



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103534287 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201280023120. 2

C08J 3/24(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 30

C08L 67/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/470, 028 2011. 03. 31 US

(56) 对比文件

JP 平 2-52038 A, 1990. 02. 21, 实施例 1.

JP 特开平 5-78411 A, 1993. 03. 30, 全文 .

US 5084494 A, 1992. 01. 28, 全文 .

US 4428983 A, 1984. 01. 31, 全文 .

GB 1148635 A, 1969. 04. 16, 全文 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/031456 2012. 03. 30

审查员 王兢

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/148629 EN 2012. 11. 01

(73) 专利权人 OCV 智识资本有限责任公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 赤川充 安原拓也

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C08G 18/08(2006. 01)

C08G 18/32(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

C08G 18/76(2006. 01)

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

微囊化固化剂

(57) 摘要

通过在聚氨酯保护涂层或壳内微囊化有机过氧化物固化剂,制造不饱和聚酯树脂用的固化剂。

1. 一种模制料,它包括热固性树脂和微囊化的固化剂以供固化该热固性树脂,该微囊化的固化剂包括有机过氧化物固化剂和包封该有机过氧化物固化剂的聚氨酯树脂,

其中聚氨酯树脂由下述物质制成:

(i) 至少一种异氰酸酯,选自二甲苯二异氰酸酯,氢化二甲苯二异氰酸酯,己二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯,

(ii) 包括分子量为 200-20000 的聚乙二醇的多元醇,和

(iii) 20% -48wt% 的多胺,该百分含量基于多元醇与多胺的结合量计,

其中微囊化的固化剂由以下方法制成,该方法包括:

(a) 将有机过氧化物固化剂和形成聚氨酯的异氰酸酯溶解在与水基本上不混溶的有机溶剂和形成聚氨酯的多元醇与多胺的非溶剂内,

(b) 通过剧烈混合,在包含水和胶体形成试剂的含水组合物中乳化如此形成的有机溶液,然后

(c) 在连续混合下,添加多元醇和任选的多胺到如此形成的乳液中,引起聚氨酯在乳化颗粒的界面处形成,

其中微囊化的固化剂当加热至 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 10wt. % 的重量损失,和进一步

其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt. % 的重量损失。

2. 权利要求 1 的模制料,其中微囊化的固化剂当加热至 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 10wt. % 的重量损失,和进一步其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 18wt. % 的重量损失。

3. 权利要求 2 的模制料,其中微囊化的固化剂含有至少 30wt. % 的有机过氧化物固化剂。

4. 权利要求 1 的模制料,其中微囊化的固化剂具有化学稳定性,使得当在苯乙烯单体内在 23℃ 下浸泡 48 小时时,微囊化的固化剂显示出在其内包含的有机过氧化物固化剂量下降不大于 15wt. %。

5. 权利要求 4 的模制料,其中有机过氧化物固化剂当加热到 40℃ 48 小时时,显示出至少 80% 的活性氧残留比,和进一步其中该有机过氧化物固化剂显示出 115℃ -140℃ 的 1 分钟半衰期温度。

6. 权利要求 1 的模制料,其中微囊化的固化剂当加热到 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 5wt. % 的重量损失,和进一步其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt. % 的重量损失。

7. 权利要求 6 的模制料,其中微囊化的固化剂含有 15-70wt. % 的有机过氧化物固化剂,基于微囊化的固化剂整体的重量。

8. 权利要求 1 的模制料,其中热固性树脂是不饱和聚酯树脂。

9. 用于固化热固性树脂的微囊化的固化剂,该微囊化的固化剂包括有机过氧化物固化剂和包封该有机过氧化物固化剂的聚氨酯树脂,其中聚氨酯树脂由多元醇,任选的胺和至少一种异氰酸酯形成,

其中微囊化的固化剂由以下方法制成,该方法包括:

(a) 将有机过氧化物固化剂和形成聚氨酯的异氰酸酯溶解在与水基本上不混溶的有机

溶剂和形成聚氨酯的多元醇与多胺的非溶剂内，

(b) 通过剧烈混合，在包含水和胶体形成试剂的含水组合物中乳化如此形成的有机溶液，然后

(c) 在连续混合下，添加多元醇和任选的多胺到如此形成的乳液中，引起聚氨酯在乳化颗粒的界面处形成，

其中微囊化的固化剂当加热至 100℃ 30 分钟时，显示出不大于 10wt. % 的重量损失，和进一步

其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时，显示出至少 4wt. % 的重量损失。

10. 权利要求 9 的微囊化的固化剂，其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时，显示出至少 18wt. % 的重量损失。

11. 权利要求 10 的微囊化的固化剂，其中微囊化的固化剂含有至少 30wt. % 的有机过氧化物固化剂。

12. 权利要求 11 的微囊化的固化剂，其中所述异氰酸酯选自二甲苯二异氰酸酯，氢化二甲苯二异氰酸酯，己二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯。

13. 权利要求 12 的微囊化的固化剂，其中微囊化的固化剂具有化学稳定性，使得当在苯乙烯单体内在 23℃ 下浸泡 48 小时时，微囊化的固化剂显示出在其内包含的有机过氧化物固化剂量下降不大于 15wt. %。

14. 权利要求 9 的微囊化的固化剂，其中微囊化的固化剂含有 15-70wt. % 的有机过氧化物固化剂，基于微囊化的固化剂整体的重量。

15. 形成微囊化的固化剂以供在固化热固性树脂中使用的方法，该微囊化的固化剂包括有机过氧化物固化剂和包封该有机过氧化物固化剂的聚氨酯树脂，其中微囊化的固化剂当加热至 100℃ 30 分钟时，显示出不大于 10wt. % 的重量损失，和进一步其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时，显示出不小于 4wt. % 的重量损失，该方法包括：

