(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107254139 B
(45)授权公告日 2022.09.20

(21)申请号 201710362211.3
(22)申请日 2010.12.22
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107254139 A
(43)申请公布日 2017.10.17
(30)优先权数据
61/290,719 2009.12.29 US
(62)分案原申请数据
201080060075.9 2010.12.22
(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 斯科特·A·博伊德
德米特里·萨利尼科夫
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 王潜 郭国清
(51)Int.Cl.
C08L 63/00(2006.01)
C08G 59/40(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)
(56)对比文件
JP 特开2001-123043 A,2001.05.08
CN 101432329 A,2009.05.13
US 6103836 A,2000.08.15
审查员 夏兰英

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

环氧组合物和由此制备的贴面膜

(57)摘要

本发明涉及一种环氧组合物和由此制备的贴面膜。具体地,本发明提供了一种组合物,所述组合物包含:a)可固化环氧树脂;b)0.01-30重量%的根据式I的聚碳二亚胺:R—{—N=C=N—R—}$_n$—N=C=N—R(I)其中n为在0和100之间的整数,并且其中每一个R都独立地选自芳族基和脂族基,所述芳族基和所述脂族基含有的碳数为在1和24之间,并且所述芳族基和所述脂族基可任选地被取代,通常含有0.1-20重量%的所述聚碳二亚胺。在一些实施例中,本发明提供由此类固化、未固化或部分固化的材料制成的片材。在一些实施例中,这些组合物可用于制备用于复合材料部件的贴面膜,并且可表现出的脱漆剂耐性和抗微裂性良好。

CN 107254139 B

1.一种纤维基体复合材料部件,所述复合材料部件具有最外表面,其中所述最外表面由贴面膜形成,所述贴面膜与所述纤维复合材料部件的基体不同,所述贴面膜包含通过固化如下的组合物而得到的固化组合物,所述组合物包含:

a)可固化环氧树脂;和

b)1重量%-5重量%的根据式I的单碳二亚胺或聚碳二亚胺:

$$R—\{—N=C=N—R—\}_n—N=C=N—R \qquad (I)$$

其中n为在0和100之间的整数,并且

其中每一个R都独立地选自芳族基团和脂族基团,所述芳族基团和所述脂族基团包含的碳数为在1和24之间,并且任选地被取代,并且其中所述组合物任选地包括含噁唑烷酮环的环氧树脂。

2.根据权利要求1所述的复合材料部件,其中n为至少1。

3.根据权利要求1所述的复合材料部件,其中n为至少2。

4.根据权利要求1所述的复合材料部件,其中R包含的碳数为在3和12之间。

5.根据权利要求1所述的复合材料部件,其中所有R基团均为芳族基团。

6.根据权利要求1所述的复合材料部件,其中所有R基团均选自苯基、甲苯甲酰基、亚苯基和甲基-亚苯基。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的复合材料部件,其中所述组合物包含1重量%-3重量%的所述单碳二亚胺或聚碳二亚胺。

8.一种提供复合材料部件的外表面的方法,所述外表面具有良好的脱漆剂耐性和抗微裂性,所述方法包括:

使可固化组合物在未固化纤维复合材料基体的表面上形成为膜,和

在所述复合材料基体的固化过程中使所述膜固化以形成所述复合材料部件的内固化元件,

其中所述可固化组合物包含:

a)可固化环氧树脂;和

b)1重量%-5重量%的根据式I的单碳二亚胺或聚碳二亚胺:

$$R—\{—N=C=N—R—\}_n—N=C=N—R \qquad (I)$$

其中n为在0和100之间的整数,并且

其中每一个R都独立地选自芳族基团和脂族基团,所述芳族基团和所述脂族基团包含的碳数为在1和24之间,并且任选地被取代,并且其中所述组合物任选地包括含噁唑烷酮环的环氧树脂。

环氧组合物和由此制备的贴面膜

[0001] 本申请是申请日为2010年12月22日、申请号为201080060075.9、发明名称为“环氧组合物和由此制备的贴面膜”的中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关专利申请的交叉引用

[0003] 本专利申请要求于2009年12月29日提交的美国临时专利申请No.61/290719的优先权，该专利的公开内容以引用方式全文并入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及一种环氧组合物和由此制备的贴面膜。具体地，本发明涉及包括聚碳二亚胺物类的环氧组合物，具体地讲，涉及可用于制备脱漆剂耐性和抗微裂性良好的贴面膜的环氧组合物。

