



(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 I881061 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 21 日

(21) 申請案號：110107652

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 04 日

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

C08G59/50 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

C08J5/04 (2006.01)

(30) 優先權：2020/03/06 日本

2020-038433

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

日本

(72) 發明人：古川浩司 FURUKAWA, KOJI (JP)；佐野健太郎 SANO, KENTARO (JP)；釜江俊也 KAMAE, TOSHIYA (JP)；川崎順子 KAWASAKI, JUNKO (JP)

(74) 代理人：王彥評

(56) 參考文獻：

TW 201720852A

TW 201940564A

CN 106687498A

審查人員：楊謹璋

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 29 頁

(54) 名稱

環氧樹脂組成物、預浸漬物及纖維強化複合材料

(57) 摘要

本發明的課題在於提供一種彈性係數或強度、黏性優異的環氧樹脂組成物、以及使用該環氧樹脂組成物之預浸漬物、纖維強化複合材料。

本發明為一種環氧樹脂組成物，其為包含下述構成要素[A]~[C]之環氧樹脂組成物，其中構成要素[A]100 質量%中，包含作為構成要素[A-1]之異三聚氰酸型環氧樹脂 20 質量%以上 40 質量%以下。

[A]：環氧樹脂

[B]：二氰二胺

[C]：重量平均分子量為 15000 以上 25000 以下的聚砜



I881061

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

環氧樹脂組成物、預浸漬物及纖維強化複合材料

### 【中文】

本發明的課題在於提供一種彈性係數或強度、黏性優異的環氧樹脂組成物、以及使用該環氧樹脂組成物之預浸漬物、纖維強化複合材料。

本發明為一種環氧樹脂組成物，其為包含下述構成要素[A]~[C]之環氧樹脂組成物，其中構成要素[A]100質量%中，包含作為構成要素[A-1]之異三聚氰酸型環氧樹脂 20 質量%以上 40 質量%以下。

[A]：環氧樹脂

[B]：二氰二胺

[C]：重量平均分子量為 15000 以上 25000 以下的聚  
𧰨

### 【指定代表圖】

無。

### 【代表圖之符號簡單說明】

無。

### 【特徵化學式】

無。

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

環氧樹脂組成物、預浸漬物及纖維強化複合材料

### 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種環氧樹脂組成物、以及使用該環氧樹脂組成物之預浸漬物、及纖維強化複合材料。

### 【先前技術】

【0002】將碳纖維或聚芳醯胺纖維等作為強化纖維使用的纖維強化複合材料，係利用其高比強度、比彈性係數，而廣泛利用於航空機或汽車等結構材料、或網球球拍、高爾夫球桿、釣竿、腳踏車、框體等運動、一般產業用途等。作為纖維強化複合材料的製造方法，可使用：將未硬化的樹脂組成物含浸至強化纖維而成之薄片狀的成形材料，亦即預浸漬物，予以積層多片後，進行加熱硬化的方法；或對配置於模具中的強化纖維灌入液狀的樹脂並進行加熱硬化的樹脂轉注成型法等。基於可嚴密地控制強化纖維之配向，而且積層構成的設計自由度高，該等之製造方法中，使用預浸漬物的方法，有容易得到高性能的纖維強化複合材料之優點。作為使用於該預浸漬物的樹脂組成物，從耐熱性或生產性之觀點而言，主要係使用熱硬化性樹脂，其中，從與強化纖維之接著性等力學特性之觀點而言，較佳係使用環氧樹脂。又，為了得到的硬化物之機械特性或耐熱性優異，大多使用二氰二胺作為硬化劑。

【0003】近年來為了對需要進一步輕量化的高爾夫球桿、釣竿、腳踏車、汽車用構件、產業用構件等應用纖維強化複合材料，變得需要各種物性之提升。例如：對於使用於高爾夫球桿或釣竿等圓筒狀成形體的預浸漬物，為了防止在賦形為圓筒形狀之際的預浸漬物之捲脫，而在表面需要高黏性。如前述的預浸漬物之黏性會影響與強化纖維組合而使用之樹脂組成物的黏度特性，而為了展現良好的黏性，有需要藉由對環氧樹脂摻合熱塑性樹脂等之手法，藉此將樹脂組成物的黏度調整為一定值以上。

【0004】又，在圓筒狀成形體中，為了展現優異的彎曲強度，在使用的纖維強化複合材料需要高壓縮強度或拉伸強度，因此，有需要提升使用的環氧樹脂之彈性係數或強度。在此，作為使環氧樹脂展現優異彈性係數的手法，專利文獻 1、2 揭示摻合異三聚氰酸型環氧樹脂的手法。

【0005】再者，在將纖維強化複合材料應用於各種用途時，將使用纖維織物基材的預浸漬物配置於表面且將布紋作為設計而使用的情況也增加，基質樹脂，除了需要黏性或硬化物的機械特性之外，也變得需要硬化物的低著色性或纖維強化複合材料的外觀品質。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻 1：日本特開 2017-20004 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2017/047225 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】然而，在專利文獻 1 所使用的樹脂組成物中，有時會因熱塑性樹脂之摻合而損及環氧樹脂硬化物的強度。又，在專利文獻 2 所使用的樹脂組成物中，有時也會因熱塑性樹脂之摻合而損及環氧樹脂硬化物的強度。如前述，以往係極難以兼具預浸漬物之優異黏性與樹脂之彈性係數及強度的。又，在專利文獻 1 或專利文獻 2 中，並沒有考慮關於得到的樹脂硬化物或纖維強化複合材料的外觀品質。

