



(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 I603837 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：104137428

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 13 日

(51) Int. Cl. : **B29C70/10 (2006.01)****C08G59/14 (2006.01)****B29C70/30 (2006.01)**

(71) 申請人：上緯企業股份有限公司 (中華民國) SWANCOR INDUSTRIAL CO., LTD. (TW)

南投縣南投市南崗工業區工業南六路 9 號

(72) 發明人：簡辰翰 (TW)；曾宇璿 (TW)；陳國盛 (MY)

(74) 代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56) 參考文獻：

TW 396192

TW 201500397A

審查人員：林佳慧

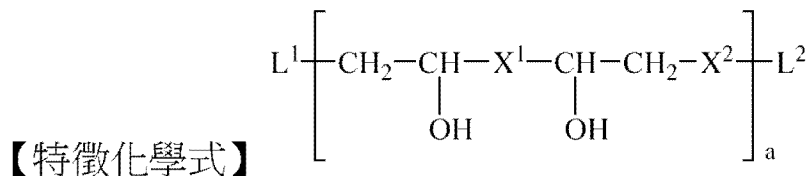
申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 49 頁

(54) 名稱

分支狀熱塑性複合材料及其製備方法

(57) 摘要

一種複合材料，包含纖維基材，及分布於纖維基材上且具有化學式 I 所示結構的分支狀熱塑性聚合物。本發明的複合材料具有高力學特性(抗拉強度、延伸率及抗彎強度)與高玻璃轉移溫度；此外，由本發明的製備方法所製得的複合材料會具有高纖維基材浸潤性。

(L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>與 X<sup>2</sup>的定義分別如說明書所述)

【發明摘要】

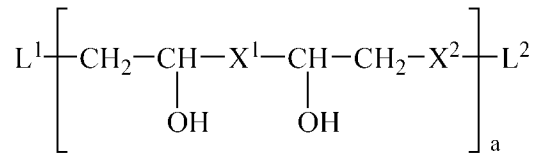
IPC分類: B29C 70/10 (2006.01)  
C08G 59/14 (2006.01)  
B29C 70/30 (2006.01)

【中文發明名稱】 分支狀熱塑性複合材料及其製備方法

【中文】

一種複合材料，包含纖維基材，及分布於纖維基材上且具有化學式I所示結構的分支狀熱塑性聚合物。本發明的複合材料具有高力學特性(抗拉強度、延伸率及抗彎強度)與高玻璃轉移溫度；此外，由本發明的製備方法所製得的複合材料會具有高纖維基材浸潤性。

【指定代表圖】 無



【特徵化學式】

(L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>與 X<sup>2</sup>的定義分別如說明書所述)

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 分支狀熱塑性複合材料及其製備方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種複合材料(composite)，特別是指一種於纖維基材上分布有熱塑性聚合物的複合材料。

【先前技術】

【0002】 複合材料是指將兩種或兩種以上具有不同性質的材料經複合製程而製得的材料，近年來，複合材料已被廣泛應用在紡織產品、建築、車體結構、電子零件等領域中。此類複合材料通常係由纖維基材及分布於纖維基材上的補強試劑所組成，其中補強試劑係用以增強纖維基材的各種特性，例如增強纖維基材的拉伸強度或彎曲強度等力學特性。

【0003】 熱塑性(thermoplastic)聚合物為常見用於纖維基材上的補強試劑，其能增強纖維基材的力學特性[如抗拉強度(tensile strength)、延伸(elongation)率及抗彎強度(flexural strength)]。現有作為補強試劑的熱塑性聚合物，是利用雙環氧基環氧樹脂與單一級胺化合物或雙二級胺化合物反應所製得，然而，利用雙環氧基環氧樹脂與單一級胺化合物或雙二級胺化合物反應所製得的熱塑性聚合物屬於線型結構，所以在與纖維基材形成複合

106-8-28

材料後，仍舊無法有效提升纖維基材的力學特性(抗拉強度、延伸率及抗彎強度)，且前述複合材料的玻璃轉移溫度(glass transition temperature,  $T_g$ )同樣亦不高；此外，以往利用熱塑性聚合物作為補強試劑的複合材料的製備方法，通常是先進行聚合反應合成出熱塑性聚合物後，再利用合成出的熱塑性聚合物含浸纖維基材，例如熱熔法即是先使經聚合反應所得到的熱塑性聚合物熔融後，再利用熔融後的熱塑性聚合物含浸纖維基材而製得複合材料，但前述先進行聚合反應再進行含浸的方法，由於熱塑性聚合物黏度較高，導致熱塑性聚合物含浸纖維基材的效果較差，因而造成所製得複合材料的纖維基材浸潤性低(即複合材料的層間結合性差)。

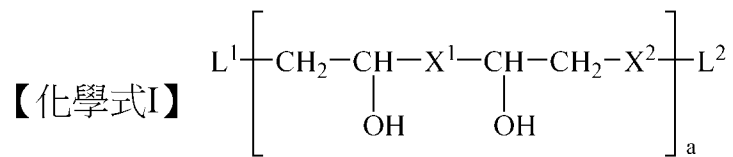
**【0004】** 因此，如何解決現有補強試劑無法有效提升纖維基材的力學特性與玻璃轉移溫度及由現有製備方法所製得的複合材料會有纖維基材浸潤性不高的問題，並找到一種具有高力學特性(抗拉強度、延伸率及抗彎強度)與高玻璃轉移溫度的複合材料及一種能使所製得的複合材料具有高纖維基材浸潤性的製備方法，成為目前致力研究的目標。

**【發明內容】**

106-8-28

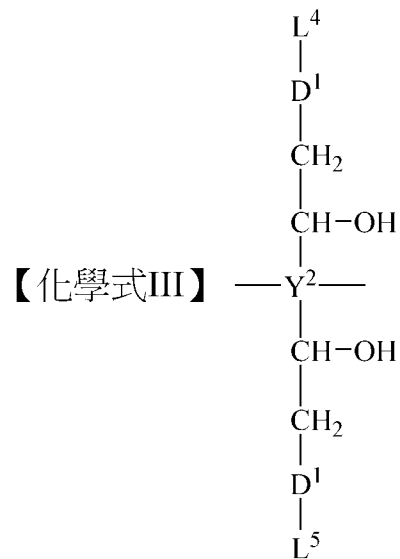
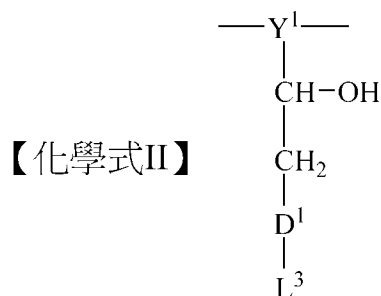
【0005】 因此，本發明之第一目的，即在提供一種具有高力學特性(抗拉強度、延伸率及抗彎強度)與高玻璃轉移溫度的複合材料。

【0006】 於是，本發明複合材料包含纖維基材，及分布於纖維基材上且具有下列化學式I所示結構的分支狀熱塑性聚合物：

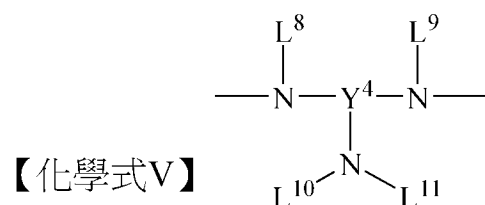
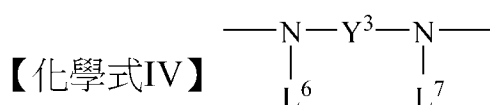


在化學式I中，

$X^1$ 是選自於 $B^1$ 、化學式II或化學式III；



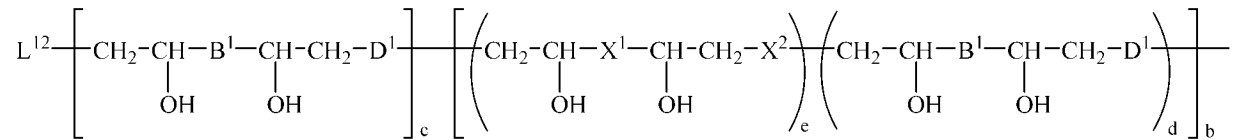
$X^2$ 是選自於 $D^1$ 、化學式IV或化學式V，且當 $X^1$ 為 $B^1$ 時， $X^2$ 不為 $D^1$ ；



106-8-28

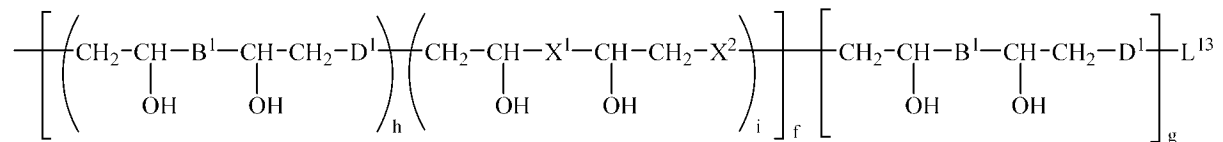
$L^1$  為化學式 VI ；

【化學式 VI】



$L^2$  為化學式 VII ；

【化學式 VII】



$a$  為 0.01~0.5 ；

在化學式 II 至化學式 VII 中 ，

$Y^1$  與  $Y^4$  分別為三價連結基 ；

$Y^2$  為四價連結基 ；

$B^1$  為二價連結基但不為化學式 II、化學式 III、化學式 IV 與化學式 V ；

$Y^3$  為二價連結基但不為化學式 II、化學式 III 與化學式 V ；

$D^1$  為  $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{---N---Z}^1\text{---N---} \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$  或  $\begin{array}{c} \text{Z}^2 \\ / \quad \backslash \\ \text{---N} \quad \text{N---} \\ \backslash \quad / \\ \text{Z}^3 \end{array}$ ， $R^1$ 、 $R^2$  與  $R^3$  彼此相同

或不同地為經取代或未經取代的  $C_1 \sim C_{30}$  烷基、經取代或未經取代的

$C_2 \sim C_{30}$  烯基、或經取代或未經取代的  $C_6 \sim C_{30}$  芳基， $Z^1$  為二價連結

106-8-28

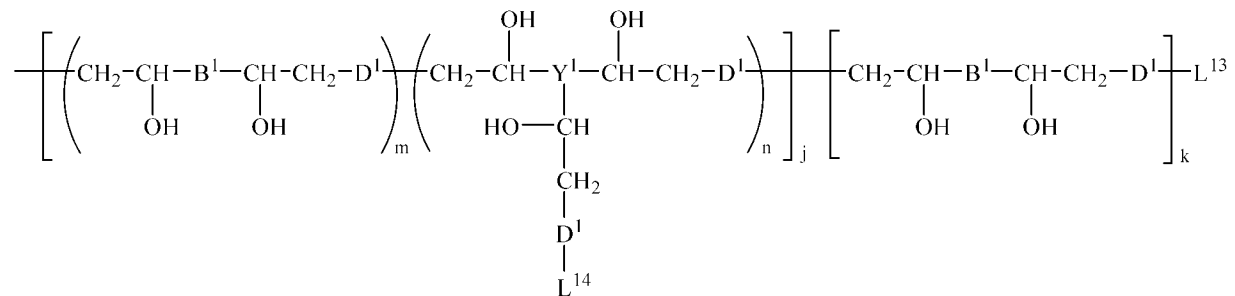
基但不為化學式II、化學式III、化學式IV與化學式V， $Z^2$ 與 $Z^3$ 彼此相同或不同地為經取代或未經取代的 $C_1 \sim C_5$ 烷基；