发明内容

[0005] 简而言之，本发明提供了一种组合物，该组合物包含：a)0.01-30重量％的根据式I的聚碳二亚胺：

[0006] $R—\{—N=C=N—R—\}_n—N=C=N—R$ (I)

[0007] 其中n为在0和100之间的整数，并且其中每一个R都独立地选自芳族基和脂族基，所述芳族基和所述脂族基含有的碳数为在1和24之间，并且所述芳族基和所述脂族基可任选地被取代。组合物通常包含0.1-20重量％的聚碳二亚胺，在一些实施例中可包含0.1-10重量％的聚碳二亚胺，在一些实施例中可包含0.5-5重量％的聚碳二亚胺，并且在一些实施例中可包含1-3重量％的聚碳二亚胺。在一些实施例中，n为至少1。在一些实施例中，n为至少2。在一些实施例中，R包含的碳数为在3和12之间。在一些实施例中，所有的R基团都是芳族基。在一些实施例中，所有的R基团都是苯基或亚苯基。在一些实施例中，本发明提供的组合物是上述部分固化或完全固化的组合物。在一些实施例中，本发明提供由此类固化、未固化或部分固化的材料制成的片材。在一些实施例中，本发明提供包含固化的组合物的复合材料部件。在一些实施例中，本发明提供具有包含固化的组合物的最外表面的复合材料部件。

[0008] 在本专利申请中，就化学物类、基团或部分而言，“取代的”意指由常规取代基取代，该常规取代基不妨碍所需产品或方法，如，取代基可以是烷基、烷氧基、芳基、苯基、卤素(F、Cl、Br、I)、氰基、硝基等。

具体实施方式

[0009] 本发明提供了环氧组合物，在一些实施例中，所述环氧组合物可用于形成表现出增强的脱漆剂耐性的贴面膜。

[0010] 本发明提供了未固化环氧组合物和固化环氧组合物，其中固化环氧组合物由本文所提供的未固化环氧组合物固化而成。未固化环氧组合物可包括任何合适的环氧树脂(包括环氧单体或环氧预聚物)和任何合适的固化剂(通常为胺固化剂)。在一些实施例中，除了

以下描述的那些交联剂以外，未固化环氧组合物还可包括任何合适的交联剂。在一些实施例中，未固化环氧组合物只包括以下描述的那些交联剂。

[0011] 在一些实施例中，未固化环氧组合物包括碳二亚胺物类，所述碳二亚胺物类通常是聚碳二亚胺物类。通常，聚碳二亚胺物类是异氰酸酯封端的，更通常，异氰酸酯封端的聚碳二亚胺物类由下式I表示：

[0012] $R—\{—N=C=N—R—\}_n—N=C=N—R$ (I)

[0013] 其中n为整数，通常为在0和100之间，更通常在1和20之间，该整数可以变化或可以为单一值；并且其中每一个R都独立地选自芳族基和脂族基，该芳族基和脂族基可任选地被取代，并且通常含有的碳数为在1和24之间，更通常含有的碳数为在3和12之间。在一些实施例中，所有的R基团都是芳族基。在一些实施例中，所有的R基团都是苯基或亚苯基。在一些实施例中，异氰酸酯封端的聚碳二亚胺物质是异氰酸苯酯封端的甲苯二异氰酸酯聚碳二亚胺。

[0014] 在一些实施例中，未固化的环氧组合物包括含噁唑烷酮环的环氧树脂。在一些实施例中，未固化的环氧组合物包括含噁唑烷酮环的环氧树脂和如上述聚碳二亚胺物类。

[0015] 在一些实施例中，根据本发明的未固化或固化环氧组合物可以另外含有填充剂、颜料、碳粒子或碳纳米管材料。

[0016] 在一些实施例中，根据本发明的未固化环氧组合物可由任何合适的方法形成为膜。在一些实施例中，此类膜可以用作贴面膜。在一些实施例中，此类膜可以在纤维基体复合材料部件的制造过程中用作贴面膜。通常，此类贴面膜在复合材料基体的固化过程中固化，并且变成复合材料部件的内固化元件，从而形成复合材料部件的外表面。

