



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001594 B

(45)授权公告日 2019.07.23

(21)申请号 201580065618.9

(72)发明人 J·休斯 藤原隆行

(22)申请日 2015.12.01

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 杨宏军 李国卿

申请公布号 CN 107001594 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08G 59/68(2006.01)

62/086,428 2014.12.02 US

C08G 59/40(2006.01)

62/248,012 2015.10.29 US

C08J 5/24(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2017.06.02

WO 2014107725 A1, 2014.07.10,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101802049 A, 2010.08.11,

PCT/IB2015/002421 2015.12.01

JP 2010195998 A, 2010.09.09,

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 郭杰

W02016/087935 EN 2016.06.09

(73)专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

权利要求书3页 说明书24页

(54)发明名称

环氧树脂组合物、预浸料坯、纤维增强塑料材料及纤维增强塑料材料的制造方法

(57)摘要

本申请提供了一种用于纤维增强塑料材料的快速固化的环氧树脂组合物,其可用于新式的迅速固化加热体系,并且不损害固化后的环氧树脂基质复合材料的耐热性、表面品质或机械性能,本发明还提供了基于所述组合物的预浸料坯和纤维增强塑料材料,其中所述组合物被用作为基质树脂。环氧树脂组合物含有环氧树脂、双氰胺、芳香族脲、及笼形络合物,所述笼形络合物含有选自羧酸化合物及四苯酚化合物构成的组中的至少1种化合物和至少1种环氧树脂固化促进剂,所述至少1种环氧树脂固化促进剂为咪唑及/或咪唑啉。

1. 一种环氧树脂组合物,其含有:

(a) 至少1种环氧树脂;

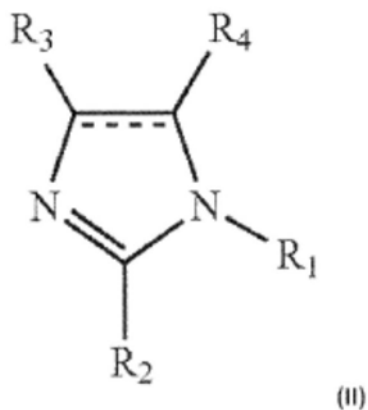
(b) 至少1种双氰胺;

(c) 至少1种芳香族脲;及

(d) 至少1种笼形络合物,所述至少1种笼形络合物含有:(d1) 四苯酚化合物、和 (d2) 选自咪唑及咪唑啉构成的组中的至少1种环氧树脂固化促进剂。

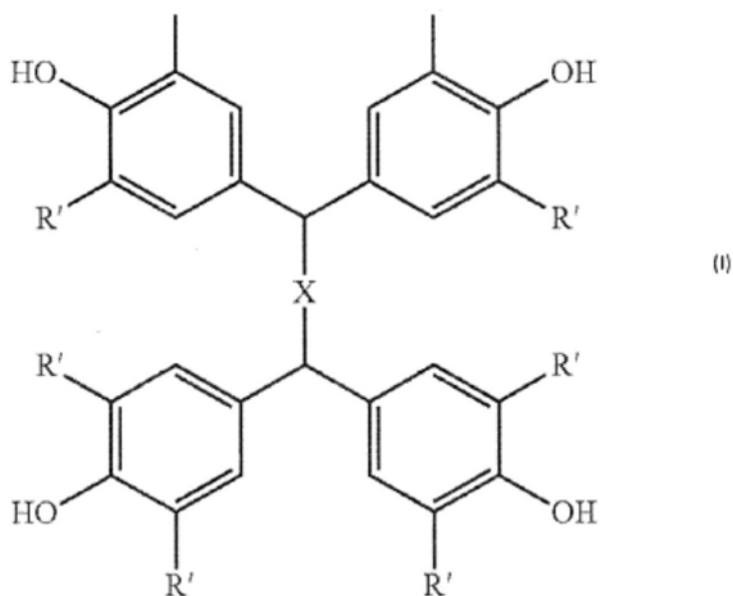
2. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述至少1种环氧树脂固化促进剂包括选自咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉及它们的组合构成的组中的咪唑化合物或咪唑啉化合物。

3. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述至少1种环氧树脂固化促进剂包括由式 (II) 表示的咪唑化合物或咪唑啉化合物,



式 (II) 中, R_1 表示氢原子、 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、芳基、芳烷基或氰乙基, R_2 至 R_4 各自独立地表示氢原子、硝基、卤原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、经羟基取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 酰基。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,所述四苯酚化合物包括由下述式 (I) 表示的四苯酚化合物,



式(I)中,X表示 $(CH_2)_n$, n 为0、1、2或3,各 R' 独立地表示氢原子、C1~C6烷基、任选具有至少1个取代基的苯基、卤原子或C1~C6烷氧基。

5.根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,在于163℃加热0.5分钟后,所述环氧树脂组合物达到至少10%的固化度,

所述固化度是通过测定固化循环中的树脂的扭矩上升、即 S' 并利用下式算出的,

$$100 \times \text{固化度} = 100 - [(S'_{final} - S'_t) \times \frac{100}{S'_{final}}]$$

其中, S'_{final} 如下测定:使用动态机械流变测试仪,以40℃/分钟的速度从室温加热至163℃,于163℃保持至少30分钟,

将 S'_{final} 作为在大于1分钟且小于2分钟的期间 S' 开始上升的点,将该点视为100%固化的点,然后,通过使用该点的 S' 值即 S'_t 来求出固化中的任意时刻点的固化度。

6.根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,在于163℃加热2分钟后,所述环氧树脂组合物达到至少50%的固化度,

所述固化度是通过测定固化循环中的树脂的扭矩上升、即 S' 并利用下式算出的,

$$100 \times \text{固化度} = 100 - [(S'_{final} - S'_t) \times \frac{100}{S'_{final}}]$$

其中, S'_{final} 如下测定:使用动态机械流变测试仪,以40℃/分钟的速度从室温加热至163℃,于163℃保持至少30分钟,

将 S'_{final} 作为在大于1分钟且小于2分钟的期间 S' 开始上升的点,将该点视为100%固化的点,然后,通过使用该点的 S' 值即 S'_t 来求出固化中的任意时刻点的固化度。

7.根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,于65℃保持2小时后的粘度增加低于3,所述粘度增加通过下式进行计算,

$$\text{粘度增加} = \frac{\eta^*_{final}}{\eta^*_{initial}}$$

$\eta^*_{initial}$ 为65℃时的树脂的初始粘度,

η^*_{final} 为于65℃保持2小时后的树脂的最终粘度。

8. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述芳香族脲以相对于每100重量份的全部环氧树脂而言为0.5~7重量份的范围内的量存在。

9. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述双氰胺以相对于每100重量份的全部环氧树脂而言为3~7重量份的范围内的量存在。

10. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其含有完全固化后的T_g为120℃或更高的环氧树脂。

11. 根据权利要求10所述的环氧树脂组合物,其中,所述完全固化后的T_g为120℃或更高的环氧树脂选自三缩水甘油基胺类、四缩水甘油基胺类、线型酚醛型环氧树脂、甲酚醛型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、具有联苯骨架的环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、脂环式环氧树脂或三苯基甲烷型环氧树脂中的至少一种。

12. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其含有完全固化后的T_g为150℃或更高的环氧树脂。

13. 根据权利要求12所述的环氧树脂组合物,其中,所述完全固化后的T_g为150℃或更高的环氧树脂选自三缩水甘油基胺类、四缩水甘油基胺类、萘型环氧树脂、具有联苯骨架的环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、脂环式环氧树脂或三苯基甲烷型环氧树脂中的至少一种。

14. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其含有第一双酚型环氧树脂,所述第一双酚型环氧树脂的EEW为500~10000g/eq,且所述第一双酚型环氧树脂以相对于每100重量份的全部环氧树脂而言为10~40重量份的量存在。

15. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其含有第一双酚型环氧树脂,所述第一双酚型环氧树脂的EEW为500~1500g/eq,且所述第一双酚型环氧树脂以相对于每100重量份的全部环氧树脂而言为10~40重量份的量存在。

16. 根据权利要求14所述的环氧树脂组合物,其还含有EEW为150~200g/eq的第二双酚型环氧树脂。

17. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,以环氧树脂组合物的总重量为基准,所述至少1种环氧树脂固化促进剂以1~5重量%的范围内的量存在。

18. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其还含有热塑性树脂。

19. 一种预浸料坯,其包含权利要求1~18中任一项所述的环氧树脂组合物。

20. 一种纤维增强塑料材料,其包含权利要求19所述的预浸料坯,其中所述预浸料坯是经固化的。

环氧树脂组合物、预浸料坯、纤维增强塑料材料及纤维增强塑料材料的制造方法

技术领域

[0001] (相关申请的交叉引用)

[0002] 本申请主张于2014年12月2日提出申请的美国临时专利申请第62/086,428号及于2015年10月29日提出申请的美国临时专利申请第62/248,012号的优先权及权益,出于一切目的,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0003] 本发明提供了一种用于纤维增强塑料材料的快速固化的环氧树脂组合物,其可用于新式的迅速固化加热体系,并且不损害固化后的环氧树脂基质复合材料的耐热性、表面品质或机械性能,本发明还提供了基于所述组合物的预浸料坯和纤维增强塑料材料,其中所述组合物被用作作为基质树脂。

背景技术

[0004] 包含增强纤维和基质树脂的纤维增强塑料(FRP)材料具有优异的机械性质(例如强度和刚度(rigidity)),同时还是轻质的,因此被广泛用作航空器部件、航天器部件、汽车部件、铁路车辆部件、船舶部件、运动装备部件和计算机部件(例如便携式电脑的壳体)。对FRP材料的需求正逐年增加。

[0005] 特别地,近来已将FRP材料开发用于汽车部件、风车部件和压力容器部件等工业应用中。但是,由于制造和原材料的高成本,因此对于这些应用而言,目前这些材料的成本过高。

[0006] 作为低成本的制造方法,已开发了树脂传递模塑成型方法。该树脂传递模塑成型方法是下述这样的方法:直接用液态热固性树脂组合物含浸增强纤维基体材料,并进行固化。由于该方法不涉及中间产品(例如预浸料坯),其对成型成本的降低潜力巨大。但是,由该方法获得的FRP材料因低的纤维含量而往往具有较低的强度以及较低的刚性(stiffness)。

[0007] 利用预浸料坯层合和成型(molding)方法可制备具有优异机械强度和刚性的FRP材料。预浸料坯层合和成型方法是下述这样的方法:将一种或多种预浸料坯(其是通过用热固性树脂组合物含浸增强纤维基体材料而生产的)成形(form)并层合,接着,通过向已成形并层合的一种或多种预浸料坯应用热和压力而使树脂固化,从而获得FRP材料。

[0008] 专利文献美国专利第7,005,1085(B2)号及美国专利申请公开第2003/0082385(A1)号中公开了具有快速固化性质的预浸料坯用基质树脂。但是,对于汽车工业中使用的一些涂装工艺而言,由这些基质树脂获得的FRP材料耐热性不足。此外,这些基质树脂的最低粘度过高,达到最低粘度所需的时间(凝胶化时间)过短。结果,在不使用复杂的固化循环的情况下,这些树脂的流动性不足以制造具有A级表面的FRP材料。

发明内容

[0009] 本申请的发明人为解决上述问题而进行了锐意研究,结果开发出了具有下述构成

的环氧树脂组合物,由此完成了本发明。即,本发明的各种实施方式如下所述。

[0010] (1) 一种环氧树脂组合物,其含有:

[0011] (a) 至少1种环氧树脂;

[0012] (b) 至少1种双氰胺;

[0013] (c) 至少1种芳香族脲;及

[0014] (d) 至少1种笼形络合物,所述至少1种笼形络合物含有:(d1) 选自由羧酸化合物及四苯酚化合物构成的组中的至少1种化合物、和(d2) 选自由咪唑及咪唑啉构成的组中的至少1种环氧树脂固化促进剂。

[0015] (2) 包含实施方式(1)的环氧树脂组合物的预浸料坯。

[0016] (3) 包含实施方式(2)的预浸料坯的纤维增强塑料材料,其中,所述预浸料坯是被固化的。

具体实施方式

[0017] 本发明使用的术语“大约”、“约”和“实质上”表示与所述量接近的量,并且其仍能发挥期望的功能或实现期望的结果。例如,术语“大约”、“约”和“实质上”可表示差异小于所记载的量的10%、5%、1%、0.1%或0.01%。