**b**、**c**、**d**、**f**、**g**與**h**分別為0~0.99；

**e**與**i**分別為0~0.5；

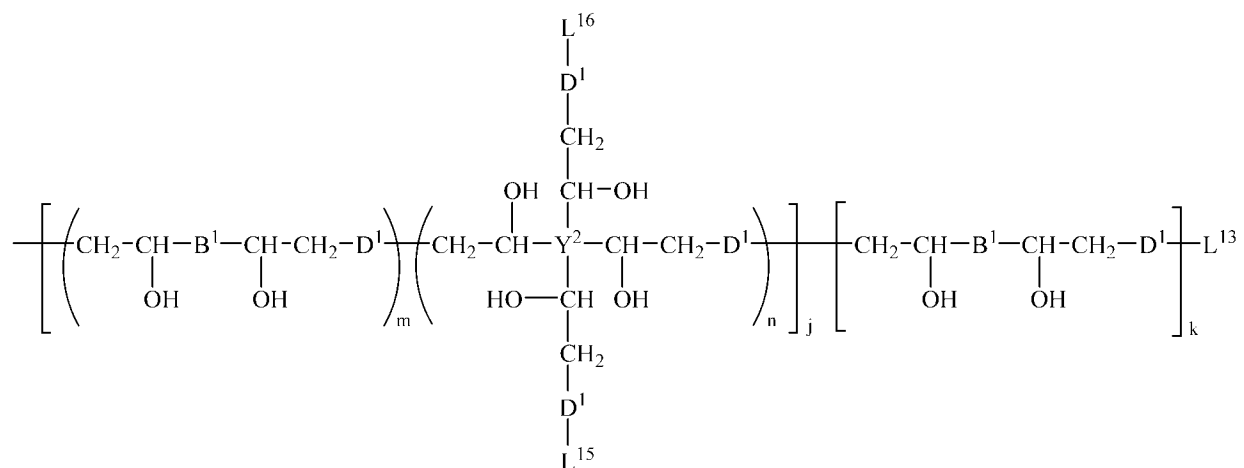
$L^3$ 為化學式VIII；

【化學式VIII】



$L^4$ 與 $L^5$ 彼此相同或不同地為化學式IX；

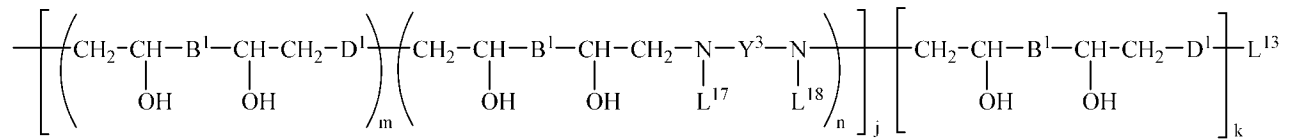
【化學式IX】



$L^6$ 與 $L^7$ 彼此相同或不同地為化學式X；

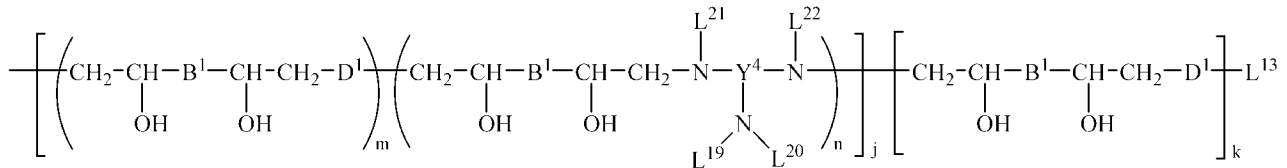
【化學式X】


106-8-28




$\text{L}^8$ 、 $\text{L}^9$ 、 $\text{L}^{10}$ 與 $\text{L}^{11}$ 彼此相同或不同地為化學式XI；

【化學式XI】



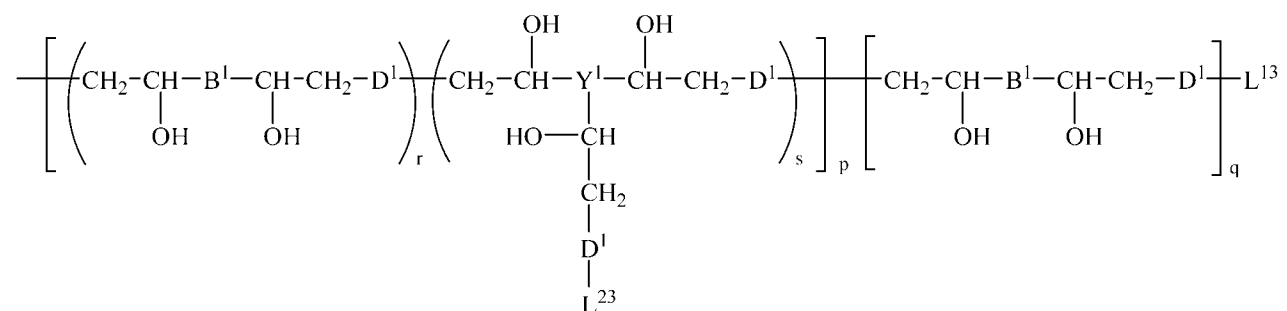
$\text{L}^{12}$ 為  $\text{H}-\text{D}^1-$  或   $-\text{B}^1-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{D}^1-$  ；

$\text{L}^{13}$ 為  $\text{H}$  或  $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{B}^1-$   ；

在化學式VIII至化學式XI中，

$\text{L}^{14}$ 為化學式XII；

【化學式XII】

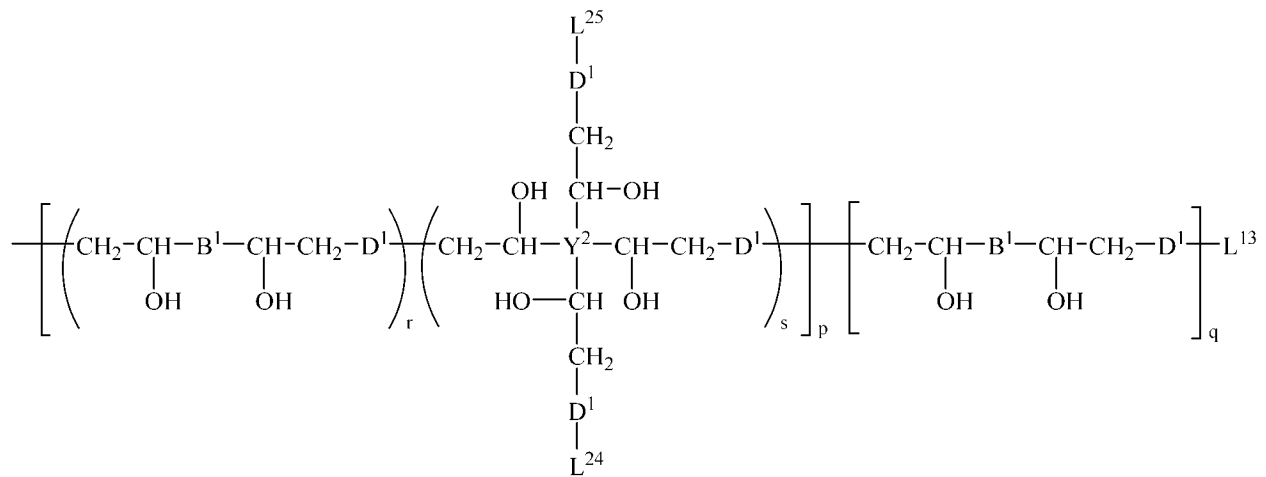


$\text{L}^{15}$ 與 $\text{L}^{16}$ 彼此相同或不同地為化學式XIII；

【化學式XIII】

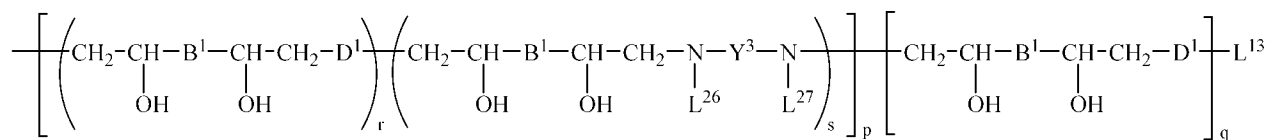


106-8-28



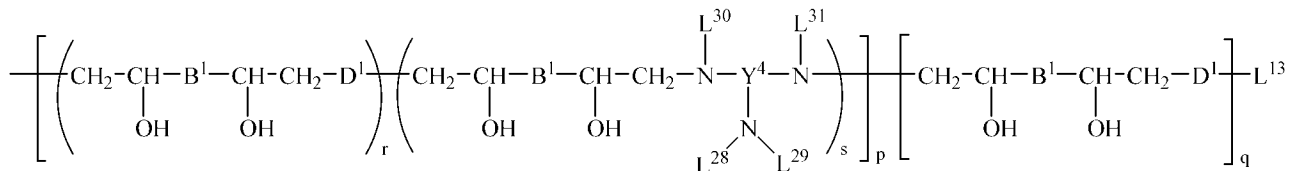
$\text{L}^{17}$  與  $\text{L}^{18}$  彼此相同或不同地為化學式 XIV ；

【化學式XIV】



$\text{L}^{19}$  、  $\text{L}^{20}$  、  $\text{L}^{21}$  與  $\text{L}^{22}$  彼此相同或不同地為化學式 XV ；

【化學式XV】

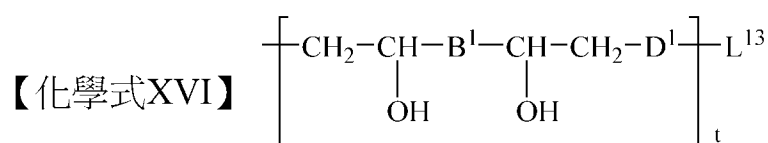


$j$  、  $k$  、  $m$  與  $n$  分別為  $0 \sim 0.5$  ；

在化學式 XII 至化學式 XV 中 ，

$p$  、  $q$  、  $r$  與  $s$  分別為  $0 \sim 0.5$  ；

$\text{L}^{23}$  至  $\text{L}^{31}$  分別為化學式 XVI ，  $t$  為  $0 \sim 0.5$  ；



106-8-28

其中， $a+b+c+g+f$ 為1，且前述每個化學式中的 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $B^1$ 、 $D^1$ 、 $L^{13}$ 的定義皆相同。

**【0007】** 因此，本發明之第二目的，即在提供一種前述複合材料的製備方法，且此製備方法所製得的複合材料具有高纖維基材浸潤性。

**【0008】** 於是，本發明的製備方法包含下列步驟：

- (1) 製備反應前驅物，反應前驅物是由胺類化合物、雙環氧基環氧樹脂與改質劑所製得，胺類化合物為單一級胺化合物或雙二級胺化合物，且改質劑是選自於雙一級胺化合物、參一級胺化合物、三環氧基環氧樹脂或四環氧基環氧樹脂；及
- (2) 將反應前驅物塗佈至纖維基材上，並使反應前驅物進行原位聚合反應，以形成一分支狀熱塑性聚合物。

**【0009】** 本發明之功效是於製備複合材料的過程，經由在反應前驅物中另外添加選自於雙一級胺化合物、參一級胺化合物、三環氧基環氧樹脂或四環氧基環氧樹脂的改質劑，使最終所製得的分布於纖維基材上的熱塑性聚合物(化學式I)會具有分支狀支鏈(化學式II至V)，即纖維基材上將分布有分支狀熱塑性聚合物，進而能有效提升纖維基材的力學特性與玻璃轉移溫度，因此，本發明的複合材

料會具有高力學特性(抗拉強度、延伸率及抗彎強度)與高玻璃轉移溫度；

**【0010】** 此外，由於本發明複合材料的製備方法是先使單體(胺類化合物、雙環氧基環氧樹脂與改質劑)混合形成反應前驅物後，才使反應前驅物於纖維基材上進行原位聚合反應，亦即直接於纖維基材上進行聚合反應形成熱塑性聚合物，因而能克服現有先進行聚合反應再進行含浸的方法會因熱塑性聚合物黏度高，導致熱塑性聚合物含浸纖維基材的效果較差的問題，因此，由本發明複合材料的製備方法所製得的複合材料會具有高纖維基材浸潤性(即層間結合性高)。

**【0011】** 以下將就本發明內容進行詳細說明：

**【0012】** [複合材料]

**【0013】** 較佳地，本發明的複合材料還包含添加劑，添加劑是選自於消泡劑、分散劑、平坦劑、濕潤劑、密著增進劑、耐磨劑、耐燃劑、偶合劑或前述的組合。

**【0014】** <纖維基材>

**【0015】** 較佳地，纖維基材是選自於碳纖維、玻璃纖維、芳醯胺纖維、天然纖維、陶瓷纖維或前述的組合，芳醯胺纖維例如但不

限於克維拉纖維(Kevlar fiber)。在本發明的具體實施例中，纖維基材為碳纖維。

【0016】 <分支狀熱塑性聚合物>

【0017】 較佳地，b、f、j與p皆為0。

【0018】 較佳地，b、f、j與p不同時為0，且e、i、n與s皆不為0。

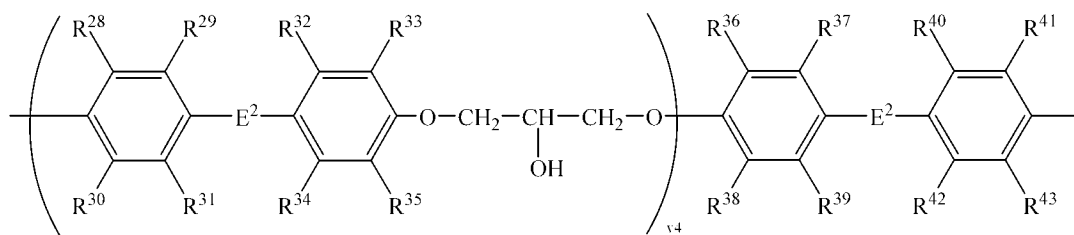
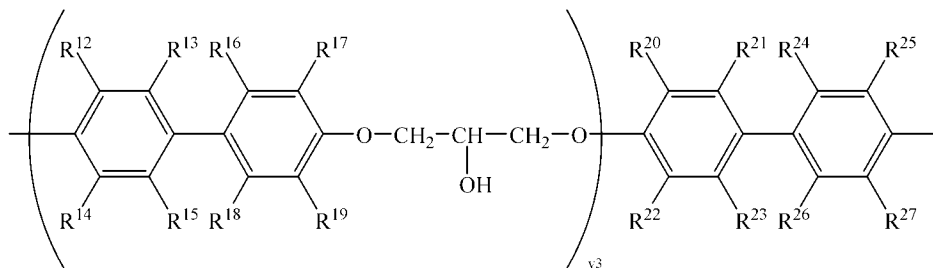
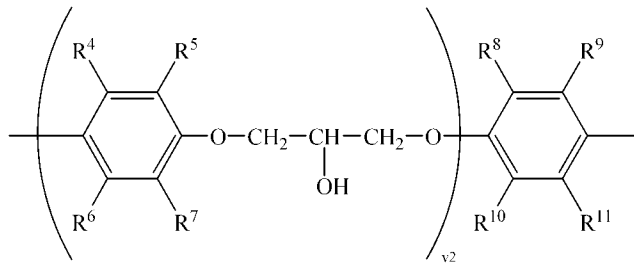
【0019】 需特別說明的是，當b、f、j與p皆為0時，本發明複合材料的分支狀熱塑性聚合物具有星狀支鏈(star-branched)結構；當b、f、j與p不同時為0且e、i、n與s皆不為0時，本發明複合材料的分支狀熱塑性聚合物具有超分支狀支鏈(hyperbranched)結構。

