

## 五、發明說明 ( / )

有關熱固性樹脂增韌性的研究不勝枚舉。一般而言，所進行的研究方案是將一種橡膠改質劑添加到一系統中，而形成一不溶解的第二相，以抑制材料裂痕的擴張。另一種技術是有關一起摻混各種不同的樹脂以期獲得每一種樹脂的最佳物性，例如樹脂的耐熱性和增韌性，但是此種方式很少能得到使用的每一種樹脂的最適性質，而只能獲得最適的折衷物性。以上的研究方案必然會有遺珠之憾，為了使硬化樹脂得到增韌性，經常必須犧牲或降低另一種物性，例如抗化性或耐熱性。只要物性的犧牲或降低不致於妨害最終用途，即使不甚滿意此現象，卻也能被接受。

環氧樹脂為典型的熱固性樹脂。因此，環氧樹脂在受損時的破裂伸長率和負重能力不佳，改良樹脂的努力一直是朝著使用上述方案進行，特別是使用橡膠改良。

另外，含有超過熱固性樹脂溶解度界限的改質劑的增韌性環氧樹脂系統的形態通常會造成相轉化的微結構。此例子中的熱塑性樹脂相非常容易受到不希望發生的溶劑隙裂(solvent crazing)現象。當此熱塑性樹脂含量被減少以期減少發生隙裂現象時，其機械物性，特別是樹脂破裂韌性便受到影響。

如前所述，業界已經將熱塑性樹脂添加到環氧樹脂中。例如，美國專利號 3, 715, 252, 3, 737, 3522, 3, 784, 433, 3, 796, 624, 4, 073, 670 和 4, 131, 502 等，其揭示可

## 五、發明說明 ( &gt; )

能的混合環氧樹脂方式，以及非熱硬化的熱塑性樹脂成份，包括聚（乙烯醇縮醛），耐隆，氯丁二烯橡膠，丙烯腈橡膠，苯氧基樹脂，聚砜和 $\alpha$ -烯烴共聚合物。更特殊的說，美國專利第3,530,087號揭示的粘結劑組成物包含一環氧化物樹脂和一熱塑性聚砜樹脂。美國專利第3,641,195號揭示可硬化的組成物，其含有一環氧化物樹脂，分散於一 $\alpha$ -烯烴烴與一為羧酸酯或醚的 $\alpha$ -烯烴所構成熱塑性共聚合物中。美國專利第4,117,038號揭示環氧樹脂系統粘結劑，含有一聚環氧丙基化合物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝聚合物和一乙烯，丙烯酸丙烯酸酯的共聚合物。除了一般熱塑性樹脂的特性，卻不具有廣泛的增加性能特徵。

摻混聚醯亞胺和環氧樹脂對熟知此技人士而言也是習知的，例如，美國專利第4,237,262號揭示含有至少一種脂肪系環氧樹脂和至少一種可硬化聚醯亞胺預聚合物的組成物，其中預聚合物係形成於一脂肪系雙馬來醯亞胺，一芳香系聚胺和一芳香系雙馬來醯亞胺。DE-A-2,900,560也揭示聚醯胺-聚醯亞胺樹脂和環氧樹脂的混合物。日本K o k a i 79/129,097揭示一不飽和雙醯胺，一酚系化合物和一環氧樹脂的反應產物。日本K o k a i 79/142,298揭示衍生自雙（4-羧基醯亞胺）化合物和聚環氧化物的環氧樹脂。這些系統互不相同。

## 五、發明說明(7)

EP - A - 99, 338 號揭示將一熱塑性聚醯亞胺摻混入一環氧樹脂系統，而提供一種環氧樹脂連續相中實質上的不連續相。結果，在沒有影響其它物性的前提之下提高增韌性，機械性和耐熱性。最後，EP - A - 274, 899 號揭示將樹脂粒子作為一分散相完全分散到製備於纖維補強熱固性樹脂的預浸材料中。熱固性樹脂包括環氧樹脂和馬來醯胺樹脂或其混合物。聚醯胺，聚醯亞胺和聚醯亞胺經證實特別適合作為此樹脂粒子。

據上所述，本發明的首要目的是改善各種不同熱固性樹脂系統功能特性，特別是增韌性，而不會實質上降低現存所要的物性。

本發明的另一目的是分別藉著將一溶解和一分散的熱塑性相摻混入熱固性樹脂系統，而完成增韌性，機械和耐熱物質。

有關本發明其它目的和優點在以下敘述說明之後會更加顯著。

本發明係有關一種可硬化的組成物，其包括：

- (a) 至少一種熱固性樹脂；
- (b) 1 到 30% 重量的一種溶解於熱固性樹脂中的聚醯亞胺；
- (c) 約 1 到約 49% 重量的一種分散於熱固性樹脂中的聚芳基硫化物；和
- (d) 至少一種熱固性樹脂的硬化劑。