(a) 将有机过氧化物固化剂和形成聚氨酯的异氰酸酯溶解在与水基本上不混溶的有机溶剂和形成聚氨酯的多元醇与任选的多胺的非溶剂内，

(b) 通过剧烈混合，在水相中乳化如此形成的有机溶液，然后

(c) 在连续混合下，添加多元醇和任选的多胺到如此形成的乳液中，引起聚氨酯在乳化颗粒的界面处形成。

16. 权利要求 15 的方法，其中聚氨酯树脂由多元醇，任选的胺和至少一种异氰酸酯形成，所述异氰酸酯选自二甲苯二异氰酸酯，氢化二甲苯二异氰酸酯，己二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯。

17. 将纤维增强的复合材料制成所需的形状，然后加热如此形成的成型混合物，引起模制组合物中的有机过氧化物固化剂分解，并进而在模制组合物内固化热固性树脂的方法，所述纤维增强的复合材料包括权利要求 1 的模制料，所述模制料进一步含有玻璃纤维和碳纤维中至少一种。

18. 权利要求 17 的方法，其中由多元醇和任选的胺和至少一种异氰酸酯形成模制组合物中的聚氨酯树脂，其中所述异氰酸酯选自二甲苯二异氰酸酯，氢化二甲苯二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，二苯基甲烷二异氰酸酯，和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯。

19. 一种微囊化的固化剂,它由聚氨酯壳和 30-70wt. %的有机过氧化物固化剂组成,其中聚氨酯树脂由下述物质制成:

(i) 至少一种异氰酸酯,选自二甲苯二异氰酸酯,氢化二甲苯二异氰酸酯,己二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯,

(ii) 分子量为 200-20000 的多元醇,和

(iii) 20% -48wt%的多胺,该百分含量基于多元醇与多胺的结合量计。

20. 权利要求 1 的模制料,其中所述多胺是二胺。

21. 权利要求 19 的微囊化的固化剂,其中所述多胺是己二胺。

22. 权利要求 1 的模制料,其中所述胶体形成试剂是聚乙烯醇和羟甲基纤维素中至少一种。

23. 权利要求 22 的模制料,其中所述胶体形成试剂是聚乙烯醇。

24. 权利要求 1 的模制料,其中所述聚乙二醇的分子量为 200-10000。

25. 权利要求 24 的模制料,其中所述聚乙二醇的分子量为 200-5000。

26. 权利要求 25 的模制料,其中所述多胺是己二胺。

27. 权利要求 26 的模制料,其中所述胶体形成试剂是聚乙烯醇。

28. 权利要求 19 的微囊化的固化剂,其中该微囊化的固化剂当加热至 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 10wt%的重量损失。

29. 权利要求 19 的微囊化的固化剂,其中该微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt%的重量损失。

微囊化固化剂

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请以 2011 年 3 月 31 日提交的在先的美国临时申请 S. N. 61/470, 028 为基础, 在此要求其权益, 且其公开内容在此通过参考全文引入。

技术领域

[0003] 片状模制料 (“ SMC ”), 预制整体模制料 (“ BMC ”) 和厚模制料 (“ TMC ”) 是纤维增强的热固性树脂模制组合物 (根据本领域的常规实践, 下文有时称为 “配混料 (compounds)”), 它们广泛用于工业模塑工艺, 例如压制成型等中。这种纤维增强的热固性树脂模制料典型地包括可固化的聚合物树脂和固化剂, 所述固化剂当模制料加热或者在其他情况下加工使固化剂活化时能引起树脂快速地固化。

背景技术

[0004] 为了增加生产率, 常常采用高活性的固化剂来制造这种纤维增强的热固性树脂模制料。遗憾的是, 相对于常规的纤维增强的热固性树脂模制料 (它典型地具有数量级为 3 月左右的货架期), 这常常导致货架期相应降低。为了解决这一问题, 已经提出了在合适的保护涂层或壳内微囊化该固化剂。

[0005] 例如, WO 84/01919 (其全部公开内容在此通过参考引入) 公开了制造不饱和聚酯树脂 SMCs 和 BMCs 用微囊化固化剂的方法, 在所述不饱和聚酯树脂中, 有机过氧化物固化剂在酚醛树脂壳内微囊化。然而, 这一方法的问题是, 作为对在模塑工艺过程中遇到的升高的温度的反应, 固化剂可能突然释放。这可导致固化剂在待模塑的树脂内不均匀地分布, 这反过来可引起固化的不规则和因此所获得的模塑产品差的表面外观。

[0006] 在 JP 4175321 中公开了一种替代的方法 (其公开内容在此通过参考引入)。在这一方法中, 有机过氧化物固化剂在凝胶或类似物中微囊化。遗憾的是, 这一模制料的货架期不可接受地短, 特别是含有苯乙烯或类似单体的那些, 认为这是由于通过与苯乙烯接触, 热固性树脂与固化剂反应, 从而从微胶囊中泄露出来。而且, 当微囊化的固化剂是干燥粉末时, 树脂的固化可能不充分, 认为这是由于下述事实导致的 : 通过模塑工艺产生的压力没有充分地引起固化剂从其微胶囊中完全释放。

发明内容

[0007] 根据本发明, 已发现, 可通过在由聚氨酯树脂制造的涂层或壳内微囊化该固化剂, 避免这些问题。

[0008] 因此, 本发明提供一种供在固化热固性树脂中使用的微囊化的固化剂, 该微囊化的固化剂包括有机过氧化物固化剂和包封有机过氧化物固化剂的由聚氨酯树脂形成的壳, 其中当经 30 分钟加热到 100°C 时, 微囊化的固化剂显示出不大于 10wt. % 的重量损失, 和进一步其中经 5 分钟加热到 140°C 时, 显示出至少 4wt. % 的重量损失。