【0020】 B<sup>1</sup>為二價連結基但不為化學式II、化學式III、化學式IV與化學式V。較佳地，B<sup>1</sup>是選自於經取代或未經取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>伸烷基、經取代或未經取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團是選自於經取代或未經取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>伸烷基、經取代或未經取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>伸芳基或—O—。需舉例說明的是，前面所述任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，若是以—CH<sub>2</sub>—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—為例，即為組合伸甲基、伸乙基與—O—所形成的二價連結基。更佳地，B<sup>1</sup>為

106-8-28

$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Z}^4-\text{O}-\text{CH}_2-$ ， $\text{Z}^4$ 是選自於經取代或未經取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ 伸烷基

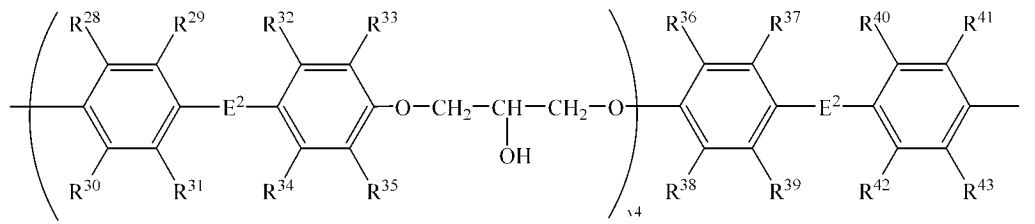
基、經取代或未經取代的 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 伸芳基、 $\left(\text{E}^1-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{E}^1\right)_{v1}$ 、



或

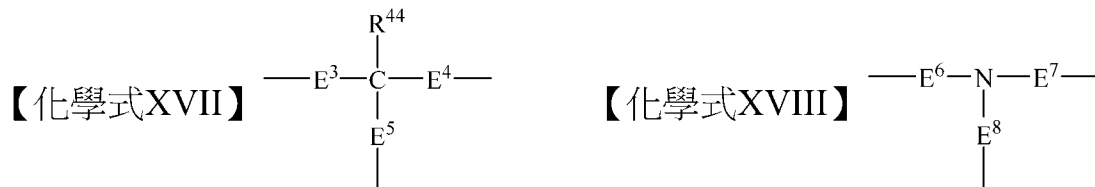
，其中， $\text{E}^1$ 與 $\text{E}^2$ 彼此相同或不同地為 $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ 伸烷基， $\text{R}^4$ 至 $\text{R}^{43}$ 彼此相同或不同地為 $\text{H}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 烷基或鹵素， $v1$ 、 $v2$ 與 $v3$ 分別為 $0\sim 50$ ， $v4$ 為 $0\sim 20$ 。又更佳地，在 $\text{Z}^4$ 中，經取代或未經取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ 伸烷基為伸乙基，經取代或未經取代的 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 伸芳基為伸苯基， $\text{E}^1$ 與 $\text{E}^2$ 彼此相同或不同地為 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 伸烷基， $v1$ 、 $v2$ 與 $v3$ 分別為 $0\sim 20$ ， $v4$ 為 $0\sim 10$ 。在本發明的具體實施例中， $\text{B}^1$ 為 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Z}^4-\text{O}-\text{CH}_2-$ ， $\text{Z}^4$ 為

106-8-28



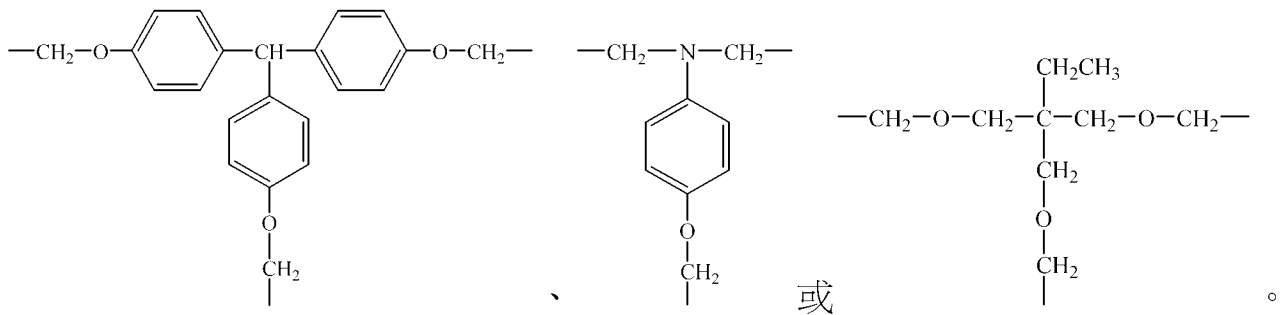
其中， $E^2$  為經甲基取代或未經取代的伸甲基， $R^{28}$  至  $R^{43}$  為 H， $v_4$  為 1~3。

【0021】  $Y^1$  為三價連結基。較佳地， $Y^1$  為化學式 XVII 或化學式 XVIII，

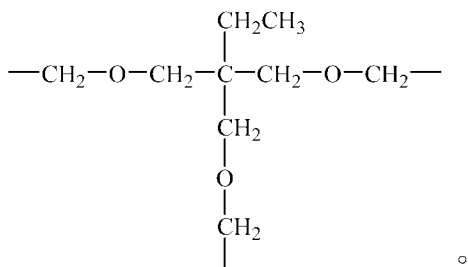


其中， $E^3$  至  $E^8$  彼此相同或不同地為經取代或未經取代的  $C_1 \sim C_{30}$  伸烷基、經取代或未經取代的  $C_6 \sim C_{30}$  伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團是選自於經取代或未經取代的  $C_1 \sim C_{30}$  伸烷基、經取代或未經取代的  $C_6 \sim C_{30}$  伸芳基或  $-O-$ ， $R^{44}$  為  $C_1 \sim C_{10}$  烷基或 H。更佳地，在化學式 XVII 與化學式 XVIII 中， $E^3$  至  $E^8$  彼此相同或不同地為  $C_1 \sim C_8$  伸烷基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團是選自於  $C_1 \sim C_8$  伸烷基、 $C_6 \sim C_{20}$  伸芳基或  $-O-$ ， $R^{44}$  為甲基、乙基或 H。又更佳地， $Y^1$  是選自於

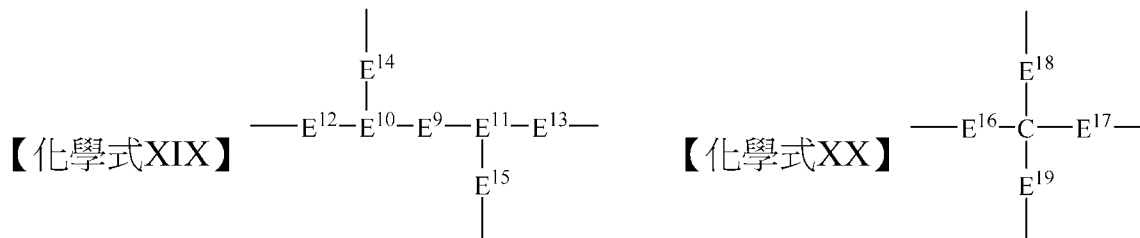
106-8-28



在本發明的具體實施例中， $Y^1$  為



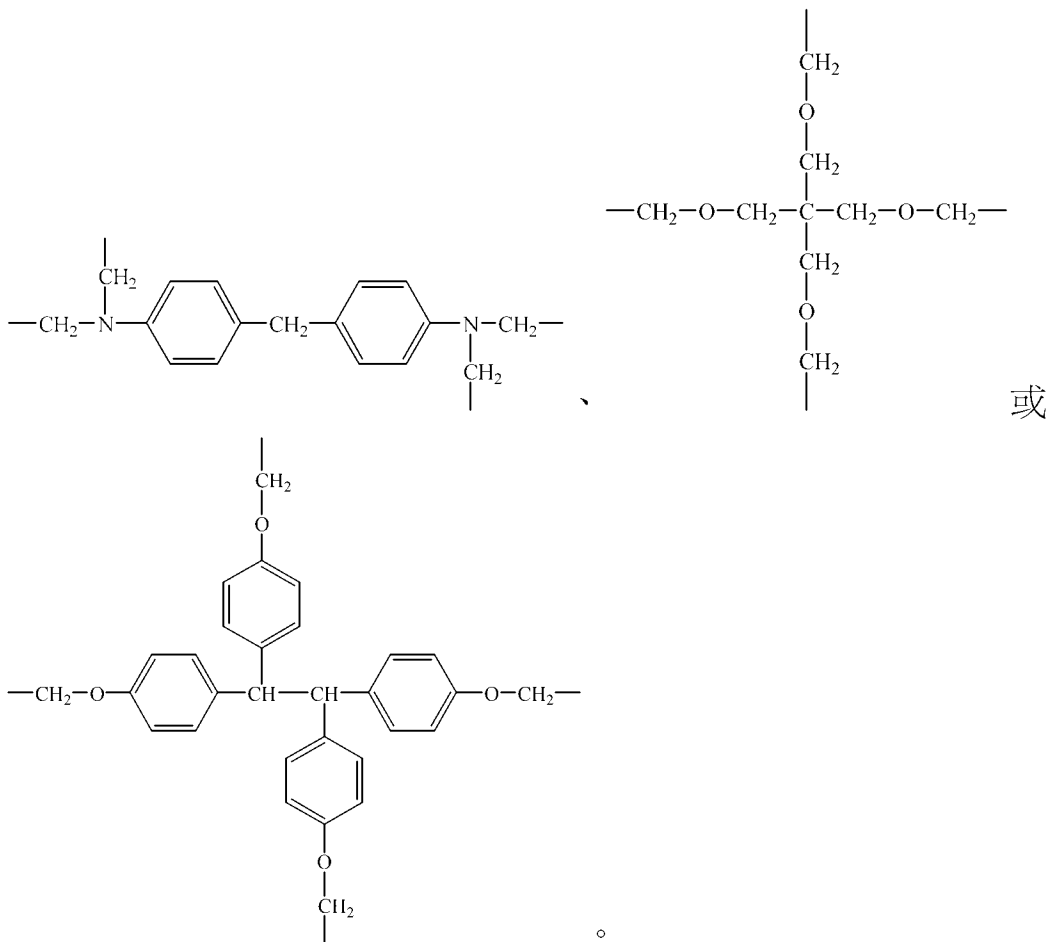
【0022】  $Y^2$  為四價連結基。較佳地， $Y^2$  為化學式 XIX 或化學式 XX，



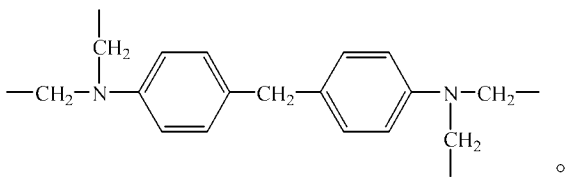
其中， $E^9$  為單鍵、經取代或未經取代的  $C_1 \sim C_{30}$  伸烷基、經取代或未經取代的  $C_6 \sim C_{30}$  伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基， $E^{10}$  與  $E^{11}$  為 N 或 CH， $E^{12}$  至  $E^{19}$  彼此相同或不同地為經取代或未經取代的  $C_1 \sim C_{30}$  伸烷基、經取代或未經取代的  $C_6 \sim C_{30}$  伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團是選自於經取代或未經取代的  $C_1 \sim C_{30}$  伸烷基、經取代或未經取代的

106-8-28

$C_6 \sim C_{30}$  伸芳基或  $-O-$ 。更佳地，在化學式 XIX 與化學式 XX 中， $E^9$  為單鍵、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基， $E^{12}$  至  $E^{19}$  彼此相同或不同地為  $C_1 \sim C_8$  伸烷基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團是選自於  $C_1 \sim C_8$  伸烷基、 $C_6 \sim C_{20}$  伸芳基或  $-O-$ 。又更佳地， $Y^2$  是選自於



在本發明的具體實施例中， $Y^2$  為





106-8-28

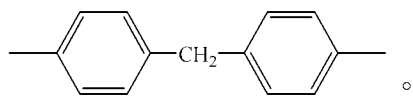
【0023】  $D^1$  為  $\text{—N}^{\text{R}^1}\text{—}$ 、 $\text{—N}^{\text{R}^2}\text{—Z}^1\text{—N}^{\text{R}^3}\text{—}$  或  $\text{—N}^{\text{Z}^2}\text{—N}^{\text{Z}^3}\text{—}$ ， $R^1$ 、 $R^2$  與  $R^3$  彼此相同或不同地選自於經取代或未經取代的  $C_1\sim C_{30}$  烷基、經取代或未經取代的  $C_2\sim C_{30}$  烯基、或經取代或未經取代的  $C_6\sim C_{30}$  芳基， $Z^1$  為二價連結基但不為化學式II、化學式III、化學式IV與化學式V， $Z^2$  與  $Z^3$  彼此相同或不同地為經取代或未經取代的  $C_1\sim C_5$  烷基。

