



(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 I736603 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 21 日

(21) 申請案號：106111355

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 05 日

(51) Int. Cl. : *C08L63/00 (2006.01)* *C08G59/24 (2006.01)*
 C08K3/34 (2006.01) *C09K3/00 (2006.01)*
 B29C70/06 (2006.01) *B65D65/40 (2006.01)*
 B65D81/24 (2006.01) *F17C1/16 (2006.01)*

(30) 優先權：2016/04/05 日本 2016-076016

(71) 申請人：日商昭和電工材料股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.
(JP)

日本

(72) 發明人：福田和真 FUKUDA, KAZUMASA (JP)；竹澤由高 TAKEZAWA, YOSHITAKA
(JP)；丸山鋼志 MARUYAMA, TETSUSHI (JP)；吉田優香 YOSHIDA, YUKA (JP)

(74) 代理人：李世章

(56) 參考文獻：

CN 103842452A

JP 2005-126652A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 30 頁

(54) 名稱

樹脂組成物、氫氣阻障材、硬化物、複合材料及結構物

(57) 摘要

本發明是一種樹脂組成物，其含有熱硬化性樹脂與雲母，該熱硬化性樹脂在分子內具有液晶基且可藉由硬化反應形成層列型結構。

A resin composition includes: a thermosetting resin which has a mesogenic group in a molecule thereof and which can form a smectic structure by a curing reaction; and a mica.



申請日:

IPC分類:

I736603

【發明摘要】

【中文發明名稱】樹脂組成物、氫氣阻障材、硬化物、複合材料及結構物

【英文發明名稱】RESIN COMPOSITION, HYDROGEN GAS BARRIER

MATERIAL, CURED PRODUCT, COMPOSITE MATERIAL AND

STRUCTURE

【中文】

本發明是一種樹脂組成物，其含有熱硬化性樹脂與雲母，該熱硬化性樹脂在分子內具有液晶基且可藉由硬化反應形成層列型結構。

【英文】

A resin composition includes: a thermosetting resin which has a mesogenic group in a molecule thereof and which can form a smectic structure by a curing reaction; and a mica.

【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】樹脂組成物、氫氣阻障材、硬化物、複合材料及結構物

【英文發明名稱】RESIN COMPOSITION, HYDROGEN GAS BARRIER MATERIAL, CURED PRODUCT, COMPOSITE MATERIAL AND STRUCTURE

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種樹脂組成物、氫氣阻障材、硬化物、複合材料及結構物。

【先前技術】

【0002】 以往，在容器包裝材料等廣泛的領域中，進行著具有氣體阻障性的樹脂材料的開發。作為具有氣體阻障性的樹脂材料，已知有聚乙烯醇共聚物、環氧樹脂等。

【0003】 聚乙烯醇共聚物，其氣體阻障性優異，卻有有容易吸收環境中的水分，並因為吸水而導致氣體阻障性逐漸降低的問題。又，聚乙烯醇共聚物是熱塑性樹脂，與熱硬化性樹脂相比，物理特性較差。

另一方面，環氧樹脂與其他的樹脂相比，在黏著性、耐熱性、耐藥品性、電氣特性、機械特性等許多方面上優異。其反面，關於氣體阻障性則不及聚乙烯醇共聚物等。

【0004】 對於展現高氣體阻障性，高結晶性的樹脂、具有高的分子間交互作用之樹脂等是有用的，近年，液晶性

樹脂因為其特異的分子形態，作為顯示高氣體阻障性的材料而開始受到矚目。

【0005】 作為液晶性樹脂，探討了對氧、水蒸氣、香料等的阻障性優異的樹脂（例如參照專利文獻1～7），亦探討了將液晶性樹脂用於槽的襯裡（例如參照專利文獻8）。又，也有報告指出液晶性環氧樹脂的氣體阻障性，與結晶化度低的環氧樹脂相比已經提升。

【0006】 作為使氣體阻障性提升的其他手法，已知利用將無機層狀礦物添加到樹脂中，藉由曲徑功效能夠獲得氣體阻障性優異的材料，因而利用於食品包裝材料等（例如參照專利文獻9）。另外，所謂的曲徑功效，是意味著使分子通過某物質內時的路徑變長的功效。

【0007】 又，作為具有氣體阻障性的材料，亦開發一種將樹脂作為黏結劑之黏土礦物的膜（例如參照專利文獻10和11）。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0008】

專利文獻1：日本特開2001-500242號公報

專利文獻2：日本特開2001-151872號公報

專利文獻3：日本特開2001-342243號公報

專利文獻4：日本特開2002-178414號公報

專利文獻5：日本特開2003-103708號公報

專利文獻6：日本特開2001-30432號公報

專利文獻 7：日本特開 2001-72750 號公報

專利文獻 8：日本特開平 4-249699 號公報

專利文獻 9：日本特開平 7-251489 號公報

專利文獻 10：日本特開 2006-265517 號公報

專利文獻 11：日本特開 2006-188408 號公報

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決之問題]

不過，近年，氫能源正變得受到矚目，而正在尋求著氫氣阻障性優異的材料。

【0010】 關於氫氣的滲透性，再加上該氣體的危險性，其用途受到限制，一直到近年都不怎麼被研究，並被認為會顯示出與氦、氮等分子直徑比較小的氣體同樣的傾向。但是，到了近年，開始知道氫氣的滲透性非常地高，而要求比氮等更嚴苛的氣體阻障性。

【0011】 前述的專利文獻 10 及 11 所記載的膜，雖然具有氫氣阻障性，但由於物理特性低劣，在高壓下，樹脂與黏土礦物會分離，故無法使用在高壓氫氣儲存槽等的用途。於是，期望著開發出一種物理特性和氫氣阻障性優異的新穎材料。