[0017] 在一些实施例中，此类膜可用于与偏聚二氟乙烯(PVDF)膜一起形成多层构造，在一些实施例中，偏聚二氟乙烯(PVDF)膜可用作贴面膜。在一些实施例中，此类膜可用于以下应用：例如并包括美国专利申请No.12/761162、No.12/761212、No.12/625002、No.12/637879和No.12/637915中所述的那些。

[0018] 在一些实施例中，根据本发明的环氧组合物可以用作可固化粘合剂。

[0019] 在一些实施例中，根据本发明的环氧组合物可以用作预浸料坯或纤维基体复合材料部件中的基体材料。

[0020] 通过以下实例进一步说明本发明的目的和优点，但在这些实例中列举的具体材料及其量以及其他的条件和细节不应该被理解成是对本发明的不当限制。

[0021] 实施例

[0022] 除非另外指明，否则所有试剂均获自或可得自Aldrich Chemical Co.(Milwaukee,WI)，或可用已知的方法合成。

[0023] 以下的缩写用于描述实施例：

[0024] ℉：华氏度

[0025] ℃：摄氏度

[0026] rpm：转/分钟

[0027] 密耳：10^{-3}英寸

[0028] 微英寸：10^{-6}英寸

[0029] μm：微米

[0030] mm：毫米

[0031] cm：厘米

[0032] kPa：千帕

[0033] psi：磅/平方英寸

[0034] mg：毫克

[0035] 测试方法：

[0036] 铅笔硬度。根据ASTM D3363-05测量测试表面的戳孔硬度。记录在至少3mm行程里不会使测试表面留下戳插痕迹的最硬铅笔的硬度，所用铅笔可购自General Pencil公司(Redwood City,California)。

[0037] 表面粗糙度。表面粗糙度由一种便携式表面粗糙度测量仪测得，型号为“POCKETSURF”，可购自Mahr Federal,Inc.(Providence,Rhode Island)。所记录结果是5个读数的平均值。

[0038] 脱漆剂吸收值。对测试面板进行称重，并且标记4cm×5cm的区域。在测试区域上涂刷四克苄醇型脱漆剂，型号为“CEE BEE E2012A”，可购自McGean-Rohco,Inc.分部Cee Bee Aviation Products(Cleveland,Ohio)。在70℉(21.1℃)下保持24小时后，手动将脱漆剂从测试区域擦去，然后用异丙醇对面板进行冲洗。在70℉(21.1℃)下干燥面板60分钟后，对其重新称重。将测试面板增加的重量记录为脱漆剂吸收值。

[0039] 面板划界。在脱漆剂吸收测试之后对测试面板进行视觉检查。任何外观上的破损都要进行相应的记录。

[0040] 微裂纹测试。微裂纹测试在涂底漆和喷漆的测试面板上进行。底漆是涂布为单一薄涂层的CA7501(双组分，流体阻力，灰色)。油漆是8800三组分白色表涂层，在涂底漆面板上涂布两个涂层。油漆和底漆可得自PRC Desoto(Sylmar,California)。按照制造商说明书进行混合和干燥。微裂纹测试在热冲击试验箱中进行，它是一种两室烘箱，其中有一个梭子可以在两室之间移动。一室设置为-54℃(-65℉)，另一室设置为49℃(120℉)。梭子被编程为在每一个室中都停留10分钟，才能移动回另一室。将样品置于架子上，将架子加载到梭子上。样品在两室间进行循环，循环次数为在3000次和4000次之间。使用放大倍率为16倍的光学显微镜对面板进行微裂纹的检查。对已知区域进行检查，计算出每线性厘米的裂纹数。在所有循环都结束以后，若观察到零裂纹数，则评定为“合格”，若每线性厘米为小于或等于0.25裂纹数，则评定为“基本合格”，若每线性厘米为大于0.25裂纹数，则评定为“不合格”。

[0041] 所用材料：

[0042] C-150HP：多壁碳纳米管团聚体，以商品名“BAYTUBES C-150HP”得自Bayer MaterialScience AG(Leverkusen,Germany)。

[0043] CG-1400：微粉化双氰胺，近似胺当量为21克/当量，以商品名“AMICURE CG-1400“得自Air Products and Chemicals Incorporated (Allentown,Pennsylvania)。