【0008】本發明的課題在於提供一種硬化物的彈性係數或強度優異的環氧樹脂組成物、以及使用該環氧樹脂組成物之具有高黏性的預浸漬物、及外觀品質優異之纖維強化複合材料。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明為了解決該課題而採用以下的手段。亦即，本發明為一種環氧樹脂組成物，其為包含下述構成要素 [A]~[C] 之環氧樹脂組成物，其中構成要素 [A] 100 質量% 中，包含作為構成要素 [A-1] 之異三聚氰酸型環氧樹脂 20 質量% 以上 40 質量% 以下；

[A]：環氧樹脂，

[B]：二氰二胺，

[C]：重量平均分子量為 15000 以上 25000 以下的聚砜。

【0010】又，本發明為一種預浸漬物，其由本發明的環氧樹脂組成物與強化纖維構成。

【0011】又，本發明為一種纖維強化複合材料，其包含本發明的環氧樹脂組成物的硬化物與強化纖維。

[發明之效果]

【0012】根據本發明，可得到硬化物的彈性係數或強度優異的環氧樹脂組成物、以及使用該環氧樹脂組成物之具有高黏性的預浸漬物、及外觀品質優異之纖維強化複合材料。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0013】以下針對本發明，詳細地說明。再者，在本發明中，「以上」意指與該處表示的數值相同或是較其更大。又，「以下」意指與該處表示的數值相同或是較其更小。

【0014】本發明的樹脂組成物包含構成要素[A]~[C]作為必要成分。另外，在本發明中，「構成要素」意指組成物所含的化合物。

【0015】本發明中的構成要素[A]為環氧樹脂。藉由環氧樹脂，可得到熱硬化性。

【0016】作為構成要素[A]的環氧樹脂，可為在1分子中具有1個環氧基者，但若包含在1分子中具有2個以上環氧基者，則將樹脂組成物加熱硬化而得到之硬化

物的玻璃轉移溫度變高，且耐熱性變高，因而較佳。該等的環氧樹脂，可單獨使用，也可適當摻合而使用。

【0017】作為構成要素[A]的環氧樹脂，可舉出例如：二胺基二苯甲烷型、二胺基二苯砜型、胺基酚型、雙酚型、間二甲苯二胺型、1,3-雙胺甲基環己烷型、三聚異氰酸酯型、乙內醯脲型、苯酚酚醛型、鄰甲酚酚醛型、參羥苯基甲烷型及四苯酚基乙烷型等環氧樹脂。

【0018】作為雙酚 A 型環氧樹脂的市售品，可舉出例如：“EPON(註冊商標)”825(三菱化學(股)製)、“EPICLON(註冊商標)”850(DIC(股)製)、“EPOTOHTO(註冊商標)”YD-128(NIPPON STEEL Chemical & Material(股)製)、及 DER-331 或 DER-332(以上為 Dow Chemical 公司製)等。

【0019】作為雙酚 F 型環氧樹脂的市售品，可舉出例如：“Araldite(註冊商標)”GY282(Huntsman Advanced Materials 公司製)、“jER(註冊商標)”806、“jER(註冊商標)”807、“jER(註冊商標)”1750(以上為三菱化學(股)製)、“EPICLON(註冊商標)”830(DIC(股)製)及“EPOTOHTO(註冊商標)”YD-170(NIPPON STEEL Chemical & Material(股)製)等。

【0020】構成要素[A]，重要的是包含作為構成要素[A-1]之異三聚氰酸型環氧樹脂。異三聚氰酸型環氧樹脂在分子內具有異三聚氰酸骨架，藉由該樹脂，可提升硬化物的彈性係數。

【0021】作為構成要素[A-1]的含量，重要的是構

成要素[A]100 質量%中，包含構成要素[A-1]20 質量%以上 40 質量%以下。藉由將構成要素[A-1]的含量定為 20 質量%，可得到彈性係數優異的環氧樹脂硬化物。又，藉由將構成要素[A-1]的含量定為 40 質量%以下，在環氧樹脂組成物中，可抑制構成要素[A-1]析出而變不均勻，或在硬化後，構成要素[A-1]析出而損及強度，此外，得到的纖維強化複合材料之外觀品質也優異。再者，藉由將構成要素[A-1]的摻合量定為 30 質量%以上 35 質量%以下，則得到的環氧樹脂硬化物之彈性係數或強度之平衡特別優異。

【0022】構成要素[A-1]，較佳為 3 官能的異三聚氰酸型環氧樹脂。若構成要素[A-1]為在分子內具有 3 個環氧基的 3 官能，則可得到彈性係數與強度之平衡特別優異的環氧樹脂硬化物。

【0023】作為異三聚氰酸型環氧樹脂的市售品，可使用例如：“TEPIC(註冊商標)”-S(3 官能)、“TEPIC(註冊商標)”-G(3 官能)、“TEPIC(註冊商標)”-L(3 官能)、“TEPIC(註冊商標)”-HP(3 官能)、“TEPIC(註冊商標)”-VL(3 官能)、“TEPIC(註冊商標)”-UC(6 官能)、“TEPIC(註冊商標)”-PAS B22(2.2 官能)、“TEPIC(註冊商標)”-PAS B26L(2.6 官能)、(均為日產化學工業(股)製)、“Araldite(註冊商標)”PT9810(3 官能)(Huntsman Advanced Materials 公司製)等。該等可單獨使用，也可適當摻合而使用。