【0012】 本發明是鑑於上述情況而完成，其目的在於提供一種可形成物理特性和氫氣阻障性優異的硬化物之樹脂組成物及氫氣阻障材、將此樹脂組成物或氫氣阻障材進

行硬化而成的硬化物、以及包含此硬化物之複合材料及結構物。

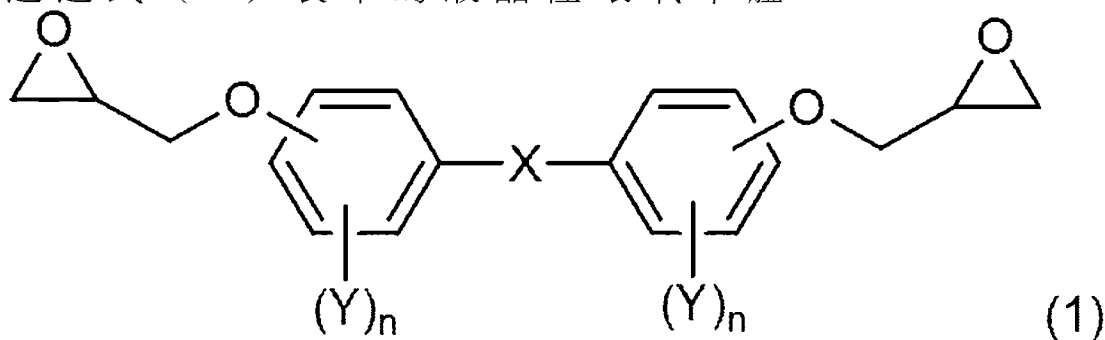
[解決問題之技術手段]

【0013】 在用以解決上述問題的具體手段中，包含了以下的實施態樣。

< 1 > 一種樹脂組成物，其含有熱硬化性樹脂與雲母，該熱硬化性樹脂在分子內具有液晶基且可藉由硬化反應形成層列型結構。

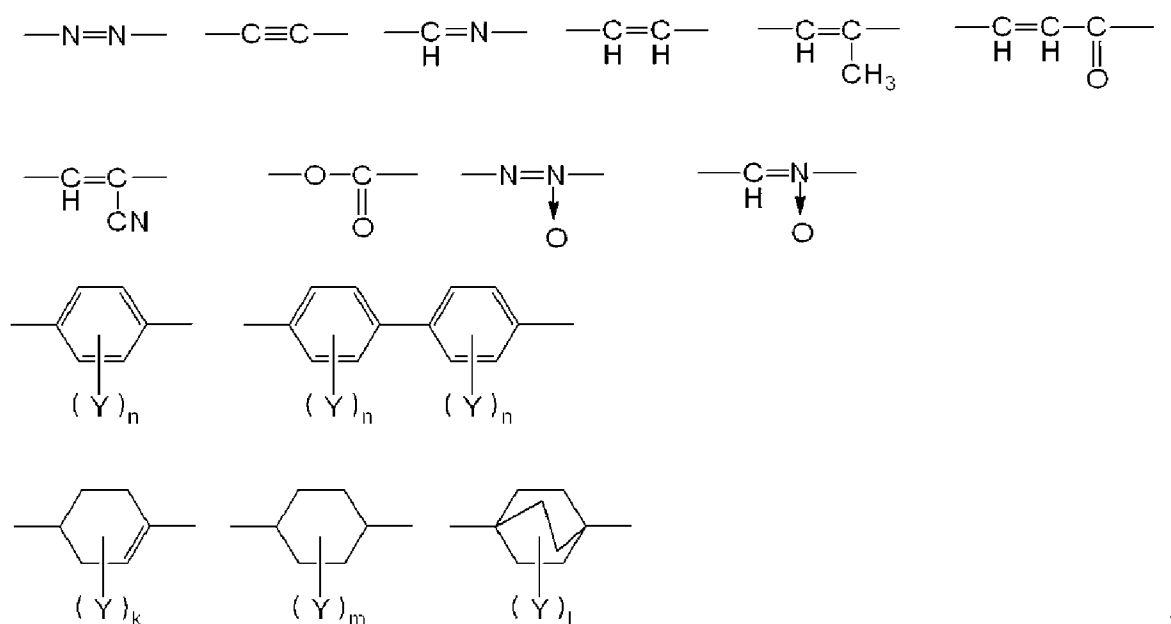
【0014】

< 2 > 如 < 1 > 所述之樹脂組成物，其中，其含有由下述通式 (1) 表示的液晶性環氧單體，



在通式 (1) 中，X 表示單鍵或選自由下述 2 價的基團所組成之群組 (I) 中的至少 1 種的連接基，Y 各自獨立地表示碳數 1 ~ 8 的脂肪族烴基、碳數 1 ~ 8 的脂肪族烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基或乙醯基，n 各自獨立地表示 0 ~ 4 的整數，k 表示 0 ~ 7 的整數，m 表示 0 ~ 8 的整數，l 表示 0 ~ 12 的整數；

由2價的基團所組成之群組 (I) :



【 0015 】

< 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所述之樹脂組成物，其中，前述雲母的含有率在 5 質量% ~ 90 質量% 的範圍內。

【 0016 】

< 4 > 如 < 1 > ~ < 3 > 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述雲母的尺寸比也就是平均粒徑 / 平均厚度在 1 ~ 2000 的範圍內。

【 0017 】

< 5 > 一種氫氣阻障材，其含有 < 1 > ~ < 4 > 中任一項所述之樹脂組成物。

【 0018 】

< 6 > 一種硬化物，其是使 < 1 > ~ < 4 > 中任一項所述之樹脂組成物或 < 5 > 所述之氫氣阻障材硬化而成。

【 0019 】

< 7 > 如 < 6 > 所述之硬化物，其中，25 °C 時的氫氣滲透係數是在 $4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 以下。

【0020】

< 8 > 一種複合材料，其具有硬化層與含碳纖維層，該硬化層包含 < 6 > 或 < 7 > 所述之硬化物，該含碳纖維層設置於前述硬化層的單面或雙面且含有碳纖維。

【0021】

< 9 > 一種結構物，其具有受覆蓋物與硬化層，

該硬化層設置於前述受覆蓋物上且包含 < 1 > ~ < 4 > 中任一項所述之樹脂組成物或 < 5 > 所述之氫氣阻障材的硬化物。

【0022】

< 10 > 如 < 9 > 所述之結構物，其中，前述受覆蓋物是高壓氫氣儲存槽。

【0023】

< 11 > 如 < 9 > 或 < 10 > 所述之結構物，其中，在前述硬化層的單面或雙面，具有含碳纖維層，該含碳纖維層含有碳纖維。

[發明之功效]

【0024】 若是根據本發明，能夠提供一種可形成物理特性和氫氣阻障性優異的硬化物之樹脂組成物及氫氣阻障材、將此樹脂組成物或氫氣阻障材進行硬化而成的硬化物、以及包含此硬化物之複合材料及結構物。

