



(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 I797655 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：110123653

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. :	C08G59/20 (2006.01)	C08G59/40 (2006.01)
	C09D163/00 (2006.01)	C09D7/40 (2018.01)
	C09C1/44 (2006.01)	C09C3/10 (2006.01)
	D06M15/55 (2006.01)	C08L101/00 (2006.01)
	C08K9/10 (2006.01)	D06M101/40 (2006.01)

(71)申請人：臺灣塑膠工業股份有限公司 (中華民國) FORMOSA PLASTICS CORPORATION
(TW)

高雄市仁武區水管路 100 號

(72)發明人：陳宣吟 CHEN, HSUAN-YIN (TW)；黃龍田 HWANG, LONG-TYAN (TW)

(74)代理人：李世章；秦建譜

(56)參考文獻：

TW 201333296A

TW 201437447A

TW 201816006A

CN 112292488A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

上漿劑組成物、碳纖維材料與複合材料

(57)摘要

本發明有關於一種上漿劑組成物、碳纖維材料與複合材料。此上漿劑組成物包含特定組成物，而可製得具有特定液滴粒徑之上漿劑。其中，所製得之上漿劑具有良好之乳化安定性，且可有效改善碳纖維材料之吸濕率與尺寸變化率。另外，此上漿劑可提升碳纖維材料與樹脂基材之結合性，而提升所製得複合材料之性質。

The present invention relates to a sizing agent composition, a carbon fiber material and a composite material. The sizing agent composition comprises specific compositions, thereby producing a sizing agent having emulsion droplets with specific size. The sizing agent has excellent emulsion stability, and it can efficiently improve moisture absorption and dimensional stability of the carbon fiber material. Besides, the sizing agent can improve bonding properties between the carbon fiber material and resin matrix, therefore enhancing properties of the composite material.



I797655

【發明摘要】

【中文發明名稱】上漿劑組成物、碳纖維材料與複合材料

【英文發明名稱】SIZING AGENT COMPOSITION, CARBON FIBER MATERIAL
AND COMPOSITE MATERIAL

【中文】

本發明有關於一種上漿劑組成物、碳纖維材料與複合材料。此上漿劑組成物包含特定組成物，而可製得具有特定液滴粒徑之上漿劑。其中，所製得之上漿劑具有良好之乳化安定性，且可有效改善碳纖維材料之吸濕率與尺寸變化率。另外，此上漿劑可提升碳纖維材料與樹脂基材之結合性，而提升所製得複合材料之性質。

【英文】

The present invention relates to a sizing agent composition, a carbon fiber material and a composite material. The sizing agent composition comprises specific compositions, thereby producing a sizing agent having emulsion droplets with specific size. The sizing agent has excellent emulsion stability, and it can efficiently improve moisture absorption and dimensional stability of the carbon fiber material. Besides, the sizing agent can improve bonding properties between the carbon fiber material and resin matrix, therefore enhancing properties of the composite material.

【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】上漿劑組成物、碳纖維材料與複合材料

【英文發明名稱】SIZING AGENT COMPOSITION, CARBON FIBER MATERIAL AND COMPOSITE MATERIAL

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種上漿劑組成物，特別是提供一種可有效降低碳纖維材料之吸濕率與尺寸變化率，且與碳纖維基材具有良好結合性的上漿劑組成物、含有此上漿劑之碳纖維材料，以及所形成之複合材料。

【先前技術】

【0002】 由於碳纖維具有質輕與良好之機械性質，故其常作為樹脂基材的強化材料，以形成複合材料。然而，碳纖維較為硬脆，且具有較小之伸縮率，故其於加工過程易因摩擦產生毛羽或斷絲，而降低其機械強度及浸潤性，進而降低所形成之複合材料的特性。

【0003】 為了降低碳纖維之毛羽缺陷，一般係披覆上漿劑於碳纖維表面，以保護其表面。再者，藉由表面上漿，碳纖維之集束性亦可同時被提升，而提升碳纖維之成捲保存性與操作性。當製備複合材料時，碳纖維表面之上漿劑可作為偶聯劑，而可提升碳纖維與樹脂基材間之浸潤性質，進而提升兩者間之結合性。習知之上漿劑係由環氧樹脂所組成。

藉由環氧樹脂之良好成膜性，其可於碳纖維表面形成保護薄膜，以抑制毛羽缺陷。環氧樹脂之保護薄膜係由氧化乙烯鏈段所構成，雖然其優異的水溶性可使碳纖維材料於水中具有良好之分散性，惟其亦容易吸附空氣中之水分，而提升碳纖維束間之黏著性，進而導致碳纖黏著之缺陷，因此降低操作性。

【0004】再者，為了改善碳纖維之集束性，並抑制毛羽缺陷，另一種習知之上漿劑係混合前述之環氧樹脂與聚胺酯樹脂，以藉由聚胺酯樹脂所形成之皮膜來提升集束性，並改善毛羽缺陷。惟，所形成之聚胺酯皮膜具有經時硬化的缺陷。又一種習知之上漿劑係混合環氧樹脂、丙烯酸酯類化合物，及雙酚骨架與聚氧乙烯鏈之聚酯樹脂，雖此種上漿劑可有效抑制碳纖維之毛羽缺陷，並可提升碳纖維與樹脂基材間的結合性，惟所含之酯類基團仍易吸附空氣中之水分，而導致碳纖黏著的缺陷。