【0024】構成要素[A]，較佳為構成要素[A]100 質

量%中，包含作為構成要素[A-2]之3官能以上的環氧丙胺型環氧樹脂20質量%以上60質量%以下。藉由包含構成要素[A-2]20質量%以上60質量%以下，更佳為30質量%以上40質量%以下，得到的環氧樹脂硬化物之彈性係數或強度之平衡特別優異。

【0025】作為3官能以上的環氧丙胺型環氧樹脂，可舉出例如：二胺基二苯甲烷型、二胺基二苯砒型、胺基酚型環氧樹脂等。該等可單獨使用，也可適當摻合而使用。

【0026】作為二胺基二苯甲烷型環氧樹脂的市售品，可舉出：ELM434(住友化學(股)製)、“Araldite(註冊商標)”MY720(Huntsman Advanced Materials(股)製)、“Araldite(註冊商標)”MY721(Huntsman Advanced Materials(股)製)、“Araldite(註冊商標)”MY9512(Huntsman Advanced Materials(股)製)、“Araldite(註冊商標)”MY9663(Huntsman Advanced Materials(股)製)、及“EPOTOHTO(註冊商標)”YH-434(NIPPON STEEL Chemical & Material(股)製)、“jER(註冊商標)”604(三菱化學(股)製)等。

【0027】作為二胺基二苯砒型環氧樹脂的市售品，可舉出：TG3DAS(MITSUI FINE CHEMICAL(股)製)等。

【0028】作為胺基酚型環氧樹脂的市售品，可舉出：ELM120(住友化學(股)製)、ELM100(住友化學(股)製)、“jER(註冊商標)”630(三菱化學(股)製)、“Araldite(註冊商標)”MY0500(Huntsman Advanced

Materials(股)製)、 “Araldite(註冊商標)”MY0510 (Huntsman Advanced Materials(股)製)、 “Araldite(註冊商標)”MY0600(Huntsman Advanced Materials(股)製)、 “Araldite(註冊商標)”MY0610(Huntsman Advanced Materials(股)製)等。

【0029】構成要素[A]，較佳為構成要素[A]100 質量%中，包含作為構成要素[A-3]之在 25°C呈固體的形態之雙酚型環氧樹脂 10 質量%以上 40 質量%以下。藉由含有構成要素[A-3]10 質量%以上，更佳為 30 質量%以上，樹脂組成物在 25°C的樹脂黏度變高，且得到的預浸漬物之黏性優異。又，藉由將構成要素[A-3]的含量定為 40 質量%以下，不僅得到之環氧樹脂硬化物的彈性係數優異，而且得到的纖維強化複合材料之外觀品質也優異。

【0030】作為構成要素[A-3]的市售品，可舉出：“jER(註冊商標)”1001(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”1002(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”1003(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”1004(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”1007(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”1009(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”1010(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”4004P(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”4005P(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”4007P(三菱化學(股)製)、 “jER(註冊商標)”4010P(三菱化學(股)製)等。該等可單獨使用，也可適當摻合而使用。

【0031】又，構成要素[A]，較佳為構成要素[A]100質量%中，包含在25°C呈固體的形態之成分60質量%以上。藉由包含在25°C呈固體的形態之成分60質量%以上，環氧樹脂組成物在25°C的樹脂黏度變適當，且得到的預浸漬物之黏性優異。

【0032】本發明的環氧樹脂組成物包含作為構成要素[B]之二氰二胺。二氰二胺，從對環氧樹脂硬化物賦予高機械特性或耐熱性之觀點而言為優異，且作為形成環氧樹脂的硬化物之主骨架的硬化劑(curing agent)發揮功能。又，二氰二胺，環氧樹脂組成物的保存安定性也優異。

【0033】作為二氰二胺的市售品，可舉出：DICY7(三菱化學(股)製)、DICY15(三菱化學(股)製)等。

【0034】作為本發明的環氧樹脂組成物中之二氰二胺的含量，較佳為定為相對於構成要素[A]之環氧基的總數而言，二氰二胺的活性氫基成為0.2當量以上1.2當量以下的量。藉由以相對於環氧基之活性氫基換算，將二氰二胺定為0.2當量以上1.2當量以下，更佳為0.3當量以上1.0當量以下，再佳為0.4當量以上0.7當量以下，可得到耐熱性與機械特性的平衡特別優異之環氧樹脂硬化物。

【0035】本發明的環氧樹脂組成物包含作為構成要素[C]之重量平均分子量為15000以上25000以下的聚矽。在本發明中，為了不損及環氧樹脂硬化物的彈性係

數或強度、及硬化物的外觀品質，且提高預浸漬物的黏性，需要構成要素[C]。

【0036】前述是因為：為本發明之必要成分的構成要素[A-1]，因為具有高極性的異三聚氰酸骨架，所以與例如環氧丙胺型等之其它的環氧樹脂比較，有與熱塑性樹脂之相溶性低的傾向。因此，當為了使環氧樹脂組成物的黏度成為適當者，而摻合作為黏度調整劑使用的聚乙烯甲縮醛、或重量平均分子量較 25000 更大的聚醚磺等時，環氧樹脂與熱塑性樹脂在硬化後會高度相分離而使得樹脂強度顯著降低。