【圖式簡單說明】**【0025】** 無**【實施方式】**

【0026】 以下，針對本發明的實施形態進行說明。但是，本發明並不限定於以下的實施形態。在以下的實施形態中，其構成要素（亦包含要素步驟等），除了有特別明示的情況外，否則並非必須。關於數值及其範圍亦相同，並非限制本發明的條件。

【0027】 在本揭示中使用「～」來表示的數值範圍，「～」的前後所記載的數值是分別作為最小值及最大值而包含在內。

在本揭示中以階段性記載的數值範圍中，以一個數值範圍記載的上限值或下限值，亦可置換成其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。又，在本揭示中所記載的數值範圍中，其數值範圍的上限值或下限值，亦可置換成在實施例所示的值。

在本揭示中各成分的含有率，當符合各成分的物質有複數種存在時，除非另有說明，否則是意味著該複數種的物質的合計的含有率。

在本揭示中各成分的粒徑，當符合各成分的粒子有複數種存在時，除非另有說明，否則是意味著針對該複數種的粒子的混合物的值。

在本揭示中「層」這個詞語，當在觀察該層所存在的區域時，不只是形成於該區域整體的情況，就連僅形成於該區域的一部份的情況亦包含在內。

【0028】 < 樹脂組成物 >

本實施形態之樹脂組成物，其含有熱硬化性樹脂與雲母，該熱硬化性樹脂在分子內具有液晶基且可藉由硬化反應形成層列型結構（以下亦稱為「特定熱硬化性樹脂」）。本實施形態之樹脂組成物，亦可視需要含有其他的成分。

【0029】 本實施形態之樹脂組成物，是藉由具有上述構成，而能夠形成物理特性和氫氣阻障性優異的硬化物。具有上述功效的詳細理由雖然尚未明朗，但本案發明人推測其理由如下。

亦即，本實施形態之樹脂組成物所含有的特定熱硬化性樹脂，在分子內具有液晶基且可藉由硬化反應形成秩序性高且氫氣阻障性優異的層列型結構。另一方面，本實施形態之樹脂組成物所含有的雲母，是無機層狀化合物，藉由曲徑功效而能提升氫氣阻障性。因此，推測是藉由組合特定熱硬化性樹脂與雲母，而能夠形成物理特性和氫氣阻障性優異的硬化物。

【0030】 以下，針對構成本實施形態的樹脂組成物的各成分進行說明。

（熱硬化性樹脂）

本實施形態之樹脂組成物，含有特定熱硬化性樹脂，該特定熱硬化性樹脂在分子內具有液晶基且可藉由硬化

反應形成層列型結構。特定熱硬化性樹脂，亦可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0031】 此處，所謂的液晶基，是指藉由分子間交互作用的機能，而易於展現出結晶性或液晶性的官能基。具體而言，例如可舉出聯苯基、苯甲酸苯酯基、偶氮苯基、二苯乙烯基及該等的衍生物。

【0032】 若在分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂硬化，則會形成源自液晶基之規則性高的高次結構。所謂的高次結構，是意味著包含高次結構體之結構，該高次結構體是其構成要素進行排列而形成了微小的秩序結構，例如，相當於結晶相和液晶相。這樣的高次結構體是否存在，藉由使用偏光顯微鏡的觀察可輕易地判斷。亦即，在利用正交偏光鏡(crossed Nicol prism)狀態的觀察中，當可見到由於消偏光而導致的干涉條紋時能夠判斷出有高次結構存在。高次結構體，通常是在樹脂中以島狀存在，並形成區域結構(domain structure)。然後，將形成區域結構的島分別稱為高次結構體。構成高次結構體的結構單元彼此，一般是以共價鍵鍵結在一起。

【0033】 尤其是，本實施形態之樹脂組成物，從氫氣阻障性的觀點來看，是含有可藉由硬化反應形成層列型結構的特定熱硬化性樹脂。

在源自液晶基之規則性高的高次結構中，有向列型結構、層列型結構等。向列型結構，其分子長軸是朝向一樣的方向，為僅具有定向秩序的高次結構。相對於此，層列

型結構除了定向秩序之外還具有一維的位置的秩序，為具有層結構之高次結構。因此，分子的秩序性是層列型結構比向列型結構還要高。因此，關於硬化物的氫氣阻障性，也是形成層列型結構的情況會比形成向列型結構的情況要提高的多。

【0034】 另外，在硬化物中，樹脂是否形成層列型結構，能夠藉由使用X射線解析裝置（例如，Rigaku股份有限公司製造）進行硬化物的X射線繞射測定來判斷。若使用CuK α 1射線，並在管電壓：40kV、管電流：20mA、測定範圍： $2\theta = 2^\circ \sim 30^\circ$ 的範圍進行測定，只要樹脂是形成層列型結構之硬化物，則在 $2\theta = 2^\circ \sim 5^\circ$ 的範圍會顯現繞射峰。

【0035】 此處，作為在分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂，例如可舉出：環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、三氫雜苯樹脂、苯酚樹脂、三聚氰胺樹脂、聚酯樹脂、氰酸酯樹脂、及此等樹脂的改質樹脂。

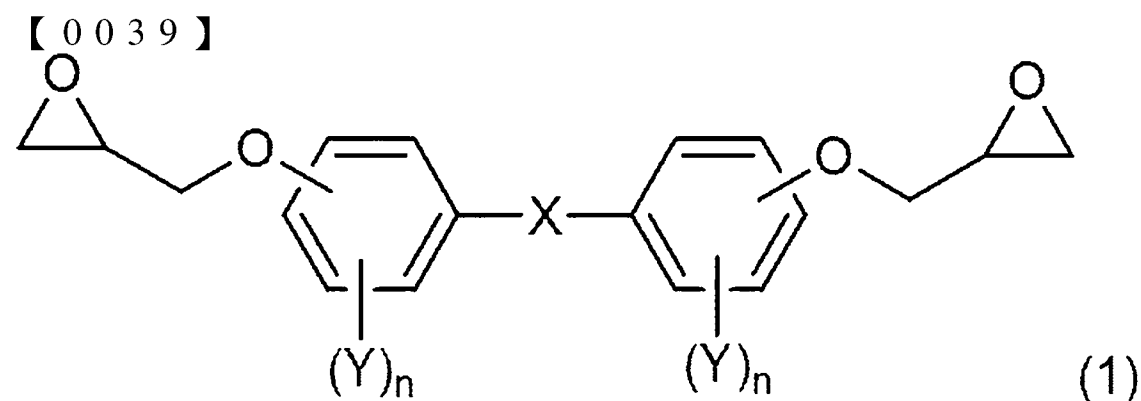
作為在分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂，從耐熱性的觀點來看，較佳是選自由環氧樹脂、苯酚樹脂、及三氫雜苯樹脂所組成之群組中的至少1種，從黏著性的觀點來看，更佳是環氧樹脂。