[0018] 本发明使用的术语“室温”表示本领域技术人员所知的普通含义,其可包括约15℃至43℃的温度范围。

[0019] 本发明的笼形络合物没有特别限制,只要其为含有羧酸化合物或四苯酚化合物(例如由式(I)表示的化合物)作为主体化合物、并进一步含有咪唑化合物及/或咪唑啉化合物(例如由式(II)表示的化合物)作为客体化合物的笼形络合物即可。笼形络合物也可以包含第三成分(例如溶剂)。在本发明中,术语笼形络合物(有时也称为“包含催化剂(inclusion catalyst)”)是指主体化合物形成包含晶格、并且该主体化合物通过共价键以外的键与客体化合物结合(combine)或组合(associate)的晶体化合物。含有羧酸化合物或四苯酚化合物(可用式(I)表示)、和咪唑化合物及/或咪唑啉化合物(可用式(II)表示,并且可称为环氧树脂固化促进剂)的本发明的笼形络合物也可以被称为由羧酸化合物或四苯酚化合物、与咪唑化合物/咪唑啉化合物形成的盐。

[0020] 不希望受限于理论,但认为笼形络合物针对环氧树脂组合物作为潜伏性热活化型固化促进剂发挥功能,其中,若将环氧树脂组合物加热至特定的温度以上,则络合物的咪唑成分或咪唑啉成分将能够与组合物中的其他成分发生反应、或其他相互作用。

[0021] 为了向环氧树脂组合物赋予适宜的反应性及保存稳定性,环氧树脂固化促进化合物(可用式(II)表示)的量可以在环氧树脂组合物的1~5重量%的范围内。相应地,环氧树脂组合物中的羧酸化合物或四苯酚化合物的量将取决于要赋予至制得的环氧树脂组合物中的环氧树脂固化促进化合物的量。即,笼形化合物的量被选用为足以提供咪唑化合物及/或咪唑啉化合物的目标有效浓度(例如,全部环氧树脂组合物的1~5重量%)的量。

[0022] 羧酸化合物

[0023] 本发明中使用的羧酸化合物没有特别限定,只要其能够与咪唑化合物或咪唑啉化合物(由式(II)表示的化合物等)一同形成笼形络合物即可。本说明书中使用的术语“羧酸化合物”不仅包括含有一个或各个游离羧酸官能团($-CO_2H$)的化合物,还包括羧酸的酯。该

羧酸化合物可以由式 (IV) 表示。

[0024] $R(COOH)_{n1}$ (IV)

[0025] 以下,对式 (IV) 的基团R进行说明。基团R将以键合于一个羧基上的一价基团的名称来表示。对于多元羧酸而言,基团R可以用适宜赋予的名称来进行表述。在式 (IV) 中,R可以是任选具有至少一个取代基的脂肪族烃基、任选具有至少一个取代基的脂环式烃基、任选具有至少一个取代基的芳香族烃基或任选具有至少一个取代基的杂环基,n1可以是1~4中的任一整数。术语“脂肪族烃基”包括烷基、链烯基及炔基。一个或多个官能团COOH的氢原子可以被任选具有至少一个取代基的芳香族烃基、任选具有至少一个取代基的脂肪族烃基或任选具有至少一个取代基的杂环基取代而形成酯。

[0026] “烷基”的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、壬基、异壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基。可以使用C1~C6烷基。

[0027] “链烯基”的例子包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、庚烯基、辛烯基、癸烯基、十五碳烯基、二十碳烯基、二十三碳烯基。可以使用C2~C6链烯基。

[0028] “炔基”的例子包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、2-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、2-甲基-2-丁炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-庚炔基、1-辛炔基、1-癸炔基、1-十五碳炔基、1-二十碳炔基、1-二十三碳炔基。可以使用C2~C6炔基。

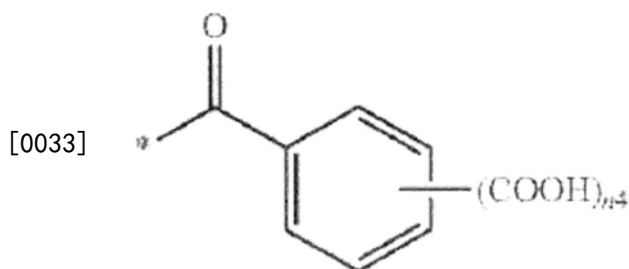
[0029] 术语“脂环式烃基”是指单环式或多环式烷基、烯基等,脂环式烃基的例子包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基、双环辛基、双环庚基、降冰片基、金刚烷基、2-环丙烯基、2-环戊烯基、4-环己烯基。可以使用C3~C8环烷基。

[0030] 术语“芳香族烃基”的含义是单环式或多环式的芳基。此处,在多环式芳基的情况下,芳香族烃基这样的术语除包括完全不饱和基团以外还包括部分饱和基团。芳香族烃基的例子包括苯基、萘基、蒽基、茚基、茚满基、四氢化萘基。也可以使用C6~C10芳基。

[0031] 术语“杂环基”的含义是具有1~4个氮原子、氧原子或硫原子作为杂原子的5~7元环的芳香族杂环、饱和杂环或不饱和杂环,或者上述杂环中的任一者与苯环稠合而成的稠合杂环。杂环基的例子包括呋喃-2-基、呋喃-3-基、噻吩-2-基、噻吩-3-基、吡咯-1-基、吡咯-2-基、吡啶-2-基、吡啶-3-基、吡啶-4-基、吡嗪-2-基、吡嗪-3-基、嘧啶-2-基、嘧啶-4-基、哒嗪-3-基、哒嗪-4-基、1,3-苯并二氧杂环戊烷-4-基、1,3-苯并二氧杂环戊烷-5-基、1,4-苯并二氧杂环己烷-5-基、1,4-苯并二氧杂环己烷-6-基、3,4-二氢-2H-1,5-苯并二氧杂环庚烷-6-基、3,4-二氢-2H-1,5-苯并二氧杂环庚烷-7-基、2,3-二氢苯并呋喃-4-基、2,3-二氢苯并呋喃-5-基、2,3-二氢苯并呋喃-6-基、2,3-二氢苯并呋喃-7-基、苯并呋喃-2-基、苯并呋喃-3-基、苯并噻吩-2-基、苯并噻吩-3-基、喹啉-2-基、喹啉-5-基、吲哚-1-基、吲哚-2-基、异吲哚-1-基、异吲哚-2-基、异苯并呋喃-1-基、异苯并呋喃-4-基、苯并吡喃-2-基、苯并吡喃-3-基、咪唑-1-基、咪唑-2-基、咪唑-4-基、吡唑-1-基、吡唑-3-基、噻唑-2-基、噻唑-4-基、噁唑-2-基、噁唑-4-基、异噁唑-3-基、异噁唑-4-基、吡咯烷-2-基、吡咯烷-3-

基、苯并咪唑-1-基、苯并咪唑-2-基、苯并噻唑-2-基、苯并噻唑-4-基、苯并噁唑-2-基、苯并噁唑-4-基、喹啉-2-基、喹啉-3-基、异喹啉-1-基、异喹啉-3-基、1,3,4-噻二唑-2-基、1,2,3-三唑-1-基、1,2,3-三唑-4-基、四唑-1-基、四唑-2-基、吡啶-4-基、吡啶-5-基、吗啉-4-基、哌嗪-2-基、哌啶-2-基、1,2,3,4-四氢喹啉-5-基、1,2,3,4-四氢喹啉-6-基、1,2,3,4-四氢异喹啉-5-基、1,2,3,4-四氢异喹啉-6-基。

[0032] “任选具有至少一个取代基的”实施方式中的取代基的例子包括C1~C6烷基、C1~C6烷氧基、硝基、羟基或由下式表示的基团：



[0034] (式中, n_4 表示1或2的整数, * 表示键合位置)

[0035] 合适的羧酸化合物的具体例子包括以下的化合物。

[0036] 合适的脂肪族羧酸包括二元至四元的脂肪族羧酸、羟基脂肪族多元羧酸及它们的酯。它们的代表性例子可包括富马酸、1,3-环己烷二甲酸、反式-1,4-环己烷二甲酸、丁二酸、丙二酸、酒石酸、马来酸、柠檬酸、苹果酸、己二酸及它们的酯(例如, C1~C6烷基酯)。这些脂肪族羧酸可单独使用或将两种以上组合使用。

[0037] 合适的芳香族羧酸化合物的例子包括以下的化合物。

[0038] 苯甲酸、2-甲基苯甲酸、3-甲基苯甲酸、4-甲基苯甲酸、2-乙基苯甲酸、3-乙基苯甲酸、4-乙基苯甲酸、2-正丙基苯甲酸、3-正丙基苯甲酸、4-正丙基苯甲酸、2-丁基苯甲酸、3-丁基苯甲酸、4-丁基苯甲酸、2-1-丙基苯甲酸、3-1-丙基苯甲酸、4-1-丙基苯甲酸、2-1-丁基苯甲酸、3-1-丁基苯甲酸、4-1-丁基苯甲酸、2-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、4-异丙基苯甲酸、2-硝基苯甲酸、3-硝基苯甲酸、4-硝基苯甲酸、2-硝基苯甲酸甲酯、3-硝基苯甲酸甲酯、4-硝基苯甲酸甲酯、2-硝基苯甲酸乙酯、3-硝基苯甲酸乙酯、4-硝基苯甲酸乙酯、2-硝基苯甲酸丙酯、3-硝基苯甲酸丙酯、4-硝基苯甲酸丙酯、2-硝基苯甲酸丁酯、3-硝基苯甲酸丁酯、4-硝基苯甲酸丁酯、2,3-二甲基苯甲酸、2,4-二甲基苯甲酸、2,5-二甲基苯甲酸、2,6-二甲基苯甲酸、3,4-二甲基苯甲酸、3,5-二甲基苯甲酸、2,3,4-三甲基苯甲酸、2,3,5-三甲基苯甲酸、2,4,5-三甲基苯甲酸、2,4,6-三甲基苯甲酸、3,4,5-三甲基苯甲酸、3,6-二甲基苯甲酸、4,5-二甲基苯甲酸、4,6-二甲基苯甲酸、2,3-二乙基苯甲酸、2,4-二乙基苯甲酸、2,5-二乙基苯甲酸、2,6-二乙基苯甲酸、3,4-二乙基苯甲酸、3,5-二乙基苯甲酸、3,6-二乙基苯甲酸、4,5-二乙基苯甲酸、4,6-二乙基苯甲酸、2,3-二羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸、3,5-二羟基苯甲酸、3,6-二羟基苯甲酸、4,5-二羟基苯甲酸、4,6-二羟基苯甲酸、2-羟基-3-甲基苯甲酸、2-羟基-4-甲基苯甲酸、2-羟基-5-甲基苯甲酸、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、2,4-二甲氧基苯甲酸、2,4-二羟基-6-甲基苯甲酸、3,4,5-三羟基苯甲酸、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸、2,4,5-三甲氧基苯甲酸、2-(羧基甲基)苯甲酸、3-(羧基甲基)苯甲酸、4-(羧基甲基)苯甲酸、2-(羧基羰基)苯甲酸、3-(羧基羰基)苯甲酸、4-(羧基

羰基)苯甲酸等苯甲酸化合物及它们的酯(例如,C1~C6烷基酯);