【0024】 較佳地， $R^1$ 、 $R^2$  與  $R^3$  彼此相同或不同地選自於經取代或未經取代的  $C_1\sim C_{10}$  烷基或  $C_6\sim C_{14}$  芳基。更佳地， $R^1$ 、 $R^2$  與  $R^3$  彼此相同或不同地選自  $C_1\sim C_{10}$  直鏈或支鏈烷基、 $C_3\sim C_{10}$  環烷基、 $C_7\sim C_{11}$  芳烷基或  $C_6\sim C_{14}$  芳基。又更佳地， $R^1$ 、 $R^2$  與  $R^3$  彼此相同或不同地選自於苄基(benzyl)、環己基、苯基、正丁基或第二丁基。在本發明的具體實施例中， $R^1$  為苄基， $R^2$  與  $R^3$  分別為第二丁基。

【0025】 較佳地， $Z^1$  是選自於經取代或未經取代的  $C_1\sim C_{30}$  伸烷基、經取代或未經取代的  $C_6\sim C_{30}$  伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團為經取代或未經取代的  $C_1\sim C_{30}$  伸烷基、或經取代或未經取代的  $C_6\sim C_{30}$  伸芳基。更佳地， $Z^1$  為任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團為

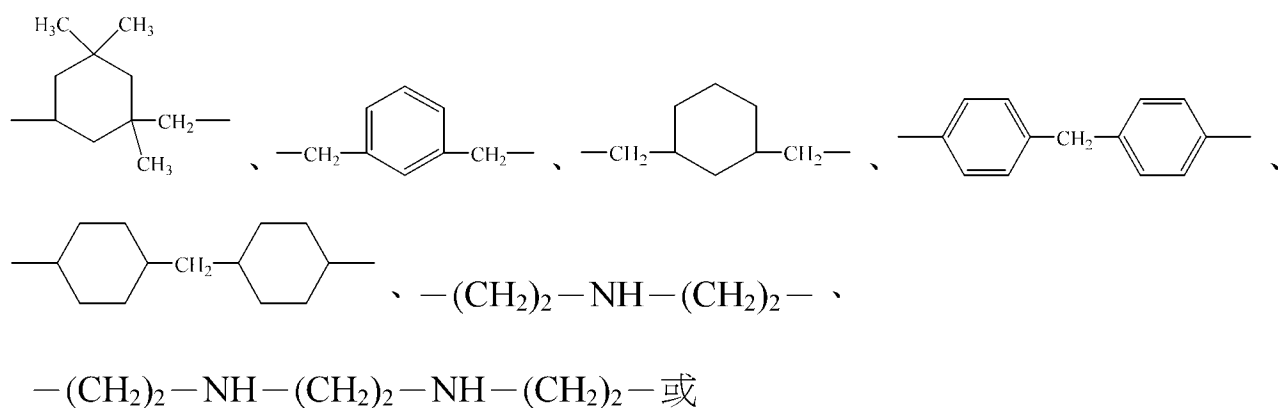
106-8-28

$C_1 \sim C_8$  伸烷基或  $C_6 \sim C_{20}$  伸芳基。又更佳地， $Z^1$  為



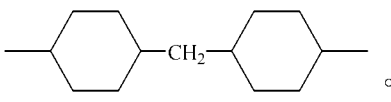
【0026】 較佳地， $Z^2$ 與 $Z^3$ 分別為彼此相同或不同地為經取代或未經取代的 $C_1 \sim C_5$ 伸烷基。更佳地， $Z^2$ 與 $Z^3$ 分別為彼此相同或不同地為 $C_1 \sim C_3$ 伸烷基。在本發明的具體實施例中， $Z^2$ 與 $Z^3$ 分別為伸乙基。

【0027】  $Y^3$ 為二價連結基但不為化學式II、化學式III與化學式V。較佳地， $Y^3$ 是選自於經取代或未經取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未經取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團是選自於經取代或未經取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未經取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 伸芳基或 $-NH-$ 。更佳地， $Y^3$ 是選自於經取代或未經取代的 $C_1 \sim C_8$ 伸烷基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團是選自於 $C_1 \sim C_8$ 伸烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 伸芳基或 $-NH-$ 。又更佳地， $Y^3$ 是選自於

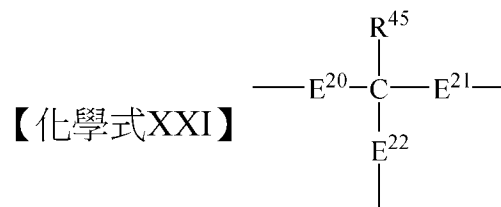


106-8-28

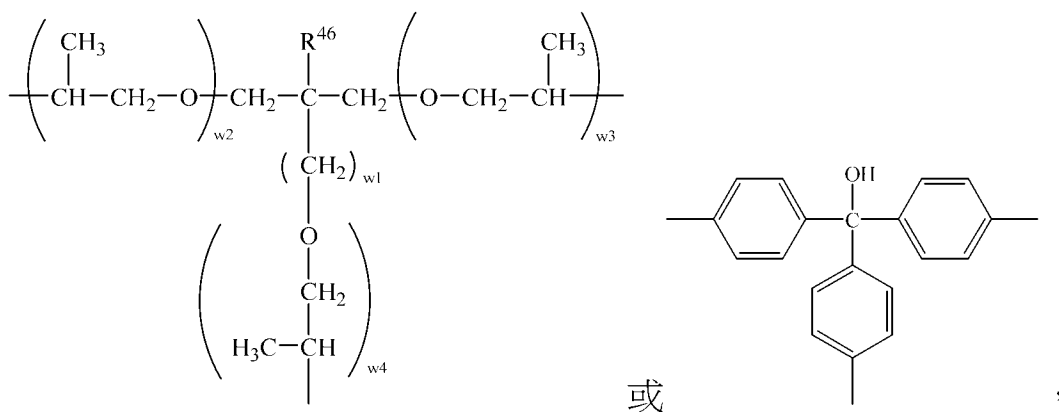
—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—。在本發明的具體實

施例中，Y<sup>3</sup>為 。

【0028】 Y<sup>4</sup>為三價連結基。較佳地，Y<sup>4</sup>為化學式XXI，

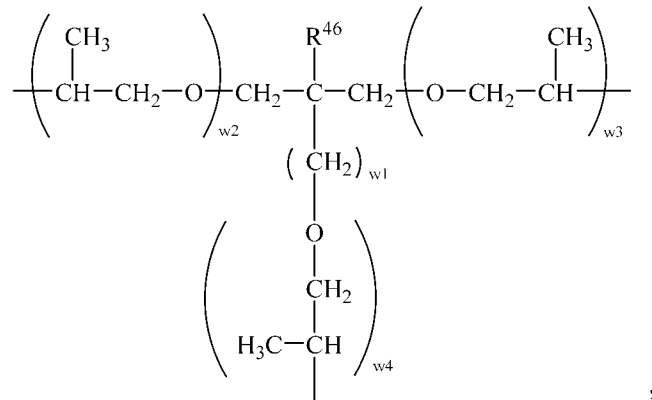


其中，E<sup>20</sup>至E<sup>22</sup>彼此相同或不同地為經取代或未經取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>伸烷基、經取代或未經取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團是選自於經取代或未經取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>伸烷基、經取代或未經取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>伸芳基或—O—，R<sup>45</sup>為H、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>烷基或羥基。更佳地，在化學式XXI中，E<sup>20</sup>至E<sup>22</sup>彼此相同或不同地為C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，連結基團是選自於經取代或未經取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>伸烷基或—O—。又更佳地，Y<sup>4</sup>是選自於



$R^{46}$  為 H 或  $C_1 \sim C_{10}$  烷基， $w_1$  為 0 或 1， $w_2 + w_3 + w_4$  為 5 或 6。

在本發明的具體實施例中， $Y^4$  為



其中， $R^{46}$  為乙基， $w_1$  為 1， $w_2 + w_3 + w_4$  為 5 或 6。

【0029】 較佳地，分支狀熱塑性聚合物的重量平均分子量範圍為 10,000~100,000。更佳地，分支狀熱塑性聚合物的重量平均分子量範圍為 20,000~40,000。在本發明的具體實施例中，分支狀熱塑性聚合物的重量平均分子量範圍為 24,000~35,000。

【0030】 在化學式 I 中， $a$  為 0.01~0.5，較佳地， $a$  為 0.05~0.3。

【0031】 在化學式 II 至化學式 VII 中， $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $f$ 、 $g$  與  $h$  分別為 0~0.99，較佳地， $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $f$ 、 $g$  與  $h$  分別為 0~0.95。 $e$  與  $i$  分別為 0~0.5，較佳地， $e$  與  $i$  分別為 0~0.3。

【0032】 在化學式 VIII 至化學式 XI 中， $j$ 、 $k$ 、 $m$  與  $n$  分別為 0~0.5，較佳地， $j$ 、 $k$ 、 $m$  與  $n$  分別為 0~0.3。

106-8-28

【0033】 在化學式 XII 至化學式 XV 中， $p$ 、 $q$ 、 $r$  與  $s$  分別為  $0\sim 0.5$ ，較佳地， $p$ 、 $q$ 、 $r$  與  $s$  分別為  $0\sim 0.3$ 。

【0034】 在化學式 XVI 中， $t$  為  $0\sim 0.5$ ，較佳地， $t$  為  $0\sim 0.3$ 。

【0035】 [複合材料的製備方法]

【0036】 <步驟(1)>

【0037】 較佳地，反應前驅物是藉由同時混合胺類化合物、雙環氧基環氧樹脂與改質劑而製得。需說明的是，當利用前述方法製備反應前驅物時，本發明複合材料的分支狀熱塑性聚合物會具有超分支狀支鏈結構。更佳地，前述同時混合胺類化合物、雙環氧基環氧樹脂與改質劑的過程中，當改質劑為雙一級胺化合物或參一級胺化合物時，雙環氧基環氧樹脂會和胺類化合物或改質劑發生改性反應(由環氧基和胺基發生反應)；當改質劑為三環氧基環氧樹脂或四環氧基環氧樹脂時，胺類化合物會和雙環氧基環氧樹脂或改質劑發生改性反應。更佳地，反應前驅物是藉由於  $20\sim 150^{\circ}\text{C}$  下同時混合胺類化合物、雙環氧基環氧樹脂與改質劑而製得。

【0038】 較佳地，當改質劑為雙一級胺化合物或參一級胺化合物時，反應前驅物是先使雙環氧基環氧樹脂與改質劑混合後，再與胺類化合物混合而製得；當改質劑為三環氧基環氧樹脂或四環氧基環氧樹脂時，反應前驅物是先使胺類化合物與改質劑混合後，再與

106-8-28

雙環氧基環氧樹脂混合而製得。需說明的是，當利用前述方法製備反應前驅物時，本發明複合材料的分支狀熱塑性聚合物會具有星狀支鏈結構。更佳地，當改質劑為雙一級胺化合物或參一級胺化合物時，反應前驅物是先使雙環氧基環氧樹脂與改質劑混合進行改性反應後，再與胺類化合物混合而製得；當改質劑為三環氧基環氧樹脂或四環氧基環氧樹脂時，反應前驅物是先使胺類化合物與改質劑混合進行改性反應後，再與雙環氧基環氧樹脂混合而製得。更佳地，當改質劑為雙一級胺化合物或參一級胺化合物時，反應前驅物是先使雙環氧基環氧樹脂與改質劑於20~150℃下混合0.5~5小時後，再於20~150℃下與胺類化合物混合而製得；當改質劑為三環氧基環氧樹脂或四環氧基環氧樹脂時，反應前驅物是先使胺類化合物與改質劑於20~150℃下混合0.5~5小時後，再於20~150℃下與雙環氧基環氧樹脂混合而製得。

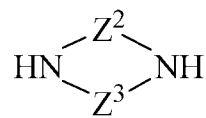
**【0039】** 較佳地，以雙環氧基環氧樹脂的莫耳數為100莫耳計，胺類化合物的莫耳數範圍為50~110莫耳，改質劑的莫耳數範圍為0.1~50莫耳。更佳地，以雙環氧基環氧樹脂的莫耳數為100莫耳計，胺類化合物的莫耳數範圍為90~110莫耳，改質劑的莫耳數範圍為0.1~10莫耳。

106-8-28

【0040】 以下將就步驟(1)中的a.胺類化合物、b.雙環氧基環氧樹脂、c.雙一級胺化合物、d.參一級胺化合物、e.三環氧基環氧樹脂與f.四環氧基環氧樹脂再進行詳細說明。

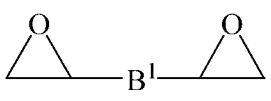
【0041】 a.胺類化合物：

【0042】 胺類化合物為單一級胺化合物或雙二級胺化合物。較佳地，胺類化合物是選自於 $R^1-NH_2$ 、 $R^2-NH-Z^1-NH-R^3$ 或



，其中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 與 $Z^3$ 的詳細說明同前面[複合材料]的<分支狀熱塑性聚合物>中的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 與 $Z^3$ 所述。胺類化合物例如但不限於環己胺(cyclohexylamine)、苯甲胺(benzylamine)、正丁胺(n-butylamine)、苯胺(aniline)、N,N'-二第二丁基-4,4'-二胺基二苯甲烷(N,N'-di-sec-butyl-4,4'-methylenedianiline)或哌嗪(piperazine)。在本發明的具體實施例中，胺類化合物為苯甲胺或哌嗪。