【0036】 在分子內具有液晶基之環氧樹脂的具體性內容，例如能夠參照日本專利第4118691號公報的記載。

【0037】 另外，在硬化物中，樹脂是否具有日本專利第4118691號公報所記載的異方性結構，能夠藉由使用X

射線解析裝置（例如，R i g a k u 股份有限公司製造）進行硬化物的 X 射線繞射測定來判斷。若使用 $CuK\alpha 1$ 射線，並在管電壓：40 kV、管電流：20 mA、測定範圍： $2\theta = 2^\circ \sim 30^\circ$ 的範圍進行測定，只要是具有日本專利第 4118691 號說明書所記載的異向性結構之硬化物，則在 $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$ 的範圍會顯現繞射峰。

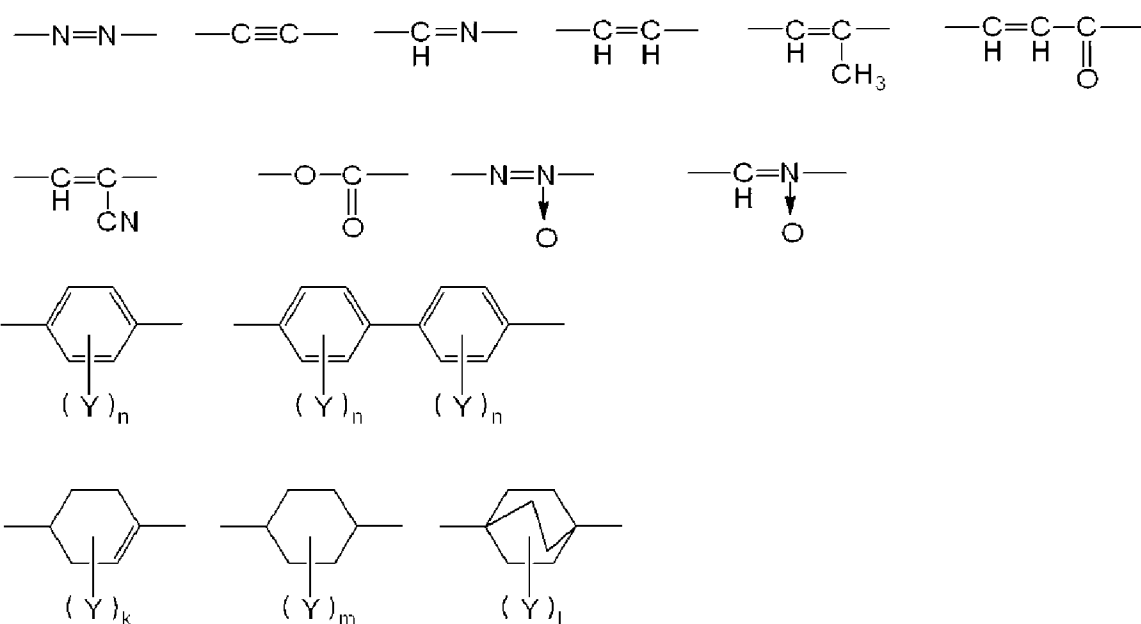
【0038】 本實施形態之樹脂組成物，作為在分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂，較佳是含有由下述通式（1）表示的液晶性環氧單體。由通式（1）表示的液晶性環氧單體，亦可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。



【0040】 通式（1）中，X 表示單鍵或選自由下述 2 價的基團所組成之群組（I）中至少 1 種的連接基。Y 各自獨立地表示碳數 1～8 的脂肪族烴基、碳數 1～8 的脂肪族烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基或乙酰基。n 各自獨立地表示 0～4 的整數，k 表示 0～7 的整數，m 表示 0～8 的整數，l 表示 0～12 的整數。

【0041】

由2價的基團所組成之群組 (I) :

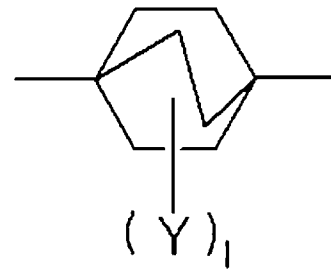
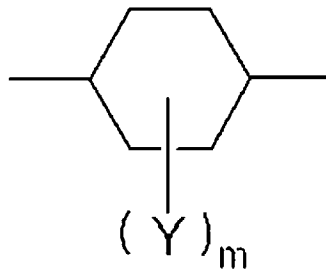
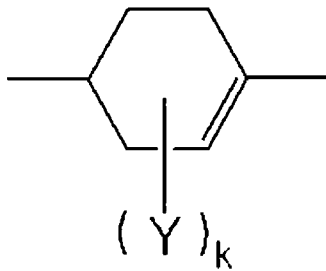
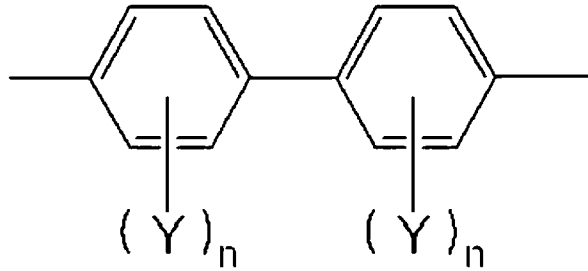
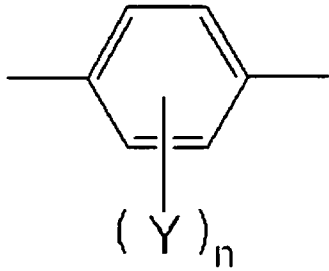
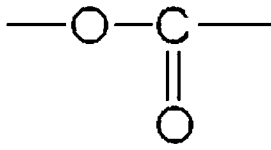


【0042】 由上述2價的基團所組成之群組 (I) 中，各2價的基團的原子鍵結的連接方向亦可以是任一方向。

【0043】 通式 (1) 中的 X，較佳是選自由下述2價的基團所組成之群組 (II) 中的至少1種的連接基。

【0044】

由2價的基團所組成之群組 (II) :