【0005】有鑑於此，亟須提供一種上漿劑組成物、碳纖維材料與複合材料，以改進習知上漿劑不易存放與碳纖維材料易吸濕黏著的缺陷，並提升碳纖維材料與樹脂基材的結合性。

【發明內容】

【0006】因此，本發明之一態樣是在提供一種上漿劑組成物。此上漿劑組成物具有特定之組成，而可有效改善碳纖維材料之吸濕率與尺寸變化率。

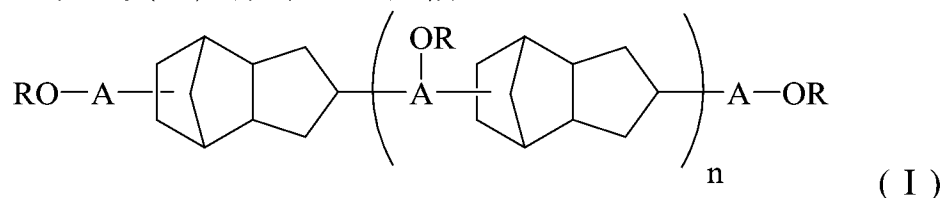
【0007】 本發明之又一態樣是在提供一種碳纖維材料。此碳纖維材料包含利用前述上漿劑組成物所製得之上漿劑，而使碳纖維材料具有較低的吸濕率與尺寸變化率。

【0008】 本發明之另一態樣是在提供一種複合材料。此複合材料包含前述之碳纖維材料，且此碳纖維材料與樹脂基材具有良好之結合性。

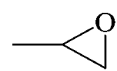
【0009】 根據本發明之一態樣，提出一種上漿劑組成物。此上漿劑組成物包含環氧化合物、雙環戊二烯化合物、界面活性劑與水。其中，基於上漿劑組成物之使用量為 100 重量份，環氧化合物之使用量為 2 重量份至 30 重量份，雙環戊二烯化合物之使用量為 2 重量份至 30 重量份，界面活性劑之使用量為 0.5 重量份至 15 重量份，且水之使用量為 25 重量份至 95.5 重量份。

【0010】 依據本發明之一些實施例，前述環氧化合物之環氧當量為 100 g/eq 至 1500 g/eq。

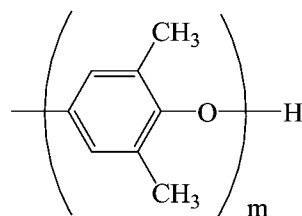
【0011】 依據本發明之一些實施例，前述之雙環戊二烯化合物具有如下式(I)所示之結構。



【0012】 於式(I)中，A 分別獨立地代表環狀基；R 分別獨立地代表氫原子或下式(I-1)至式(I-3)所示之官能基；且 n 代表 0 或 1。於式(I-3)中，m 代表 1 至 5。



(I - 1)



(I - 3)

【0013】 依據本發明之一些實施例，前述 R 之至少一者代表式 (I - 3) 所示之結構。

【0014】 依據本發明之一些實施例，前述之界面活性劑係含有銨離子之陰離子界面活性劑。

【0015】 依據本發明之一些實施例，前述之上漿劑組成物排除有機溶劑。

【0016】 根據本發明之另一態樣，提出一種碳纖維材料。此碳纖維材料包含碳纖維基材與上漿劑，且此上漿劑包含前述之上漿劑組成物。其中，上漿劑係披覆於碳纖維基材之表面上，且上漿劑之液滴粒徑係不大於 $1 \mu\text{m}$ 。

【0017】 依據本發明之一些實施例，前述碳纖維材料之上漿率係 0.1 重量百分比至 5 重量百分比。

【0018】 依據本發明之一些實施例，前述碳纖維材料之吸濕率係小於 0.05%，且尺寸變化率係小於 0.05%。

【0019】 根據本發明之又一態樣，提出一種複合材料。此複合材料包含樹脂基材與碳纖維材料，其中碳纖維材料係分散於樹脂基材中。

【0020】 應用本發明之上漿劑組成物、碳纖維材料與複合材料，其利用含有雙環戊二烯之非極性基團的化合物來製備上漿劑，而可降低所形成之碳纖維材料的吸濕率與尺寸變化率，進而避免吸濕所導致之碳纖黏著缺陷，故可提升碳

纖維材料之操作性。其次，本發明所製得之上漿劑亦可有效提升碳纖維材料與樹脂基材間的結合性，而可有效提升複合材料之特性，以滿足後端應用之機械性要求，並抑制經時硬化的缺陷。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

【0021】 以下仔細討論本發明實施例之製造和使用。然而，可以理解的是，實施例提供許多可應用的發明概念，其可實施於各式各樣的特定內容中。所討論之特定實施例僅供說明，並非用以限定本發明之範圍。

【0022】 本發明之上漿劑係由上漿劑組成物所形成，其中形成上漿劑之方法沒有特別之限制，具有通常知識者可採用常見之技術與設備來形成上漿劑組成物，故在此不另贅述。舉例而言，本發明可藉由機械剪切力來製得均勻分散之乳液型上漿劑，其中所使用之設備可例如為槳型攪拌葉片(葉片形狀可例如為溶解型、三葉型及/或四葉型)及/或錨式攪拌葉片。或者，可利用超音波破碎均質器、高速均質機及/或高速乳化機來分散上漿劑組成物，以形成本發明之上漿劑。