[0039] 邻苯二甲酸、3-甲基邻苯二甲酸、4-甲基邻苯二甲酸、5-甲基邻苯二甲酸、6-甲基邻苯二甲酸、3-乙基邻苯二甲酸、4-乙基邻苯二甲酸、5-乙基邻苯二甲酸、6-乙基邻苯二甲酸、3-正丙基邻苯二甲酸、4-正丙基邻苯二甲酸、5-正丙基邻苯二甲酸、6-正丙基邻苯二甲酸、3-丁基邻苯二甲酸、4-丁基邻苯二甲酸、5-丁基邻苯二甲酸、6-丁基邻苯二甲酸、3-1-丙基邻苯二甲酸、4-异丙基邻苯二甲酸、5-异丙基邻苯二甲酸、6-异丙基邻苯二甲酸、3-异丁基邻苯二甲酸、4-异丁基邻苯二甲酸、5-异丁基邻苯二甲酸、6-异丁基邻苯二甲酸、3-羟基邻苯二甲酸、4-羟基邻苯二甲酸、5-羟基邻苯二甲酸、6-羟基邻苯二甲酸、3,4-二羟基邻苯二甲酸、3,5-二羟基邻苯二甲酸、3,6-二羟基邻苯二甲酸、4,5-二羟基邻苯二甲酸、4,6-二羟基邻苯二甲酸、2,3-二甲氧基邻苯二甲酸、4,5-二甲氧基邻苯二甲酸、3-硝基邻苯二甲酸、4-硝基邻苯二甲酸、5-硝基邻苯二甲酸、6-硝基邻苯二甲酸、3,4-二甲基邻苯二甲酸、3,5-二甲基邻苯二甲酸、3,6-二甲基邻苯二甲酸、4,5-二甲基邻苯二甲酸、4,6-二甲基邻苯二甲酸等邻苯二甲酸化合物及它们的酯(例如,C1~C6烷基酯);

[0040] 间苯二甲酸、2-甲基间苯二甲酸、4-甲基间苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、6-甲基间苯二甲酸、2-乙基间苯二甲酸、4-乙基间苯二甲酸、5-乙基间苯二甲酸、6-乙基间苯二甲酸、2-正丙基间苯二甲酸、4-正丙基间苯二甲酸、5-正丙基间苯二甲酸、6-正丙基间苯二甲酸、2-异丙基间苯二甲酸、4-异丙基间苯二甲酸、5-异丙基间苯二甲酸、6-异丙基间苯二甲酸、2-丁基间苯二甲酸、4-丁基间苯二甲酸、5-丁基间苯二甲酸、6-丁基间苯二甲酸、2-异丁基间苯二甲酸、4-异丁基间苯二甲酸、5-异丁基间苯二甲酸、6-异丁基间苯二甲酸、4-叔丁基间苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、6-叔丁基间苯二甲酸、2-羟基间苯二甲酸、4-羟基间苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸、6-羟基间苯二甲酸、2,4-二羟基间苯二甲酸、2,5-二羟基间苯二甲酸、2,6-二羟基间苯二甲酸、4,5-二羟基间苯二甲酸、4,6-二羟基间苯二甲酸、5,6-二羟基间苯二甲酸、2,4-二甲基间苯二甲酸、2,5-二甲基间苯二甲酸、2,6-二甲基间苯二甲酸、4,5-二甲基间苯二甲酸、4,6-二甲基间苯二甲酸、5,6-二甲基间苯二甲酸、2-硝基间苯二甲酸、4-硝基间苯二甲酸、5-硝基间苯二甲酸、6-硝基间苯二甲酸等间苯二甲酸化合物及它们的酯(例如,C1~C6烷基酯);

[0041] 对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、2-乙基对苯二甲酸、2-正丙基对苯二甲酸、2-异丙基对苯二甲酸、2-丁基对苯二甲酸、2-异丁基对苯二甲酸、2-羟基对苯二甲酸、2,6-二羟基对苯二甲酸、2,6-二甲基对苯二甲酸、2-硝基对苯二甲酸等对苯二甲酸化合物;1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸(偏苯三甲酸)、1,2,5-苯三甲酸、1,3,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸(均苯三甲酸)、4-羟基-1,2,3-苯三甲酸、5-羟基-1,2,3-苯三甲酸、3-羟基-1,2,4-苯三甲酸、5-羟基-1,2,4-苯三甲酸、6-羟基-1,2,4-苯三甲酸等苯三羧酸化合物;1,2,3,4-苯四甲酸、1,2,3,5-苯四甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸(均苯四甲酸)等四羧酸化合物;苯六甲酸;及它们的酯(例如,C1~C6烷基酯);

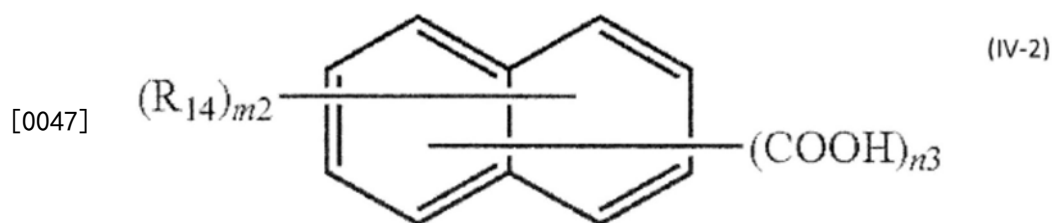
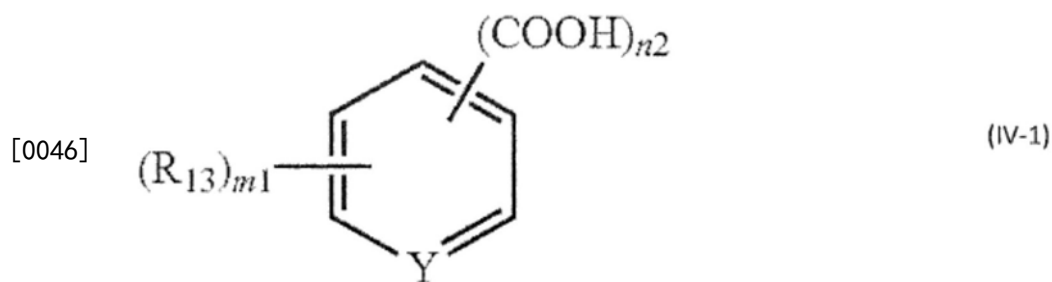
[0042] 1-萘甲酸、2-萘甲酸、2-甲基-1-萘甲酸、3-甲基-1-萘甲酸、4-甲基-1-萘甲酸、5-甲基-1-萘甲酸、6-甲基-1-萘甲酸、7-甲基-1-萘甲酸、8-甲基-1-萘甲酸、1-甲基-2-萘甲酸、3-甲基-2-萘甲酸、4-甲基-2-萘甲酸、5-甲基-2-萘甲酸、6-甲基-2-萘甲酸、7-甲基-2-萘甲酸、8-甲基-2-萘甲酸、1,2-萘二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、1,6-萘二甲酸、1,7-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、2,4-萘二甲酸、2,5-萘二甲酸、

2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、2,8-萘二甲酸、2-羟基-1-萘甲酸、3-羟基-1-萘甲酸、4-羟基-1-萘甲酸、5-羟基-1-萘甲酸、6-羟基-1-萘甲酸、7-羟基-1-萘甲酸、8-羟基-1-萘甲酸、1-羟基-2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、4-羟基-2-萘甲酸、5-羟基-2-萘甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、7-羟基-2-萘甲酸、8-羟基-2-萘甲酸、1,2,4,5-萘四甲酸、2,3-二羟基-1-萘甲酸、2,4-二羟基-1-萘甲酸、2,5-二羟基-1-萘甲酸、2,6-二羟基-1-萘甲酸、2,7-二羟基-1-萘甲酸、2,8-二羟基-1-萘甲酸、3,4-二羟基-1-萘甲酸、3,5-二羟基-1-萘甲酸、3,6-二羟基-1-萘甲酸、3,7-二羟基-1-萘甲酸、3,8-二羟基-1-萘甲酸、4,5-二羟基-1-萘甲酸、4,6-二羟基-1-萘甲酸、4,7-二羟基-1-萘甲酸、4,8-二羟基-1-萘甲酸、5,6-二羟基-1-萘甲酸、5,7-二羟基-1-萘甲酸、5,8-二羟基-1-萘甲酸、6,7-二羟基-1-萘甲酸、6,8-二羟基-1-萘甲酸、7,8-二羟基-1-萘甲酸、1,3-二羟基-2-萘甲酸、1,4-二羟基-2-萘甲酸、1,5-二羟基-2-萘甲酸、1,6-二羟基-2-萘甲酸、1,7-二羟基-2-萘甲酸、1,8-二羟基-2-萘甲酸、3,4-二羟基-2-萘甲酸、3,5-二羟基-2-萘甲酸、3,6-二羟基-2-萘甲酸、3,8-二羟基-2-萘甲酸、4,5-二羟基-2-萘甲酸、4,6-二羟基-2-萘甲酸、4,7-二羟基-2-萘甲酸、4,8-二羟基-2-萘甲酸、5,6-二羟基-2-萘甲酸、5,7-二羟基-2-萘甲酸、5,8-二羟基-2-萘甲酸、6,7-二羟基-2-萘甲酸、6,8-二羟基-2-萘甲酸、7,8-二羟基-2-萘甲酸等萘甲酸化合物及它们的酯(例如,C1~C6烷基酯)；

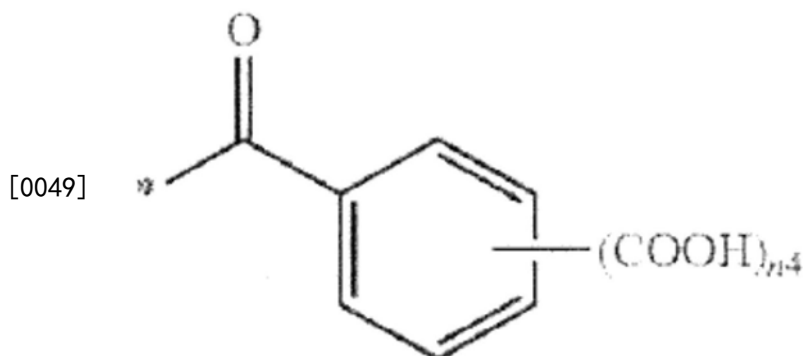
[0043] 环己甲酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,1-环己烷二甲酸等环己烷羧酸化合物；1,2-十氢萘二甲酸、1,3-十氢萘二甲酸、1,4-十氢萘二甲酸、1,5-十氢萘二甲酸、1,6-十氢萘二甲酸、1,7-十氢萘二甲酸、1,8-十氢萘二甲酸等萘二羧酸化合物；及它们的酯(例如,C1~C6烷基酯)。

[0044] 这些芳香族羧酸化合物可单独使用或将两种以上组合使用。

[0045] 合适的杂环羧酸的例子包括但不限于呋喃甲酸、噻吩甲酸、吡咯甲酸、吡嗪甲酸、烟酸、异烟酸、吡啶甲酸及它们的酯(例如,C1~C6烷基酯)。这些杂环羧酸化合物可单独使用或将两种以上组合使用。上述羧酸衍生物中,可以使用由下述式(IV-1)或(IV-2)表示的芳香族(杂环式)羧酸。



[0048] R13及R14表示C1~C6烷基、C1~C6烷氧基、硝基、羟基或由下式表示的基团。

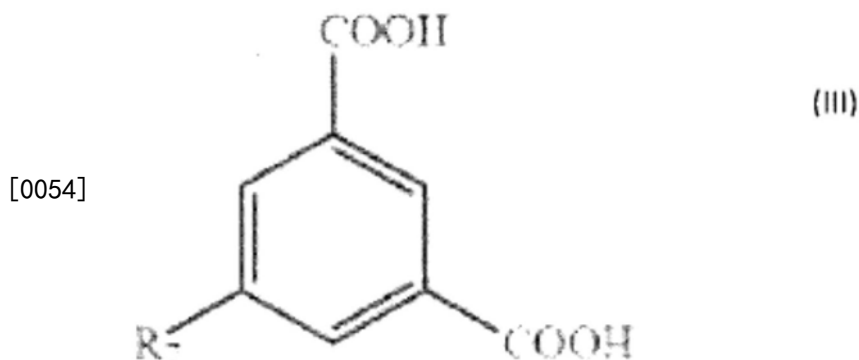


[0050] (式中, n_4 表示 1 或 2 的整数, * 表示键合位置)

[0051] Y 表示 CH 或 N 原子, m_1 表示 0 至 2 中的任一整数, m_2 表示 0~4 中的任一整数, n_2 表示 1~4 中的任一整数, n_3 表示 1~4 中的任一整数。C1~C6 烷基可以是 C1~C4 烷基, 并任选具有取代基。合适的 C1~C6 烷基的具体例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、环丙基甲基、戊基、异戊基、2-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、己基、异己基、4-甲基戊基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1-甲基戊基、3,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基。

[0052] C1~C6 烷氧基可以是 C1~C4 烷氧基, 可任选具有至少一个取代基。合适的 C1~C6 烷氧基的具体例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、2-甲基丁氧基、1-乙基丙氧基、2-乙基丙氧基、新戊氧基、己氧基、4-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-甲基戊氧基、3,3-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、1,1-二甲基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基。