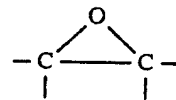
### 五、發明說明 (↓)

目前已經很令人驚訝的發現到將溶解的聚醚磺和分散的聚芳基硫化物磺摻混入一熱固性樹脂中，最終熱固性樹脂的增韌性，機械，耐熱物質和抗溶劑性獲得實質上的增強，而沒有影響到其它所要的物性。因此，含於層間的溶解物質和似乎在預浸材層表面的分散物質提供一位於熱固性樹脂中連續相之間的實質不連續相。兩種添加劑的存在提供改善上述物性的機制，特別是機械物性和抗溶劑性的機制。

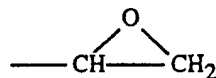
另外要注意的是這些經過改質的預浸材物質具延長的保存期，使得其可在室溫下維持40天以上而不會失去被製成高品質積層板的能力。

有潛力被用於本發明的熱固性樹脂包括環氧樹脂，雙馬來醯亞胺，氰酸鹽，聚醯亞胺，PMR-15，亞次乙基(acetylene)末端的聚醯亞胺，酞花青(phthalocyanine)和聚苯並噁唑和類似者。環氧樹脂和雙馬來醯亞胺樹脂較佳。

適用本發明的環氧樹脂為每個分子含一個以上鄰位環氧基者，也就是一個以上的環氧基



環氧基可為一末端基，也就是



或可為一內部位置。

聚環氧化合物可為飽和或不飽和的脂肪系，環脂肪系

## 五、發明說明 ( 7 )

，芳香系或雜環系，可被取代基如氯，羥基，醚基和類似者取代。一般而言，其係以多烴酚為主，例如以雙酚 A，雙酚 F 和雙酚 S，甲酚酚醛樹脂或酚酚醛樹脂環氧化產物，海因 (hydantoin) 環氧化物樹脂，聚環氧丙基酯，環氧丙基化芳香系胺，環氧基化胺基酚和環脂肪系環氧樹脂為主。

更特定的說，此聚環氧化物包括 1, 4 - 雙 (2, 3 - 環氧基丙氧基) 苯，1, 3 - 雙 (2, 3 - 環氧基丙氧基) 苯，4, 4' - 雙 (2, 3 - 環氧基丙氧基) 二苯基醚，1, 8 - 雙 (2, 3 - 環氧基丙氧基) 辛烷，1, 4 - 雙 (2, 3 - 環氧基丙氧基) 環己烷，2, 2 - [4, 4' - 雙 (2 - 羥基 - 3, 4 - 環氧基丁氧基) 二苯基] 丙烷，1, 3 - 雙 (4, 5 - 環氧基戊氧基) - 5 - 氯苯，1, 4 - 雙 (3, 4 - 環氧基丁氧基) - 2 - 氯環己烷，1, 3 - 雙 (2 - 羥基 - 3, 4 - 環氧基丁氧基) 苯，1, 4 - 雙 (2 - 羥基 - 4, 5 - 環氧基戊氧基) 苯。

其它的實例包括在一鹼性媒介存在下從含鹵環氧化物或二鹵烴所製備的多烴酚環氧基聚醚。可作此用途的多烴酚包括間苯二酚 (resorcinol)，苯鄰二酚 (catechol)，對苯二酚 (hydroquinone)，甲基苯二酚或多核酚，例如 2, 2 - 雙 (4 - 羥基酚) 丙烷 (雙酚 A)，2, 2 - 雙 (4 - 羥基酚) 丁烷，4, 4' - 二羥基二苯甲酮，雙 - (4 - 羥基苯基) 乙烷，2, 2 - 雙 (4 - 羥基苯基) 戊烷和

## 五、發明說明 ( 6 )

1, 5 - 二羥基奈。含鹵環氧化物實例可進一步包括 3 - 氯 - 2, 3 - 氯 - 1, 2 - 環氧基丁烷, 3 - 溴 - 1, 2 - 環氧基己烷, 3 - 氯 - 1, 2 - 環氧基辛烷和其類似者。藉著變動酚和環氧氣丙烷的比例, 可以得到如美國專利第 2, 633, 458 所揭示不同的分子量產物。