【0045】 通式 (1) 中的 Y ，較佳是各自獨立為碳數 1 ~ 4 的脂肪族烴基、碳數 1 ~ 4 的脂肪族烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基或乙醯基，更佳為甲基、乙基、甲氧基、乙氧基或氫原子，進一步較佳為甲基或乙基。

【0046】 通式 (1) 中的 n ，較佳是各自獨立為 0 ~ 2 的整數，更佳為 0 或 1。K 較佳為 0 ~ 3 的整數，更佳為 0 或 1。M 較佳為 0 ~ 4 的整數，更佳為 0 或 1。L 較佳為 0 ~ 4 的整數，更佳為 0 或 1。

甲酸酯}、4 - { 4 - (2,3 - 環氧丙氧基) 苯基 } 環己基 = 4 - (2,3 - 環氧丙氧基) - 3 - 苯甲酸甲酯、及 4 - { 4 - (2,3 - 環氧丙氧基) 苯基 } 環己基 = 4 - (2,3 - 環氧丙氧基) 苯甲酸酯。

【0051】 由通式(1)表示的液晶性環氧單體，亦可其一部份是藉由硬化劑等進行部份地聚合來形成預聚合物。液晶性環氧單體一般而言多是易結晶化，對溶劑的溶解度低。若使液晶性環氧單體的至少一部份進行聚合，有抑制液晶性環氧單體的結晶化的傾向。因此，若將液晶性環氧單體進行預聚合物化，樹脂組成物的成形性有提升的傾向。

【0052】 樹脂組成物中的特定熱硬化性樹脂的含有率，並沒有特別限制。特定熱硬化性樹脂的含有率，從更加提升硬化物的物理特性和氫氣阻障性的觀點來看，例如，相對於樹脂組成物的總量，較佳是在10質量%~95質量%的範圍，更佳是在20質量%~95質量%的範圍，進一步較佳是在40質量%~95質量%的範圍，特佳是在60質量%~95質量%的範圍。

【0053】 (雲母)

本實施形態之樹脂組成物含有雲母(mica)。雲母亦可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為併用2種以上的雲母的態樣，例如可舉出：使用兩種以上相同成分但平均粒徑或尺寸比不同的雲母之態樣；使用兩種以上平均粒

徑或尺寸比相同但成分不同的雲母之態樣；及，使用兩種以上平均粒徑、尺寸比及成分不同的雲母之態樣。

【0054】 作為雲母，可舉出白雲母、金雲母、鈉雲母等的天然雲母及合成雲母。合成雲母，亦可為膨潤性雲母及非膨潤性雲母中的任一種。

雲母，亦可為藉由鈦酸酯偶合劑處理、矽烷偶合劑處理等的表面處理而提高對熱硬化性樹脂的分散性之雲母。又，雲母，亦可為使用有機物或者無機物進行插層 (intercalation) 而提高尺寸比之雲母、或提高與熱硬化性樹脂的親和性之雲母。

【0055】 雲母的平均粒徑，並沒有特別限制。雲母的平均粒徑，從氫氣阻障性的觀點來看，例如較佳是在 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 的範圍，更佳是在 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 的範圍。

雲母的平均粒徑，能夠藉由雷射繞射散射粒度分佈測定裝置 (例如 Beckman · Coulter 公司製造，商品名 LS13) 來測定。將體積累積粒度分佈達 50% 的粒徑 (D_{50}) 作為雲母的平均粒徑。

【0056】 雲母的尺寸比，並沒有特別限制。雲母的尺寸比，從更加提高藉由曲徑功效所致的氫氣阻障性的觀點來看，例如較佳是在 $1 \sim 2000$ 的範圍，更佳是在 $10 \sim 1000$ 的範圍。

雲母的尺寸比，是藉由將平均粒徑除以平均厚度來求得。雲母的平均厚度，能夠藉由使用掃描式電子顯微鏡 (例如日立製作所股份有限公司製造，商品名 S900) 隨機測

定的20個雲母的厚度的算術平均來求得。另外，所謂雲母的厚度，是意味著以2個平行面夾著雲母的粒子的情況下，當兩面之間距離達到最小的時候的值。

【0057】 樹脂組成物中的雲母的含有率，並沒有特別限制。樹脂組成物中的雲母的含有率，從更加提升藉由曲徑功效所致的氫氣阻障性的觀點來看，例如相對於樹脂組成物的總量，較佳是在5質量%～90質量%的範圍，更佳是在5質量%～80質量%的範圍，進一步較佳是在5質量%～60質量%的範圍，特佳是在5質量%～40質量%的範圍。

【0058】 另外，於樹脂組成物中，雲母較佳是盡可能均勻地分散。藉由雲母均勻地分散，可抑制氫氣從雲母稀薄處滲透，能夠期待充分的氫氣阻障性的提升效果。

【0059】 （硬化劑）

本實施形態之樹脂組成物，較佳是含有硬化劑。硬化劑亦可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0060】 作為硬化劑，只要能將熱硬化性樹脂熱硬化則沒有特別限制。作為當熱硬化性樹脂為環氧樹脂時的硬化劑，可舉出酸酐硬化劑、胺硬化劑、苯酚硬化劑、硫醇硬化劑等的加成聚合型硬化劑；咪唑等的觸媒型硬化劑等。在此等之中，從耐熱性的觀點來看，較佳是選自由胺硬化劑及苯酚硬化劑所組成之群組中的至少1種。

【0061】 作為胺硬化劑，能夠沒有特別限制地使用通常使用的胺硬化劑，亦可為市售的胺硬化劑。其中，從硬化

性的觀點來看，較佳是具有2個以上的官能基之多官能硬化劑，從熱傳導性的觀點來看，更佳是具有剛性骨架之多官能硬化劑。

作為2官能的胺硬化劑，例如可舉出：3,3'-二胺二苯氾、4,4'-二胺二苯氾、4,4'-二胺二苯甲烷、4,4'-二胺二苯醚、4,4'-二胺基-3,3'-二甲氧基聯苯、4,4'-二胺基苯甲酸苯酯、1,5-二胺萘、1,3-二胺萘、1,4-二胺萘、及1,8-二胺萘。

【0062】 作為苯酚硬化劑，能夠沒有特別限制地使用通常使用的苯酚硬化劑，能夠使用市售的低分子苯酚化合物、及將那些低分子苯酚化合物進行了酚醛清漆化的苯酚樹脂。

作為低分子苯酚化合物，可舉出：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等的單官能之化合物；鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚等的2官能之化合物；1,2,3-三羥苯、1,2,4-三羥苯、1,3,5-三羥苯等的3官能之化合物。又，亦能夠將這些低分子苯酚化合物利用亞甲基鏈等連接，將經酚醛清漆化的苯酚酚醛清漆樹脂作為硬化劑來使用。