[0053] 这些中, 特别地, 可使用由式 (III) 表示的间苯二甲酸化合物。

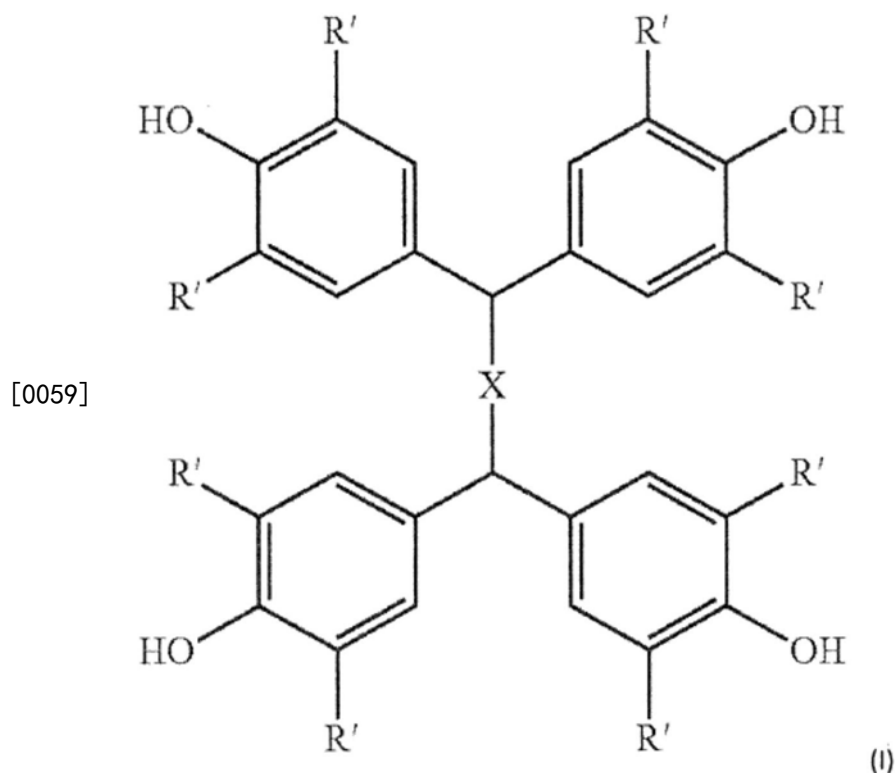


[0055] 式中, R_7 表示 C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、硝基或羟基。合适的 C1~C6 烷基及合适的 C1~C6 烷氧基的例子包括与针对式 (IV-1) 及 (IV-2) 的 R_{13} 及 R_{14} 而例举的基团相同的基团。

[0056] 具体而言, 由式 (III) 表示的间苯二甲酸化合物可以是 5-羟基间苯二甲酸或 5-硝基间苯二甲酸。

[0057] 四苯酚

[0058] 本发明中使用的四苯酚化合物可以是由通式 (I) 表示的化合物。

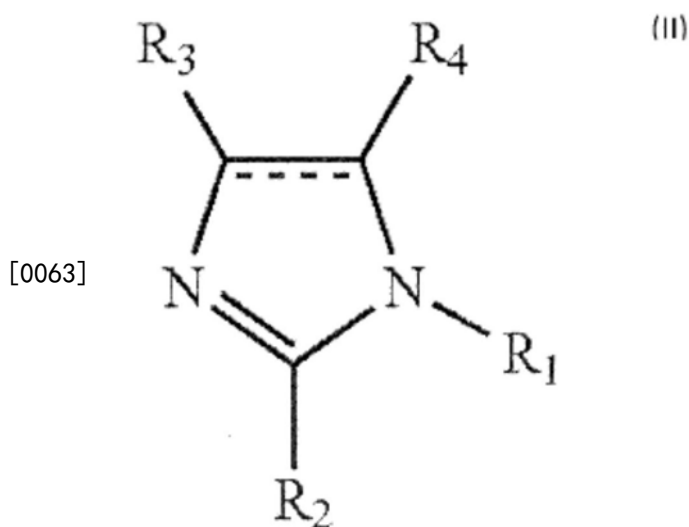


[0060] 式中, X表示 $(CH_2)_n$, n表示0、1、2或3, 各R'彼此可以相同也可以不同, 各R'的例子可包括: 氢原子; 甲基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正己基、环己基等C1~C6低级烷基; 可被卤素原子、低级烷基等取代的苯基; 氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子; 甲氧基、乙氧基、叔丁氧基等C1~C6低级烷氧基。本发明中使用的四苯酚没有特别限定, 但优选为由通式(I)表示的化合物, 四苯酚的具体例子可包括1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-甲基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-氯-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3,5-二氯-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-溴-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3,5-二溴-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-叔丁基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-氟-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3,5-二氟-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-甲氧基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3,5-二甲氧基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-氯-5-甲基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-溴-5-甲基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-甲氧基-5-甲基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-氯-5-溴-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(3-氯-5-苯基-4-羟基苯基)乙烷、1,1,2,2-四[(4-羟基-3-苯基)苯基]乙烷、1,1,3,3-四(4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3-溴-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3,5-二苯基-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3-甲氧基-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3,5-二甲氧基-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、1,1,3,3-四(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、1,1,4,4-四(4-羟基苯基)丁烷、1,1,4,4-四(3-甲基-4-羟基苯基)丁烷、1,1,4,4-四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丁烷、1,1,4,4-四(3-氯-4-羟基苯基)丁烷、1,1,

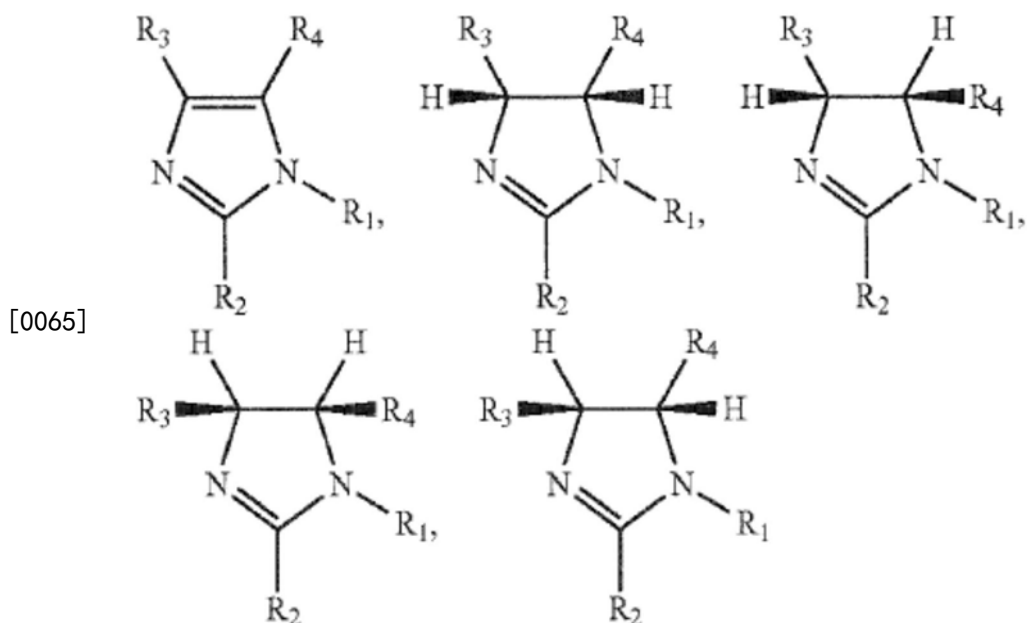
4,4-四(3,5-二氯-4-羟基苯基)丁烷、1,1,4,4-四(3-甲氧基-4-羟基苯基)丁烷、1,1,4,4-四(3,5-二甲氧基-4-羟基苯基)丁烷、1,1,4,4-四(3-溴-4-羟基苯基)丁烷、1,1,4,4-四(3,5-二溴-4-羟基苯基)丁烷、1,1,4,4-四(3-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷、1,1,4,4-四(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丁烷。这些四苯酚化合物可单独使用或将两种以上组合使用。

[0061] 咪唑/咪唑啉

[0062] 笼形络合物的环氧树脂固化促进成分为咪唑或咪唑啉。可以使用不同咪唑的组合、不同咪唑啉的组合及一种或多种咪唑与一种或多种咪唑啉的组合。在本发明的一个实施方式中,环氧树脂固化促进剂为由下述式(II)表示的咪唑化合物或咪唑啉化合物。



[0064] 具体而言,在本发明的各种实施方式中,式(II)可具有以下结构。



[0066] 式中, R_1 表示氢原子、C1~C10烷基、芳基、芳基烷基或氰乙基。

[0067] C1~C10烷基可以是C1~C6烷基,并任选具有至少一个取代基。合适的C1~C10烷基的具体例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、壬基、异壬基、癸基。

[0068] 芳基可以是单环式或多环式的芳基。此处,在多环式芳基的情况下,芳基这样的术

语除包括完全不饱和基团以外还包括部分饱和基团。芳基的例子包括苯基、萘基、蒽基、茚基、茚满基、四氢化萘基。这些基团之中,可使用C6~C10芳基。此外,芳基任选具有一个或多个取代基。芳基烷基这样的术语的含义是芳基与烷基彼此键合而成的基团。芳基烷基的例子包括苄基、苯乙基、3-苯基正丙基、1-苯基正己基、萘-1-基甲基、萘-2-基乙基、1-萘-2-基正丙基、茚-1-基甲基。这些基团之中,可使用C6~C10芳基/C1~C6烷基。此外,芳基烷基可任选具有一个或多个取代基。

[0069] R_2 至 R_4 彼此独立地表示氢原子、硝基、卤素原子、C1~C20烷基、经羟基取代的C1~C20烷基、芳基、芳基烷基或C1~C20酰基。合适的C1~C20烷基的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、壬基、异壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基。可以使用C1~C10烷基。芳基及芳基烷基的例子包括与 R_1 的基团相同的基团。C1~C20酰基这样的术语的含义是氢原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂芳基等与羰基键合而成的基团。合适的酰基的例子包括:甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、3-甲基壬酰基、8-甲基壬酰基、3-乙基辛酰基、3,7-二甲基辛酰基、十一酰基、十二酰基、十三酰基、十四酰基、十五酰基、十六酰基、1-甲基十五酰基、14-甲基十五酰基、13,13-二甲基十四酰基、十七酰基、15-甲基十六酰基、十八酰基、1-甲基十七酰基、十九酰基、二十酰基、二十一酰基等烷基羰基;丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烯丙基羰基、肉桂酰基等链烯基羰基;乙炔基羰基、丙炔基羰基等炔基羰基;苯甲酰基、萘基羰基、联苯基羰基、蒽基羰基(anthracenyl carbonyl group)等芳基羰基;2-吡啶基羰基、噻吩基羰基等杂芳基羰基。这些基团之中,可使用C1~C20酰基(包含羰基)及C1~C6酰基。由式(II)表示的合适的咪唑化合物的具体例子包括咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑。由式(II)表示的合适的咪唑啉化合物的例子包括2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉、2-十一烷基咪唑啉、2-十七烷基咪唑啉、2-乙基咪唑啉、2-1-丙基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、2-苯基-4-甲基咪唑啉、2-甲基咪唑啉或2-苯基咪唑啉。

[0070] 适合用于本发明的特别的笼形络合物的具体例子包括但不限于1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷与2-乙基-4-甲基咪唑的络合物、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷与2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑的络合物、5-硝基间苯二甲酸与2-乙基-4-甲基咪唑的络合物、5-硝基间苯二甲酸与2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑的络合物、5-羟基间苯二甲酸与2-乙基-4-甲基咪唑的络合物、5-羟基间苯二甲酸与2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑的络合物及它们的组合。

[0071] 上述羧酸或四苯酚化合物与环氧树脂固化促进剂(咪唑、咪唑啉)之比没有特别限定,只要能得到笼形络合物即可,但在本发明的各种实施方式中,相对于1摩尔的羧酸/四苯酚化合物,在笼形络合物中存在0.1~5摩尔(或0.5~4摩尔)的环氧树脂固化促进剂。