上述多羥酚環氧基聚醚的較佳實例為二羥酚的環氧丙基聚醚。這些化合物可製備於在一鹼性媒介中反應所需要比例的二羥酚和環氧氣丙烷。添加鹼性物質如氫氧化鉀或氫氧化鈉可得到所要的鹼性, 較佳是以過量環氧氣丙烷的化學計量添加。反應較佳在 50 到 150 °C 的溫度範圍下完成。持續加熱數小時以進行反應, 然後沖洗產物以完全除去鹽和鹼。製備 4 種合適的二羥酚環氧丙基聚醚方法見於美國專利第 2, 633, 458 中的聚醚 A, B, C 和 D。

其它聚環氧化物包括聚環氧基聚醚, 其係較佳在一酸反應化合物如路易酸或四季鹵化物存在下或在上述含鹵環氧化物如環氧氣丙烷存在下, 反應多羥醇, 並接著用一鹼性成份處理最終產物; 多基酸的環氧基酯, 聚乙烯系不飽和單和聚羧酸的環氧基酯, 不飽和醇的環氧基酯, 不飽和醇和不飽和羧酸的環氧基酯和類似者。

可供本發明配方使用的雙馬來醯亞胺可為衍生自芳香系和脂肪系二胺的雙馬來醯亞胺, 包括任何習知和範圍廣泛的次苯基二胺和各種二胺基取代的多核芳香系化合物,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(7)

例如二胺基二苯基砒，二胺基二苯甲酮，二胺基二苯基醚，二胺基二苯基甲烷和類似者，以及各種含多種胺基苯基烷叉或胺基苯氧基取代基的芳基化合物。可用的尚有以 C<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>。脂肪系二胺如各種含二胺基異構烷為主的雙馬來醯亞胺。雙馬來醯亞胺可單獨使用或者以包含二或多個雙馬來醯亞胺的混合物供使用，同時也可以包含芳香系和脂肪系。適合作為母質樹脂的多種雙馬來醯亞胺為習知的，例如載於美國專利第 4,644,039, 4,100,140 和 4,654,407 號的實例中。

較佳的雙馬來醯亞胺實例包括：

- N, N' - 一次甲基 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 乙基 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 六次甲基 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 間 - 一次苯基 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 對 - 一次苯基 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 4, 4' - 二次苯基 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 4, 4', 3, 3' - 二氯 - 二次苯基 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 二苯基乙烷 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 4, 4' - 二苯基砒 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 對 - 苯二甲基 - 雙馬來醯亞胺,
- N, N' - 間 - 苯二甲基 - 雙馬來醯亞胺,
- 次甲基雙 (N - 苯基馬來醯亞胺),

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝  
訂  
線

五、發明說明(8)