[0009] 当经 5 分钟加热到 140°C 时, 优选的微胶囊显示出至少 18wt. % 的重量损失。

[0010] 另外,本发明还提供一种模制料,它包括热固性树脂和以上的微囊化的固化剂。

具体实施方式

[0011] 热固性树脂组合物

[0012] 对于任何类型的热固性树脂组合物来说,可利用本发明制造微囊化的固化剂。制造本发明的热固性树脂组合物可使用的热固性树脂的具体实例包括不饱和聚酯树脂,乙烯基酯树脂和环氧树脂。不饱和聚酯树脂和特别地含有苯乙烯、乙烯基甲苯和其他乙烯基可聚合单体,特别地乙烯基可聚合的芳族单体作为交联剂的不饱和聚酯树脂组合物是特别令人感兴趣的。

[0013] 模制操作所使用的热固性树脂组合物常常与增强纤维结合,制造纤维增强的热固性树脂模制料,和这种增强纤维可视需要包括在本发明的热固性树脂模制料内。实例包括玻璃纤维,碳纤维等。长丝直径为 5-20 μ 的玻璃纤维是特别令人感兴趣的。这种玻璃纤维可以是连续或短切的,和若短切,则所需地长度为 10-100mm。另外,这些长丝也可形成成为绳股(strand)。纱线支数(单位长度的重量)为 500-5,000gm/km 的绳股是特别令人感兴趣的,因为它是捆数(bundling number)为 50-200 长丝/绳股的那些。这些玻璃纤维和/或绳股和由其制造的纱线可用含硅烷偶联剂的合适的施胶剂涂布,该施胶剂也可任选地含有成膜剂,例如聚氨酯或聚乙酸乙烯酯树脂,和其他常规的成分,例如阳离子和非离子表面活性剂和类似物。基于待涂布的玻璃纤维的重量,0.2-2wt.% 的施胶量是典型的。

[0014] 可在本发明的热固性树脂模制料中包括任何量的增强纤维。基于热固性组合物为整体的重量,数量级为 10-60wt.%,优选 20-50wt.% 的增强纤维的浓度是典型的。

[0015] 本发明的热固性树脂组合物也可含有宽泛的各种额外成分,其中包括常规的填料,例如碳酸钙,氢氧化铝,粘土,滑石和类似物,增稠剂,例如氧化镁和氢氧化镁和类似物,低收缩的添加剂,例如聚苯乙烯等,脱模剂,例如硬脂酸锌等,紫外光吸收剂,阻燃剂,抗氧化剂,和类似物。参见例如以上所述的 WO 84/01919 的第 1-3,6 和 7 页。另外,常规的有机过氧化物固化剂(即,没有被包封的固化剂)也可视需要包括在热固性树脂组合物内。

[0016] 含有不饱和聚酯树脂组合物和增强纤维,尤其玻璃纤维增强纤维的热固性树脂模制料是特别令人感兴趣的。

[0017] 固化剂

[0018] 可利用本发明,微囊化能引发待固化的特定热固性树脂交联的基本上任何材料。通常固化剂是加热分解产生自由基的有机过氧化物。

[0019] 本领域的技术人员要理解,热固性树脂用的热活化的固化剂所需地维持基本上未反应,直到它们达到它们预定的活化温度,此刻它们快速地反应(分解),得到自由基以供固化。

[0020] 测量在较低温度下固化剂维持基本上未反应的能力的一种分析试验是在 40℃ 的试验下的活性氧残留比。根据这一试验,某一量的固化剂维持在 40℃ 下 48 小时,然后通过加热该固化剂到其活化温度,测定活性氧的量(即,保持活性以产生自由基的固化剂的比例)。本发明的优选的微囊化固化剂所需地显示出至少 80%,更所需地至少 95% 的在 40℃ 下的活性氧残留比。

[0021] 测量固化剂在其活化温度下快速地反应的能力的一种分析试验是 1 分钟半衰期

温度试验。根据这一试验,在升高的温度下加热某一量的固化剂 1 分钟,然后测定保持活性以产生自由基的固化剂的比例。在各种不同温度下反复该试验,以测定一半固化剂在其下保持活性的温度,所述温度被视为固化剂的 1 分钟半衰期温度。本发明的优选的微囊化固化剂所需地显示出约 115℃ -140℃,更所需地约 120℃ -130℃ 的 1 分钟半衰期温度。

[0022] 当在 40℃ 下加热 48 小时时,显示出至少 80% 的活性氧残留比和约 115℃ -140℃ 的 1 分钟半衰期温度的具体固化剂包括过氧化二月桂酰,过氧 -2- 乙基己酸叔丁基酯,过氧 -2- 乙基己酸 1,1,3,3- 四甲基 - 丁基酯,叔戊基 -2- 过氧 -2- 乙基己酸酯和过氧化二苯甲酰,且优选叔戊基 -2- 过氧 -2- 乙基己酸酯和过氧化二苯甲酰。

[0023] 聚氨酯微囊化

[0024] 根据本发明,上述固化剂在聚氨酯树脂保护涂层内通过界面聚合微囊化。界面聚合是其中在两相之间的界面处形成聚合物树脂,例如聚酰胺,环氧树脂,聚氨酯树脂,聚脲树脂或类似物的微胶囊壁的方法。在本发明中,界面聚合的基本方法是 (a) 将过氧化物固化剂和形成聚氨酯的异氰酸酯溶解在与水基本上不混溶的有机溶剂和形成聚氨酯的多元醇以及任选的多胺的非溶剂内, (b) 通过剧烈混合,在水相中乳化如此形成的有机溶液,然后 (c) 在连续混合下,添加多元醇和任选的多胺到如此形成的乳液中,引起在乳化颗粒的界面处形成聚氨酯。

[0025] 通过界面聚合形成微胶囊是众所周知的且公开于许多出版物中。例如,这些技术公开于 Masumi 等人的 CREATION AND USE OF MICROCAPSULES, " 1-3 Manufacturing Method and Use of Microcapsules, " 第 12-15 页, © 2005 by Kogyo Chosa Kai K. K. (ISBN4-7693-4194-6 C3058) 中。这些技术还公开于 Mitsuyuki 等人的 APPLICATION AND DEVELOPMENT OF MICRO/NANO SYSTEM CAPSULE AND FINE PARTICLES, " 4-3 Manufacturing method of Thermal Responsive Microcapsules, " 第 95 - 96 页, © 2003 by K. K. CMC Shuppan (ISBN978-4-7813-0047-4C3043) 中。