[0072] 笼形络合物可以以颗粒形式配合于环氧树脂组合物。认为笼形络合物的粒径(平均直径)没有特别限定,通常为0.01微米~80微米。在其他实施方式中,笼形络合物的粒径为0.01微米~30微米或0.1微米~20微米。

[0073] 适用于本发明的类型的笼形络合物、及这样的络合物的制备方法在本技术领域是已知的,并被记载于例如下述美国专利(其出于一切目的而通过引用整体并入本文)中:美国专利第6,727,325号,美国专利第8,653,160号,美国专利第8,735,529号。合适的笼形络合物也可从商业来源获取,例如Nisso America Inc.出售的Nissocure TIC-188。Nisso America Inc.及其母公司Nippon Soda还销售适用于本发明的其他笼形络合物。在本发明中,可使用不同笼形络合物的混合物(组合)。

[0074] 环氧树脂

[0075] 在一个实施方式中,环氧树脂没有特别限定,只要不损害本发明的效果即可。可以将单官能、双官能和高官能(或多官能)的环氧树脂以及它们的混合物用作环氧树脂。

[0076] 这些环氧树脂(环氧类)可以由胺类(使用二胺与包含至少一个氨基及至少一个羟基的化合物而制备的环氧树脂,例如四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基二氨基二苯醚、四缩水甘油基二氨基二苯砜、四缩水甘油基二氨基二苯基酰胺(tetraglycidyl diaminodiphenylamide)、三缩水甘油基对氨基苯酚、三缩水甘油基间氨基苯酚、三缩水甘油基氨基甲酚、四缩水甘油基苯二甲胺、它们的卤代物、炔醇取代物、氢化物等)、苯酚类(双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚R型环氧树脂、线型酚醛型环氧树脂、甲酚醛型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂等)、萘型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、具有联苯骨架的环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、具有茚骨架的环氧树脂及具有碳-碳双键的化合物(脂环式环氧树脂等)等前体进行制备。需要说明的是,环氧树脂不限于上述例子。还可以使用将上述环氧树脂进行卤代而制备的卤代环氧树脂。此外,在热固性树脂基质的制备中,可以使用两种或多种上述环氧树脂的混合物、以及缩水甘油基苯胺、缩水甘油基甲苯胺或其他缩水甘油基胺(特别是缩水甘油基芳香族胺)等具有一个环氧基的化合物、即单环氧化合物。

[0077] 四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷树脂的可商业获得的产品的例子包括“Sumiepoxy(注册商标)”ELM434(住友化学(株)制)、YH434L(Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.制)、“jER(注册商标)”604(三菱化学(株)制)、“Araldite(注册商标)”MY720、MY721(它们由Huntsman Advanced Materials公司制造)。

[0078] 四缩水甘油基二氨基二苯砜的可商业获得的产品的例子包括TG3DAS(小西化学工业(株)制)。

[0079] 三缩水甘油基氨基苯酚或三缩水甘油基氨基甲酚树脂的可商业获得的产品的例子包括“Sumiepoxy(注册商标)”ELM100(住友化学(株)制)、“Araldite(注册商标)”MY0500、MY0510、MY0600、MY610(它们由Huntsman Advanced Materials公司制造)、“jER(注册商标)”630(三菱化学(株)制)。

[0080] 四缩水甘油基苯二甲胺及其氢化物的可商业获得的产品的例子包括TETRAD-X、TETRAD-C(它们由三菱气体化学(株)制造)。

[0081] 双酚A型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER(注册商标)”825、“jER(注册商标)”828、“jER(注册商标)”834、“jER(注册商标)”1001、“jER(注册商标)”1002、“jER(注册商标)”1003、“jER(注册商标)”1003F、“jER(注册商标)”1004、“jER(注册商标)”1004AF、“jER(注册商标)”1005F、“jER(注册商标)”1006FS、“jER(注册商标)”1007、“jER(注册商标)”1009、“jER(注册商标)”1010(它们由三菱化学(株)制造)。溴代双酚A型环氧树脂

的可商业获得的产品的例子包括“jER (注册商标)”505、“jER (注册商标)”5050、“jER (注册商标)”5051、“jER (注册商标)”5054、“jER (注册商标)”5057 (它们由三菱化学(株)制造)。氢化双酚A型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括ST5080、ST4000D、ST4100D、ST5100 (它们由Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.制造)。

[0082] 双酚F型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER (注册商标)”806、“jER (注册商标)”807、“jER (注册商标)”4002P、“jER (注册商标)”4004P、“jER (注册商标)”4007P、“jER (注册商标)”4009P、“jER (注册商标)”4010P (它们由三菱化学(株)制造)、“EPOTOHTO (注册商标)”YDF2001、“EPOTOHTO (注册商标)”YDF2004 (它们由Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.制造)。四甲基-双酚F型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括YSLV-80XY (Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.制)。

[0083] 双酚S型环氧树脂的一个例子是“Epiclon (注册商标)”EXA-154 (DIC (株) 制)。

[0084] 线型酚醛型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER (注册商标)”152、“jER (注册商标)”154 (它们由三菱化学(株)制造)、“Epiclon (注册商标)”N-740、N-770、N-775 (它们由DIC (株) 制造)。

[0085] 甲酚醛型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“Epiclon (注册商标)”N-660、N-665、N-670、N-673、N-695 (它们由DIC (株) 制造),EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S (它们由日本化药(株)制造)。

[0086] 间苯二酚型环氧树脂的可商业获得的产品的一个例子是“Denacol (注册商标)”EX-201 (Nagase Chemtex株式会社(株) 制造)。

[0087] 萘型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括HP-4032、HP4032D、HP-4700、HP-4710、HP-4770、EXA-4701、EXA-4750、EXA-7240 (它们由DIC (株) 制造)。

[0088] 三苯基甲烷型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER (注册商标)”1032S50 (三菱化学(株) 制)、“Tactix (注册商标)”742 (Huntsman Advanced Materials公司制)、EPPN-501H (日本化药(株) 制造)。

[0089] 双环戊二烯型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“Epiclon (注册商标)”HP7200、HP7200L、HP7200H、HP7200HH (它们由DIC (株) 制造)、“Tactix (注册商标)”558 (Huntsman Advanced Materials公司制)、XD-1000-1L、XD-1000-2L (它们由日本化药(株) 制造)。

[0090] 具有联苯骨架的环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER (注册商标)”YX4000H、YX4000、YL6616 (它们由三菱化学(株) 制造)、NC-3000 (日本化药(株) 制造)。

[0091] 异氰酸酯改性环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括具有噁唑烷酮环的AER4152 (Asahi Kasei Epoxy Co.,Ltd.制造) 及ACR1348 (ADEKA公司制)。

[0092] 具有茚骨架的环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括PG-100、CG-200、EG-200 (它们由Osaka Gas Chemicals Co.,Ltd制造)、LME10169 (Huntsman Advanced Materials公司制)。

[0093] 缩水甘油基苯胺的可商业获得的产品的例子包括GAN (日本化药(株) 制)。

[0094] 缩水甘油基甲苯胺的可商业获得的产品的例子包括GOT (日本化药(株) 制)。

[0095] 环氧树脂可含有完全固化后的玻璃化转变温度(Tg) 为至少120℃或更高或者至少150℃或更高的环氧树脂。所谓完全固化树脂是固化度为95%或更高的固化树脂。

[0096] 为了在固化时得到高的耐热性,环氧树脂可包含三缩水甘油基胺类、四缩水甘油基胺类、线型酚醛型环氧树脂、甲酚醛型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、具有联苯骨架的环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、脂环式环氧树脂、三苯基甲烷环氧树脂、及具有茛骨架的环氧树脂。

[0097] 另外,从高的耐热性和机械性能的观点考虑,环氧树脂也可包含三缩水甘油基胺类、四缩水甘油基胺类、萘型环氧树脂、具有联苯骨架的环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、脂环式环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、及具有茛骨架的环氧树脂。

[0098] 另外,从高的耐热性、机械性能、及包含环氧树脂组合物与增强纤维的FRP材料的表面品质的观点考虑,环氧树脂可包含三缩水甘油基胺类及四缩水甘油基胺类。

[0099] 在一个实施方式中,可含有第一双酚型环氧树脂作为环氧树脂的成分,没有特别限定,只要是经环氧化的双酚型的材料即可。

[0100] 第一双酚型环氧树脂的例子包括双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚R型环氧树脂和它们的卤代物、炔醇取代物、氢化物。另外,可以使用选自上述环氧树脂中的任一者中的至少1种环氧树脂。

[0101] 在一些实施方式中,环氧树脂可包含EEW为500g/eq~10000g/eq或500g/eq~1500g/eq、且以相对于每100重量份的全部环氧树脂而言为10~40重量份或10~25重量份的量存在的第一双酚型环氧树脂。如果EEW为至少500g/eq,则经固化的环氧树脂组合物可具有高伸长性和高耐冲击性。如果EEW不多于5000g/eq,则经固化的环氧树脂组合物可具有高耐热性。第一双酚型环氧树脂可单独具有上述EEW,也可以是分别具有大于500的EEW的两种以上的双酚型环氧树脂的组合。平均EEW的计算方法如下所述。例如,可以将 W_x (E_x (g/eq) 的环氧树脂的重量份)、 W_y (E_y (g/eq) 的环氧树脂的重量份)、 W_z (E_z (g/eq) 的环氧树脂的重量份)组合,利用下述等式来计算平均EEW。

[0102]
$$\text{平均EEW} = (W_x + W_y + W_z) / (W_x/E_x + W_y/E_y + W_z/E_z)$$

[0103] 式中, W 等于各种环氧树脂的重量百分比, E 是指各环氧树脂的EEW。

[0104] 在其他实施方式中,环氧树脂可包含EEW为150~200的第二双酚型环氧树脂。若在环氧树脂组合物中包含第二双酚型环氧树脂,则组合物将变得易于含浸于纤维,从而得到具有高强度的FRP材料。此外,若在环氧树脂组合物中包含第二双酚型环氧树脂,则第一双酚型环氧树脂能够与其他环氧树脂及/或热塑性树脂相容,并且能够得到在固化树脂中具有完全均匀特性的经固化环氧树脂组合物。在一些实施方式中,环氧树脂可含有EEW为500g/eq~1000g/eq或500g/eq~750g/eq、且以相对于每100重量份的全部环氧树脂而言为10~40重量份或10~25重量份的量的第一双酚型环氧树脂。若使用这样的第一双酚型环氧树脂,则第一双酚型环氧树脂能够与其他环氧树脂及/或热塑性树脂相容,并且能够得到在固化树脂中具有完全均匀特性的经固化环氧树脂组合物。

[0105] 在本发明中,将双氰胺(或多种双氰胺的组合)用作固化剂。若使用双氰胺作为固化剂,则环氧树脂组合物具有高保存稳定性,并且经固化环氧树脂组合物具有高耐热性。

[0106] 双氰胺的量相对于每100重量份的全部环氧树脂而言可以在3~7重量份的范围内。若双氰胺的量为至少3重量份,则经固化环氧树脂组合物可具有高耐热性。若双氰胺的量不超过7重量份,则经固化环氧树脂组合物可具有高伸长性。

[0107] 适用于本发明的双氰胺的可商业获得的产品的例子包括DICY-7、DICY-15(它们由

三菱化学(株)制造)，“Dyhard(注册商标)”100S(AlzChem Trostberg GmbH制造)。在本发明的一个实施方式中，使用微粉级的双氰胺。

[0108] 在本发明的其他实施方式中，可以在不损害本发明的效果的范围内向环氧树脂组合物中添加双氰胺以外的任意固化剂。合适的固化剂的例子包括聚酰胺类、酰胺基胺类(例如，氨基苯甲酰胺类、氨基苯甲酰苯胺类和氨基苯磺酰胺类等芳香族酰胺基胺类)、芳香族二胺类(例如二氨基二苯甲烷、二氨基二苯砜[DDS])、氨基苯甲酸酯类(例如丙二醇二对氨基苯甲酸酯(trimethylene glycol di-p-aminobenzoate)和新戊二醇二对氨基苯甲酸酯(neopentyl glycol di-p-amino-benzoate)、脂肪族胺类(例如三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺)、脂环式胺类(例如异佛尔酮二胺(isophorone diamine))、咪唑衍生物类、胍类(例如四甲基胍)、羧酸酐类(例如甲基六氢邻苯二甲酸酐)、羧酸酰肼类(例如己二酰肼)、线型酚醛型树脂(phenol-novolac resins)及甲酚醛型树脂、羧酸酰胺类、多酚类化合物、多硫化化合物类和硫醇类以及路易斯酸和碱(例如，三氟化硼乙胺、三(二乙基氨基甲基)苯酚)。此外，可使用这些固化剂中的一种以上。