【0037】本案發明人等發現：若使用作為熱塑性樹脂之重量平均分子量為 25000 以下的聚磺，則該熱塑性樹脂與包含構成要素[A-1]的環氧樹脂之相溶性也優異，環氧樹脂組成物不會進行相分離而形成均勻相，或者，可形成環氧樹脂、熱塑性樹脂各自作為主成分之細微的相分離結構，且不損及環氧樹脂硬化物的彈性係數或強度。又，若將聚磺的重量平均分子量定為 25000 以下，則可抑制在使溶解於環氧樹脂時產生的黏度變化變得過大，且防止在製造預浸漬物之際樹脂的處理性惡化。此外，得到的纖維強化複合材料會成為外觀品質優異者。此外，藉由將聚磺的重量平均分子量定為 15000 以上，即使為微量摻含量，也可調整環氧樹脂的黏度，且可不損及環氧樹脂硬化物的彈性係數或強度地提高預浸漬物的黏性。再者，若構成要素[C]的重量平均分子量為 15000 以上 22000 以下，則硬化物的彈性係數、強

度、預浸漬物的黏性、纖維強化複合材料的外觀品質之平衡變良好，因而較佳。

【0038】作為構成要素[C]的市售品，可舉出例如：“Virantage(註冊商標)”VW-10700RFP(Solvay Advanced Polymers(股)製)、“SUMIKAEXCEL(註冊商標)”PES2603P(住友化學工業(股)製)等。

【0039】作為本發明的環氧樹脂組成物中之構成要素[C]的含量，較佳為相對於構成要素[A]100 質量份而言，包含構成要素[C]2 質量份以上 15 質量份以下，更佳為包含 5 質量份以上 12 質量份以下，再佳為包含 8 質量份以上 12 質量份以下。藉由將構成要素[C]的摻含量定為該範圍，可抑制構成要素[A]、構成要素[B]、構成要素[C]在硬化後高度相分離，得到之樹脂硬化物的彈性係數或強度、明度指數  $L^*$  特別優異，且預浸漬物的黏性也特別優異。

【0040】本發明的環氧樹脂組成物，在不損及物性的範圍，也可包含構成要素[C]以外的熱塑性樹脂。

【0041】在本發明的環氧樹脂組成物中，從控制硬化速度之觀點而言，也可摻合硬化促進劑(curing accelerator)。作為硬化促進劑，可舉出脲化合物、咪唑化合物等。從環氧樹脂組成物的保管安定性之觀點而言，尤其較佳可使用脲化合物。

【0042】作為脲化合物，可舉出例如：3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲、苯基二甲基脲、甲苯雙二甲基脲等芳香族脲化合物，其中，

若使用甲苯雙二甲基脲，則得到的環氧樹脂組成物之速硬化性或強度優異，因而較佳。

【0043】作為芳香族脲化合物的市售品，可使用例如：DCMU99(保土谷化學工業(股)製)、為甲苯雙二甲基脲的“Omicure(註冊商標)”U-24M(CVC Thermoset Specialties 製)等。

【0044】本發明的環氧樹脂組成物，較佳為在 90°C 保持 60 分鐘後，在 135°C 硬化處理 120 分鐘之厚度 2mm 的板狀之硬化物利用透射法之  $L^* a^* b^*$  表色系中之明度指數  $L^*$  為 15 以上，更佳為 20 以上，再佳為 30 以上。若硬化物的明度指數  $L^*$  為該範圍，則得到的纖維強化複合材料之表面的著色、或存在於纖維織物基材的針眼之樹脂堆積的部分之著色變得不顯眼，成為外觀品質優異的纖維強化複合材料。

【0045】樹脂硬化物的明度指數  $L^*$ ，可藉由改變樹脂組成物所含之各成分的種類或摻合比、及構成要素 [C] 的重量平均分子量而控制。作為用以增大  $L^*$  的值之手法，可例示下述方法：減少構成要素 [A-1] 的摻合量、減少構成要素 [A-3] 的摻合量、減少構成要素 [C] 的摻合量、減少構成要素 [C] 的重量平均分子量。

【0046】本發明的環氧樹脂組成物，彈性係數或強度、伸度優異，適合作為纖維強化複合材料的基質樹脂。亦即，本發明的纖維強化複合材料包含本發明的環氧樹脂組成物之硬化物與強化纖維。

【0047】作為得到纖維強化複合材料的方法，有：

手積層法、RTM法、長絲纏繞成型法、拉擠成型法等，在成形步驟中使樹脂組成物含浸至強化纖維的方法，或將預先使樹脂組成物含浸至強化纖維而成的預浸漬物，藉由高壓釜法或加壓成型法進行成形的方法。其中，基於可精密地控制纖維之配置及樹脂之比例，且可將複合材料的特性發揮至最大，較佳為預先作成由環氧樹脂組成物與強化纖維構成的預浸漬物。亦即，本發明的預浸漬物係由本發明的環氧樹脂組成物與強化纖維構成。