【0063】 當本實施形態之樹脂組成物含有硬化劑時，樹脂組成物中的硬化劑的含有量並沒有特別限制。例如，當熱硬化性樹脂為環氧樹脂，硬化劑為胺硬化劑時，從有效率地進行硬化反應的觀點來看，胺硬化劑的活性氫的當量數（胺的當量數）與環氧樹脂的環氧基的當量數之比（胺的當量數/環氧基的當量數），例如，較佳是達到0.3～

3.0，更佳是達到0.5～2.0。又，當熱硬化性樹脂為環氧樹脂，硬化劑為苯酚硬化劑時，苯酚硬化劑的活性氫的當量數（苯酚性羥基的當量數）與環氧樹脂的環氧基的當量數之比（苯酚性羥基的當量數/環氧基的當量數），例如，較佳是達到0.3～3.0，更佳是達到0.5～2.0。

【0064】（樹脂組成物的製備方法）

作為本實施形態之樹脂組成物的製備方法，能夠無特別限制地使用通常進行的樹脂組成物的製備方法。例如，藉由將特定熱硬化性樹脂與視需要而使用的硬化劑混合並加熱，在特定熱硬化性樹脂熔融了之後，加入雲母再進一步混合，能夠製備本實施形態之樹脂組成物。

【0065】（氫氣阻障材）

本實施形態之氫氣阻障材，含有前述的樹脂組成物。

本實施形態之樹脂組成物的硬化物，物理特性和氫氣阻障性優異。因此，本實施形態之樹脂組成物，能夠合適地用於要求物理特性和氫氣阻障性的用途上。

【0066】＜硬化物＞

本實施形態之硬化物，是將前述的樹脂組成物或氫氣阻障材進行硬化而成。

本實施形態之硬化物，能夠利用將前述的樹脂組成物或氫氣阻障材進行硬化處理來製造。硬化處理的方法，能夠依照樹脂組成物或氫氣阻障材的構成、硬化物的用途等來適當選擇，較佳是加熱處理。例如，利用將前述的樹脂組成物或氫氣阻障材於120℃～270℃加熱0.1小時～

10小時，較佳是於140℃～240℃加熱1小時～8小時，可獲得本實施形態之硬化物。

【0067】本實施形態之硬化物，物理特性和氫氣阻障性優異。本實施形態之硬化物，較佳是25℃時的氫氣滲透係數在 $4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 以下。

硬化物的氫氣滲透係數，能夠根據JIS K7126-1：2006，並在持續經過24小時測定了氫氣的滲透率後，從22小時～24小時的範圍中的滲透率算出來。作為評估裝置，能夠使用氣體滲透率測定裝置（例如，東洋精機製作所股份有限公司製造，商品名BT-3）。

【0068】<複合材料>

本實施形態之複合材料，具有硬化層與含碳纖維層，該硬化層包含前述的硬化物，該含碳纖維層設置於此硬化層的單面或雙面且含有碳纖維。作為含碳纖維層，例如可舉出由碳纖維強化塑膠所構成的層。藉由除了硬化層之外還具有含碳纖維層，比不具有含碳纖維層的情況能夠使物理特性大幅地提升。本實施形態之複合材料，例如能夠用於製造車載用的高壓氫氣儲存槽。

【0069】硬化層和含碳纖維層的平均厚度並沒有特別限制。硬化層的平均厚度，例如較佳是在0.01mm～10mm的範圍，更佳是在0.05mm～5mm的範圍。又，含碳纖維層的平均厚度，例如較佳是在1mm～300mm的範圍，更佳是在5mm～100mm的範圍。另外，硬化層和

含碳纖維層的平均厚度，能夠藉由任意的 5 處中的厚度的算術平均值來求取。

【0070】（結構物）

本實施形態之結構物，具有受覆蓋物與硬化層，該硬化層設置於前述受覆蓋物上且包含前述樹脂組成物或氫氣阻障材的硬化物。

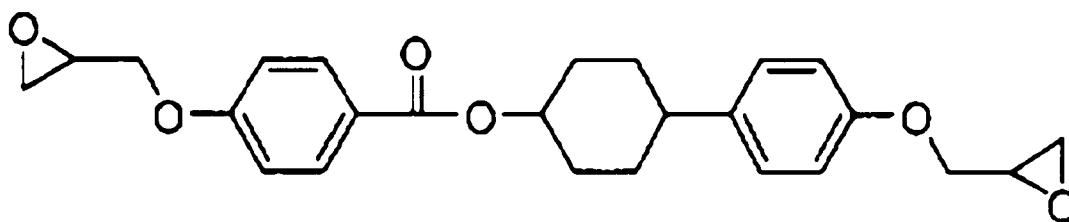
本實施形態之樹脂組成物和氫氣阻障材，例如，由於能夠用於製造車載用的高壓氫氣儲存槽的襯裡等，故受覆蓋物亦可為高壓氫氣儲存槽。又，在硬化層的單面或雙面，亦可具有含碳纖維層，該含碳纖維層含有碳纖維。

[實施例]

【0071】 以下，藉由實施例來進一步具體地說明本發明，但本發明並不限定於這些實施例。

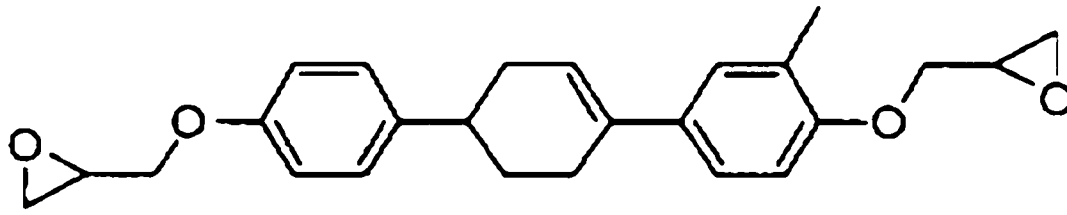
【0072】 以下，表示使用在製備樹脂組成物的熱硬化性樹脂及其縮寫。

- 樹脂 A（參照日本專利第 5471975 號公報）



【0073】

- 樹脂 B（參照日本專利第 4619770 號公報）



【0074】 < 實施例 1 >

將樹脂 A：62.6 質量份，與 4,4'-二胺二苯砜（和光純藥工業股份有限公司製造）：17.4 質量份放入不鏽鋼皿，以加熱板加熱至 180℃。在不鏽鋼皿內的樹脂熔融之後，將雲母（YAMAGUCHI MICA 股份有限公司製造，商品名 SJ-005，尺寸比為 20）：20.0 質量份加到不鏽鋼皿中，攪拌 5 分鐘。攪拌後，進行真空除氣 5 分鐘，之後於 180℃ 加熱 1 小時。於常溫（25℃）放冷後從不鏽鋼皿取出試料，在烘箱於 230℃ 加熱 1 小時使硬化完成。將獲得的硬化物利用旋轉研磨機以厚度達到 2 mm 的方式進行研磨，獲得了試片。