【0043】 b.雙環氧基環氧樹脂：

【0044】 較佳地，雙環氧基環氧樹脂為 ，其中， $B^1$ 的詳細說明同前面[複合材料]的<分支狀熱塑性聚合物>中的 $B^1$ 所述。雙環氧基環氧樹脂例如但不限於間苯二酚二縮水甘油醚

106-8-28

(resorcinol diglycidyl ether)、乙二醇二縮水甘油醚(ethylene glycol diglycidyl ether)、雙酚A型環氧樹脂(bisphenol A diglycidyl ether)或雙酚F型環氧樹脂(bisphenol F diglycidyl ether)。在本發明的具體實施例中，雙環氧基環氧樹脂為雙酚A型環氧樹脂或雙酚F型環氧樹脂。

【0045】 較佳地，雙環氧基環氧樹脂的環氧當量(EEW)範圍為50~2,000。更佳地，雙環氧基環氧樹脂的環氧當量範圍為150~1,000。

【0046】 c. 雙一級胺化合物：

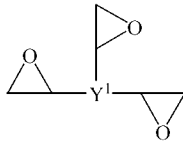
【0047】 較佳地，雙一級胺化合物為 $\text{NH}_2-\text{Y}^3-\text{NH}_2$ ，其中， $\text{Y}^3$ 的詳細說明同前面[複合材料]的<分支狀熱塑性聚合物>中的 $\text{Y}^3$ 所述。雙一級胺化合物例如但不限於4,4'-二胺基二環己基甲烷(4,4'-diaminodicyclohexylmethane)、異佛爾酮二胺(isophoronediamine)、1,3-二(胺基甲基)環己烷[1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane]、4,4'-二胺基二苯甲烷(4,4'-methylenedianiline)、二亞乙基三胺(diethylenetriamine)、三亞乙基四胺(triethylenetetramine)或四亞乙基五胺(tetraethylenepentamine)。在本發明的具體實施例中，雙一級胺化合物為4,4'-二胺基二環己基甲烷。



**【0048】 d. 參一級胺化合物：**

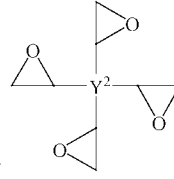
**【0049】** 參一級胺化合物為  $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{Y}^4}}-\text{NH}_2$ ，其中， $\text{Y}^4$ 的詳細說明同前面[複合材料]的<分支狀熱塑性聚合物>中的 $\text{Y}^4$ 所述。該參一級胺化合物例如但不限於為聚醚胺(型號：Huntsman T-403)或副玫瑰苯胺(pararosaniline base)。在本發明的具體實施例中，參一級胺化合物為聚醚胺(型號：Huntsman T-403)。

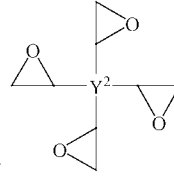
**【0050】 e. 三環氧基環氧樹脂：**

**【0051】** 三環氧基環氧樹脂為 ，其中， $\text{Y}^1$ 的詳細說明同前面[複合材料]的<分支狀熱塑性聚合物>中的 $\text{Y}^1$ 所述。三環氧基環氧樹脂例如但不限於2,2',2''-[次甲基參(對-亞苯基氧亞甲基)]三環氧乙烷 {2,2',2''-[methyldynetrakis(p-phenyleneoxymethylene)]trioxirane}、N,N-二縮水甘油基-4-縮水甘油氧代苯胺(N,N-diglycidyl-4-glycidyoxyaniline)或三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(trimethylolpropane triglycidyl ether)。在本發明的具體實施例中，三環氧基環氧樹脂為三羥甲基丙烷三縮水甘油醚。

**【0052】 f. 四環氧基環氧樹脂：**

106-8-28



**【0053】** 四環氧基環氧樹脂為 ，其中， $Y^2$ 的詳細說明同前面[複合材料]的<分支狀熱塑性聚合物>中的 $Y^2$ 所述。四環氧基環氧樹脂例如但不限於4,4'-亞甲基雙(N,N-二縮水甘油基苯胺)[4,4'-methylenebis(N,N- diglycidylaniline)]、四羥苯基乙烷縮水甘油醚(tetraphenylethane glycidyl ether)或季戊四醇縮水甘油醚(pentaerythritol glycidyl ether)。在本發明的具體實施例中，四環氧基環氧樹脂為4,4'-亞甲基雙(N,N-二縮水甘油基苯胺)。

**【0054】** <步驟(2)>

**【0055】** 較佳地，在步驟(2)中，於反應前驅物塗佈至纖維基材上後及於進行原位聚合反應前，還包括一利用滾輪均壓於纖維基材上的反應前驅物的步驟。更佳地，於反應前驅物塗佈至纖維基材上後及於進行原位聚合反應前，還包括一利用20~150°C之滾輪均壓於纖維基材上的反應前驅物的步驟。

**【0056】** 較佳地，在步驟(2)中，是以逐漸升溫方式使反應前驅物進行原位聚合反應。

**【0057】** 較佳地，在步驟(2)中，反應前驅物是於20~150°C的溫度範圍下進行原位聚合反應。

**【實施方式】**

**【0058】** 本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

**【0059】** 需先說明的是，以下實施例與比較例所使用的雙酚A型環氧樹脂是購自南亞塑膠，型號為NPEL-128；雙酚F型環氧樹脂是購自南亞塑膠，型號為NPEF-170。

**【0060】 <實施例1>**

**【0061】** 製備複合材料(有超分支狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為雙一級胺化合物)

**【0062】** 步驟(1)：將100 g雙酚A型環氧樹脂(環氧當量為176~184)、28.71 g苯甲胺與0.29 g 4,4'-二胺基二環己基甲烷(改質劑)混合後，於30°C下均勻攪拌，製得反應前驅物。

**【0063】** 步驟(2)：於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50°C的滾輪均壓，接著以50°C(1小時)、100°C(1小時)及150°C(2小時)的階梯式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例1的複合材料。

**【0064】 <實施例2>**

【0065】 製備複合材料(有星狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為雙一級胺化合物)

【0066】 步驟(1)：先混合100 g雙酚A型環氧樹脂(環氧當量為176~184)與0.58 g 4,4'-二胺基二環己基甲烷(改質劑)，並於60℃下攪拌4小時進行反應後，再於30℃下加入28.42 g 苯甲胺，並混合攪拌均勻後，製得反應前驅物。

【0067】 步驟(2)：於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50℃的滾輪均壓，接著以50℃(1小時)、100℃(1小時)及150℃(2小時)的階梯式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例2的複合材料。

【0068】 <實施例3>

【0069】 製備複合材料(有超分支狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為參一級胺化合物)

【0070】 步驟(1)：將100 g雙酚A型環氧樹脂(環氧當量為176~184)、28.71 g 苯甲胺與0.29 g 聚醚胺(改質劑；型號：Huntsman T-403)混合後，於30℃下均勻攪拌，製得反應前驅物。

【0071】 步驟(2)：於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50℃的滾輪

均壓，接著以50°C (1小時)、100°C (1小時)及150°C (2小時)的階梯式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例3的複合材料。

**【0072】 <實施例4>**

**【0073】 製備複合材料(有星狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為參一級胺化合物)**

**【0074】 步驟(1)：**先混合100 g雙酚A型環氧樹脂(環氧當量為176~184)與0.58 g聚醚胺(改質劑；型號：Huntsman T-403)，並於60°C下攪拌4小時進行反應後，再於30°C下加入28.42 g苯甲胺，並混合攪拌均勻後，製得反應前驅物。

**【0075】 步驟(2)：**於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50°C的滾輪均壓，接著以50°C (1小時)、100°C (1小時)及150°C (2小時)的階梯式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例4的複合材料。

**【0076】 <實施例5>**

**【0077】 製備複合材料(有超分支狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為三環氧基環氧樹脂)**

106-8-28

【0078】 步驟(1)：將99 g雙酚A型環氧樹脂(環氧當量為176~184)、29 g苯甲胺與1 g三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(改質劑；廠商：KUKDO；環氧當量為135~150)混合後，於30℃下均勻攪拌，製得反應前驅物。

【0079】 步驟(2)：於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以100℃的滾輪均壓，接著以80℃(1小時)及160℃(2小時)的階梯式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例5的複合材料。

【0080】 <實施例6>

【0081】 製備複合材料(有星狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為三環氧基環氧樹脂)

【0082】 步驟(1)：先混合2 g三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(改質劑；廠商：KUKDO；環氧當量為135~150)與29 g苯甲胺，並於60℃下攪拌4小時進行反應後，在30℃下加入98 g雙酚A型環氧樹脂(環氧當量為176~184)，並混合攪拌均勻後，製得反應前驅物。

【0083】 步驟(2)：於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50℃的滾輪均壓，接著以50℃(1小時)、100℃(1小時)及150℃(2小時)的階梯

106-8-28

式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例6的複合材料。

**【0084】 <實施例7>**

**【0085】 製備複合材料(有超分支狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為參一級胺化合物)**

**【0086】 步驟(1)：**將100 g雙酚F型環氧樹脂(環氧當量為160~180)、24.39 g哌嗪與0.9 g聚醚胺(改質劑；型號：Huntsman T-403)混合後，於60℃下均勻攪拌，製得反應前驅物。

**【0087】 步驟(2)：**於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50℃的滾輪均壓，接著以50℃(1小時)、100℃(1小時)及160℃(2小時)的階梯式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例7的複合材料。

**【0088】 <實施例8>**

**【0089】 製備複合材料(有星狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為參一級胺化合物)**

**【0090】 步驟(1)：**先混合100 g雙酚F型環氧樹脂(環氧當量為160~180)與0.9 g聚醚胺(改質劑；型號：Huntsman T-403)，並

106-8-28

於60℃下攪拌4小時進行反應後，再於60℃下加入24.39 g 哌嗪，並混合攪拌均勻後，製得反應前驅物。

**【0091】** 步驟(2)：於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50℃的滾輪均壓，接著以50℃(1小時)、100℃(1小時)及160℃(2小時)的階梯式升溫方式，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例8的複合材料。

**【0092】** <實施例9>

**【0093】** 製備複合材料(有超分支狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為四環氧基環氧樹脂)

**【0094】** 步驟(1)：將99 g 雙酚F型環氧樹脂(環氧當量為160~180)、25.29 g 哌嗪與1 g 4,4'-亞甲基雙(N,N-二縮水甘油基苯胺)(改質劑；型號：Huntsman XB 9721)混合後，於60℃下均勻攪拌，製得反應前驅物。

**【0095】** 步驟(2)：於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50℃的滾輪均壓，接著以100℃(1小時)及160℃(2小時)的階梯式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例9的複合材料。



**【0096】** <實施例10>

**【0097】** 製備複合材料(有星狀支鏈的分支狀熱塑性聚合物；改質劑為四環氧基環氧樹脂)

**【0098】** 步驟(1)：先混合1 g 4,4'-亞甲基雙(N,N-二縮水甘油基苯胺)(改質劑；型號：Huntsman XB 9721)與25.29 g 哌嗪，並於60℃下攪拌4小時進行反應後，再於60℃下加入99 g 雙酚F型環氧樹脂(環氧當量為160~180)，並混合攪拌均勻後，製得反應前驅物。

**【0099】** 步驟(2)：於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50℃的滾輪均壓，接著以50℃(1小時)、100℃(1小時)及160℃(2小時)的階梯式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成分支狀熱塑性聚合物，而製得實施例10的複合材料。

**【0100】** <比較例1>

**【0101】** 製備複合材料(線型熱塑性聚合物；未添加改質劑)

**【0102】** 步驟(1)：將100 g 雙酚A型環氧樹脂(環氧當量為174~184)與29 g 苯甲胺，於30℃下均勻攪拌，製得反應前驅物。

**【0103】** 步驟(2)：於前述攪拌後的2小時內，以手積層的方式將該反應前驅物均勻塗抹於3K編織碳纖維布上，再以50℃的滾輪

均壓，接著以50℃(1小時)、100℃(1小時)及150℃(2小時)的階梯式升溫法，使反應前驅物進行原位聚合反應(即固化)形成線型熱塑性聚合物，而製得比較例1的複合材料。

【0104】 實施例1~10與比較例1所使用各起始物比例、所使用改質劑種類與所製得之複合材料的熱塑性聚合物種類分別整理如下表1所示。

【0105】 表1

|       | 莫耳數比例         |             | 改質劑種類        | 熱塑性聚合物的支鏈種類 |
|-------|---------------|-------------|--------------|-------------|
|       | 胺類化合物<br>(莫耳) | 改質劑<br>(莫耳) |              |             |
| 實施例1  | 99.5          | 0.5         | 雙一級胺         | 超分支狀        |
| 實施例2  | 99            | 1           | 雙一級胺         | 星狀          |
| 實施例3  | 99.5          | 0.5         | 參一級胺         | 超分支狀        |
| 實施例4  | 99            | 1           | 參一級胺         | 星狀          |
| 實施例5  | 102           | 2           | 三環氧基<br>環氧樹脂 | 超分支狀        |
| 實施例6  | 103           | 3           | 三環氧基<br>環氧樹脂 | 星狀          |
| 實施例7  | 96            | 4           | 參一級胺         | 超分支狀        |
| 實施例8  | 96            | 4           | 參一級胺         | 星狀          |
| 實施例9  | 101           | 1           | 四環氧基<br>環氧樹脂 | 超分支狀        |
| 實施例10 | 101           | 1           | 四環氧基<br>環氧樹脂 | 星狀          |