【0023】 本發明之上漿劑組成物包含環氧化合物、雙環戊二烯化合物、界面活性劑與水。

【0024】 環氧化合物可為含有至少一環氧基之樹脂化合物，且其種類沒有特別之限制。舉例而言，環氧化合物可包含但不限於雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、酚醛環氧樹脂、萘骨架型環氧樹脂、直鏈脂肪族骨架型環氧樹脂、其他適當之環氧化合物，或上述環氧化合物之任意混合。

【0025】 雙酚 A 型環氧樹脂可例如為南亞塑膠公司製作，且型號為 NPEL 127、128、134、901、902 或 904 等市售商品；Hexion 公司製作，且型號為 EPON™ 828、830、834 或 1001F 等市售商品；長春人造樹脂公司，且型號為 BE 114、186 或 188 等市售商品；ADEKA 株式會社製作，且型號為 EP 4100、4300 或 4700 等市售商品。

【0026】 雙酚 F 型環氧樹脂可例如為南亞塑膠公司製作，且型號為 NPEF 170 等市售商品；Hexion 公司製作，且型號為 EPON™ 869 等市售商品；三菱化學公司製作，且型號為 jER 806 或 807 等市售商品；長春人造樹脂公司製作，且型號為 BE 170、235 或 283 等市售商品。

【0027】 酚醛環氧樹脂可例如為南亞塑膠公司製作，且型號為 NPPN 630、638 或 640 等市售商品；明和化成公司製作之 H 系列商品或 HF 系列商品；長春人造樹脂公司製作，且型號為 PNE 171、172、174、175、176 或 177 等市售商品。

【0028】 萘骨架型環氧樹脂可例如為鑫廣盛材料公司製作，且型號為 VastPox y-465 等市售商品；HUNSTMAN 公

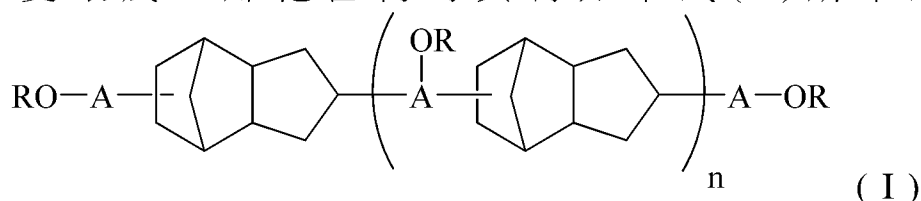
司製作，且型號為 Araldite[®] MY 0816 等市售商品；DIC 株式會社製作，且型號為 EPICLON[®] HP-5000、HP-4700 或 HP-4710 等市售商品。

【0029】 在一些實施例中，環氧化合物之環氧當量可為 100 g/eq 至 1500 g/eq，其中環氧當量係依據日本工業規格 (Japanese Industrial Standards ; JIS) 之 K7236 標準方法來量測。當環氧化合物之環氧當量為前述之範圍時，所形成之上漿劑可賦予碳纖維材料成束，且經時具有適當之硬化程度，而提升其操作性，且此上漿劑可提升碳纖維材料與樹脂基材間之結合性。在一些實施例中，環氧化合物之環氧當量較佳可為 130 g/eq 至 1000 g/eq，且更佳為 160 g/eq 至 900 g/eq。

【0030】 基於上漿劑組成物之使用量為 100 重量份，環氧化合物之使用量為 2 重量份至 30 重量份，且較佳為 10 重量份至 25 重量份。

【0031】 當上漿劑組成物不含有環氧化合物，或者環氧化合物之使用量不為前述之範圍時，所製得之上漿劑無法有效提升碳纖維材料與樹脂基材間之結合性，而降低所製得複合材料之性質。

【0032】 雙環戊二烯化合物可具有如下式 (I) 所示之結構。



【0033】 於式 (I) 中，A 分別獨立地代表環狀基；R 分別獨

立地代表氫原子或下式(I-1)至式(I-3)所示之官能基；且
n 代表 0 或 1。於式(I-3)中，m 代表 1 至 5。



【0034】 於式(I)中，A 代表之環狀基較佳為非極性基團。舉例而言，A 之環狀基可包含但不限於苯基、雙酚 A 基團、雙酚 F 基團、酚醛環氧基，或其他適當之非極性環狀基。當 A 為非極性環狀基時，所製得之上漿劑可進一步提升碳纖維材料與樹脂基材間之結合性，因此提升複合材料的性質。

【0035】 在一些實施例中，式(I)之 R 的至少一者為式(I-3)所示之結構。當雙環戊二烯化合物具有式(I-3)之官能基時，所製得之上漿劑可更進一步地降低碳纖維材料之吸濕率。較佳地，式(I-3)所示之官能基係雙環戊二烯化合物之側鏈基團，以有效降低碳纖維材料之吸濕率。若式(I)之 m 大於 5 時，過長之側鏈基團易稀釋雙環戊二烯之主鏈結構的含量，而降低上漿劑對於碳纖維材料之助益。在一些實施例中，基於雙環戊二烯化合物之用量為 100 莫耳百分比，式(I-3)所示官能基之含量可為 0.01 莫耳百分比至 0.35 莫耳百分比，且較佳為 0.015 莫耳百分比至 0.07 莫耳百分比。在此些實施例中，當式(I-3)所示官能基之含量為前述之範圍時，所製得之上漿劑可較有效降低碳纖維材料之吸濕率，並提升碳纖維材料與樹脂基材間之結合性。