【0075】 < 實施例 2 >

使用樹脂 A：70.5 質量份、4,4'-二胺二苯砜：19.5 質量份、及雲母：10.0 質量份，與實施例 1 同樣地進行來製作成試片。

【0076】 < 實施例 3 >

使用樹脂 B：61.1 質量份、4,4'-二胺二苯砜：18.9 質量份、及雲母：20.0 質量份，與實施例 1 同樣地進行來製作成試片。

【0077】 < 實施例 4 >

使用樹脂 B：68.8 質量份、4,4'-二胺二苯砜：21.2 質量份、及雲母：10.0 質量份，與實施例 1 同樣地進行來製作成試片。

【0078】 < 比較例 1 >

使用聯苯型環氧樹脂（三菱化學股份有限公司製造，商品名 YL6121H）：59.1 質量份、4,4'-二胺二苯砜：20.9 質量份、及雲母：20.0 質量份，與實施例 1 同樣地進行來製作成試片。

【0079】 < 比較例 2 >

使用聯苯型環氧樹脂（三菱化學股份有限公司製造，YL6121H）：66.4 質量份、4,4'-二胺二苯砜：23.6 質量份、及雲母：10.0 質量份，與實施例 1 同樣地進行來製作成試片。

【0080】 < 比較例 3 >

使用雙酚 A 型環氧樹脂（三菱化學股份有限公司製造，YL980）：60.0 質量份、4,4'-二胺二苯砜：20.0 質量份、及雲母：20.0 質量份，與實施例 1 同樣地進行來製作成試片。

【0081】 < 比較例 4 >

使用雙酚 A 型環氧樹脂（三菱化學股份有限公司製造，YL980）：67.5 質量份、4,4'-二胺二苯砜：22.5 質量份、及雲母：10.0 質量份，與實施例 1 同樣地進行來製作成試片。

【0082】 < 比較例 5 >

使用樹脂 A：78.3 質量份、與 4,4'-二胺二苯砜：
21.7 質量份，與實施例 1 同樣地進行來製作成試片。

【0083】 <比較例 6>

使用樹脂 B：76.4 質量份、與 4,4'-二胺二苯砜：
23.6 質量份，與實施例 1 同樣地進行來製作成試片。

【0084】 <評估>

(高次結構的確認)

在實施例 1~4 及比較例 1~6 中，藉由將於 180℃ 溶解的樹脂組成物薄薄地塗佈於載玻片上，於 180℃ 加熱 1 小時，製作成硬化物的樣品。將獲得的樣品利用偏光顯微鏡 (Nikon 股份有限公司製造，商品名 ECLIPSE LV100POL) 觀察，確認有無形成高次結構。硬化物在形成了高次結構的情況，在利用正交偏光鏡狀態的觀察中，可見到由於消偏光而導致的干涉條紋。

【0085】 然後，在藉由利用偏光顯微鏡的觀察而確認到有形成高次結構的情況，是使用 X 射線繞射裝置 (Rigaku 股份有限公司製造) 來分析試片，確認有無形成層列型結構。X 射線繞射測定，是使用 CuK α 1 射線，並在管電壓：40kV、管電流：20mA、測定範圍： $2\theta = 2^\circ \sim 30^\circ$ 的條件下進行。在 $2\theta = 2^\circ \sim 5^\circ$ 的範圍中存在波峰時，能判斷出形成了層列型結構，在 $2\theta = 2^\circ \sim 5^\circ$ 的範圍中不存在波峰時，能辨別出形成了向列型結構。將結果顯示於表 1。

【0086】

(氫氣滲透係數的評估)

針對實施例 1 ~ 4 及比較例 1 ~ 6 的試片，是根據 JIS K 7126-1 : 2006，並在持續經過 24 小時測定 25 °C 時的氫氣的滲透率，從 22 小時 ~ 24 小時的範圍算出氫氣滲透係數。作為評估裝置，使用了氣體滲透率測定裝置（東洋精機製作所股份有限公司製造，商品名 BT-3）。將結果顯示於表 1。

【0087】 [表 1]

	高次結構	氫氣滲透係數 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$)
實施例1	層列型結構	3.57×10^{-11}
實施例2	層列型結構	3.81×10^{-11}
實施例3	層列型結構	3.37×10^{-11}
實施例4	層列型結構	3.76×10^{-11}
比較例1	向列型結構	6.22×10^{-11}
比較例2	向列型結構	6.40×10^{-11}
比較例3	無	7.87×10^{-11}
比較例4	無	8.53×10^{-11}
比較例5	向列型結構	4.20×10^{-11}
比較例6	向列型結構	4.07×10^{-11}

【0088】 從表 1 可知，與試片形成層列型結構的實施例 1 ~ 4 相比，試片形成向列型結構的比較例 1 及 2 的氫氣滲透係數顯示出較高的值。又，試片沒有形成高次結構的比較例 3 及 4 的氫氣滲透係數，顯示出比比比較例 1 及 2 更高的值。這些結果教示出藉由形成高次結構，氫氣阻障性會提升，而其中層列型結構的氫氣阻障性的提升效果較高。

【0089】 又，若將實施例1及2與比較例5比較，可知藉由將雲母分散在樹脂組成物中，氫氣滲透係數會降低。可知即便將實施例3及4與比較例6比較亦同。這些結果，教示出藉由雲母的曲徑功效會提升氫氣阻障性。並且亦可知，藉由增加樹脂組成物中的雲母的含有率，氫氣阻障性會更加提升。