[0109] 在本发明中，芳香族脲被用作为用于环氧树脂与固化剂的反应及/或环氧树脂的自聚合的固化促进剂。已经发现，若使用芳香族脲作为固化促进剂，则环氧树脂组合物具有高保存稳定性，且经固化环氧树脂组合物具有高耐热性。

[0110] 不希望受限于理论，但认为笼形络合物和芳香族脲一同针对环氧树脂组合物作为潜伏性热活化型固化促进剂发挥功能，其中，芳香族脲降低固化起始温度，笼形络合物降低固化结束温度，结果，能够在保持环氧树脂组合物的潜伏性、加工性的同时，缩短总固化时间。

[0111] 芳香族脲的量相对于每100重量份的全部环氧树脂而言可以在0.5~7重量份的范围内。若芳香族脲的量为至少0.5重量份，则经固化环氧树脂组合物具有高耐热性。如果芳香族脲的量不超过7重量份，则环氧树脂组合物具有高保存稳定性。

[0112] 合适的芳香族脲的例子包括含有至少一个脲基($\text{NC}(=\text{O})\text{N}$)及至少一个芳香族基团(例如，苯基、取代苯基、萘基等)的化合物。在一个实施方式中，至少一个芳香环与脲基的氮原子直接键合。合适的芳香族脲的例子包括N,N-二甲基-N'-(3,4-二氯苯基)脲、甲苯双(二甲基脲)、4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)、N-(4-氯苯基)N,N-二甲基脲、3-苯基-1,1-二甲基脲。可商业获得的芳香族脲的例子包括DCMU99(Hodogaya Chemical Co., Ltd.制造)、“Omicure(注册商标)”24、24M、52、94(它们由CVC THERMOSET SPECIALTIES制造)。这些中，为了获得快速固化性，可使用每1分子中具有超过1个的脲基的芳香族脲。可以使用2种或多种不同的芳香族脲的混合物(组合)。

[0113] 在本发明的其他实施方式中，可以在不损害本发明的效果的范围内添加芳香族脲以外的任意固化促进剂。上述固化促进剂的例子包括三氟化硼吡啶、对叔丁基邻苯二酚(p-t-butylcatechol)、磺酸酯化合物(例如，对甲苯磺酸乙酯、对甲苯磺酸异丙酯、对甲苯磺酸甲酯)、叔胺及其盐、咪唑及其盐、含磷固化促进剂、金属羧酸盐、路易斯酸和Bronsted酸及它们的盐。

[0114] 可商业获得的咪唑化合物或其衍生物的例子包括2MZ、2PZ和2E4MZ(它们由Shikoku Chemicals Corporation制造)。合适的路易斯酸催化剂的例子包括三卤化硼和碱的络合物(例如三氟化硼吡啶络合物、三氟化硼单乙基胺络合物、三氟化硼三乙醇胺络合

物、三氯化硼辛基胺络合物)。

[0115] 在本发明的某些实施方式中,可以在不损害本发明的效果的范围内向环氧树脂组合物中添加任意的热塑性树脂。合适的热塑性树脂的例子包括可溶于环氧树脂中的热塑性树脂以及有机颗粒(例如橡胶颗粒和热塑性树脂颗粒)。作为可溶于环氧树脂中的热塑性树脂,可使用具有能与氢键合的官能团(其可具有改善树脂与增强纤维的粘合性的效果)的热塑性树脂。在环氧树脂中可溶、且具有能与氢键合的官能团的热塑性树脂的例子包括具有一个或多个醇羟基的热塑性树脂、具有一个或多个酰胺键的热塑性树脂、和具有一个或多个磺酰基的热塑性树脂。

[0116] 具有羟基的热塑性树脂的例子包括聚乙烯醇缩醛树脂(例如,聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛)、聚乙烯醇、苯氧基树脂。具有酰胺键的热塑性树脂的例子包括聚酰胺、聚酰亚胺、聚乙烯吡咯烷酮。具有一个或多个磺酰基的热塑性树脂的例子是聚砒。聚酰胺、聚酰亚胺及聚砒可在其主链中具有醚键和羰基等官能团。聚酰胺可在酰胺基的氮原子上具有取代基。

[0117] 可商业获得的可溶于环氧树脂中、并且具有能与氢键合的官能团的热塑性树脂的例子包括:“Denkabutyral(注册商标)”和“Denkaformal(注册商标)”(它们由Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha制造)和“Vinylec(注册商标)”(由JNC Corporation制造),它们为聚乙烯醇缩醛树脂;“UCAR(注册商标)”PKHP(由Union Carbide Corporation制造),其为聚氧树脂;“Macromelt(注册商标)”(由Henkel-Hakusui Corporation制造)和“Amilan(注册商标)”CM400Q(由Toray Industries Inc.制造),它们是聚酰胺树脂;“Ultem(注册商标)”(由General Electric Co.,Ltd.制造)和“Matrimid(注册商标)”5218(由Ciba Inc.制造),它们是聚酰亚胺;“Sumikaexcel(注册商标)”(由Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造)和“UDEL(注册商标)”(由Solvay Advanced Polymers Kabushiki Kaisha制造),它们是聚砒;以及“Luviskol(注册商标)”(由BASF Japan Ltd.制造),其为聚乙烯吡咯烷酮。

[0118] 丙烯酸树脂具有与环氧树脂的高非相容性(incompatibility),因此可适用于控制粘弹性。丙烯酸树脂的可商业获得的产品的例子包括“Dianal(注册商标)”BR系列(由Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造)、“Matsumoto Microsphere(注册商标)”M、M100和M500(它们由Matsumoto Yushi-Seiyaku Co.,Ltd.制造)和“Nanostrength(注册商标)”E40F、M22N和M52N(它们由Arkema制造)。

[0119] 还可添加橡胶颗粒。对于橡胶颗粒而言,从操作性的观点来看,可使用交联橡胶颗粒和不同聚合物在交联橡胶颗粒表面上接枝共聚而制造的核-壳橡胶颗粒。

[0120] 可商业获得的交联橡胶颗粒的例子包括FX501P(由Japan Synthetic Rubber Corporation制造)(其包含经羧基修饰的丁二烯-丙烯腈共聚物的交联产物),和CX-MN系列(由Nippon Shokubai Co.,Ltd.制造)和YR-500系列(由Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.制造)(它们每种均包含丙烯酸橡胶微粒)。

[0121] 核-壳橡胶颗粒的可商业获得的产品的例子包括“Paraloid(注册商标)”EXL-2655(由Kureha Corporation制造)(其包含丁二烯-甲基丙烯酸烷基酯-苯乙烯共聚物),“Staphyloid(注册商标)”AC-3355和TR-2122(它们由Takeda Pharmaceutical Co.,Ltd.制造)(它们每种均包含丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物),“PARALOID(注册商标)”EXL-2611和EXL-3387(它们由Rohm&Haas制造)(它们每种均包含丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物)

和“Kane Ace (注册商标)”MX系列(由Kaneka Corporation制造)。

[0122] 可使用聚酰胺颗粒和聚酰亚胺颗粒作为热塑性树脂颗粒。可商业获得的合适的聚酰胺颗粒的例子包括SP-500(由Toray Industries Inc.制造)和“Orgasol (注册商标)”(由Arkema制造)。

[0123] 在本发明的某些实施方式中,可以在不损害本发明的效果的范围内添加任意种类的无机颗粒。合适的无机颗粒的例子包括金属氧化物颗粒、金属颗粒和矿物质颗粒。无机颗粒可用于改善经固化环氧树脂组合物的一些功能,以及用于向经固化环氧树脂组合物赋予一些功能。这样功能的例子包括表面硬度、防粘连性、耐热性、阻隔性、导电性、防静电性、电磁波吸收性、UV遮蔽性、韧性、耐冲击性、和低线性热膨胀系数。

[0124] 合适的金属氧化物的例子包括氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化锌、氧化锡、氧化铟、氧化铝、氧化锑、氧化铯、氧化镁、氧化铁、掺锡氧化铟(ITO)、掺锑氧化锡和掺氟氧化锡。

[0125] 合适的金属的例子包括金、银、铜、铝、镍、铁、锌和不锈钢。合适的矿物质的例子包括蒙脱石、滑石、云母、勃姆石、高岭土、绿土(smeectite)、硬硅钙石(xonotlite)、蛭石(vermiculite)和绢云母(sericite)。

[0126] 其他合适的无机材料的例子包括炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、石墨烯、氢氧化铝、氢氧化镁、玻璃珠、玻璃鳞片和玻璃球。

[0127] 可使用任何尺寸的无机颗粒,例如,无机颗粒可具有在1nm~10μm的范围内的尺寸。可使用任何形状的无机颗粒,例如,无机颗粒可以为球状、针状、板状、气球状或中空状。无机颗粒可直接作为粉末使用,或者作为在溶剂中的分散体系(例如溶胶或胶体)使用。

[0128] 此外,可通过偶联剂处理无机颗粒的表面,以改善其分散性和与环氧树脂的表面亲和性。

[0129] 对于本发明的各种实施方式而言,环氧树脂组合物除包含上述材料以外还可包含任意的其他材料,只要不损害本发明的效果即可。其他材料的例子包括脱模剂、表面处理剂、阻燃剂、抗菌剂、匀染剂、消泡剂、触变剂、热稳定剂、光稳定剂、UV吸收剂、颜料、偶联剂和金属烷氧化物。

[0130] 在本发明的其他实施方式中,环氧树脂组合物在于163℃加热0.5分钟后能够达到至少10%的固化度,或者在于163℃加热5分钟或更少后能够达到至少50%的固化度。由此,能够实现FRP材料的高速制造。

[0131] 环氧树脂组合物的固化度可以通过测定固化循环中的树脂的扭矩上升、即S' 从而以实验的方式进行确定。此处,100%固化度与于固化温度扭矩的上升达到平衡且上升停止的点(S' final)相等。S' final可通过下述方式进行测定:使用动态机械流变测试仪(例如,由AlphaTechnologies制造的APA2000),以50℃/分钟的速度从室温加热至163℃,于163℃保持至少30分钟。将S' final作为在大于1分钟且小于2分钟的期间S' 开始上升的点。可将该点视为100%固化的点。然后,通过使用该点的S' 值(S' t)来求出固化中的任意时刻点的固化度。然后,使用以下的等式来计算经固化环氧树脂组合物的固化度。

$$[0132] \quad \text{固化度} = 100 - [(S'_{\text{final}} - S'_t) \times \frac{100}{S'_{\text{final}}}]$$

[0133] 在本发明的其他一些实施方式中,环氧树脂组合物于65℃保持2小时后可具有低于初始粘度3倍的粘度增加(viscosity increase)。这样的特性从纤维增强预浸料坯的制

造性的观点考虑是有利的。

[0134] 在本发明中,粘度是指复合粘弹性模量 η^* ,所述复合粘弹性模量 η^* 如下测定,即,使用动态粘弹性测定装置(ARES,由TA Instruments制造)及直径为40mm的圆形平行板(circular parallel plates),在以2°C/min的速率单调升温的同时,以0.5Hz的频率和1mm的间隔长度进行测定。

[0135] 树脂的“粘度增加”通过下述方式进行测定:按照与粘度测定相同的方法,设定粘弹性装置(ARES,由TA Instruments制造)的参数,于65°C的温度保持2小时。粘度增加使用下式进行计算。

$$[0136] \quad \text{粘度增加} = \frac{\eta^*_{\text{final}}}{\eta^*_{\text{initial}}}$$

[0137] η^*_{initial} 为65°C时的树脂的初始粘度

[0138] η^*_{final} 为于65°C保持2小时后的树脂的最终粘度

[0139] 若2小时后的粘度增加低于3,则认为潜伏性良好。

[0140] 本说明书中的经固化环氧树脂组合物的玻璃化转变温度(T_g)通过下文所述的方法来测定。从经固化环氧树脂组合物板上切出宽10mm和长60mm的样品。然后使用动态粘弹性测定装置(ARES,由TA Instruments制造)以1.0Hz扭转模式、通过遵循SACMA SRM 18R-94将样品以5°C/min的速率加热至50°C~250°C的温度来对样品的 T_g 进行测定。通过在温度-存储弹性模量曲线上找到从玻璃化区域到橡胶区域的过渡区域的切线与玻璃区域的切线的交点来确定 T_g ,该交点所对应的温度被认为是玻璃化转变温度,其也被称为 G' T_g 。