[0026] 还参见美国专利 No. 4, 622, 267, 它公开了一种制备微胶囊的界面聚合技术。将芯材料最初溶解在溶剂内并添加在该溶剂混合物中可溶的脂族二异氰酸酯。随后,添加脂族二异氰酸酯的非溶剂,直到刚好几乎没有达到浊点。然后在水溶液内乳化这一有机相,并添加反应性胺到该水相中。胺扩散到界面处,在此它与二异氰酸酯反应,形成聚合的聚氨酯壳。在美国专利 No. 4, 547, 429 中公开了在聚氨酯壳内包封几乎不溶于水的盐所使用的类似技术。

[0027] 可使用任何这些技术制造本发明的微囊化的固化剂。通常进行这些技术,使得形成产物微囊化固化剂的芯的有机过氧化物固化剂的用量占作为整体的本发明微囊化的固化剂的至少约 15wt. %, 更典型地至少约 20wt. %, 至少约 25wt. %, 至少约 30wt. %, 至少约 35wt. %, 或甚至至少约 40wt. %。基于产物微囊化固化剂作为整体的重量,数量级为 15-70wt. %, 30-70wt. % 或甚至 40-70wt. % 的有机过氧化物固化剂的用量是更加令人感兴趣的。

[0028] 产物微胶囊

[0029] 优选进行本发明所采用的界面聚合方法,生产具有粒度、活性、热稳定性和化学稳定性的所需组合的产物微胶囊。

[0030] 粒度和形式

[0031] 关于粒度,为了实现微囊化的固化剂在热固性树脂组合物内的均匀分布以及就释放所需量有机过氧化物而言的充足活性,本发明的微胶囊所需地具有约 $5\text{ }\mu\text{m}$ – $500\text{ }\mu\text{m}$ (微米),优选 $30\text{ }\mu\text{m}$ – $300\text{ }\mu\text{m}$,更优选 $50\text{ }\mu\text{m}$ – $150\text{ }\mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0032] 此外,当与热固性树脂和制造本发明特定的热固性树脂组合物用其他成分结合时,本发明的微胶囊所需地为干燥粉末或液体淤浆形式。优选干燥粉末,因为它们有助于在它们包含于其内的树脂组合物中良好的分散性。干燥的粉末也可避免湿气的不利影响。

[0033] 热特征 – 活性

[0034] 为了确保本发明的微胶囊在它们预定的活化温度下快速地分解,释放充足的有机过氧化物,当加热到 140°C 5 分钟时,本发明的微胶囊所需地显示出在其内包含的有机过氧化物净含量下降至少 4wt.%, 优选至少 18wt.%, 更优选至少 22wt.%, 或甚至至少 25wt.%. 这可通过比较作为对这一加热方案的响应,微胶囊的毛重下降与起始微胶囊内有机过氧化物的总重量容易地确定,这是因为当加热时,微胶囊遇到的基本上所有重量下降是由于其有机过氧化物分解导致的。在这一热活性试验中规定的有机过氧化物的快速分解和释放对于在其中一旦达到预定的固化温度,则固化需要非常快速的纤维增强的热固性树脂模制料,例如 SMC 中所使用的微胶囊来说是特别所需的。

[0035] 热特征 – 长期稳定性

[0036] 为了防止含有本发明微胶囊的纤维增强的热固性树脂模制料 (例如, SMC) 过早老化或增稠,这些微胶囊当加热到 100°C 30 分钟时应当显示出在其内包含的有机过氧化物净含量下降不大于 10wt.%, 优选不大于 8wt.%, 更优选不大于 7wt.%, 甚至更优选不大于 5wt.%, 不大于 3wt.% 或甚至不大于 2wt.%. 这对于确保含本发明的微胶囊的纤维增强的热固性树脂模制料 (例如, SMC) 显示出充足的货架期来说是所需的。

[0037] 热特征 – 短期稳定性

[0038] 为了在用含本发明的微胶囊的纤维增强的热固性树脂模制料制造的模制品中实现良好的表面外观,本发明的微胶囊,当加热到 140°C 30 秒时还所需地显示出在其内包含的有机过氧化物净含量下降不大于 5wt.%, 优选不大于 4wt.%, 更优选不大于 2wt.% 或甚至不大于 1wt.%. 当压塑模制料时,在模制料引入到加热的金属模具内和在该模具内加压模制料以供完成模制操作的时间之间通常存在轻微的延迟。差的表面外观,例如不足的光滑度常常由在模具内部模制料的不同部分暴露于不同的固化条件下引起。例如,与模制料的其他部分遇到的固化条件相比,直接接触模具的加热金属表面的模制料经历的固化条件通常更加苛刻,至少是略微苛刻。为了在所得模制品内实现良好的表面外观 (例如光滑度),因此期望直到实现模制压力增加时才基本上开始固化,以便不出现这一差别。因此,还期望本发明的微胶囊显示出此处描述的短期热稳定性,因为这将确保避免热固性树脂过早固化。

[0039] 化学稳定性

[0040] 为了避免因有机过氧化物泄露导致的有害影响,本发明的微胶囊当在 23°C 下在苯乙烯单体内浸泡 48 小时时应当显示出在其内包含的有机过氧化物净含量下降不大于 15wt.%, 优选不大于 10wt.%, 更优选不大于 5wt.%. 当置于这些条件下时,没有显示出有机过氧化物泄露的微胶囊甚至是更加所需的。在苯乙烯单体内的这一抗降解性对于确保含有本发明的微胶囊的纤维增强的热固性树脂模制料,例如 SMC 显示出充足的贮存期来说是所