106-8-28

|                            |     |    |    |     |
|----------------------------|-----|----|----|-----|
| 比較例1                       | 100 | -- | -- | 無支鏈 |
| * 莫耳數比例是以雙環氧樹脂的莫耳數為100莫耳計。 |     |    |    |     |

**【0106】 <聚合物的重量平均分子量測試>**

**【0107】** 先將實施例1~10與比較例1所製得的複合材料利用凝膠滲透層析儀(gel permeation chromatography, GPC)測試其中的分支狀熱塑性聚合物(實施例1~10)或線型熱塑性聚合物(比較例1)之重量平均分子量，所得結果如下表2所示。

**【0108】 <玻璃轉移溫度( $T_g$ )測試>**

**【0109】** 將實施例1~10與比較例1製得的複合材料分別由25℃升溫至200℃(升溫速率10℃/min)，並以熱示差掃描儀(differential scanning calorimeter，簡稱DSC)量測玻璃轉移溫度，所得結果如下表2所示。

**【0110】 <抗拉強度(tensile strength)測試>**

**【0111】** 根據ASTM D638標準測試方法，將實施例1~10與比較例1製得的複合材料分別進行抗拉強度測試，所得結果如表2所示。

**【0112】 <延伸(elongation)率測試>**

**【0113】** 根據ASTM D638標準測試方法，將實施例1~10與比較例1製得的複合材料分別進行延伸率測試，所得結果如表2所示。

**【0114】 <抗彎強度(flexural strength)測試>**

**【0115】** 根據ASTM D790標準測試方法，將實施例1~10與比較例1製得的複合材料分別進行抗彎強度測試，所得結果如表2所示。

**【0116】 <熱成型(thermal forming)測試>**

**【0117】** 根據ASTM D1238標準測試方法，將實施例1~10與比較例1製得的複合材料分別進行熱成型測試，所得結果如表2所示，其中，「O」表示可進行熱成型。

**【0118】 表2**

|          | 改質劑<br>種類 | 重量平均<br>分子量 | T <sub>g</sub><br>(°C) | 抗拉強<br>度<br>(MPa) | 延伸<br>率<br>(%) | 抗彎強<br>度<br>(MPa) | 熱成<br>型 |
|----------|-----------|-------------|------------------------|-------------------|----------------|-------------------|---------|
| 實施<br>例1 | 雙一級<br>胺  | ~30,000     | 70                     | 69                | 5~10           | 111               | O       |
| 實施<br>例2 | 雙一級<br>胺  | ~35,000     | 71                     | 68                | 5~10           | 112               | O       |
| 實施<br>例3 | 參一級<br>胺  | ~25,000     | 67                     | 67                | 5~15           | 112               | O       |
| 實施<br>例4 | 參一級<br>胺  | ~28,000     | 69                     | 70                | 5~15           | 109               | O       |
| 實施<br>例5 | 三環氧<br>基  | ~27,000     | 72                     | 68                | 5~10           | 112               | O       |
| 實施<br>例6 | 三環氧<br>基  | ~30,000     | 73                     | 68                | 5~10           | 113               | O       |
| 實施       | 參一級       | ~24,000     | 94                     | 70                | 5~15           | 113               | O       |

106-8-28

|       |      |         |    |    |      |     |   |
|-------|------|---------|----|----|------|-----|---|
| 例7    | 胺    |         |    |    |      |     |   |
| 實施例8  | 參一級胺 | ~27,000 | 94 | 69 | 5~15 | 111 | O |
| 實施例9  | 四環氧基 | ~24,000 | 96 | 71 | 5~15 | 115 | O |
| 實施例10 | 四環氧基 | ~26,000 | 97 | 71 | 5~15 | 113 | O |
| 比較例1  | --   | ~35,000 | 63 | 59 | 3~5  | 99  | O |

【0119】 由表2可知，相較於比較例1，實施例1~10的複合材料具有較高的玻璃轉移溫度與力學特性(抗拉強度、延伸率及抗彎強度)，此結果是由於製備過程中未添加改質劑的比較例1於纖維布上僅能形成線型熱塑性聚合物；然而，添加有改質劑的實施例1~10則會在纖維布上形成具有分支狀支鏈(超分支狀或星狀)的分支狀熱塑性聚合物，因而實施例1~10的複合材料會具有較高的玻璃轉移溫度與力學特性。

【0120】 綜上所述，本發明由於在製備該複合材料的過程中，經由在反應前驅物中添加選自於雙一級胺化合物、參一級胺化合物、三環氧基環氧樹脂或四環氧基環氧樹脂的改質劑，因而使最終所製得的分布於纖維基材上的熱塑性聚合物(化學式I)會具有分支狀支鏈(化學式II至V)，進而能有效提升複合材料的力學特性(抗拉強度、延伸率及抗彎強度)與玻璃轉移溫度。簡言之，本發明是先使胺類化合物、雙環氧基環氧樹脂與改質劑混合形成反應前驅物

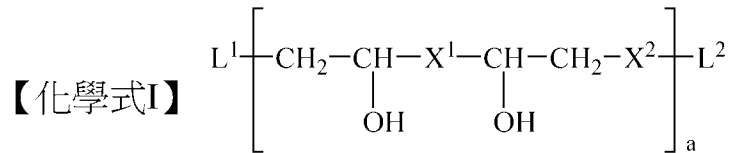
106-8-28

後，才使反應前驅物於纖維基材上進行原位聚合反應，因此所製得的複合材料即具有高纖維基材浸潤性。

**【0121】** 惟以上所述者，僅為本發明之實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，凡是依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

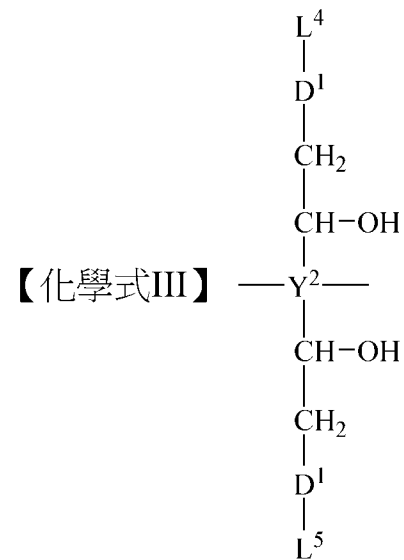
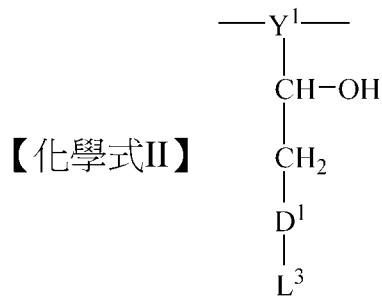
## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種複合材料，包含一纖維基材，及一分布於該纖維基材上且具有下列化學式I所示結構的分支狀熱塑性聚合物：

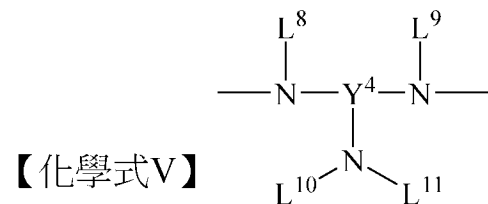
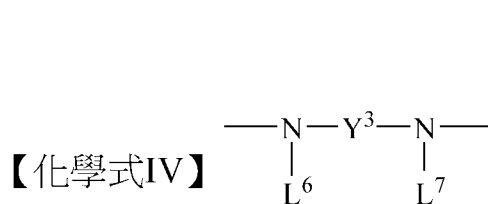


在化學式I中，

$X^1$ 是選自於 $B^1$ 、化學式II或化學式III；

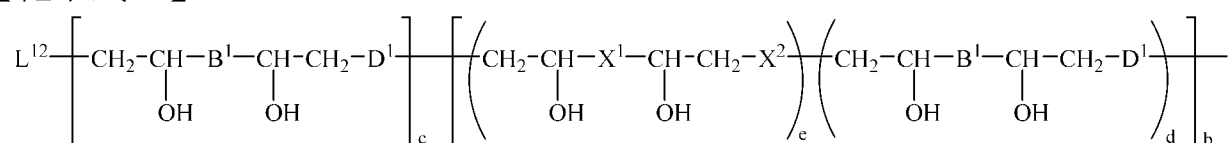


$X^2$ 是選自於 $D^1$ 、化學式IV或化學式V，且當 $X^1$ 為 $B^1$ 時， $X^2$ 不為 $D^1$ ；



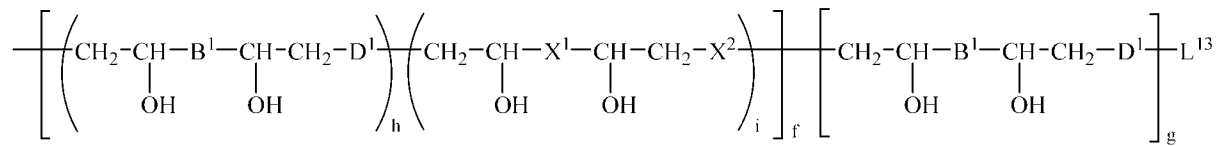
$L^1$ 為化學式VI；

【化學式VI】



$L^2$  為化學式 VII ；

【化學式 VII】



$a$  為 0.01~0.5 ；

在化學式 II 至化學式 VII 中 ，

$Y^1$  與  $Y^4$  分別為三價連結基 ；

$Y^2$  為四價連結基 ；

$B^1$  為二價連結基但不為化學式 II 、化學式 III 、化學式 IV 與化學式 V ；

$Y^3$  為二價連結基但不為化學式 II 、化學式 III 與化學式 V ；

$D^1$  為  $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$  、  $\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{---N---Z}^1\text{---N---} \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$  或  $\begin{array}{c} \text{Z}^2 \\ / \quad \backslash \\ \text{---N} \quad \text{N---} \\ \backslash \quad / \\ \text{Z}^3 \end{array}$  ，  $R^1$  、  $R^2$

與  $R^3$  彼此相同或不同地為經取代或未經取代的  $C_1 \sim C_{30}$  烷基、經取代或未經取代的  $C_2 \sim C_{30}$  烯基、或經取代或未經取代的  $C_6 \sim C_{30}$  芳基， $Z^1$  為二價連結基但不為化學式 II 、化學式 III 、化學式 IV 與化學式 V ， $Z^2$  與  $Z^3$  彼此相同或不同地為經取代或未經取代的  $C_1 \sim C_5$  烷基 ；