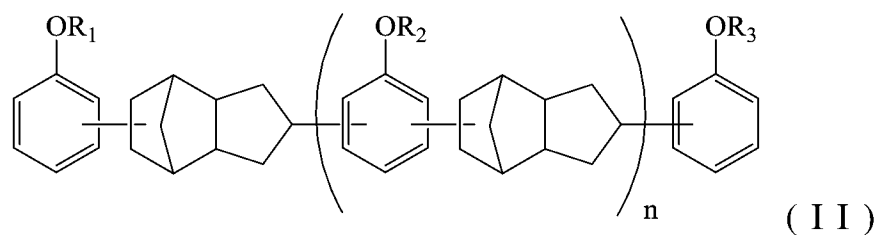
【0036】 在一些具體例中，雙環戊二烯化合物可包含但不限於雙環戊二烯苯酚環氧樹脂、雙環戊二烯酚醛環氧樹脂、雙環戊二烯改質之異氰酸脂樹脂，及/或雙環戊二烯之聚氧二甲苯(Polyphenylene Oxide；PPO)改質樹脂。

【0037】 雙環戊二烯苯酚環氧樹脂可例如為 SONGWON 公司製作，且型號為 ERM-6085、ERM-6095、ERM-6105、ERM-6115、ERM-6125 或 ERM-6140 等市售商品。

【0038】 雙環戊二烯酚醛環氧樹脂可例如為大日本印刷公司製作，且型號為 HP-7200H 之市售商品；日本化藥公司製作，且型號為 XD-1000 之市售商品；浙江榮德化工公司製作，且型號為 655-B-75 之市售商品；聯穎化工公司製作，且型號為 KES-7660 之市售商品；長春人造樹脂公司製作，且型號為 DNE260 之市售商品；Shin-A T&C 公司製作，且型號為 SEV-3460、SEV-3475、SEV-3408 或 SEV-3410 等市售商品；HUNSTMAN 公司製作，且型號為 Tactix[®] 556 或 Tactix[®] 756 等市售商品。

【0039】 雙環戊二烯改質之異氰酸脂樹脂可例如為 Dow Chemical 公司製作，且型號為 Acrocy XU-71787 之市售商品。

【0040】 雙環戊二烯之 PPO 改質樹脂可例如為如下式(II)所示之化合物。



【0041】 於式(II)中， R_1 、 R_2 與 R_3 之至少一者代表前述式(I-3)所示之官能基(其中 m 代表 1 至 5)，且其餘代表氫原子； n 代表 0 或 1。較佳地， R_1 與 R_2 代表氫原子，且 R_3 代表式(I-3)所示之官能基。

【0042】 基於上漿劑組成物之使用量為 100 重量份，雙環戊二烯化合物之使用量為 2 重量份至 30 重量份，且較佳為 10 重量份至 25 重量份。

【0043】 若上漿劑組成物不包含雙環戊二烯化合物，或者雙環戊二烯化合物之使用量不為前述之範圍時，所製得之上漿劑無法有效改善碳纖維材料之吸濕率與集束性，且難以提升碳纖維材料與樹脂基材間的結合性，進而降低所製得之複合材料的性質。

【0044】 界面活性劑可包含非離子界面活性劑、陰離子界面活性劑及/或陽離子界面活性劑。

【0045】 非離子界面活性劑可例如但不限於脂肪族非離子界面活性劑、芳香族非離子界面活性劑，及/或其他適當之非離子界面活性劑。前述之脂肪族非離子界面活性劑可例如為醇環氧乙烷添加物、碳數為 16 至 18 的鯨蠟硬脂醇聚氧乙烯醚、多元醇聚氧乙烯醚、烷基聚氧乙烯醚，及/或聚乙二醇脂肪酸酯。前述之芳香族非離子界面活性劑可例如為聚乙二醇辛基苯基醚、聚乙二醇苯乙烯化芳基醚、聚乙

二醇壬基苯基醚，及/或聚乙二醇雙酚 A 衍生物。

【0046】 陰離子界面活性劑可例如但不限於硫酸酯鹽類界面活性劑、磺酸鹽類界面活性劑、磷酸酯鹽類界面活性劑，及/或其他適當之陰離子界面活性劑。硫酸酯鹽類界面活性劑可例如為高級醇硫酸酯鹽、高級烷聚乙二醇醚硫酸酯鹽、烷基苯基醚聚乙二醇醚硫酸酯鹽、苯乙烯化苯酚聚乙二醇醚硫酸酯鹽，及/或多環苯基醚聚乙二醇醚硫酸酯鹽。磺酸鹽類界面活性劑可例如為烷基苯磺酸鹽、多環苯基醚磺酸鹽、烷基磺酸鹽，及/或二烷磺酸基琥珀酸鹽。磷酸酯鹽類界面活性劑可例如為聚乙二醇壬基苯基磷酸鹽、聚氧乙烯烷基苯醚磷酸酯三乙醇胺鹽，及/或聚乙二醇苯乙烯化芳基醚磷酸鹽。

