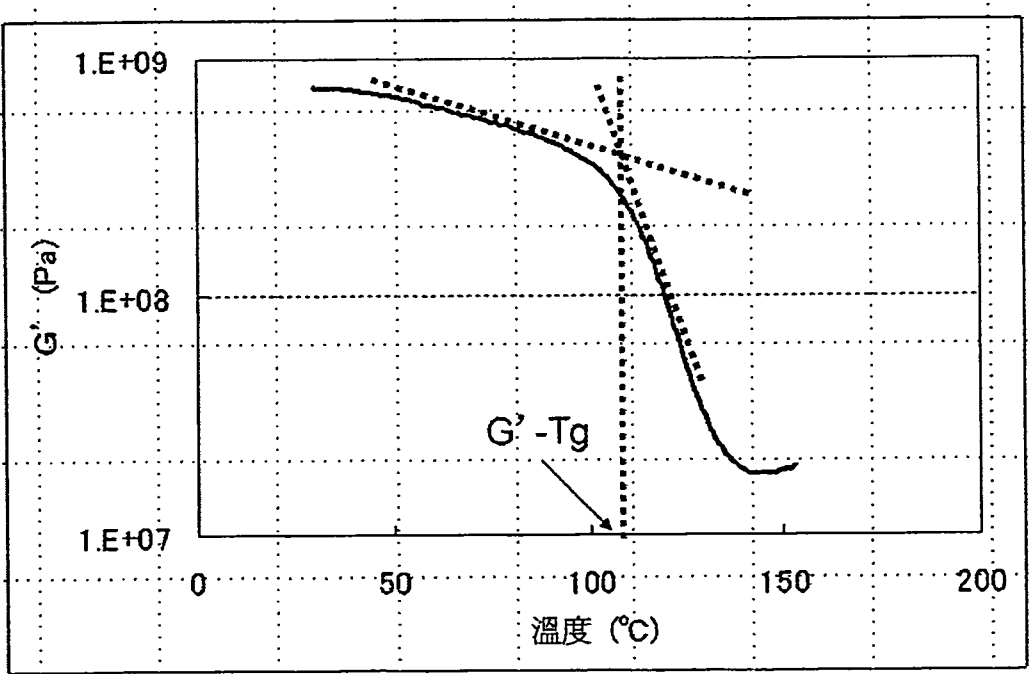


圖 2