[0044] DER 6508：双官能化环氧树脂，其经过化学改性，

[0045] 以允许形成高度交联的耐热体系，近似环氧当量为400克/当量，以商品名“D.E.R.6508”得自Dow Chemical公司(Midland,Michigan)。

[0046] DEH-85：未改性酚醛固化剂，活性氢当量为约265克/当量，以商品名“DEH-85”得自Dow Chemical公司(Midland,Michigan)。

[0047] EP 7200:改性双酚A环氧树脂,近似当量为约207.5克/当量,以商品名“EPALOY 7200”得自CVC Specialty Chemicals Inc.(Moorestown,New Jersey)。

[0048] Epon 826:低粘度液态双酚A型环氧树脂,近似当量为182 650克/当量,以商品名“EPON826”得自Hexion Specialty Chemicals(Columbus,Ohio)。

[0049] EPON 1002F:双酚A聚环氧树脂,官能度为2个、近似环氧当量为650克/当量,以商品名“EPON 1002F”得自Hexion Specialty Chemicals(Columbus,Ohio)。

[0050] EPON 1004F:双酚A聚环氧树脂,官能度为2个、近似环氧当量为875克/当量,以商品名“EPON 1004F”得自Hexion Specialty Chemicals。

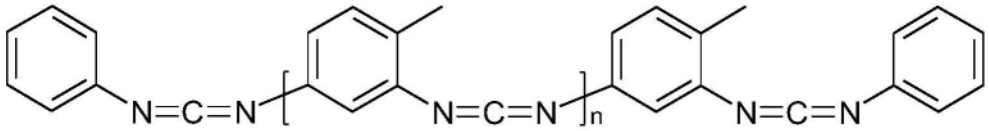
[0051] F-1.聚酯抗缩孔和流动助剂,以商品名“Dynoadd F-1”得自Dynea(Helsinki,Finland)。

[0052] MEK:甲基乙基酮。

[0053] MX-120:双酚A二缩水甘油醚型环氧树脂丁二烯丙烯酸共聚物核壳橡胶,近似环氧当量为243克/当量,以商品名“KANE ACE MX-120”得自Kaneka Texas Corporation(Pasadena,Texas)。

[0054] MY-720:四官能化液态环氧树脂,近似环氧当量为125.5克/当量,以商品名“ARALDITE MY-720”得自Huntsman Advanced Materials America Incorporated(The Woodlands,Texas)。

[0055] PCDI 77.5%:异氰酸苯酯封端的甲苯二异氰酸酯聚碳二亚胺,重量比为2:1的甲苯二异氰酸酯:异氰酸苯酯,以大约77.5重量%溶于甲苯中,制备步骤如下:在氮气气氛下,向洁净干燥的3升烧瓶中加入600克的甲苯二异氰酸酯、205克的异氰酸苯酯以及184克的甲苯。混合溶液,然后将在11.6克甲苯中加入7.7克3-甲基-1-苯基-2-磷-1-氧化物后得到的催化剂预混物加入其中。将批料缓慢加热大约60分钟,达到230℉,然后在这个温度下保持4小时。使用红外光谱法来确认异氰酸酯已经消耗掉,然后将混合物冷却至75℉。

[0056] 

[0057] PCDI 40%:异氰酸苯酯封端的甲苯二异氰酸酯聚碳二亚胺,重量比为2:1的甲苯二异氰酸酯:异氰酸苯酯,以大约40重量%溶于甲苯中,制备步骤如下:在氮气气氛下,向洁净干燥的2升烧瓶中加入320克的甲苯二异氰酸酯、109.4克的异氰酸苯酯以及480克的甲苯。混合溶液,然后将在12.5克甲苯中加入1.84克3-甲基-1-苯基-2-磷-1-氧化物后得到的催化剂预混物加入其中。将批料缓慢加热大约60分钟,达到230℉,然后在这个温度下保持3小时。使用红外光谱法来确认异氰酸酯已经消耗掉,然后将混合物冷却至75℉。

[0058] PKHP:微粉化苯氧树脂,数均分子量(MN)为10,000-16,000、羟基当量为284克/当量,以商品名“PAPHEN PKHP-200”得自Phenoxy Associates(Rock Hill,SC USA)。