【0047】 陽離子界面活性劑可例如但不限於四級銨鹽類，及/或其他適當之陽離子界面活性劑。四級銨鹽類可例如為烷基二甲基苯四級銨鹽、烷基三甲基四級銨鹽、二烷基二甲基四級銨鹽、酯類四級銨鹽，及/或咪唑啉四級銨鹽。

【0048】 在一些實施例中，除非離子界面活性劑，界面活性劑至少包含陰離子界面活性劑與陽離子界面活性劑的至少一者。當界面活性劑至少包含陰離子界面活性劑或陽離子界面活性劑時，界面活性劑之電荷特性所產生之靜電排斥力有助於提升乳化安定性。較佳地，界面活性劑可包含陰離子界面活性劑，或者陰離子界面活性劑與非離子界面活性劑的組合，而可降低上漿劑之原料成本。在一些具體例中，陰離子界面活性劑可含有鹼金屬陽離子、鹼土金屬陽

離子、銨離子、其他適當之陽離子基團，或上述之任意組合。相較於鹼金屬陽離子與鹼土金屬陽離子，基於所製得碳纖維材料之熱穩定性，陰離子界面活性劑較佳包含銨離子。

【0049】 基於上漿劑組成物之使用量為 100 重量份，界面活性劑之使用量為 0.5 重量份至 15 重量份，且較佳為 5 重量份至 12.5 重量份。

【0050】 若上漿劑組成物不包含界面活性劑，或者界面活性劑之使用量不為前述之範圍時，所形成之上漿劑不具有良好之乳化安定性，而降低其操作性，且前述之環氧化合物與雙環戊二烯化合物無法形成分散均勻之液滴，進而降低其對於碳纖維基材之披覆性。

【0051】 藉由前述之界面活性劑，前述上漿劑組成物中之環氧化合物與雙環戊二烯化合物可於水中形成均勻分散之乳化液滴，其中乳化液滴之液滴粒徑係不大於 $1\ \mu\text{m}$ 。若乳化液滴之液滴粒徑係大於 $1\ \mu\text{m}$ 時，粒徑過大之乳化液滴不易均勻附著於碳纖維基材上，而降低所形成碳纖維材料之性質，且上漿劑之乳化安定性較差，進而降低其操作性。在一些實施例中，乳化液滴之液滴粒徑較佳可為 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

【0052】 上漿劑組成物之水較佳為去離子水，以降低水中離子對於上漿製程的影響。在一些實施例中，本發明之上漿劑組成物可包含有機溶劑，以藉界面活性劑形成上漿劑之乳化液滴。在其他實施例中，本發明之上漿劑組成物排除

有機溶劑，因此可不須額外進行有機溶劑之移除操作，而降低製作成本。

【0053】 在一些具體例中，本發明之上漿劑可藉由將前述上漿劑組成物中之環氧化合物與雙環戊二烯化合物溶解於有機溶劑中，並進一步混合界面活性劑與水，即可製得乳化均勻分散之上漿劑。在其他具體例中，本發明之上漿劑可藉由高溫熔化前述之環氧化合物、雙環戊二烯化合物與界面活性劑，並於混合均勻後，降溫至界面活性劑之曇點 (cloud point) 溫度，再緩慢滴入水中，即可製得乳化均勻分散之上漿劑。

【0054】 在一些應用例中，利用上漿製程之習知技術與設備，前述之上漿劑可均勻附著於碳纖維基材上，而形成碳纖維材料。舉例而言，可藉由含浸方式來進行碳纖維基材之上漿。碳纖維基材係浸漬在含有上漿劑的浸漬槽中，並以導絲滾輪來傳送表面已含浸上漿劑之碳纖維基材。接著，以 100 °C 至 250 °C 之溫度進行乾燥步驟，以較有效地去除水，並避免上漿劑之熱反應。於進行乾燥步驟後，即可製得本發明之碳纖維材料。其中，乾燥步驟可利用熱風乾燥、熱滾輪接觸乾燥、紅外線加熱乾燥、其他適當之乾燥技術，及 / 或上述技術之任意組合來進行。

【0055】 於所製得之碳纖維材料中，其上漿率係 0.1 重量百分比至 5 重量百分比，且較佳可為 0.5 重量百分比至 3 重量百分比。當碳纖維材料之上漿率為前述之範圍時，上漿劑可賦予碳纖維材料良好之吸濕性、尺寸變化率、集束

性、耐磨性與後端之加工性，且提升碳纖維材料對於樹脂基材之含浸性，而可提升其與樹脂基材之結合性，進而提升所製得複合材料之性質。在此些應用例中，含有本發明上漿劑之碳纖維材料於放置於 70°C ，且濕度為 $85\% \text{ RH}$ 之環境中，且經過至少 35 天，其吸濕率係小於 0.05% ，且更佳可小於 0.02% ；於經 200°C 之熱處理(1 天)後，其尺寸變化率係小於 0.05% ，且更佳可小於 0.02% 。另外，於放置至少 6 個月後，所製得之上漿劑仍具有良好之分散性，故具有良好之乳化安定性。