需的。

[0041] 原材料

[0042] 作为聚氨酯树脂的原材料,可主要使用异氰酸酯和多元醇。例如,二甲苯二异氰酸酯(XDI),氢化二甲苯二异氰酸酯(H_6 XDI),己二异氰酸酯(HDI),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),甲苯二异氰酸酯(TDI),二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)或含一种或更多种这些异氰酸酯的多异氰酸酯可用作异氰酸酯。关于多元醇,可使用至少部分可溶于水的任何多元醇。实例包括甘油,聚乙二醇,丁二醇和水。优选聚乙二醇,特别是分子量为200-20,000,更典型地200-10,000或甚至200-5,000的那些。

[0043] 本发明固化剂微胶囊的活性,热稳定性和化学稳定性尤其取决于原材料和包封有机过氧化物固化剂的聚氨酯树脂保护涂层的壁厚。为此,特别地对于化学稳定性来说,制造本发明的微胶囊的聚氨酯树脂涂层所使用的异氰酸酯优选选自下述中的一种或更多种:二甲苯二异氰酸酯,氢化二甲苯二异氰酸酯,己二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯。而制造这一聚氨酯树脂所使用的多元醇优选选自聚乙二醇和水中的一种或更多种。

[0044] 除了异氰酸酯和多元醇以外,多胺也可视需要包括在反应体系内以供制造本发明微胶囊的聚氨酯壳。多胺更加快速地与多异氰酸酯反应,和因此可使用它来辅助控制发生界面聚合反应时的速度。另外,官能度大于2的多胺可引入链支化(交联)到聚氨酯内并因此辅助控制最终生产的聚氨酯的性能。至少部分可溶于水的任何多胺可用于这一目的。优选二胺和特别地,六亚甲基二胺。

[0045] 尽管可使用任何用量的这一任选的多胺,但典型地用量为多元醇和多胺的结合量的>0至50wt.%,更典型地约20-48wt.%或甚至25至45wt.%。

[0046] 正如在讨论界面聚合中的上述出版物中提及的,也可期望在这一反应体系的水相内包括胶体-形成试剂,因为这些物质控制界面张力,从而稳定乳化的颗粒的形状。另外,这些物质还在这些颗粒的表面上形成保护胶体层。已知可在界面聚合中用作胶体-形成剂的任何胶体-形成物质可在本发明中用作胶体-形成剂。优选聚乙烯醇,羟甲基纤维素,和类似的增稠剂。

[0047] 壁厚

[0048] 由这一聚氨酯树脂制造的涂层或壳的壁厚数量级优选为约0.2 μ m-80 μ m,更典型地约0.5 μ m-50 μ m或甚至约1-10 μ m。这些原材料和壁厚对于实现以上讨论的热稳定性,化学稳定性和活性的所需结合来说是所需的。太薄的壁厚可导致固化剂过早泄露,这反过来可导致不足的贮存期。相反,太大的壁厚可导致不足的活性,这反过来可导致不足的固化和/或差的表面外观。一般来说,实现希望的热稳定性,化学稳定性和活性的结合所需的特定壁厚取决于许多因素,其中包括所使用的特定固化剂和有待制造的产物固化剂胶囊中期望的特定操作特征。这可容易地通过常规实验确定。

[0049] 负载

[0050] 可包括在根据本发明制造的热固性树脂组合物内的本发明微胶囊的用量可宽泛地变化,且可使用基本上任何用量。一般地,包括在特定的热固性树脂组合物内的本发明微胶囊的用量应当充足,以便所存在的有机过氧化物的净含量为约0.5-5PHR(份/100重量份树脂),更典型地0.8-4PHR,或甚至1-3PHR。

[0051] 操作例

[0052] 为了更彻底地描述本发明,提供下述操作例。

[0053] 实施例 CA-1 和对比例 CA-A 至 CA-F

[0054] 如下所述通过界面聚合,在聚氨酯壳内微囊化 34.5wt.% 含过氧 2-乙基己酸叔戊基酯的有机过氧化物,制备根据本发明制造的微囊化的固化剂(固化剂 CA-1)。

[0055] 通过在 100 重量份磷酸三甲酚酯(TCP)内混合,搅拌和溶解 100 重量份 TRIGONOX 121(获自 Kayaku Akzo Corporation 的固化剂,它含有 94wt.% 过氧 2-乙基己酸叔戊基酯)和 40 重量份 XDI 多异氰酸酯,制备芯材料。将该芯材料倾倒在 500 重量份聚乙烯醇(PVA)的水溶液中,然后在高速下搅拌如此获得的混合物,在水相中乳化该芯材料。继续混合,直至乳化的液滴的平均直径下降到约 100 μm ,约 1.5 小时。然后添加 4 重量份聚乙二醇和 3 重量份六亚甲基二胺,并允许如此形成的混合物在 50°C 下反应 3 小时。结果,获得平均直径为 100 μm 的微胶囊的淤浆,由 TRIGONOX 121 和 TCP 组成的芯,和由聚氨酯树脂形成的壳。然后从该淤浆中除去这些微胶囊,并真空干燥,生产实施例 CA-1 的固化剂 CA-1。

[0056] 还制备 6 种额外的固化剂(固化剂 CA-A 至 CA-F)以供比较目的。与固化剂 CA-1 一样,还以微胶囊形式制造固化剂 CA-A 和 CA-B 且芯由过氧 2-乙基己酸叔戊基酯作为有机过氧化物组成。然而,使用常规的凝聚技术而不是本发明的界面聚合方法制造固化剂 CA-A 和 CA-B。另外,以湿的淤浆形式而不是干燥粉末提供固化剂 CA-B。

[0057] 与固化剂 CA-1, CA-A 和 CA-B 相反,固化剂 CA-C 和 CA-D 是液体形式的常规的可商购的固化剂。固化剂 CA-C 100% 由获自 Kayaku Akzo Corporation 的 TRIGONOX 121-50E 组成,它含有 50wt.% 过氧 2-乙基己酸叔戊基酯。固化剂 CA-D 100% 由获自 NOF Corporation 的 PERCURE HI 组成,它含有 92wt.% 主要由过氧异丙基单碳酸叔丁基酯组成的混合物。