【0048】作為用於本發明的預浸漬物及纖維強化複合材料的強化纖維，較佳可舉出：碳纖維、石墨纖維、聚芳醯胺纖維、玻璃纖維等，特佳為碳纖維。關於強化纖維的形態或排列，沒有限定，可使用例如：於一方向整束的長纖維、單一的絲束、梭織物、針織物、及辮繩等纖維結構物。作為強化纖維，也可將2種類以上的碳纖維或玻璃纖維、聚芳醯胺纖維、硼纖維、PBO纖維、高強力聚乙烯纖維、氧化鋁纖維及碳化矽纖維等組合而使用。

【0049】作為碳纖維，具體而言可舉出：丙烯酸系、瀝青系及螺螄系等碳纖維，尤其較佳係使用拉伸強度高的丙烯酸系之碳纖維。

【0050】作為碳纖維的形態，可使用：有撚紗、解撚紗及無撚紗等，但為有撚紗的情況，構成碳纖維的絲之配向並非平行，因此會變成得到的碳纖維強化複合材料之力學特性降低的原因，故較佳係使用碳纖維強化複合材料的成形性與強度特性之平衡佳的解撚紗或無撚

紗。

【0051】碳纖維，較佳為拉伸彈性係數為 200GPa 以上 440GPa 以下。碳纖維的拉伸彈性係數係受到構成碳纖維的石墨結構之結晶度，結晶度越高，彈性係數越提升。若為該範圍，則碳纖維強化複合材料的剛性、強度全部為高等級且均衡，因而較佳。更佳的彈性係數為 230GPa 以上 400GPa 以下，再佳為 260GPa 以上 370GPa 以下。在此，碳纖維的拉伸彈性係數是依據 JIS R7608(2008)測定到的數值。

【0052】本發明的預浸漬物，可以各式各樣周知的方法進行製造。例如藉由不使用有機溶媒，將樹脂組成物藉由加熱而低黏度化，並使其含浸至強化纖維的熱熔法，即可製造預浸漬物。

【0053】又，熱熔法，可使用：使藉由加熱而低黏度化的樹脂組成物直接含浸至強化纖維的方法；或是，首先製作暫時將樹脂組成物塗布於離型紙等之上而成的附樹脂薄膜之離型紙薄片，接著，自強化纖維的兩側或是單側將樹脂薄膜重疊至強化纖維側，且進行加熱加壓，藉以使樹脂組成物含浸至強化纖維的方法等。

【0054】預浸漬物中之強化纖維的含有率，較佳為 30 質量%以上 90 質量%以下。藉由定為 30 質量%以上，更佳為 35 質量%以上，再佳為 65 質量%以上，較容易得到比強度與比彈性係數優異之纖維強化複合材料的優點。又，纖維強化複合材料的成形之際，可抑制硬化時的發熱量變得過高。另一方面，藉由定為 90 質量%以

下，更佳為 85 質量 % 以下，可抑制樹脂的含浸不良所致之複合材料中的孔隙之產生。又，可維持預浸漬物的黏性。

【0055】本發明的纖維強化複合材料，可將下述作為一例而進行製造：以規定的形態積層上述之本發明的預浸漬物，且進行加壓・加熱，而使樹脂硬化的方法。在此，賦予熱及壓力的方法，可採用加壓成形法、高壓釜成形法、封袋成形 (bagging molding) 法、捆包帶 (lapping tape) 法、內壓成形法等。

【0056】本發明的纖維強化複合材料，可廣泛使用於航空宇宙用途、一般產業用途及運動用途。更具體而言，一般產業用途係適當使用於汽車、船舶及鐵道機車車輛等結構體等。運動用途係適當使用於高爾夫球桿、釣竿、網球或羽毛球的球拍用途。

[實施例]

【0057】以下根據實施例詳細地說明本發明。惟，本發明的範圍並非僅限定於該等之實施例。另外，組成比的單位「份」，只要沒有特別註記，則意指質量份。又，各種特性(物性)之測定，只要沒有特別註記，則是在溫度 23°C、相對濕度 50% 的環境下進行。

【0058】

< 各種評價方法 >

使用以下的測定方法，測定各實施例的環氧樹脂組成物。

【0059】

### (1)樹脂硬化物之 3 點彎曲測定

將未硬化的樹脂組成物於真空中脫泡後，在藉由 2mm 厚的“Teflon(註冊商標)”製間隔物設定成厚度 2mm 之模具中，由 30°C 以速度 1.7°C/分鐘進行升溫，在 90°C 的溫度保持 60 分鐘後，以速度 2.0°C/分鐘進行升溫，在 135°C 的溫度硬化處理 120 分鐘，得到厚度 2mm 之板狀的樹脂硬化物。由該樹脂硬化物，切出寬 10mm、長度 60mm 的試驗片，並使用 Instron 萬能試驗機(Instron 公司製)，將跨度定為 32mm、十字頭速度定為 2.5mm/分鐘、樣本數  $n=6$ ，並將依據 JIS K7171(1994)實施 3 點彎曲時之強度及彈性係數的平均值，各自定為樹脂硬化物的彎曲強度、樹脂硬化物的彎曲彈性係數。

#### 【 0060 】

### (2)樹脂組成物之黏度測定

樹脂組成物的黏度係使用動黏彈性裝置(TA Instruments Japan 公司製“ARES”-G2)進行測定。在上下部測定治具使用直徑 25mm 之平板的平行板，使上部與下部之治具間距離成為 1mm 之方式設置該環氧樹脂組成物後，以扭轉模式(測定頻率：0.5Hz)進行測定。以速度 1°C/分鐘，由 20°C 升溫至 30°C，並將在 25°C 之複數黏彈性係數定為樹脂組成物在 25°C 的黏度。