[0141] 经固化环氧树脂组合物的实施方式可具有一个或多个粘性模量(G'')峰。各个峰的高度通过将峰高度(以MPa表示)减去峰之前的相应的谷来计算。如果这些峰中任何一个的高度低于15MPa,则 G' 曲线上相应的转变就不被用于计算 T_g 。

[0142] 在本发明中,FRP材料的 T_g 通过使用厚度约为0.6mm的FRP材料、按照与经固化环氧树脂组合物的 T_g 测定方法相同的方法来测定。

[0143] 当将本发明的环氧树脂组合物用作预浸料坯的基质树脂时,为了改善加工性(包括粘着性、悬垂性),80°C时的组合物的粘度可为0.5~200Pa·s,在其他实施方式中,也可以为5~50Pa·s。

[0144] 当将本发明的环氧树脂组合物用作预浸料坯的基质树脂时,为了在FRP材料中得到A级表面,环氧树脂组合物的最低粘度可不超过50mPa·s。另外,达到环氧树脂组合物的最低粘度所需的时间应该为至少36分钟,当为该时间时,容易在FRP材料中达成A级表面。

[0145] 在本发明的一些实施方式中,可以获得弹性模量为2.5~5.0GPa的经固化环氧树脂组合物。若当弹性模量为至少2.5GPa,则FRP材料可具有高强度。若弹性模量不超过5.0GPa,则FRP材料可具有高的耐冲击性。

[0146] 在本发明的一些实施方式中,经固化环氧树脂组合物具有至少0.4MPa·m^{0.5}的树脂韧性(K_{Ic}),在其他实施方式中为至少0.6MPa·m^{0.5},在其他实施方式中为至少0.8MPa·m^{0.5}。当树脂韧性为至少0.4MPa·m^{0.5}时,FRP材料可具有高的耐冲击性。

[0147] 在本发明的环氧树脂组合物的制备中,可有利地使用捏合机、行星式混合仪、三辊轧机(triple roll mill)、双螺杆挤出机等。将环氧树脂投入装置后,在搅拌下将混合物加热至130~180°C的范围内的温度,以使得环氧树脂均匀溶解。该工艺期间,可向环氧树脂中

添加除了固化剂和固化促进剂之外的其他组分(例如热塑性树脂、无机颗粒),并进行混炼。之后,在搅拌下,在一些实施方式中将混合物冷却至不超过100℃的温度,在另一些实施方式中冷却至不超过80℃的温度或在另外一些实施方式中冷却至不超过60℃的温度。之后添加固化剂和固化促进剂(包括双氰胺、芳香族脲、笼形络合物),并进行混炼以使这些组分分散。可使用该方法以提供具有优异保存稳定性的环氧树脂组合物。

[0148] 接着,对FRP材料进行描述。通过在用各实施方式的环氧树脂组合物含浸增强纤维之后对环氧树脂组合物进行固化,可获得FRP材料,其中含有作为固化物形式的各实施方式的环氧树脂组合物作为其基质树脂。

[0149] 对于本发明使用的增强纤维的类型没有特定的限定或限制,可使用宽范围的纤维,包括玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、芳纶纤维、硼纤维、氧化铝纤维和金刚砂纤维。可混合这些增强纤维中的至少一种增强纤维并进行使用。碳纤维可提供特别轻质并具有刚性的FRP材料。例如,可使用拉伸模量为230~800GPa的碳纤维。若将230~800GPa的高拉伸模量的碳纤维与环氧树脂组合物组合,则可在FRP材料中实现刚性、强度及耐冲击性之间的优异均衡性。

[0150] 对于增强纤维的形式没有特定的限制或限定,可使用具有多种不同形式的纤维,包括例如,长纤维(单向拉齐)、丝束(tow)、织物、垫(mats)、编织物、穗带(braids)和短纤维(切为长度小于10mm)。本文中,长纤维表示有效延续至少10mm的单纤维或纤维束。另一方面,短纤维是已被切为长度小于10mm的纤维束。纤维束单向对齐的增强纤维束的纤维配置可适用于需要高的比强度和比模量的应用。

[0151] 可使用预浸料坯层成型法、树脂传递模塑成型法、树脂膜熔渗法、手糊成型法(hand lay-up method)、片状模塑料法(sheet molding compound method)、纤维缠绕法(filament winding method)和拉挤法(pultrusion method)等来制造本发明的FRP材料,在这方面没有特别的限制或限定。

[0152] 树脂传递模塑成型法是下述方法,其中,用液体热固性树脂组合物直接含浸增强纤维基质材料并固化。鉴于该方法不涉及任何中间产物(例如预浸料坯),因此其具有成型成本降低的良好潜力,并且可有利地用于制造用于宇宙飞船、航空器、轨道车辆(rail vehicles)、汽车、船舶等的结构材料。

[0153] 预浸料坯层成型法是下述方法,其中,将通过用热固性树脂组合物含浸增强纤维基体材料而生产的一种或多种预浸料坯成形和/或层合,接着通过向成形和/或层合的一种或多种预浸料坯施加热和压力而使得树脂固化,从而获得FRP材料。

[0154] 纤维缠绕方法是下述方法,其中,一根至数十根增强纤维粗纱被并纱为一个方向,并在以给定角度的张力将它们在旋转金属芯(芯轴)上卷绕的同时、用热固性树脂组合物含浸。粗纱的缠绕体达到预定厚度后,对其进行固化,然后移除金属芯。

[0155] 拉挤法是下述方法,其中,通过使用拉伸机对增强纤维连续拉拽,使增强纤维连续经过装有液体热固性树脂组合物的含浸槽以用热固性树脂组合物对其进行含浸,接着经过挤压模具和加热模具以进行成型和固化。因为该方法具有能对FRP材料进行连续成型的优点,所以其被用于制造用于钓竿、竿、管、片材、天线、建筑材料等的FRP材料。

[0156] 这些方法中,可使用预浸料坯层成型法,以向获得的FRP材料提供优异的刚性和强度。

[0157] 预浸料坯可含有各实施方式的环氧树脂组合物和增强纤维。可通过用本发明的环氧树脂组合物含浸增强纤维基材来获得此类预浸料坯。含浸方法包括湿法和热熔融法(干法)。

[0158] 湿法是下述这样的方法,其中,首先将增强纤维浸渍于环氧树脂组合物的溶液(通过将环氧树脂组合物溶于溶剂例如甲基乙基酮或甲醇中制造)中,取出增强纤维,之后通过烘箱等蒸发除去溶剂,以使得环氧树脂组合物含浸增强纤维。热熔融法可通过下述方法来实施:直接用环氧树脂组合物(预先加热使其为液态)含浸增强纤维,或者先将环氧树脂组合物涂布于一张或数张脱模纸等以用作树脂膜,然后将膜放在被配置为平板状的增强纤维的一侧或两侧上,接着加热加压以用树脂含浸增强纤维。热熔融法可使得预浸料坯几乎不具有残留于其中的溶剂。

[0159] 预浸料坯的单位面积增强纤维密度可以为 $50\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ 。当单位面积密度为至少 $50\text{g}/\text{m}^2$ 时,成型FRP材料时可能需要将少量的预浸料坯层合以确保预定的厚度,这可简化层合工作。另一方面,当单位面积密度不超过 $200\text{g}/\text{m}^2$ 时,预浸料坯的悬垂性良好。在一些实施方式中,预浸料坯的增强纤维质量分数可为 $60\sim 90$ 质量%,在其他一些实施方式中,可为 $65\sim 85$ 质量%,或者在还一些实施方式中可为 $70\sim 80$ 质量%。当增强纤维质量分数为至少60质量%时,则具有足够的纤维含量,其可向FRP材料提供优异的比强度和比模量方面的优点,并且防止FRP材料在固化期间产生过多热量。当增强纤维质量分数不超过90质量%时,用树脂进行的含浸可令人满意,并且降低在FRP材料中形成大量孔隙的风险。

[0160] 在预浸料坯层合成型法中,为加热加压,可适宜地使用加压成型法、高压釜成型法、袋成型法(bagging molding method)、缠绕布带法(wrapping tape method)、内压成型法(internal pressure molding method)等。

[0161] 高压釜成型法是下述方法,其中,预浸料坯被层合在具有预定形状的工具板上,然后用袋膜包裹,接着通过加热加压并同时从层合体抽出空气来进行固化。其可允许对纤维取向进行精确控制,并且由于孔隙率最小化故而能提供高品质并且具有优异机械性能的成型材料。在成型工艺期间应用的压力可为 $0.3\sim 1.0\text{MPa}$,成型温度可在 $90\sim 200^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0162] 缠绕布带法是下述方法,其中,预浸料坯被卷绕在芯轴或一些其他芯棒上,形成管状FRP材料。该方法可被用于制造高尔夫球杆、钓竿和其他杆状产品。更具体而言,该方法包括将预浸料坯卷绕于芯轴上,将由热塑性膜制造的缠绕布带在张力下卷到预浸料坯上,以确保稳固预浸料坯并对其施加压力。通过在烘箱内加热使得树脂固化后,芯棒被移除,从而获得管状体。用于卷绕缠绕布带的张力可为 $20\sim 78\text{N}$ 。成型温度可在 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0163] 内压成型法是下述这样的方法,其中,将预浸料坯卷到热塑性树脂管或其它内压应用部件(internal pressure applicator)上,将由此获得的预成型体放置于金属模具中,接着向内压应用部件中引入高压气体以应用压力,同时对金属模具进行加热,以使得预浸料坯成型。当用于成形具有复杂形状的物品(例如高尔夫球杆、球棒、网球或羽毛球球拍)时可使用该方法。在成型过程中应用的压力可为 $0.1\sim 2.0\text{MPa}$ 。成型温度可在室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 的范围内,或在 $80\sim 180^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0164] 如上所述,由本发明的预浸料坯制造的FRP材料可具有A级表面。A级表面是指表面显示出极高的完成品质特性,没有美观上的瑕疵和缺陷。

[0165] 含有由本发明的环氧树脂组合物和增强纤维获得的经固化环氧树脂组合物的FRP

材料被有利地用于运动用品、一般性工业用途和航空航天用途。有利地使用这些材料的具体运动用品包括高尔夫球杆、钓竿、网球拍或羽毛球拍、球棍(hockey stick)和滑雪杖。有利地使用这些材料的具体一般性工业用途包括：用于交通工具(例如汽车、自行车、船舶和轨道车辆)的结构材料、传动轴、板簧、风车叶片、压力容器、飞轮、造纸辊、屋面材料、缆线和修复/增强材料。

[0166] 通过将本发明的预浸料坯固化为管状而成的管状FRP材料被有利地用于高尔夫球杆、钓竿等。

[0167] 实施例

[0168] 下面通过实施例对本发明的实施方式进行更详细的描述。对各种性质的测量按照下文所述的方法来进行。除非另有指明,这些性质在环境条件(包括23℃的温度和50%的相对湿度)下测量。用于实施例和比较例中的组分如下所示。

[0169] 环氧树脂

[0170] • 四缩水甘油基二氨基二苯甲烷:Araldite(注册商标)MY9655T(环氧当量(EEW):126g/eq,Huntsman Advanced Materials制造)

[0171] • 双酚A型环氧树脂:“Epon(注册商标)”3002(环氧当量(EEW):555g/eq,Momentive Specialty Chemicals制造)

[0172] • 双酚A型环氧树脂:“Epon(注册商标)”2005(环氧当量(EEW):1300g/eq,Momentive Specialty Chemicals制造)

[0173] • 双酚A型环氧树脂:“Epon(注册商标)”828(环氧当量(EEW):187g/eq,Momentive Specialty Chemicals制造)

[0174] 固化剂

[0175] • 双氰胺:“Dyhard(注册商标)”100S(AlzChem Trostberg GmbH制造)

[0176] • 4,4'-二氨基二苯砒(DDS)(Wakayama Seika Kogyo Co.,Ltd.制造)