[0058] 最后,使用制备本发明的固化剂 CA-1 所使用的相同的界面聚合工艺,制备固化剂 CA-E,所不同的是制造固化剂 CA-1 的聚氨酯所使用的异氰酸酯,XDI 被 MDI 替代,和另外,制造固化剂 CA-1,所使用的固化剂 TRIGONOX 121 被 TRIGONOX 121-50E 替代。类似地,使用制备本发明的固化剂 CA-1 所使用的相同的界面聚合工艺,制备固化剂 CA-F,所不同的是制造固化剂 CA-1 的聚氨酯所使用的异氰酸酯,XDI 被 TDI 替代,和另外,制造固化剂 CA-1 的芯所使用的有机溶剂磷酸三甲酚酯被邻苯二甲酸二乙酯(DEP)替代。

[0059] 下表 1 中进一步描述了这些固化剂:

[0060] 表 1:固化剂的类型与组成

[0061]

固化剂	CA-1	CA-A	CA-B
类型	微胶囊	微胶囊	微胶囊
形式	干燥粉末	干燥粉末	湿淤浆
壳	聚氨酯 A	明胶	明胶
制造方法	界面聚合	凝聚	凝聚

过氧化物含量, wt%	34.5	47	47
平均粒度, μm	90	100	100
壁厚, μm	2.4	1.4	0.9

[0062]

固化剂	CA-C	CA-D	CA-E	CA-F
类型	非-微胶囊	非-微胶囊	微胶囊	微胶囊
形式	液体	液体	干燥粉末	干燥粉末
壳	-	-	聚氨酯 B	聚氨酯 C
制造方法	-	-	界面聚合	界面聚合
过氧化物含量, wt%	50	92	21	41
平均粒度, μm	-	-	100	100
壁厚, μm	-	-	2.8	2.6

[0063] 然后对这些固化剂中的一些进行一系列的分析试验,以测量它们的热特征,尤其它们的长期热稳定性,短期热稳定性和热活性。通过将约 0.2gm 固化剂放置在铝箔杯内,测量填充的杯子的重量,在该试验预定的时间/温度条件下加热该杯,测量在预定的加热方案之后填充的杯子的重量,然后作为在待测试的起始微胶囊内包括的有机过氧化物总量的百分数,计算固化剂的损失量,从而进行这些试验。换句话说,通过用微胶囊总重量的下降(%)除以在起始微胶囊内有机过氧化物的含量(%),计算有机过氧化物总重量的下降(%)。

[0064] 下表 2 中列出了所得结果。

[0065] 表 2

[0066] 固化剂的热特征

[0067]

固化剂	CA-1	CA-A	CA-C	CA-E	CA-F
长期稳定性 (100°C 下 30min), wt%	6.7	7.2	53.4	10.1	9.1
短期稳定性 (140°C 下 0.5min), wt%	3.5	16.4	16.7	7.0	17.0
活性 (140°C 下 5min), wt%	28.7	27.3	60.9	38.8	72.0

[0068] 根据表 2 可看出,本发明的固化剂 CA-1 不仅显示出显著的热活性,这通过 28.7 的活性分值反映,而且显示出非常好的长期和短期热稳定性,这分别通过 6.7 的长期热稳定性分值和 3.5 的短期稳定性分值反映。相反,尽管对比的固化剂 CA-C 显示出显著较大的热活性,这通过 60.9 的非常高的热活性分值反映,但它也显示出非常差的长期热稳定性,这

通过 53.4 的非常高的长期热稳定性分值反映。与此同时,尽管对比的固化剂 CA-A 显示出良好的热活性,但它的短期热稳定性差,这通过 16.4 的短期热稳定性分值反映,这是其热活性分值 27.3 的约 60%。对比的固化剂 CA-E 和 CA-F 通过不同于 CA-1 的聚氨酯树脂微囊化,它们显示出差的短期热稳定性。

[0069] 还对以上生产的微囊化的固化剂进行化学稳定性试验。根据这一试验,在 23℃ 下,将约 0.2gm 微囊化的固化剂保持在含 2gms 苯乙烯的小瓶内 24 和 48 小时。然后使用气相色谱法测定在微胶囊内的任何有机过氧化物, TCP 或 DEP 是否泄露到苯乙烯内。基于气相色谱结果的相对峰的峰强度(峰高度),量化泄露的有机过氧化物量。相对于在微胶囊内最初包含的有机过氧化物的净含量,由泄露的有机过氧化物量计算泄露的有机过氧化物的比例(%)。

[0070] 下表 3 中列出了所得结果。

[0071] 表 3

[0072] 固化剂的化学稳定性

[0073]

固化剂	CA-1	CA-A	CA-B	CA-E	CA-F
形式	干燥粉末	干燥粉末	湿淤浆	干燥粉末	干燥粉末
壳材料	聚氨酯 A	明胶	明胶	聚氨酯 B	聚氨酯 C
24h 之后的泄露 百分数(wt%)	0	3.6	46.5	99.4	2.9(还检测 DEP 的泄露)
48h 之后的泄露 百分数(wt%)	0.4	3.4	53.5	没有测试	19.5

[0074] 根据表 3 可看出,本发明的固化剂 CA-1 以及对比的微囊化固化剂 CA-A 显示出良好的化学稳定性,这通过没有或最小的有机过氧化物泄露反映。相反,以含水淤浆形式提供的对比的固化剂 CA-B 显示出差的化学稳定性,这通过有机过氧化物泄露反映。对比的固化剂 CA-E 和 CA-F(它们通过不同于 CA-1 的聚氨酯树脂微囊化)显示出差的化学稳定性,这通过有机过氧化物或 DEP 泄露反映。关于这一点,形成本发明固化剂 CA-1 的壳的聚氨酯 A 由 XDI 多异氰酸酯作为它的原材料之一组成。相反,形成对比的固化剂 CA-E 的壳的聚氨酯 B 由 MDI 多异氰酸酯作为它的原材料之一组成,和形成对比的固化剂 CA-F 的壳的聚氨酯 C 由 TDI 多异氰酸酯作为它的原材料之一组成。