#### 【 0061 】

### (3)樹脂硬化物之明度指數測定

將未硬化的樹脂組成物於真空中脫泡後，在藉由 2mm 厚的“Teflon(註冊商標)”製間隔物設定成厚度 2mm

之模具中，由 30°C 以速度 1.7°C/分鐘進行升溫，在 90°C 的溫度保持 60 分鐘後，以速度 2.0°C/分鐘進行升溫，在 135°C 的溫度加熱且硬化 120 分鐘，得到厚度 2mm 之板狀的樹脂硬化物。由該樹脂硬化物，切出寬 10mm、長度 60mm 的試驗片，並使用多光源分光測色計 MSC-P(Suga Test Instruments 公司製)，以透射法測定明度指數  $L^*$ 。

### 【0062】

#### (4)預浸漬物之黏性評價

將在 25°C 的環境中重疊預浸漬物彼此之際的黏性，採用以下的 A~D 之四階段進行判定。

A：貼附力非常強，積層時之處理性極良好

B：貼附力強，積層時之處理性良好

C：貼附力弱，但積層時之處理性沒有問題

D：貼附力非常弱，且在積層時容易產生剝落，處理性不足。

### 【0063】

< 實施例及比較例所使用的材料 >

#### (1)構成要素[A-1]：異三聚氰酸型環氧樹脂

・“TEPIC(註冊商標)”-S(3 官能異三聚氰酸型環氧樹脂，環氧當量：100g/eq，在 25°C 為固體，日產化學工業(股)製)

・“TEPIC(註冊商標)”-PAS B26L(2.6 官能異三聚氰酸型環氧樹脂，環氧當量：138g/eq，在 25°C 為液狀，日產化學工業(股)製)。

**【 0064】**

(2)構成要素[A-2]：3官能以上的環氧丙胺型環氧樹脂

・“Araldite(註冊商標)”MY0500(胺基酚型環氧樹脂，環氧當量：118g/eq，在25°C為液狀，Huntsman Advanced Materials(股)製)

・“Araldite(註冊商標)”MY0600(胺基酚型環氧樹脂，環氧當量：118g/eq，在25°C為液狀，Huntsman Advanced Materials(股)製)

・“Araldite(註冊商標)”MY721(胺基酚型環氧樹脂，環氧當量：120g/eq，在25°C為液狀，Huntsman Advanced Materials(股)製)。

**【 0065】**

(3)構成要素[A-3]：在25°C呈固體的形態之雙酚型環氧樹脂

・“jER(註冊商標)”4004P(雙酚F型環氧樹脂，環氧當量：880g/eq，在25°C為固體，三菱化學(股)製)。

**【 0066】**

(4)不屬於上述的構成要素[A]：環氧樹脂

・“jER(註冊商標)”828(雙酚F型環氧樹脂，環氧當量：189g/eq，在25°C為液狀，三菱化學(股)製)。

**【 0067】**

(5)構成要素[B]：二氰二胺

・DICY7(二氰二胺，三菱化學(股)製)。

**【 0068】**

(6)構成要素[C]：重量平均分子量為15000以上25000

以下的聚砜

- “Virantage(註冊商標)”VW-10700RFP(聚醚砜，重量平均分子量：21000，Solvay Advanced Polymers(股)製)

- “SUMIKAEXCEL(註冊商標)”PES2603P(聚醚砜，重量平均分子量：16000，住友化學工業(股)製)。

#### 【0069】

(7)構成要素[C']：其它的熱塑性樹脂

- “Virantage(註冊商標)”VW-30500RP(聚砜，重量平均分子量：14000，Solvay Advanced Polymers(股)製)

- “SUMIKAEXCEL(註冊商標)”PES5003P(聚醚砜，重量平均分子量：47000，住友化學工業(股)製)

- “VINYLEC(註冊商標)”K(聚乙烯甲縮醛，重量平均分子量：50000，JNC(股)製)。

#### 【0070】

(8)硬化促進劑

- “Omicure(註冊商標)”U-24M(2,4-甲苯雙(二甲基脲)，CVC Thermoset Specialties 製)

- DCMU99(3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲，保土谷化學工業(股)製)。

#### 【0071】

(9)碳纖維

- “TORAYCA(註冊商標)”T1100G-24K(纖維數24000支，拉伸彈性係數：324GPa，密度1.8g/cm<sup>3</sup>，Toray(股)製)。

**【 0072 】**

<實施例 1>

(樹脂組成物之製作)

採用以下的手法，製作樹脂組成物。

**【 0073 】** 在捏合裝置中將作為構成要素 [A-1] 之“TEPIC(註冊商標)”-S 投入 35 份、作為構成要素 [A-2] 之“Araldite(註冊商標)”MY0500 投入 35 份、作為構成要素 [A-3] 之“jER(註冊商標)”4004P 投入 30 份、及作為構成要素 [C] 之“Virantage(註冊商標)”VW-10700RP 投入 10 份，一邊捏合一邊升溫至 150°C。在 150°C 捏合 60 分鐘後，降溫至 55~65°C 的溫度，並將作為構成要素 [B] 之 DICY7 加入 7 份及作為硬化促進劑之“Omicure(註冊商標)”U-24M 加入 2 份，捏合 30 分鐘，得到樹脂組成物。