$b$  、  $c$  、  $d$  、  $f$  、  $g$  與  $h$  分別為 0~0.99 ；

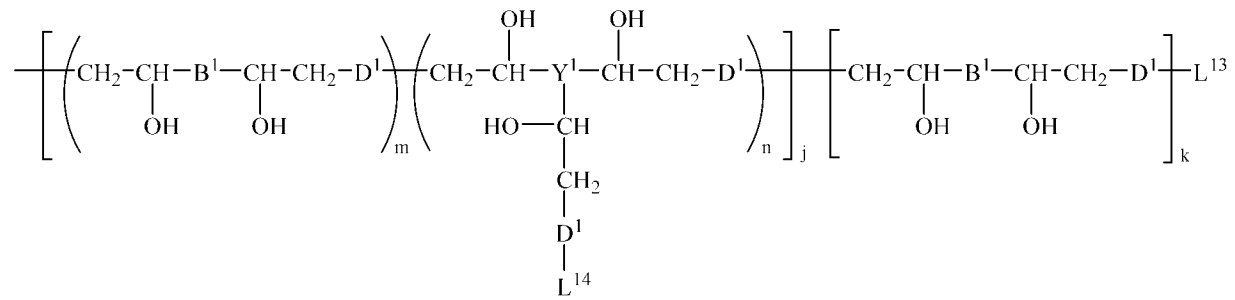
$e$  與  $i$  分別為 0~0.5 ；

$L^3$  為化學式 VIII ；

【化學式 VIII】

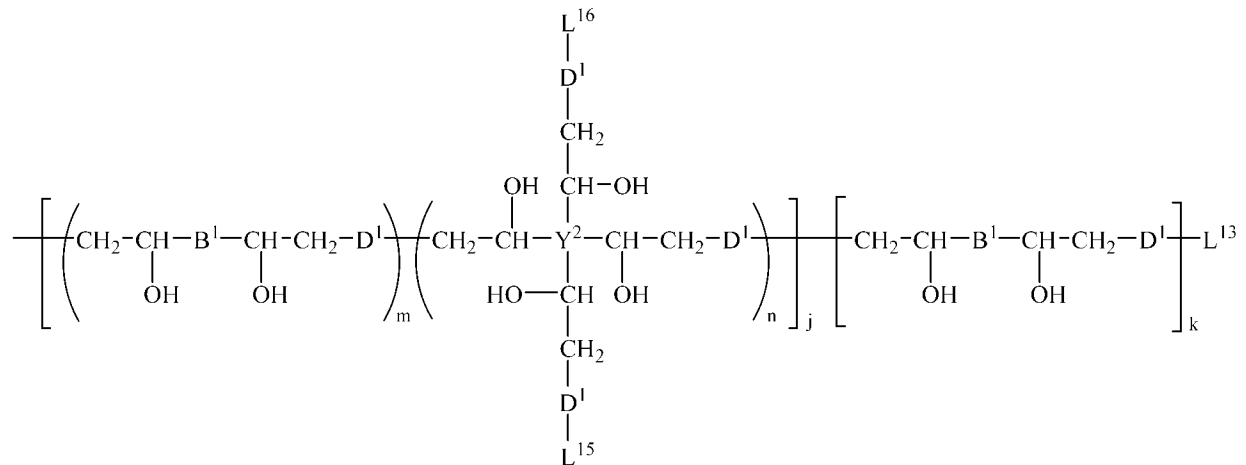


106-8-28



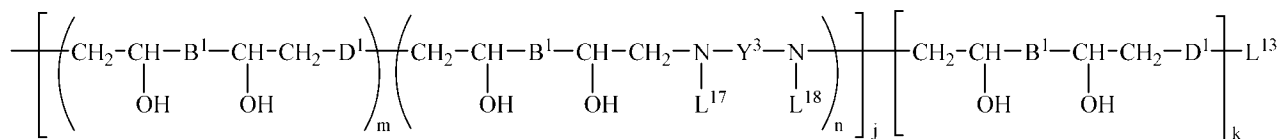
$L^4$  與  $L^5$  彼此相同或不同地為化學式 IX ；

【化學式 IX】



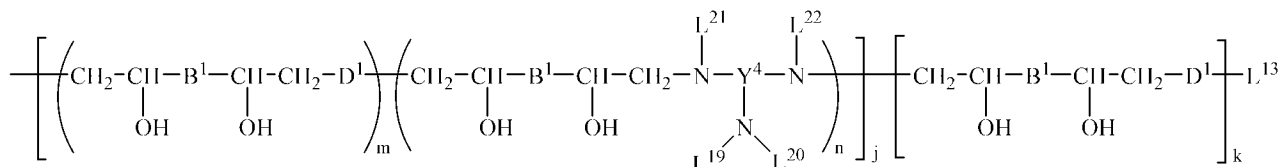
$L^6$  與  $L^7$  彼此相同或不同地為化學式 X ；

【化學式 X】



$L^8$ 、 $L^9$ 、 $L^{10}$  與  $L^{11}$  彼此相同或不同地為化學式 XI ；

【化學式 XI】



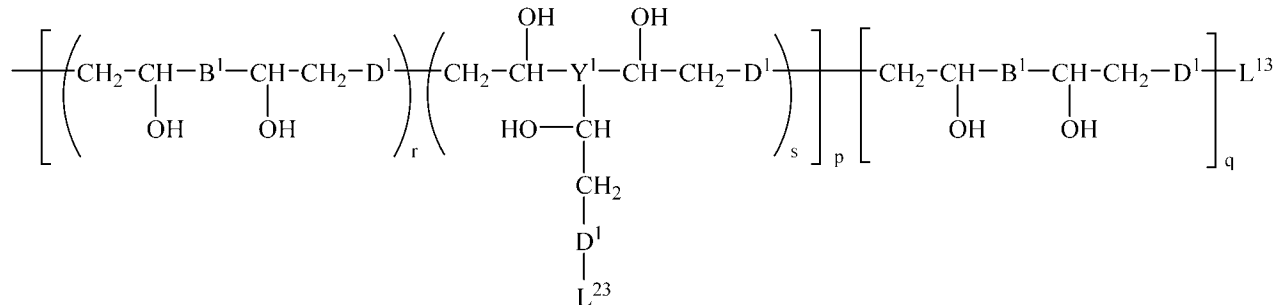
$L^{12}$  為  $\text{H}-\text{D}^1$  或  $\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{B}^1-\text{CH}_2-\text{D}^1\text{—}$  ；

$L^{13}$  為  $\text{H}$  或  $\text{—}\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{B}^1\text{—}$  ；

在化學式VIII至化學式XI中，

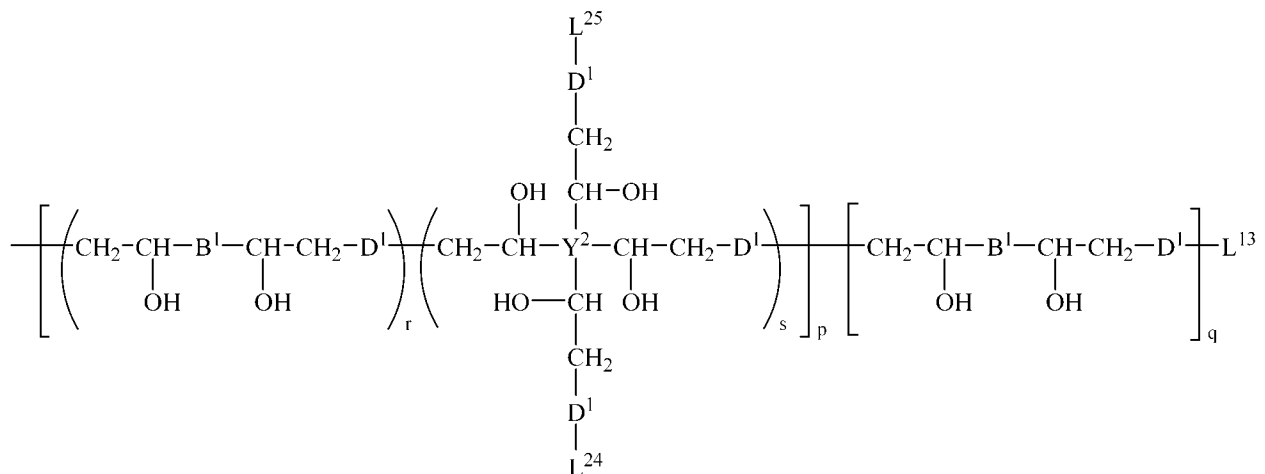
$L^{14}$  為化學式XII；

【化學式XII】



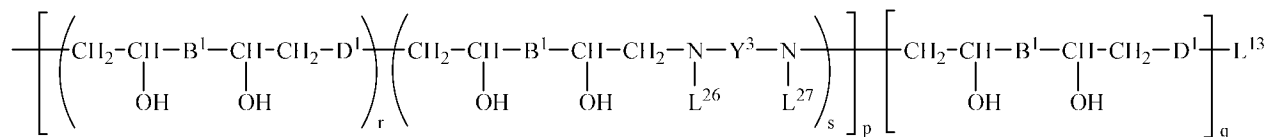
$L^{15}$  與  $L^{16}$  彼此相同或不同地為化學式XIII；

【化學式XIII】



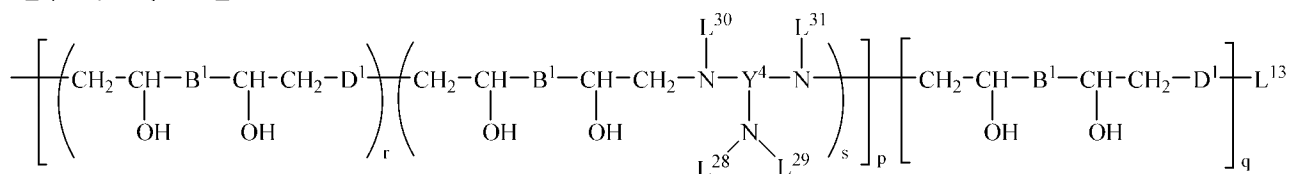
$L^{17}$  與  $L^{18}$  彼此相同或不同地為化學式XIV；

【化學式XIV】



$L^{19}$ 、 $L^{20}$ 、 $L^{21}$  與  $L^{22}$  彼此相同或不同地為化學式XV；

【化學式XV】



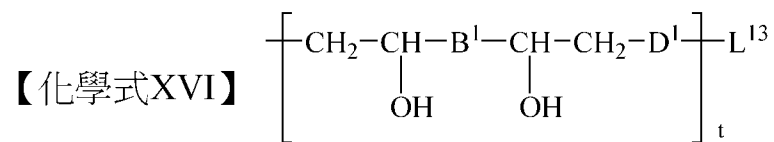
106-8-28

**j**、**k**、**m**與**n**分別為0~0.5；

在化學式XII至化學式XV中，

**p**、**q**、**r**與**s**分別為0~0.5；

**L<sup>23</sup>**至**L<sup>31</sup>**分別為化學式XVI，**t**為0~0.5；



其中，**a**+**b**+**c**+**g**+**f**為1，且前述每個化學式中的**X<sup>1</sup>**、**X<sup>2</sup>**、**Y<sup>1</sup>**、**Y<sup>2</sup>**、**Y<sup>3</sup>**、**Y<sup>4</sup>**、**B<sup>1</sup>**、**D<sup>1</sup>**、**L<sup>13</sup>**的定義皆相同。

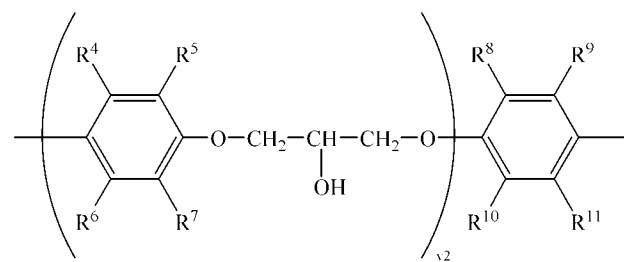
【第2項】如請求項1所述的複合材料，其中，**b**、**f**、**j**與**p**皆為0。

【第3項】如請求項1所述的複合材料，其中，**b**、**f**、**j**與**p**不同時為0，且**e**、**i**、**n**與**s**皆不為0。

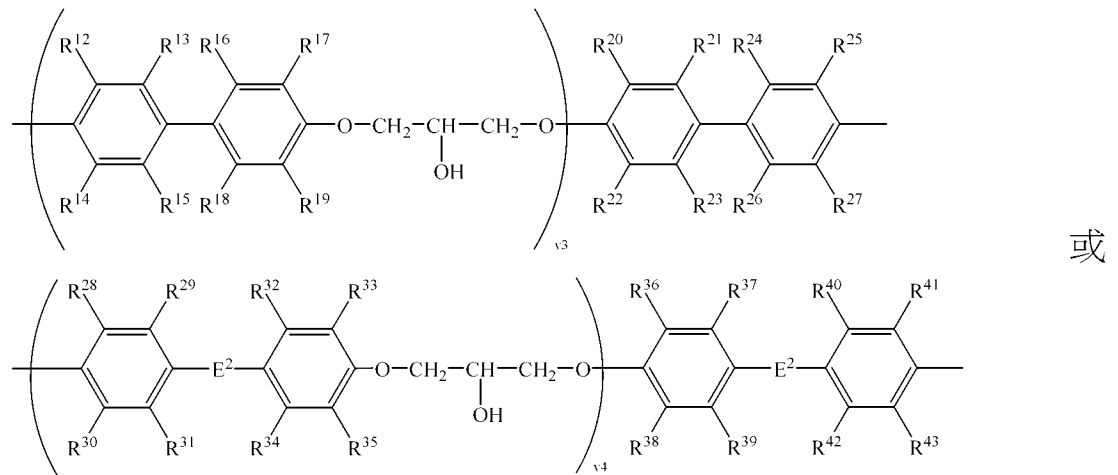
【第4項】如請求項1所述的複合材料，其中，**B<sup>1</sup>**是選自於經取代或未經取代的**C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>**伸烷基、經取代或未經取代的**C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>**伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，該連結基團是選自於經取代或未經取代的**C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>**伸烷基、經取代或未經取代的**C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>**伸芳基或**-O-**。

【第5項】如請求項4所述的複合材料，其中，**B<sup>1</sup>**為**-CH<sub>2</sub>-O-Z<sup>4</sup>-O-CH<sub>2</sub>-**，**Z<sup>4</sup>**是選自於經取代或未經取代的**C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>**伸烷基、經取

代或未經取代的**C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>**伸芳基、 $\left( \text{E}^1-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{E}^1 \right)_{v1}$ 、

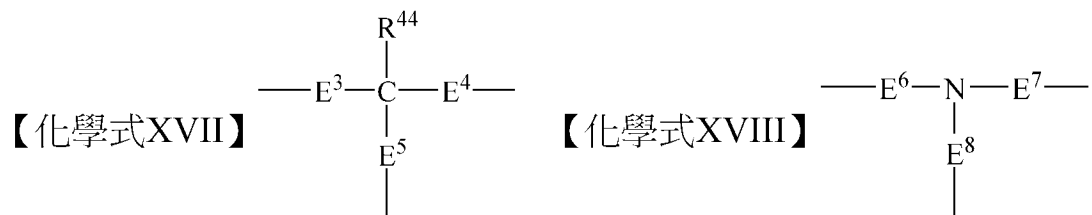


106-8-28



， $E^1$ 與 $E^2$ 彼此相同或不同地為為 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基， $R^4$ 至 $R^{43}$ 彼此相同或不同地為H、 $C_1\sim C_{10}$ 烷基或鹵素， $v_1$ 、 $v_2$ 與 $v_3$ 分別為0~50， $v_4$ 為0~20。