[0177] 固化促进剂

[0178] • 2,4'-甲苯双二甲基脲:“Omicure(注册商标)”U-24M(CVC Thermoset Specialties制造)

[0179] 笼形络合物

[0180] • 1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷与2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑的络合物:Nissocure[®] TIC-188(Nisso America Inc.制造)

[0181] • 5-羟基间苯二甲酸(HIPA)与2-乙基-4-甲基咪唑的络合物:HIPA-2E4MZ(Nisso America Inc.制造)

[0182] 热塑性树脂

[0183] • 聚乙烯醇缩甲醛:“Vinylec(注册商标)”PVF-K(JNC Corporation制造)

[0184] 碳纤维

[0185] • 碳纤维:“Torayca(注册商标)”T700G-24K-31E(纤维数:24,000,拉伸强度:4.9GPa,拉伸弹性模量:240GPa,拉伸伸长率:2.0%,Toray Industries Inc.制造)

[0186] 使用下述测定方法针对每个实施例的环氧树脂组合物、预浸料坯和FRP材料进行测量。

[0187] (1) 环氧树脂粘度

[0188] 通过将预定量的全部组分(固化剂和固化促进剂除外)溶解于混合仪中来制造混合物,然后将预定量的固化剂与预定量的固化促进剂混合至混合物中,获得环氧树脂组合物。

[0189] 使用动态粘弹性测定装置(ARES,由TA Instruments制造),使用平行板来对环氧树脂组合物的粘度进行测定,其中采用100%的应变(strain)、0.5Hz的频率和1mm的板间隔,使得温度以2°C/min的速率从50°C单调升温至170°C。

[0190] (2) 经固化环氧树脂组合物的玻璃化转变温度

[0191] 通过下文所述的方法来成型经固化环氧树脂组合物。在真空脱泡和高剪切混合之后,使用2mm厚的Teflon(注册商标)隔件,将(1)中制备的环氧树脂组合物注射进厚度为2mm的模组。然后,在下文所述的条件下固化环氧树脂组合物,以获得2mm厚的板状的经固化环氧树脂组合物。

[0192] 条件1:以50°C/分钟的速率从室温升温至163°C,在此条件下对环氧树脂组合物进行加热,并在163°C保持0.5分钟。

[0193] 条件2:以50°C/分钟的速率从室温升温至163°C,在此条件下对环氧树脂组合物进行加热,并在163°C保持2分钟。

[0194] 然后将样品用于T_g测量,其中,遵循SACMA SRM 18R-94通过将样品以5°C/min的速率加热至50°C~250°C的温度,使用动态粘弹性测定装置(ARES,由TA Instruments制造)以1.0Hz扭转模式对样品的T_g进行测量。

[0195] 通过在温度-存储弹性模量曲线上找到从玻璃化区域到橡胶区域的过渡区域的切线与玻璃区域的切线的交点来确定T_g,该交点处的温度被认为是玻璃化转变温度,其也被称为G' T_g。

[0196] 然而,当经固化环氧树脂组合物具有一个或多个粘弹性(G'')峰时,通过下述方法来测定T_g。各个峰的高度通过将峰高度(以MPa表示)减去峰之前的相应的谷来计算。如果这些峰中任何一个的高度超过15MPa,则G' 曲线上相应的转变就被用于计算T_g。

[0197] (3) 经固化环氧树脂组合物的固化度

[0198] 环氧树脂组合物的固化度可以通过测定固化循环中的树脂的扭矩上升、即S' 从而以实验的方式进行确定。此处,完全固化或100%固化度与于固化温度扭矩的上升达到平衡且上升停止的点(S' _{final})相等。S' _{final}通过下述方式进行测定:使用动态机械流变测试仪器(例如,由Alpha Technologies制造的APA2000),以40°C/分钟的速度从室温加热至163°C,于163°C保持至少30分钟。将S' _{final}作为在大于1分钟且小于2分钟的期间S' 开始上升的点。可将该点视为100%固化的点。然后,通过使用该点的S' 值(S' _t)来求出固化中的任意时刻点的固化度。然后,使用以下的等式来计算经固化环氧树脂组合物的固化度。

$$[0199] \quad \% \text{ 固化度} = 100 - [(S'_{\text{final}} - S'_t) \times \frac{100}{S'_{\text{final}}}]$$

[0200] (4) 经固化环氧树脂组合物的韧性

[0201] 从(2)中获得经固化环氧树脂组合物中切出12.7mm×150mm的样品。然后,对样品进行加工,并使用Instron万能测试机(Instron制造)遵循ASTM D5045(1999)对样品加以测试。通过将冷却至液氮温度的剃刀刀片放到样品上并用锤敲击刀片背部从而施加冲击力,向样品中引入初始裂纹。此处,树脂韧性指变形模式I(开口型)中的临界应力。取五份样品,

将平均测量值 (n=5) 作为树脂韧性值。

[0202] (5) FRP材料的玻璃化转变温度

[0203] 使用刀片式涂布器,将(1)中制备的环氧树脂组合物涂布到脱模纸上,制备两张 $52.0\text{g}/\text{m}^2$ 的树脂膜。接着,将所制作的两张树脂膜放置到密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^2$ 的片材形式的单向取向的碳纤维(T700G-24K-31E)的两侧,使用 100°C 的辊温和 0.07MPa 的辊压来含浸环氧树脂组合物,以产生碳纤维单位面积重量为 $190\text{g}/\text{m}^2$ 、环氧树脂组合物重量分数为35.4%的单向预浸料坯。

[0204] 将三张单向预浸料坯以均匀的纤维取向进行层合。以无间隙的方式用尼龙膜覆盖层合的预浸料坯,并在加压机中,在 1MPa 的压力下、以 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升温至 143°C 进行加热,然后于 143°C 保持3分钟,获得 0.6mm 厚的FRP板。

[0205] 除使用 0.6mm 厚的FRP板之外,测量FRP板的 T_g 的方法与(2)相同。

[0206] (6) FRP材料的表面品质

[0207] 通过下述方法来评价(6)中制备的FRP材料的表面品质。对增强纤维的对齐错乱(alignment disorder)、经固化环氧树脂组合物的缺陷部分和FRP材料表面上的孔隙进行目视观察。不具有这些缺陷的表面就是高品质的表面。另一方面,具有这些缺陷中的至少一种的表面是缺陷表面。

[0208] (7) 粘度测定方法

[0209] 在本发明的其他实施方式中,从制作预浸料坯时的加工性的观点考虑,将环氧树脂组合物于 65°C 保持2小时后的粘度增加为低于初始粘度的3倍。

[0210] 在本发明中,粘度是指使用动态粘弹性测定装置(ARES,由TA Instruments制造)及直径为 40mm 的圆形平行板,在以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率单调升温的同时以 0.5Hz 的频率和 1mm 的间隔长度测得的复合粘弹性模量 η^* 。

[0211] (粘度增加的计算方法)

[0212] 树脂的“粘度增加”通过下述方式进行测定:按照与粘度测定相同的方法,设定粘弹性装置(ARES,由TA Instruments制造)的参数,于 65°C 的温度保持2小时。粘度增加使用下式计算。

[0213]
$$\text{粘度增加} = \frac{\eta^*_{\text{final}}}{\eta^*_{\text{initial}}}$$

[0214] η^*_{initial} 为 65°C 时的树脂的初始粘度

[0215] η^*_{final} 为于 65°C 保持2小时后的树脂的最终粘度

[0216] 若2小时后的粘度增加低于3,则认为潜伏性良好。

[0217] 实施例1~14,比较例1~6

[0218] 将各实施例及比较例中的各分量示于表1及2。表1及2所示的环氧树脂组合物按照(1)中记载的方法获得。

[0219] 将所得的环氧树脂组合物用(2)中记载的方法进行固化。将各试验结果示于表1及2。

[0220] 将FRP材料用(5)中记载的方法成型。将各试验结果示于表1及2。

[0221] 在基于本发明的实施方式的实施例1~14(表1)中,获得了良好的结果。

[0222] 表2的比较例表明,在仅具有脲络合物、仅具有笼形络合物(包含催化剂)、或具有

不同于双氰胺的固化剂的例子中,未能实现实施例的实施方式那样快的固化。

[0223] 表1

项目		EEW	单位	实施例							
				1	2	3	4	5	6	7	8
环氧树脂	MY9655T	126	重量份	50	50	50	50	50	50	50	50
	Epon 828	187	重量份	30	30	30	30	30	30	30	30
	Epon 3002	555	重量份						20	20	20
	Epon 2005	1300	重量份	20	20	20	20	20			
	EPN1138	178	重量份								
固化剂	4,4'-DDS		重量份								
	双氰胺		重量份	5	5	5	5	5	5	5	5
芳香族脲	U-24M		重量份	3	3	3	3	3	3	3	2
包含催化剂	HIP A-2E4MZ		重量份	3	5						
	TIC-188		重量份			1	3	5	3	5	7.0
热塑性树脂	PVF-K		重量份	5	5	5	5	5	5	5	5
	固化条件 1	固化树脂 Tg	°C	160	152	179	182	187	172	174	168
	(163°C×0.5 分钟)	固化度	%	51	44	36	56	67	24	50	27
	固化条件 2	固化树脂 Tg	°C	160	152	179	182	187	172	174	171
	(163°C×2 分钟)	固化度	%	51	44	36	56	67	24	50	68
		粘度增加		良	良	良	良	良	良	良	良

[0225] 表1 (续)

项目		EEW	单位	实施例						
				9	10	11	12	13	14	
环氧树脂	MY9655T	126	重量份				10	10	10	
	Epon 828	187	重量份	40	40	40	60	60	60	
	Epon 3002	555	重量份							
	Epon 2005	1300	重量份	20	20	20	30	30	30	
	EPN1138	178	重量份	40	40	40				
固化剂	4,4'-DDS		重量份							
	双氰胺		重量份	5	5	5	3	3	3	
芳香族脲	U-24M		重量份	3	3	3	3	3	3	
包含催化剂	HIP A-2E4MZ		重量份							
	TIC-188		重量份	3.0	5.0	7.0	3.0	5.0	7.0	
热塑性树脂	PVF-K		重量份	5	5	5	5	5	5	
	固化条件 1	固化树脂 Tg	°C	131	138	139	111	114	121	
	(163°C×0.5 分钟)	固化度	%	15	23	45	10	21	28	
	固化条件 2	固化树脂 Tg	°C	147	145	142	133	133	136	
	(163°C×2 分钟)	固化度	%	30	62	100	43	55	64	
		粘度增加		良	良	良	良	良	良	

[0227] 表2

[0228]

项目		EEW	单位	比较例			
				1	2	3	4
环氧树脂	MY9655T	126	重量份	50	50	60	50
	Epon 828	187	重量份	30	30	20	30
	Epon 2005	1300	重量份	20	20	20	20
	EPN1138	178	重量份				
固化剂	4,4'-DDS		重量份			40	
	双氰胺		重量份	5	5		5
芳香族脲	U-24M		重量份	3		4	
包含催化剂	HIP-2E4MZ		重量份				
	TIC-188		重量份	1 5			
热塑性树脂	PVF-K		重量份	5	5	5	5
	固化条件 1 (163°C×0.5 分钟)	固化树脂 Tg	°C	179	70	100	120
		固化度	%	4.0	0.0	0.0	4.1
	固化条件 2 (163°C×2 分钟)	固化树脂 Tg	°C	182	78	120	141
		固化度	%	56.0	0.5	0.1	55.0
		粘度增加		良	良	良	差

[0229] 表2(续)

[0230]

项目		EEW	单位	比较例	
				5	6
环氧树脂	MY9655T	126	重量份		10
	Epon 828	187	重量份	40	60
	Epon 2005	1300	重量份	20	30
	EPN1138	178	重量份	40	
固化剂	4,4'-DDS		重量份		
	双氰胺		重量份	5	3
芳香族脲	U-24M		重量份	3	
	DCMU		重量份		3
包含催化剂	HIP-2E4MZ		重量份		
	TIC-188		重量份		
热塑性树脂	PVF-K		重量份	5	5
	固化条件 1 (163°C×0.5 分钟)	固化树脂 Tg	°C	120	86
		固化度	%	14.3	2.3
	固化条件 2 (163°C×2 分钟)	固化树脂 Tg	°C	141	128
		固化度	%	21.4	13.2
		粘度增加		良	良