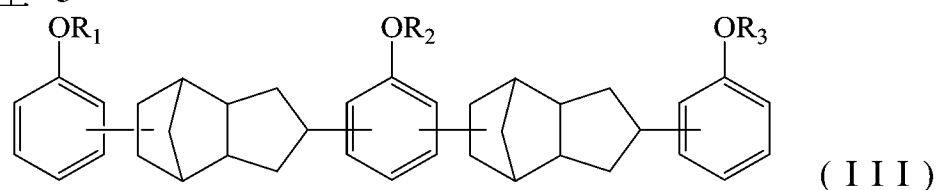
【0056】 在其他應用例中，經上漿製程製得之碳纖維材料可進一步與樹脂基材混煉，而製得複合材料。其中，碳纖維材料可均勻分散於樹脂基材中。藉由碳纖維基材表面披覆之上漿劑，碳纖維材料與樹脂基材可具有良好之結合性，而可提升複合材料之特性。

【0057】 以下利用實施例以說明本發明之應用，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾。

【0058】 合成例

【0059】 於氮氣環境中，將 40 公克之聚氧二甲苯(PPO)溶解於 90°C 之甲苯中，並加入 4 公克之雙環戊二烯酚醛樹脂(Dicyclopentadiene Phenol Novolac；DCPDNO)。然後，緩慢滴入 4 公克之過氧化苯甲醯(Benzoyl Peroxide；BPO)，以進行反應。反應 3 小時

後，降溫至室溫，並以甲醇純化，以獲得淡黃色之沉澱物。接著，利用 Na_2CO_3 移除過量之 BPO ，並於 110°C 下進行真空除水，即可獲得如下式 (III) 所示之雙環戊二烯化合物。其中， R_1 與 R_2 代表氫原子，且 R_3 代表前述式 (I-3) 所示之官能基，其中 m 代表 BPO 分子重複單元之數目， m 代表 1 至 5。



【0060】 製備上漿劑與碳纖維材料

【0061】 實施例 1

【0062】 將 30 重量份之環氧化合物 (A-1)、2 重量份之雙環戊二烯化合物 (B-1)、4.8 重量份之界面活性劑 (C-1) 與 1.6 重量份之界面活性劑 (C-4) 加熱至高於熔點，並以 IKA 攪拌機混合。混合均勻後，降溫至界面活性劑 (C-1) 之曇點溫度。然後，調整轉速為 5000 rpm 至 10000 rpm，並於 2 小時內緩慢滴入 61.6 重量份之水，即可製得實施例 1 之上漿劑。

【0063】 進一步地，依據前述之說明，以及上漿製程之習知技術與設備，將碳纖維基材 (含有 12000 根之單束纖維。單束纖維之強度約為 4900 MPa，而其模數為 250 GPa) 浸漬在含有上漿劑的浸漬槽中，並以導絲滾輪來傳送表面已含浸上漿劑之碳纖維基材。接著，以 100°C 至 250°C 之溫度進行乾燥步驟，即可收捲製得實施例 1 之碳纖維材料。

【0064】 於實施例 1 製得之碳纖維材料中，擷取長度為 1 公尺之碳纖維材料樣本，並量測其重量 (W_{11})。然後，將此碳纖維材料樣本放置於 450°C 之烘箱中。經 20 分鐘後，取出回溫 6 分鐘，量測重量 (W_{12})，並藉由下式，即可算得實施例 1 之碳纖維材料之上漿率。其中，實施例 1 之碳纖維材料的上漿率為 0.8 重量百分比至 1.2 重量百分比。

$$\text{上漿率(\%)} = \frac{(W_{11} - W_{12})}{W_{11}} \times 100\%$$

【0065】 另外，實施例 1 所製得之上漿劑與碳纖維材料分別以後述粒徑、移動速率、吸濕率、尺寸變化率與層間剪切強度 (Interlaminar Shear Strength ; ILSS) 之評價方式來評價，且評價結果如第 1 表所示。

【0066】 實施例 2 至實施例 20

【0067】 實施例 2 至實施例 20 係使用與實施例 1 之上漿劑與碳纖維材料相同之製備方法，不同之處在於實施例 2 至實施例 20 係改變上漿劑中原料的種類及使用量，其配方及評價結果分別如第 1 表所示，此處不另贅述。其中，實施例 2 至實施例 20 之碳纖維材料的上漿率均控制為 0.8 重量百分比至 1.2 重量百分比。

【0068】

			第1表 實施例																				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
組成物 (重量份)	環氧化 化合物	A-1	30	2	30	16							10							6			
		A-2					13					12						12		20		6	6
		A-3						15		12									11				
		A-4							20			12		2	30	12				6	6	6	
	雙環 戊二 烯化 合物	B-1	2	30	2	16	19	17	12														
		B-2																		12	20	20	20
		B-3									20	20	20	25									
		B-4												2	30	20	20	21					
	界面 活性 劑	C-1	4.8	4.8	8	8											10						
		C-2					9	7		7						11.25		8	9				
		C-3								9		8.5			0.5						8	7.5	5
		C-4	1.6	1.6	2	2							10	9						10			
		C-5					1	3	1	3	1.5		1										
		C-6														3.75		2	2.5		2	2.5	2
	水		61.6	61.6	58	58	58	58	58	58	58	58	55	95.5	25	58	58	56.5	58	58	58	61	
評價 結果	粒徑(nm)		160	175	145	156	182	201	150	162	154	195	151	215	200	163	165	142	171	173	177	211	
	移動速率 (%/h)		23.5	26.1	21	23	27.5	29.1	22.4	23.8	22.8	28.6	22.6	29.8	29.4	24	24.2	20.8	25.4	25.8	26.3	29.7	
	吸濕率(%)		0.028	0.035	0.029	0.022	0.031	0.028	0.027	0.036	0.04	0.038	0.033	0.021	0.026	0.025	0.028	0.024	0.022	0.024	0.023	0.023	
	尺寸變化 率(%)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	ILSS (kgf/mm ²)		8.1	8.8	8.1	8.3	8.5	8.5	8.2	8.4	8.4	8.5	8.5	8.3	8.5	8.6	8.4	8.4	8.3	8.4	8.5	8.5	