[0059] R-960:金红石二氧化钛颜料,以商品名“TI-PUR R-960”得自&杜邦公司(Wilmington,Delaware)。

[0060] RA95:高粘度双酚A环氧树脂改性的丁二烯-丙烯腈弹性体,近似环氧当量为202.5克/当量,以商品名“Hypox RA95”得自CVC Specialty Chemicals Inc.(Moorestown,New Jersey)。

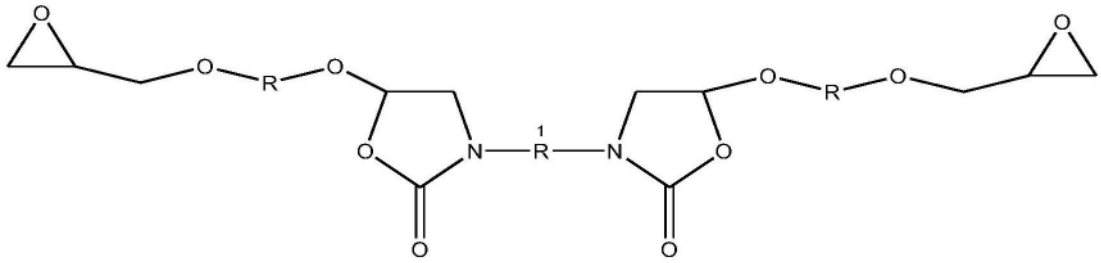
[0061] SU-2.5:双酚A聚环氧树脂,具有2.5个官能度和190克/当量的近似环氧当量,以商品名“EPON SU-2.5”得自Hexion Specialty Chemicals。

[0062] SU-8:双酚A聚环氧树脂,官能度为8个、近似环氧当量为212.5克/当量,以商品名“EPON SU-8”得自Hexion Specialty Chemicals。

[0063] U-52:芳族取代脲(4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)),近似胺当量为170克/当量,以商品名“OMICURE U-52”得自CVC Specialty Chemicals Incorporated。

[0064] VYG:铜酞箐染料,以商品名“VYNAMON GREEN 600734”得自Heucotech Ltd.(Fairless Hills,Pennsylvania)。

[0065] XAC-4151:含噁唑烷酮环的环氧树脂,近似环氧当量为420克/当量,以商品名“XAC-4151”得自Asahi Kasei(Kanto,Japan)。

[0066] 

[0067] AF 191U:热固性改性环氧结构粘合剂膜,基重为大约0.05磅/平方英尺(lbs/ft^2)(244.2克/平方厘米(g/cm^2)),以商品名“SCOTCH-WELD STRUCTURAL ADHESIVE FILM,0.05”得自3M公司(St.Paul,Minnesota)。

[0068] SM905M:复合材料贴面膜,基重为0.020lbs/ft^2(171g/cm^2),以商品名“SURFACE MASTER 905M”得自Cytec Engineered Materials,Inc.(Tempe,Arizona)。

[0069] 树脂组合物的制备:

[0070] 根据表1和2列出的组成,按下列所述制备比较例和实例。

[0071] 表1

[0072]

组分	比较例A	实例1	实例2	实例3	实例4
XAC-4151	19.15	0	18.05	16.60	16.16
MX-120	19.15	18.05	18.05	16.60	16.16
SU-2.5	19.15	18.05	18.05	16.60	16.16
MY-720	15.32	2.89	2.89	2.66	2.59
CG-1400	6.85	3.77	3.77	3.47	3.38
U-52	0.38	0.20	0.20	0.18	0.18
EPON 1002F	0	18.05	0	0	0
PCDI 77.5%	0	24.4	24.40	22.45	21.85
VYG	0	0	0	1.53	0
R-960	0	0	0	4.78	7.69
C-150HP	0	0	0	0	0.58
MEK	17.0	14.59	14.59	15.13	15.25
甲苯	3.0	0	0	0	0

[0073] 表2

[0074]

组分	实例5	实例6
XAC4151	14.81	
DER6508		19.41
SU-8	5.82	7.63
MX-120	16.05	21.25
MY-720	2.57	3.37
PCDI 77.5%	21.69	
PCDI 40%		5.51
Epon 826Milling	8.02	7.35
CG-1400	3.36	4.4
U-52	0.18	0.23
VYG	0.49	0.47
R-960	2.46	2.33
RA95	9.22	9.55
Epon 826Letdown		1.06
F-1	0.69	0.75
MEK	14.65	16.46
甲苯		0.23