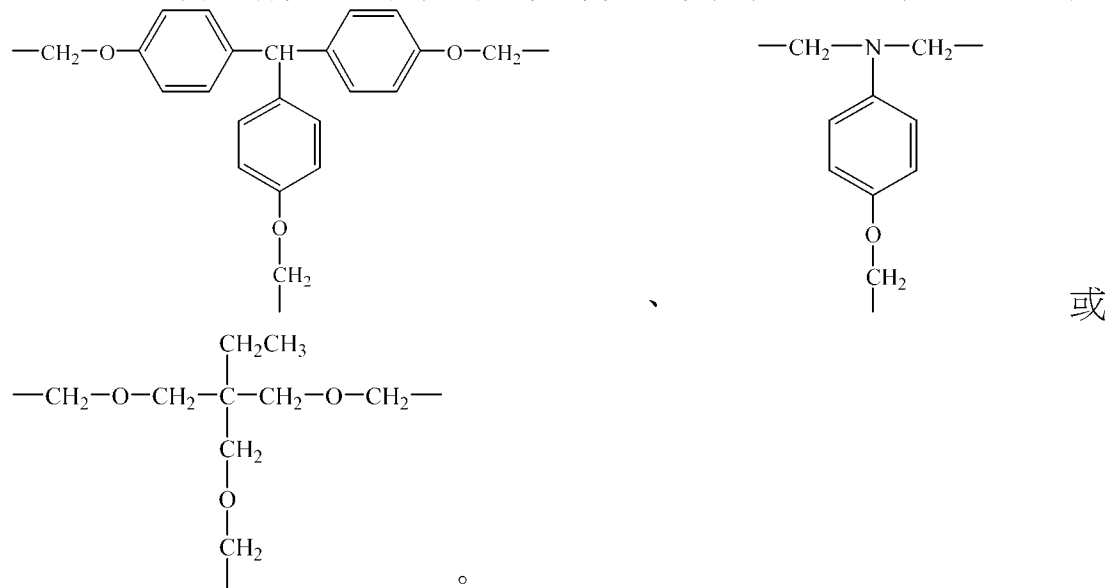
【第6項】如請求項1所述的複合材料，其中， $Y^1$ 為化學式XVII或化學式XVIII，



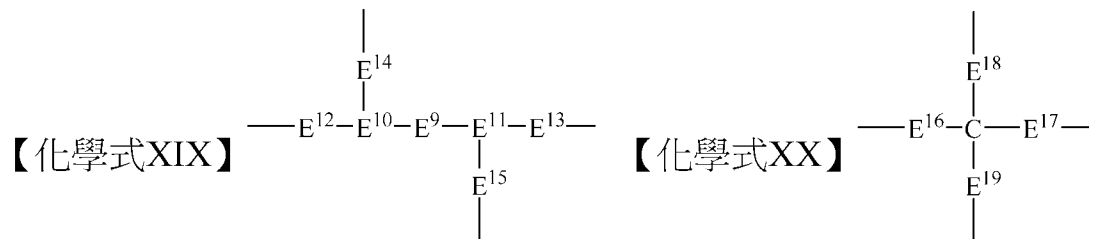
其中， $E^3$ 至 $E^8$ 彼此相同或不同地為經取代或未經取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未經取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，該連結基團是選自於經取代或未經取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未經取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基或 $-O-$ ， $R^{44}$ 為 $C_1\sim C_{10}$ 烷基或H。

106-8-28

【第7項】如請求項6所述的複合材料，其中， $Y^1$ 是選自於



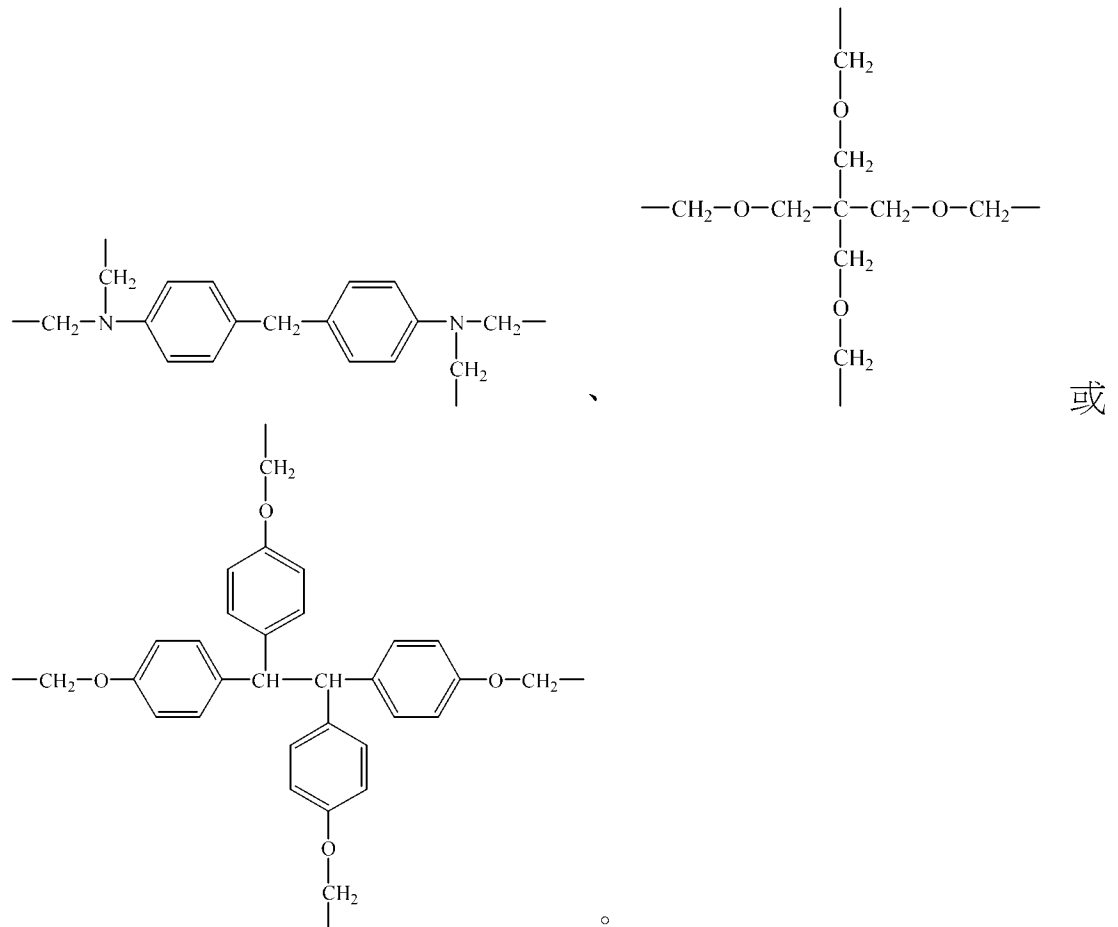
【第8項】如請求項1所述的複合材料，其中， $Y^2$ 為化學式XIX或化學式XX，



其中， $E^9$ 為單鍵、經取代或未經取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未經取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基， $E^{10}$ 與 $E^{11}$ 為N或CH， $E^{12}$ 至 $E^{19}$ 彼此相同或不同地為經取代或未經取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未經取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，該連結基團是選自於經取代或未經取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未經取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基或 $-O-$ 。

106-8-28

【第9項】如請求項8所述的複合材料，其中， $Y^2$ 是選自於

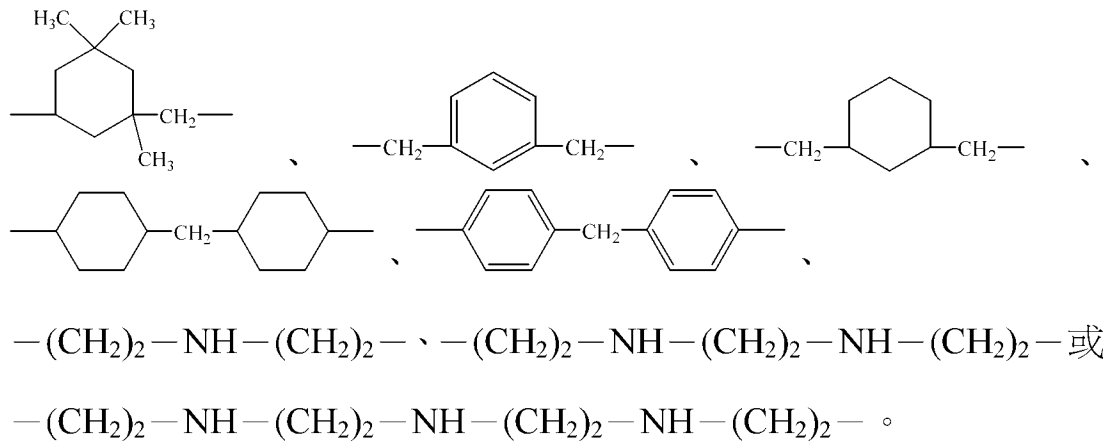


【第10項】如請求項1所述的複合材料，其中， $Z^1$ 是選自於經取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，該連結基團為經取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、或經取代或未取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基。

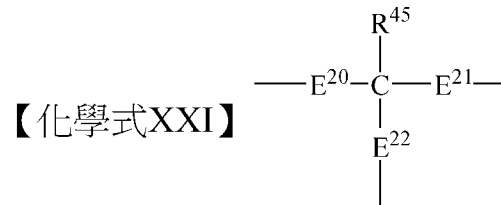
【第11項】如請求項1所述的複合材料，其中， $Y^3$ 是選自於經取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，該連結基團是選自於經取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基或 $-NH-$ 。

106-8-28

【第12項】如請求項11所述的複合材料，其中， $Y^3$ 是選自於



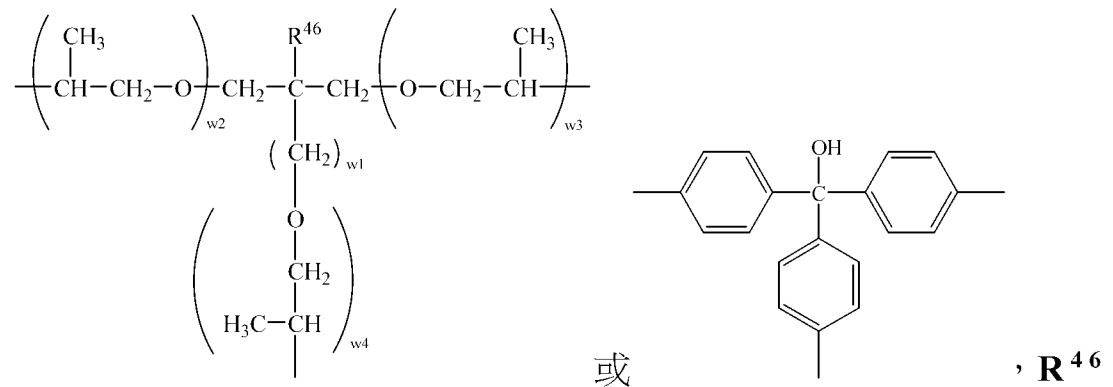
【第13項】如請求項1所述的複合材料，其中， $Y^4$ 為化學式XXI，



其中， $E^{20}$ 至 $E^{22}$ 彼此相同或不同地為經取代或未經取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未經取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基、或任意組合至少二種連結基團所形成的二價連結基，該連結基團是選自於經取代或未經取代的 $C_1\sim C_{30}$ 伸烷基、經取代或未經取代的 $C_6\sim C_{30}$ 伸芳基或 $-O-$ ， $R^{45}$ 為 $H$ 、 $C_1\sim C_{10}$ 烷基或羥基。

106-8-28

【第14項】如請求項13所述的複合材料，其中， $Y^4$ 是選自於



為H或 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基， $w_1$ 為0或1， $w_2+w_3+w_4$ 為5或6。

【第15項】如請求項1所述的複合材料，其中，該分支狀熱塑性聚合物的重量平均分子量範圍為10,000~100,000。

【第16項】如請求項1所述的複合材料，其中，該纖維基材是選自於碳纖維、玻璃纖維、芳醯胺纖維、天然纖維、陶瓷纖維或前述的組合。

【第17項】一種如請求項1所述的複合材料的製備方法，包含下列步驟：

- (1)製備一反應前驅物，該反應前驅物是由胺類化合物、雙環氧基環氧樹脂與改質劑所製得，該胺類化合物為單一級胺化合物或雙二級胺化合物，該改質劑是選自於雙一級胺化合物、參一級胺化合物、三環氧基環氧樹脂或四環氧基環氧樹脂；及
- (2)將該反應前驅物塗佈至一纖維基材上，並使該反應前驅物進行原位聚合反應，以形成一分支狀熱塑性聚合物。



- 【第18項】**如請求項17所述的製備方法，其中，該反應前驅物是藉由同時混合該胺類化合物、該雙環氧基環氧樹脂與該改質劑而製得。
- 【第19項】**如請求項17所述的製備方法，其中，該改質劑為雙一級胺化合物或參一級胺化合物時，該反應前驅物是先使該雙環氧基環氧樹脂與該改質劑混合後，再與該胺類化合物混合而製得。
- 【第20項】**如請求項17所述的製備方法，其中，該改質劑為三環氧基環氧樹脂或四環氧基環氧樹脂時，該反應前驅物是先使該胺類化合物與該改質劑混合後，再與該雙環氧基環氧樹脂混合而製得。
- 【第21項】**如請求項17所述的製備方法，其中，以該雙環氧基環氧樹脂的莫耳數為100莫耳計，該胺類化合物的莫耳數範圍為50~110莫耳，該改質劑的莫耳數範圍為0.1~50莫耳。