- A-1 型號為NPEL 128之市售商品
- A-2 型號為NPEL 170之市售商品
- A-3 型號為NPPN 640之市售商品
- A-4 型號為HP-5000之市售商品
- B-1 型號為ERM-6140之市售商品
- B-2 型號為XD-1000之市售商品
- B-3 型號為Acrocy XU-71787之市售商品
- B-4 如式(III)所示之雙環戊二烯化合物
- C-1 中日合成化學製作，且型號為SINOPOL P-709之聚乙二醇苯乙稀化芳基醚
- C-2 中日合成化學製作，且型號為SINOPOL 610之聚乙二醇苯乙稀化芳基醚
- C-3 中日合成化學製作，且型號為SINOPOL 804之聚乙二醇辛基苯基醚
- C-4 台界化學製作，且型號為ABLUNOL NP-10之烷基聚氧乙稀醚
- C-5 中日合成化學製作，且型號為SINONATE 962SF之烷基苯基醚聚乙二醇醚硫酸酯鹽
- C-6 中日合成化學製作，且型號為SINONATE 707SFL之苯乙稀化苯酚聚乙二醇醚硫酸酯鹽

【0069】 比較例 1

【0070】 將 36 重量份之松香酯(Harima Chemicals 公司製造，且型號為 HARITACK SE10 之市售商品)及 4 重量份之界面活性劑(Dai-ichi Kogyo Seiyaku 公司製造，且型號為 NOIGEN EA-167 之市售商品)加熱至 90℃，並混合添加 80 重量份之水，以形成分散體。然後，添加 200 重量份含有 30 重量百分比不揮發份之聚胺酯樹脂水性分散體(Dai-ichi Kogyo Seiyaku 公司製造，且型號為 EX 300 之市售商品)。接著，添加水，以使不揮發份

為 20 重量百分比，即可製得比較例 1 之上漿劑。依據後述之評價方式，比較例 1 之上漿劑的粒徑為 187 nm，且移動速率為 28.0 %/h。

【0071】 使用與實施例 1 之碳纖維材料相同之製備方法，即可製得比較例 1 之碳纖維材料。依據後述之評價方式，比較例 1 製得之碳纖維材料的吸濕率為 0.3 %，尺寸變化率為 0.23 %，且 ILSS 為 7.2 kgf/mm²。

【0072】 比較例 2

【0073】 將 25 重量份的雙酚 A 型環氧樹脂(三菱化學公司製造，且型號為 JER 1001 之市售商品，其環氧當量為 475 g/eq)、25 重量份之聚氧丙二醇二丙烯酸酯(新中村化學公司製造，且型號為 APG-400 之市售商品，其(甲基)丙烯酸醯當量為 268 g/eq)、35 重量份的聚酯樹脂(專利公開號 TW 202014576A 所載製造例 14 製得的聚酯樹脂)和 15 重量份的非離子界面活性劑(Solvay 公司製作，且型號為 Soprophor796/P 之市售商品)加熱至 60℃。於溶解 30 分鐘後，歷經 6 小時的加水過程，即可製得比較例 2 之上漿劑(水分散濃度為 40 重量百分比)。依據後述之評價方式，比較例 2 之上漿劑的粒徑為 210 nm，且移動速率為 29.4 %/h。

【0074】 使用與實施例 1 之碳纖維材料相同之製備方法，即可製得比較例 2 之碳纖維材料。依據後述之評價方式，比較例 2 製得之碳纖維材料的吸濕率為 0.15 %，尺寸變化率為 0.15 %，且 ILSS 為 7.5 kgf/mm²。

【0075】 評價方法**【0076】 1. 粒徑**

【0077】 實施例 1 至實施例 20 與比較例 1 和比較例 2 之上漿劑的粒徑 (D_{v50}) 係利用 Brookhaven 公司製作，且型號為 Nanobrook Omni 之儀器來量測。

【0078】 2. 移動速率

【0079】 實施例 1 至實施例 20 與比較例 1 和比較例 2 之上漿劑的移動速率係利用 LUM 公司製作，且型號為 LUMiSizer 651 之儀器來量測，以藉由上漿劑之穿透度變化來計算乳化粒子之移動速率，而可評估上漿劑之乳化安定性。依據量測結果，移動速率越慢，上漿劑之乳化安定性越好，且當移動速率小於 30 %/h 時，上漿劑之存放時間可大於 6 個月。