[0075] 比较例A

[0076] 用研杵和研钵手动研磨XAC-4151,将其装入200克容量的塑料杯中,该塑料杯设计用于行星式研磨机,型号为“SPEED MIXER ModelDA 400FV”,得自Synergy Devices Limited(Buckinghamshire,United Kingdom)。将85:15的MEK/甲苯加入杯中,然后将杯子固定到研磨机,以2,200rpm的速度旋转,直到混合物溶解,耗时为大约5分钟。将杯子从研磨机移除,将MX-120、SU-2.5和MY-720加入杯中,在2,200rpm的转速下继续再混合2分钟。再次将杯子从研磨机移除,然后加入CG-1400和U-52。手动搅拌混合物,以浸透硫化剂,再将杯子放回研磨机中在2,200rpm的转速下再旋转2分钟,直到所有的组分都均匀分散。

[0077] 实例1

[0078] 用研杵和研钵手动研磨Epon 1002F,将其装入200克容量的塑料杯中,向其中加入MEK。将杯子放入行星式研磨机中,在2,200rpm的转速下混合直到溶解,耗时为大约5分钟。将杯子从研磨机移除,加入MX-120、SU-2.5、MY-720和PCDI,在2,200rpm的转速下继续再混合2分钟。再次将杯子从研磨机移除,然后加入CG-1400和U-52。手动搅拌混合物,以浸透硫化剂,再将杯子放回研磨机中在2,200rpm的转速下再旋转2分钟,直到所有的组分都均匀分散。

[0079] 实例2

[0080] 根据表1列出的组成重复实例1中所述的过程,其中Epon 1002F用XAC-4151替换。

[0081] 实例3

[0082] 将R-960、VYG和SU-2.5装入200克容量的塑料杯中。将杯子放入行星式研磨机中,在2,200rpm的转速下混合2分钟。然后将混合物在三辊涂料研磨机中研磨三次,并且搁置备用。用研杵和研钵手动研磨XAC-4151,加入到行星式研磨机杯子中,然后加入MEK,在2,

200rpm的转速下在行星式研磨机中混合直到溶解，耗时为大约5分钟。将杯子从研磨机移除，向其中加入来自三辊涂料研磨机的R-960、VYG和SU-2.5，然后加入MX-120、MY-720和PCDI。将混合物放回行星式研磨机中，并在2,200rpm的转速下继续再混合2分钟。从行星式研磨机移除杯子，并且加入CG-1400和U-52。手动搅拌混合物，以浸透硫化剂，再将杯子放回行星式研磨机中在2,200rpm的转速下旋转2分钟，直到所有的组分都均匀分散。

[0083] 实例4

[0084] 重复实例3，其中VYG替换为了CNT。

[0085] 实例5

[0086] 将R-960、VYG、CG-1400、U-52和Epon 826装入200克容量的塑料杯中。将杯子放入行星式研磨机中，在2,200rpm的转速下混合2分钟。然后将混合物在三辊涂料研磨机中研磨三次，并且搁置备用。用研杵和研钵手动研磨XAC4151和SU-8，并且加到行星式研磨机杯子中，然后加入MEK，在2,200rpm的转速下在行星式研磨机中混合直到溶解，耗时为大约10分钟。将杯子从研磨机移除，将来自三辊涂料研磨机的R-960、VYG、CG-1400、U-52和Epon 826加入杯中，然后加入MX-120、MY-720、F-1、RA-95和PCDI 77.5％。将混合物放回行星式研磨机中，在2,200rpm的转速下继续再混合2分钟。手动搅拌混合物，以将挂杯的混合物刮除，并且放入行星式研磨机中，在2,200rpm的转速下再旋转2分钟，直到所有的组分都均匀分散。