[0075] 实施例 MR-1 和对比例 MR-A 至 MR-D

[0076] 然后使用根据本发明制造的固化剂 CA-1,通过结合它与不饱和聚酯树脂和各种额外的添加剂和填料,制造本发明的模制树脂(模制树脂 MR-1)。以相同的方式,通过结合每一种固化剂与基本上相同量的相同不饱和聚酯树脂和其他添加剂与填料,将固化剂 CA-A 至 CA-D 配制成对比的模制树脂 MR-A 至 MR-D。

[0077] 下表 4 中列出了如此获得的模制树脂的组成。

[0078] 表 4

[0079] 模制树脂的化学组成, wt%

[0080]

模制树脂	MR-1	MR-A	MR-B	MR-C	MR-D
固化剂	CA-1	CA-A	CA-B	CA-C	CA-D
不饱和聚酯树脂	35.8	35.8	35.8	36.4	36.4
低收缩的添加剂(聚苯乙烯)	15.4	15.4	15.4	15.6	15.6
固化剂	2.6	2.6	2.6	0.9	0.9
脱模剂(硬脂酸锌)	3.3	3.3	3.3	3.4	3.4
低收缩的添加剂(聚乙烯)	3.8	3.8	3.8	3.9	3.9
填料, 碳酸钙	38.3	38.3	38.3	39.0	39.0
抗分离成分	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
增稠剂(氧化镁)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0081] 通过在加热至 100℃ 的金属板上滴落 2gms 模制树脂, 对这些模制树脂中的一些进行加速的贮存期试验。然后在刮刀的辅助下, 通过视觉观察, 测定模制树脂的状态(固体, 液体或凝胶)。

[0082] 下表 5 中列出了所得结果。

[0083] 表 5

[0084] 选择的模制树脂的贮存期

[0085]

模制树脂	MR-1	MR-C	MR-D
固化剂	CA-1	CA-C	CA-D
固化剂类型	微胶囊	液体	液体
固化时间, min	16	2.5	16
固化状态	保持凝胶	完全固化	保持凝胶

[0086] 模制树脂 MR-D 当在常规的片状模制料中使用时, 贮存期为约 3 月。表 5 表明本发明的模制树脂 MR-1 对这一加速的贮存期试验显示出与常规模制树脂 MR-D 基本上相同的应答, 因为在加热的金属板上保留 16 分钟之后, 二者保持凝胶状态。这表明本发明的模制树脂 MR-1 显示出与常规模塑树脂 MR-D 基本上相同的贮存期。相反, 对比的模制树脂 MR-C 在

2.5 分钟内基本上完全固化,从而表明贮存期不足。

[0087] 实施例 SMC-1 和对比例 SMC-A 至 SMC-D

[0088] 然后,通过结合 60wt. % 模制树脂 MR-1 与 40wt. % 长度为约 25mm 的短切玻璃纤维绳股 (其中该短切的玻璃纤维绳股由纱线支数为 75gms/km, 捆数为 150 根长丝 / 绳股和长丝直径为 16 μ m 的玻璃纤维绳股制成,该玻璃纤维绳股用 0.95wt. % 含硅烷偶联剂,聚氨酯树脂和聚乙酸乙烯酯树脂的施胶剂施胶), 将模制树脂 MR-1 配制成片状模制料 (SMC-1)。以相同的方式,通过结合 60wt. % 每一模制树脂与 40wt. % 制造片状模制料 SMC-1 所使用的相同的短切玻璃纤维绳股,将模制树脂 MR-A 至 MR-D 配制成片状模制料 (SMC-A 至 SMC-D)。

[0089] 然后通过热压模制机,将如此制造的每一片状模制料模制成厚度为 3mm 的平板,其中加热到 140℃ 的温度的上压台和加热到 145℃ 的下压台一起在 80kg/cm² 的压力下压制。在这些条件下 1 分钟之后,打开压台,并肉眼观察模制板的表面外观和固化条件。

[0090] 下表 6 中列出了所得结果。

[0091] 表 6

[0092] 模制产品质量

[0093]

片状模制料	SMC-1	SMC-A	SMC-B	SMC-C	SMC-D
固化剂	CA-1	CA-A	CA-B	CA-C	CA-D
固化剂类型	微胶囊	微胶囊	微胶囊	液体	液体
固化剂形式	干燥粉末	干燥粉末	湿淤浆	液体	液体
固化剂壳	聚氨酯	明胶	明胶	-	-
1 分钟之后固化	固化	没有固化	固化	固化	没有固化
外观	良好	没有评价	许多涟漪状缺陷	差的光滑度	没有评价

[0094] 表 6 示出了由本发明的片状模制料 SMC-1 生产的模制板既显示出良好的固化,又显示出良好的表面外观。另外,表 6 进一步示出了本发明的片状模制料 SMC-1 比常规的片状模制料 SMC-D 更快地固化,它典型地在约 3 分钟内固化。表 6 进一步示出了其他对比的片状模制料,片状模制料 SMC-A, SMC-B 和 SMC-C, 或者无法完全固化,或者产生显示出差的表面外观的模制产品。

[0095] 根据前述内容,可看出本发明的公开内容包括至少下述发明点:

[0096] A. 一种模制料,它包括热固性树脂和微囊化的固化剂以供固化该热固性树脂,该微囊化的固化剂包括有机过氧化物固化剂和包封该有机过氧化物固化剂的聚氨酯树脂,

[0097] 其中微囊化的固化剂当加热至 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 10wt. % 的重量损失,和进一步

[0098] 其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt. % 的重量损失。

[0099] B. A 的模制料,其中微囊化的固化剂当经 30 分钟加热至 100℃ 时,显示出不大于 10wt. % 的重量损失,和进一步其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 18wt. % 的重量损失。