【0080】 3. 吸濕率

【0081】 撷取一段未披覆上漿劑之碳纖維基材，並量測其重量 (W_{21})。於披覆各實施例與比較例之上漿劑後，撷取相同長度之碳纖維材料，並量測其重量 (W_{22})。將所撷取之碳纖維基材與碳纖維材料放置於溫度為 70 °C，且濕度為 85 % RH 之恆溫恆濕環境箱中，經至少 35 天後，分別量測碳纖維基材之重量 (W_{23}) 與碳纖維材料之重量 (W_{24})，並藉由下式，即可算得各實施例與比較例所製得碳纖維材料之吸濕率。

$$\text{吸濕率} = \frac{(W_{24} - W_{22})}{(W_{23} - W_{21})} \times 100\%$$

【0082】 4. 尺寸變化率

【0083】 擷取 5 公分長之各實施例與比較例製得的碳纖維材料，並以游標卡尺量測絲寬(D_1)。將其放置於 200°C 之烘箱中，經熱處理 1 天後，量測熱處理後之絲寬(D_2)，並藉由下式，即可算得各實施例與比較例所製得碳纖維材料之尺寸變化率。

$$\text{尺寸變化率} = \frac{(D_2 - D_1)}{D_1} \times 100\%$$

【0084】 5. 層間剪切強度

【0085】 對各實施例與比較例製得的碳纖維材料使用 UD 預浸布處理，以形成厚度為 3 公釐之層積板，並以美國材料和試驗協會 (ASTM) 第 D-2344 之標準方法來量測層積板之層間剪切強度，而可評估上漿後碳纖維材料與市售環氧樹脂之結合性。

【0086】 如第 1 表所示，本發明之上漿劑的移動速率均小於 $30\%/\text{h}$ ，故具有良好之乳化安定性，而具有較佳之穩定性與操作性。再者，上漿劑之乳化液滴的粒徑均小於 220 nm ，故其可均勻地附著於碳纖維基材上，而有效地改善所製得之碳纖維材料的特性。於實施例 1 至實施例 20 所製得之碳纖維材料中，經長時間之高溫高濕環境，碳纖維材料之吸濕率均小於 0.05% ，故其可有效抑制因吸濕所導致之碳纖黏著，進而提升其操作性，並改善碳纖維材料與樹脂基材間之結合性。另外，經高溫熱處理後，本發明所製得

之碳纖維材料亦具有較低之尺寸變化率。其次，根據層間剪切強度之評價結果，相較於比較例，各實施例所製得之碳纖維材料具有較高之剪切強度，故本發明之上漿劑組成物可有效提升碳纖維材料與樹脂基材間之結合性。

【0087】 據此，本發明之上漿劑組成物所製得的上漿劑可有效改善碳纖維材料之吸濕率、集束性與高溫之尺寸變化率，並可提升碳纖維材料與樹脂基材間之結合性，進而提升所製得複合材料之特性。

【0088】 雖然本發明已以實施方式揭露如上，然其並非用以限定本發明，在本發明所屬技術領域中任何具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

(無)

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

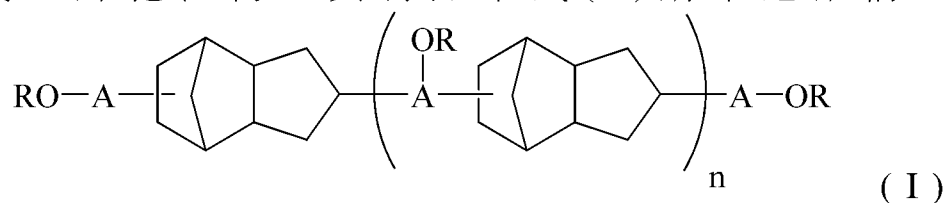
無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種上漿劑組成物，包含：

環氧化合物；

雙環戊二烯化合物，具有如下式(I)所示之結構：



其中，A 分別獨立地代表環狀基；R 分別獨立地代表氫原子或下式(I-1)至式(I-3)所示之官能基；且 n 代表 0 或 1；



於式(I-3)中，m 代表 1 至 5，且至少一 R 代表式(I-3)所示之結構；

一界面活性劑；以及
水，

其中基於該上漿劑組成物之使用量為 100 重量份，該環氧化合物之使用量為 2 重量份至 30 重量份，該雙環戊二烯化合物之使用量為 2 重量份至 30 重量份，該界面活性劑之使用量為 0.5 重量份至 15 重量份，且該水之使用量為 25 重量份至 95.5 重量份。

【請求項 2】如請求項 1 所述之上漿劑組成物，其中該環

氧化合物之環氧當量為 100 g/eq 至 1500 g/eq 。

【請求項 3】如請求項 1 所述之上漿劑組成物，其中該界面活性劑係含有銨離子之陰離子界面活性劑。

【請求項 4】如請求項 1 所述之上漿劑組成物，其中該上漿劑組成物排除一有機溶劑。

【請求項 5】一種碳纖維材料，包含：
一碳纖維基材；以及
一上漿劑，包含如請求項 1 至 4 中之任一項所述之上漿劑組成物，其中該上漿劑係披覆於該碳纖維基材之一表面上，且該上漿劑之一液滴粒徑不大於 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

【請求項 6】如請求項 5 所述之碳纖維材料，其中該碳纖維材料之一上漿率係 0.1 重量百分比至 5 重量百分比。

【請求項 7】如請求項 6 所述之碳纖維材料，其中該碳纖維材料之吸濕率係小於 0.05% ，且尺寸變化率係小於 0.05% 。

【請求項 8】一種複合材料，包含：
一樹脂基材；
如請求項 5 至 7 中之任一項所述之碳纖維材料，分散於

該樹脂基材中。