**【 0074 】** 此時，構成要素 [A]100 質量%中，在 25°C 為固體的成分為 65 質量%。

**【 0075 】** 針對得到的樹脂組成物，進行 3 點彎曲測定，結果彈性係數為 4.7GPa，強度為 190MPa。相較於後述的比較例 2、3、4(未摻合構成要素 [C])，其可得到優異的彈性係數與強度。又，樹脂黏度為  $1.8 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，為適於預浸漬物用途的黏度。又，明度指數  $L^*$  為 23，外觀品質也優異。

**【 0076 】**

(預浸漬物之製作)

將前述得到的樹脂組成物，使用刀塗機塗布於離型紙上，製作 2 張樹脂基重為  $21 \text{g}/\text{m}^2$  的樹脂薄膜。接著，

對於使纖維基重成為  $125\text{g/m}^2$  的薄片狀之方式於一方向配列而成的碳纖維，將 2 張得到的樹脂薄膜，自碳纖維的兩面重疊，以溫度  $110^\circ\text{C}$ 、最大壓力  $1\text{MPa}$  的條件進行加熱加壓，含浸環氧樹脂組成物，得到預浸漬物。針對製作的預浸漬物，黏性評價係判定 A，預浸漬物的處理性極為良好。

**【0077】**

< 實施例 2~13 >

依據表 1~2 之摻合比進行摻合，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到樹脂組成物及預浸漬物。

**【0078】** 實施例的各種測定結果係如表 1、2 所示，如實施例 2~13，在變更樹脂組成物之摻合的情況中，樹脂硬化物的彈性係數、強度及外觀品質優異，且預浸漬物的黏性在處理性上也沒有問題。

**【0079】**

< 比較例 1~6 >

依據表 2 之摻合比進行摻合，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到樹脂組成物及預浸漬物。

**【0080】** 比較例 1 並沒有摻合相當於構成要素 [C] 者。若比較比較例 1 與實施例 1，則可知：藉由摻合構成要素 [C]，可抑制樹脂黏度變得過低，且預浸漬物的黏性變良好。

**【0081】** 比較例 2 係摻合“Virantage(註冊商標)”VW-30500RP 代替構成要素 [C]。“Virantage(註冊商標)”VW-30500RP 並沒有滿足重量平均分子量為 15000

以上 25000 以下的要件。若比較實施例 1 與比較例 2，則可知：藉由構成要素 [C] 的重量平均分子量為 15000 以上 25000 以下，而樹脂硬化物的強度飛躍性地提升。

【0082】比較例 3 係摻合“SUMIKAEXCEL(註冊商標)”PES5003P 代替構成要素 [C]。“SUMIKAEXCEL(註冊商標)”PES5003P 並沒有滿足重量平均分子量為 15000 以上 25000 以下的要件。若比較實施例 1 與比較例 3，則可知：藉由構成要素 [C] 的重量平均分子量為 15000 以上 25000 以下，而樹脂硬化物的強度飛躍性地提升。又，比較例 3 係樹脂硬化物的明度指數  $L^*$  為 10，著色變明顯。

【0083】比較例 4 係摻合“VINYLEC(註冊商標)”K 代替構成要素 [C]。若比較實施例 1 與比較例 4，則可知：藉由構成要素 [C] 為重量平均分子量為 15000 以上 25000 以下之聚矽，而樹脂硬化物的強度飛躍性地提升。

【0084】比較例 5 係構成要素 [A-1] 相對於構成要素 [A] 的摻合比率為 15 質量%。若比較實施例 1 與比較例 5，則可知：藉由構成要素 [A] 100 質量%中，包含構成要素 [A-1] 20 質量%以上 40 質量%以下，而樹脂的彈性係數或強度優異。

【0085】比較例 6 係構成要素 [A-1] 相對於構成要素 [A] 的摻合比率為 45 質量%。若將得到的樹脂組成物於室溫靜置，則固體成分會大量析出且固化，因此不適合作為用於預浸漬物的基質樹脂，且無法測定樹脂黏度或

預浸漬物黏性。若比較實施例 1 與比較例 6，則可知：  
藉由構成要素 [A]100 質量%中，包含構成要素 [A-1]20  
質量%以上 40 質量%以下，而樹脂的強度或明度指數  $L^*$   
優異。