[0100] C. A 或 B 的模制料,其中微囊化的固化剂含有至少约 30wt. % 的有机过氧化物固化剂。

[0101] D. A-C 任何一项的模制料,其中聚氨酯树脂由多元醇,任选的胺和至少一种异氰酸酯形成,所述异氰酸酯选自二甲苯二异氰酸酯,氢化二甲苯二异氰酸酯,己二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯。

[0102] E. A-D 任何一项的模制料,其中微囊化的固化剂具有化学稳定性,使得当在苯乙烯单体内在 23℃ 下浸泡 48 小时时,微囊化的固化剂显示出在其内包含的有机过氧化物固化剂量下降不大于 15wt. %。

[0103] F. A-E 任何一项的模塑料,其中有机过氧化物固化剂当加热到 40℃ 48 小时时,显示出至少 80% 的活性氧残留比,和进一步其中该有机过氧化物固化剂显示出约 115℃ -140℃ 的 1 分钟半衰期温度。

[0104] G. A 的模制料,其中微囊化的固化剂当加热到 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 5wt. % 的重量损失,和进一步其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt. % 的重量损失。

[0105] H. G 的模制料,其中微囊化的固化剂含有 15-70wt. % 的有机过氧化物固化剂,基于微囊化的固化剂作为整体的重量。

[0106] I. A-H 任何一项的模制料,其中热固性树脂是不饱和聚酯树脂。

[0107] J. 一种微囊化的固化剂以供在固化热固性树脂中使用,该微囊化的固化剂包括有机过氧化物固化剂和包封该有机过氧化物固化剂的聚氨酯树脂,

[0108] 其中微囊化的固化剂当加热至 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 10wt. % 的重量损失,和进一步

[0109] 其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt. % 的重量损失。

[0110] K. J 的微囊化的固化剂,其中微囊化的固化剂当加热至 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 10wt. % 的重量损失,和进一步其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 18wt. % 的重量损失。

[0111] L. J 或 K 的微囊化的固化剂,其中微囊化的固化剂含有至少约 30wt. % 的有机过氧化物固化剂。

[0112] M. J-L 任何一项的微囊化的固化剂,其中聚氨酯树脂由多元醇,任选的多胺和至少一种异氰酸酯形成,所述异氰酸酯选自二甲苯二异氰酸酯,氢化二甲苯二异氰酸酯,己二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯。

[0113] N. J-M 任何一项的微囊化的固化剂,其中微囊化的固化剂具有化学稳定性,使得当在苯乙烯单体内在 23℃ 下浸泡 48 小时时,微囊化的固化剂显示出在其内包含的有机过氧化物固化剂量下降不大于 15wt. %。

[0114] O. J 的微囊化的固化剂,其中微囊化的固化剂当加热到 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 5wt. % 的重量损失,和进一步其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt. % 的重量损失。

[0115] P. O 的微囊化的固化剂,其中微囊化的固化剂含有 15-70wt. % 的有机过氧化物固化剂,基于微囊化的固化剂作为整体的重量。

[0116] Q. 形成微囊化的固化剂以供在固化热固性树脂中使用的方法,该微囊化的固化剂包括有机过氧化物固化剂和包封该有机过氧化物固化剂的聚氨酯树脂,其中微囊化的固化剂当加热至 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 10wt. % 的重量损失,和进一步其中微囊化的固

化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt. % 的重量损失,该方法包括:

[0117] (a) 将有机过氧化物固化剂和形成聚氨酯的异氰酸酯溶解在与水基本上不混溶的有机溶剂和形成聚氨酯的多元醇与任选的多胺的非溶剂内,

[0118] (b) 通过剧烈混合,在水相中乳化如此形成的有机溶液,然后

[0119] (c) 在连续混合下,添加多元醇和任选的多胺到如此形成的乳液中,引起聚氨酯在乳化颗粒的界面处形成。

[0120] R. Q 的方法,其中聚氨酯树脂由多元醇,任选的多胺和至少一种异氰酸酯形成,所述异氰酸酯选自二甲苯二异氰酸酯,氢化二甲苯二异氰酸酯,己二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯。

[0121] S. J 的微囊化的固化剂,其中微囊化的固化剂当加热到 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 5wt. % 的重量损失,和进一步其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt. % 的重量损失。

[0122] T. S 的微囊化的固化剂,其中微囊化的固化剂含有 15-70wt. % 的有机过氧化物固化剂,基于微囊化的固化剂作为整体的重量。

[0123] U. 将纤维增强的复合材料制成所需的形状,然后加热如此形成的成型混合物,引起模制组合物中的有机过氧化物固化剂分解,并进而在模制组合物内固化热固性树脂的方法,所述纤维增强的复合材料包括 A 的模制料,所述 A 的模制料进一步含有玻璃纤维和碳纤维中至少一种。

[0124] V. 权利要求 U 的方法,其中由多元醇和任选的胺和至少一种异氰酸酯形成模制组合物中的聚氨酯树脂,其中所述异氰酸酯选自二甲苯二异氰酸酯,氢化二甲苯二异氰酸酯,己二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,和由这些二异氰酸酯获得的多异氰酸酯。

[0125] W. V 的微囊化的固化剂,其中微囊化的固化剂当加热到 100℃ 30 分钟时,显示出不大于 5wt. % 的重量损失,和进一步其中微囊化的固化剂当加热至 140℃ 5 分钟时,显示出至少 4wt. % 的重量损失。

[0126] X. W 的微囊化的固化剂,其中微囊化的固化剂含有 15-70wt. % 的有机过氧化物固化剂,基于微囊化的固化剂作为整体的重量。

[0127] Y. 一种微囊化的固化剂,它由聚氨酯壳和 30-70wt. % 的有机过氧化物固化剂组成。

[0128] 尽管以上仅仅描述了本发明的一些实施方案,但应当理解可在没有脱离本发明的精神和范围的情况下做出许多改性。所有这些改性拟包括在本发明的范围内,本发明的范围仅仅通过下述权利要求书来限制。