【0090】 已於2016年4月5日提出申請的日本專利申請案2016-076016號的揭示，其整體是藉由參照而納入本揭示中。

在本揭示中的全部文獻、專利申請案及技術規格，是藉由參照各個文獻、專利申請案及技術規格而納入本揭示中，其納入的程度是與具體地且各自記載各個文獻、專利申請案及技術規格的情況相同。

【符號說明】

【0091】 無

【生物材料寄存】

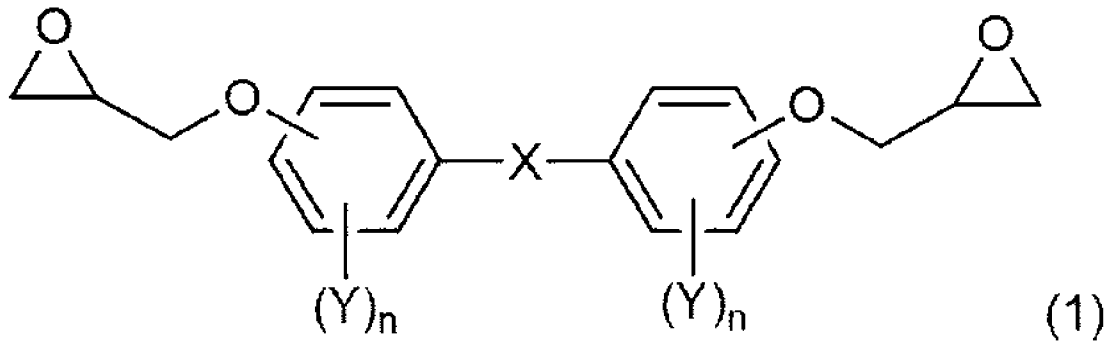
【0092】 國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)
無

【0093】 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】

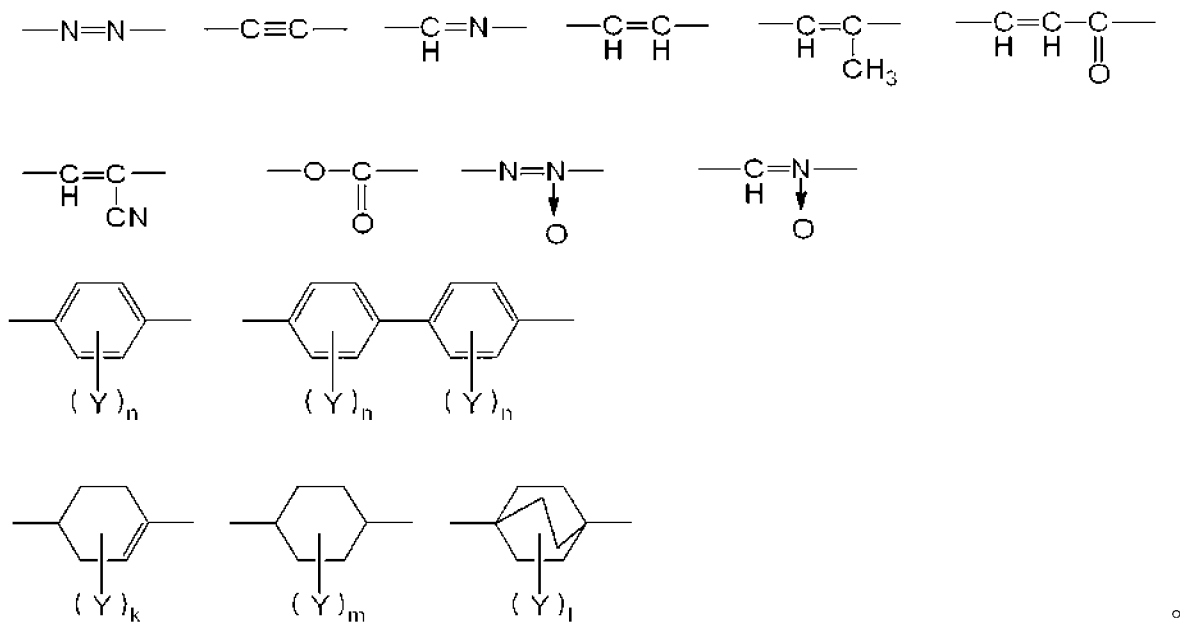
【第1項】 一種樹脂組成物，其含有熱硬化性樹脂與雲母，該熱硬化性樹脂在分子內具有液晶基且可藉由硬化反應形成層列型結構，前述雲母的含有率在 5 質量% ~ 90 質量% 的範圍內。

【第2項】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，前述熱硬化性樹脂含有由下述通式 (1) 表示的液晶性環氧單體，



在通式 (1) 中，X 表示單鍵或選自由下述 2 價的基團所組成之群組 (I) 中的至少 1 種的連接基，Y 各自獨立地表示碳數 1 ~ 8 的脂肪族烴基、碳數 1 ~ 8 的脂肪族烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基或乙醯基，n 各自獨立地表示 0 ~ 4 的整數，k 表示 0 ~ 7 的整數，m 表示 0 ~ 8 的整數，l 表示 0 ~ 12 的整數；

由2價的基團所組成之群組 (I) :



【第3項】如請求項1或請求項2所述之樹脂組成物，其中，前述雲母的尺寸比也就是平均粒徑/平均厚度在1~2000的範圍內。

【第4項】一種氫氣阻障材，其含有請求項1~請求項3中任一項所述之樹脂組成物。

【第5項】一種硬化物，其是使請求項1~請求項3中任一項所述之樹脂組成物或請求項4所述之氫氣阻障材硬化而成。

【第6項】如請求項5所述之硬化物，其中，25℃時的氫氣滲透係數是在 $4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 以下。

【第7項】一種複合材料，其具有硬化層與含碳纖維層，該硬化層包含請求項5或請求項6所述之硬化物，該含碳纖維層設置於前述硬化層的單面或雙面且含有碳纖

維。

【第8項】 一種結構物，其具有受覆蓋物與硬化層，

該硬化層設置於前述受覆蓋物上且包含請求項 1～請求項 3 中任一項所述之樹脂組成物或請求項 4 所述之氫氣阻障材的硬化物。

【第9項】 如請求項 8 所述之結構物，其中，前述受覆蓋物是高壓氫氣儲存槽。

【第10項】 如請求項 8 或請求項 9 所述之結構物，其中，在前述硬化層的單面或雙面，具有含碳纖維層，該含碳纖維層含有碳纖維。