【 0086 】 [ 表 1 ]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
構成要素[A-1](質量份)	“TEPIC®”-S	35	25	25	25	25	35	35	35	38	30
	“TEPIC®”-PAS B26L	-	-	10	10	10	-	-	-	-	-
構成要素[A-2](質量份)	“Araldite®”MY0500	35	40	35	25	25	30	30	35	-	55
	“Araldite®”MY0600	-	-	-	10	-	-	-	-	15	-
	“Araldite®”MY721	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
構成要素[A-3](質量份)	“jER®”4004P	30	35	30	30	30	35	35	15	27	15
構成要素[A](質量份)	“jER®”828	-	-	-	-	-	-	-	15	20	-
構成要素[B](質量份)	DICY7	7	7	7	7	7	7	7	8	7	9
構成要素[C](質量份)	“Virantage®” VW-10700RFP	10	10	10	10	10	3	6	16	12	14
	“SUMIKAEXCEL®”PES2603P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
其它的熱塑性樹脂[C'] (質量份)	“Virantage®” VW-30500RP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	“SUMIKAEXCEL®”PES5003P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	“VINYLEC®”K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬化促進劑(質量份)	“Omicure®” U-24M	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	DCMU99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
構成要素[A]中，在 25°C呈固體的形態之成分的量(質量%)		65	60	55	55	55	70	70	50	65	45
樹脂組成物的特性	硬化物的彎曲彈性係數(GPa)	4.7	4.6	4.7	4.8	4.5	4.8	4.7	4.5	4.5	4.8
	硬化物的彎曲強度(MPa)	190	188	192	191	192	193	190	185	186	182
	黏度(Pa · s)	1.8×10 <sup>5</sup>	1.7×10 <sup>5</sup>	1.5×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>	1.7×10 <sup>5</sup>	3.1×10 <sup>4</sup>	4.4×10 <sup>4</sup>	1.3×10 <sup>5</sup>	1.7×10 <sup>5</sup>	3.5×10 <sup>4</sup>
	硬化物的明度指數 L*	23	31	23	22	22	37	32	15	18	24
預浸漬物特性	黏性	A	A	A	A	A	C	B	A	A	B

【 0087 】 [ 表 2 ]

		實施例 11	實施例 12	實施例 13	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-1](質量份)	“TEPIC®”-S	35	25	35	35	35	35	35	15	45
	“TEPIC®”-PAS B26L	-	10	-	-	-	-	-	-	-
構成要素[A-2](質量份)	“Araldite®”MY0500	35	35	35	35	35	35	35	30	30
	“Araldite®”MY0600	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	“Araldite®”MY721	30	-	-	-	-	-	-	-	-
構成要素[A-3](質量份)	“jER®”4004P	-	30	30	30	30	30	30	40	25
構成要素[A](質量份)	“jER®”828	-	-	-	-	-	-	-	15	-
構成要素[B](質量份)	DICY7	10	7	7	7	7	7	7	5	8
構成要素[C](質量份)	“Virantage®” VW-10700RFP	18	10	-	-	-	-	-	10	10
	“SUMIKAEXCEL®”PES2603P	-	-	10	-	-	-	-	-	-
其它的熱塑性樹脂[C] (質量份)	“Virantage®” VW-30500RP	-	-	-	-	15	-	-	-	-
	“SUMIKAEXCEL®”PES5003P	-	-	-	-	-	8	-	-	-
	“VINYLEC®”K	-	-	-	-	-	-	8	-	-
硬化促進劑(質量份)	“Omicure®” U-24M	2	-	2	2	2	2	2	2	2
	DCMU99	-	3	-	-	-	-	-	-	-
構成要素[A]中，在 25°C 呈固體的形態之成分的量(質量%)		35	55	65	65	65	65	65	55	70
樹脂組成物的特性	硬化物的彎曲彈性係數(GPa)	4.9	4.6	4.7	4.8	4.4	4.8	4.8	3.8	5.0
	硬化物的彎曲強度(MPa)	184	180	192	202	162	148	156	172	138
	黏度(Pa · s)	$3.3 \times 10^4$	$1.6 \times 10^5$	$1.6 \times 10^5$	$6.2 \times 10^3$	$1.8 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$	$8.3 \times 10^4$	$9.9 \times 10^4$	-
	硬化物的明度指數 L*	16	22	22	62	25	10	55	21	11
預浸漬物特性	黏性	B	A	A	D	A	A	A	A	-

【符號說明】

無。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種環氧樹脂組成物，其為包含下述構成要素[A]~[C]之環氧樹脂組成物，其中構成要素[A]100 質量%中，包含作為構成要素[A-1]之異三聚氰酸型環氧樹脂 20 質量%以上 40 質量%以下，且該環氧樹脂組成物相對於構成要素[A]100 質量份而言包含構成要素[C]2 質量份以上 15 質量份以下；

[A]：環氧樹脂，

[B]：二氰二胺，

[C]：重量平均分子量為 15000 以上 25000 以下的聚砜。

【請求項 2】如請求項 1 之環氧樹脂組成物，其中在 90°C 保持環氧樹脂組成物 60 分鐘後，在 135°C 硬化處理 120 分鐘之厚度 2mm 的板狀之硬化物利用透射法之  $L^* a^* b^*$  表色系中之明度指數  $L^*$  為 15 以上。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組成物，其中構成要素[A-1]為 3 官能的異三聚氰酸型環氧樹脂。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組成物，其中構成要素[A]100 質量%中，包含構成要素[A-2]之 3 官能以上的環氧丙胺型環氧樹脂 20 質量%以上 60 質量%以下。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組成物，其中構成要素[A]100 質量%中，包含構成要素[A-3]之在 25°C 呈固體的形態之雙酚型環氧樹脂 10 質量%以上 40 質量%以下。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組成物，其中構成要素[A]100 質量%中，包含在 25°C呈固體的形態之成分 60 質量%以上。

【請求項 7】一種預浸漬物，其由如請求項 1 至 6 中任一項之環氧樹脂組成物與強化纖維構成。

【請求項 8】一種纖維強化複合材料，其包含如請求項 1 至 6 中任一項之環氧樹脂組成物的硬化物與強化纖維。