[0087] 实例6

[0088] 将R-960、VYG、CG-1400、U-52和Epon 826装入200克容量的塑料杯中。将杯子置于行星式研磨机中，在2,200rpm的转速下混合2分钟。然后将混合物在三辊涂料研磨机中研磨三次，并且搁置备用。用研杵和研钵手动研磨DER 6508和SU-8，并且加到行星式研磨机杯子中，然后加入MEK，在2,200rpm的转速下在行星式研磨机中混合直到溶解，耗时为大约10分钟。将杯子从球磨机中取出，向其中加入得自三辊涂料研磨机的R-960、VYG、CG-1400、U-52和Epon 826，然后加入MX-120、MY-720、F-1、RA-95，剩余的Epon826、甲苯和PCDI40％。将混合物放回行星式研磨机中，在2,200rpm的转速下继续再混合2分钟。手动搅拌混合物，以将挂杯的混合物刮除，并且放入行星式研磨机中，在2,200rpm的转速下再旋转2分钟，直到所有的组分都均匀分散。

[0089] 复合材料面板的制备：

[0090] 在制备的一个小时内，树脂组合物通过切口棒涂布到带漂白有机硅涂层的隔离衬垫上，产品编号“23210 76#BL KFT H/HP 4D/6MH”，Loparex,Inc.(Iowa City,Iowa)，棒间隙为6密耳(152.4μm)。然后使涂层衬垫在约70℉(21.1℃)下干燥至少1小时。

[0091] 按以下方法制备这样一些试样块：干燥的聚合复合材料比较例A、实例1-7以及粘合剂结构膜905M(指定为比较例B)和复合材料贴面膜AF 191U(指定为比较例C)。每一种贴面膜都裁剪成12英寸×12英寸(30.4×30.4cm)节段，并施用到树脂浸渍增强材料工具上。一个层片为预浸渍的石墨织物，然后另外的层片为以0/+45/+90/-45/0/0/-45/90/+45/0度取向的等级为190的单向预浸渍石墨带材。将该树脂浸渍增强材料置于真空袋中，使贴面膜直接靠着工具表面，该工具随后被设置在高压釜中。在大约72℉(22℃)下施加大约28英寸汞柱全真空(94.8kPa)10至15分钟，随后逐渐增加外部压力至55psi(397kPa)。在固化周期期间保持真空袋处于全真空(28英寸汞柱)之下，以5℉/分钟(2.8℃/分钟)的速度将温度升高至350℉(177℃)，并在此温度下保持2小时。固化的聚合复合材料制品表面温度为大约72

℉(22℃),此时释放压力,并且将近似厚度为0.045英寸(0.114mm)的固化的制品从高压釜和真空袋移除。

[0092] 测定每一个试样块的铅笔硬度、光泽度、表面粗糙度、面板划界和脱漆剂吸收。此外,还对与实例5和6相对应的试样块进行抗微裂性的测试。结果列于表3。

[0093] 表3

样品	测试数据						
	铅笔硬度		表面粗糙度 微英寸(μm)		面板划界	脱漆剂吸收 (mg/cm^2)	微裂纹
	初始值	24 小时, Δ 铅笔硬度变化	初始值	24 小时	24 小时	24 小时	
比较例 A	4H	B 6	15.3 (0.39)	39.7 (1.01)	否	1.98	
比较例 B	6H	H 5	30.6 (0.78)	90.0 (2.29)	是	2.46	
实例 1	4H	3H 1	19.5 (0.50)	26.8 (0.68)	否	1.53	
实例 2	4H	4H 0	15.7 (0.40)	15.0 (0.38)	否	1.97	
实例 3	4H	4H 0	15.0 (0.38)	18.3 (0.47)	否	0.44	
实例 4	4H	4H 0	15.8 (0.40)	17.2 (0.44)	否	0.96	
实例 5	6H	6H 0	38 (0.97)	39.6 (1.01)	否	0.23	不合格
实例 6	6H	6H 0	29.2 (0.74)	32.4 (0.82)	否	0325	合格

[0094]

[0095] 根据本发明的实例在采用脱漆剂测试时示出劣化抗性良好。实例6还证明抗微裂性良好。据信附加特性的产生是由于将PCDI的量限制在0.5-5%的范围内或更具体地讲是在1%和3%之间。

[0096] 在不偏离本发明范围和原理的前提下,可以对本发明进行各种修改和更改,这对

于本领域的技术人员而言将是显而易见的，并且应当理解，不应将本发明不当地限制于上文示出的示例性实施例。