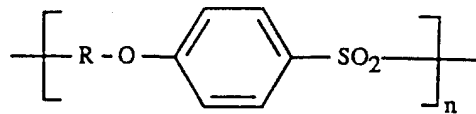
N, N' - 4, 4', 2, 2' - 二苯基丙烷 - 雙馬來醯亞胺,

4, 4' - 二胺基 - 三苯基磷酸酯的 N, N' - 雙馬來醯亞胺, 和

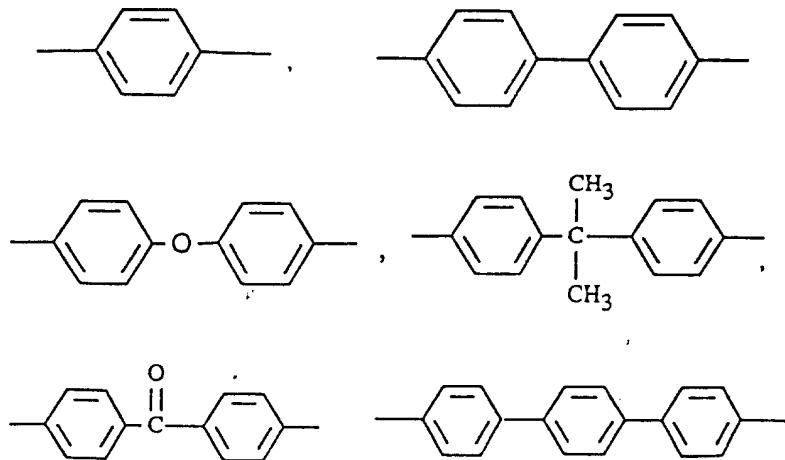
4, 4' - 二胺基 - 三苯基硫羰磷酸酯的 N, N' - 雙馬來醯亞胺。

特佳者為 4, 4' - 次甲基雙 (N - 苯基馬來醯亞胺)。

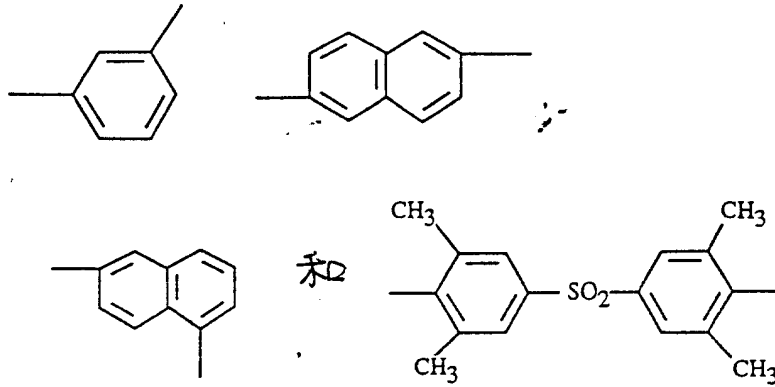
可供使用的聚醚磺在其骨架結構上包含重覆的下式單位



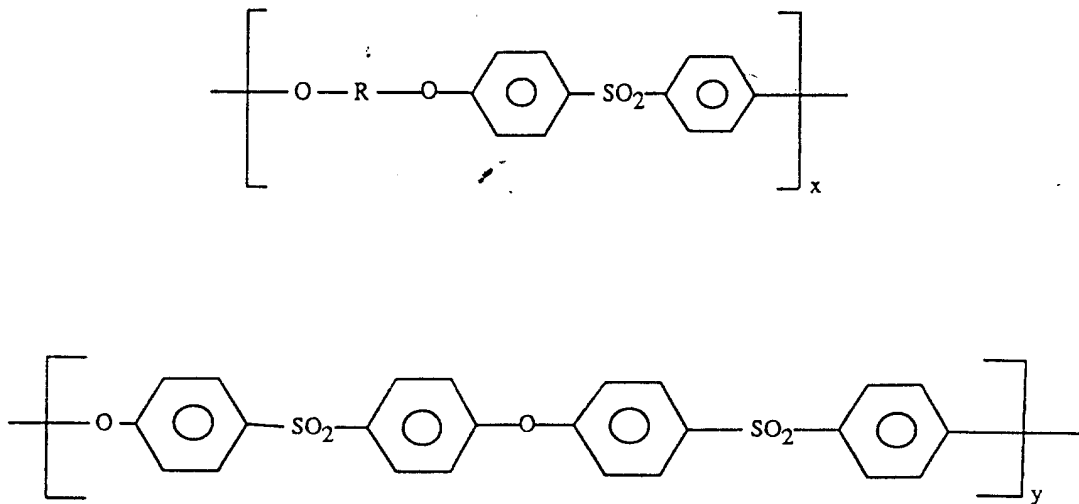
其中 n 一般為約 10 到約 120, 較佳約 50 到約 120, 最佳約 80 到約 100; R 係選自以下化合物基



五、發明說明 (9)



在一較佳具體實施例中，聚醚磺係由下式代表：



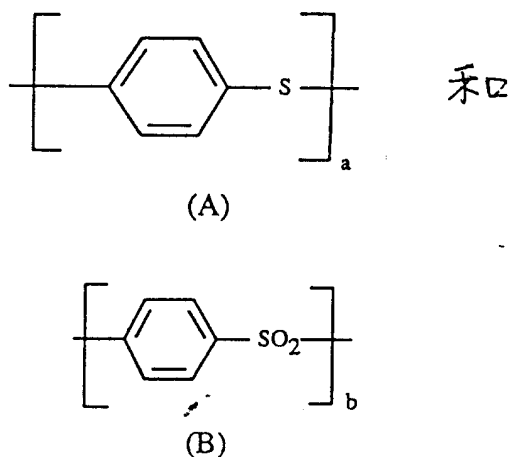
其中 R 定義同上，x 對 y 的比例為 10 : 90 到 60 : 40，較佳為 20 : 80 到 50 : 50，最佳為 25 : 75

## 五、發明說明(10)

到 40 : 60。聚醚磺係如美國專利第 4, 730, 018 所揭示，一併為本發明的參考資料。

這些材料為已商業化者，如商品名為 VICTREX<sup>®</sup> (ICI 公司)，RADEL<sup>®</sup> (Amoco 公司) 和 UDEL<sup>®</sup> (Amoco 公司)。

可供使用的聚芳基硫化物磺在其骨架結構上包含重覆的下式單位



其中 a 對 b 的比例為 1 : 49 到 49 : 1，芳香系環為未取代或被 1 到 4 個取基給取代，較佳被 2 個取代基取代，取代基係選自烷基，較佳為 C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> 烷基；芳基，較佳為苯基和烷基苯基，鹵素，較佳為氯，溴，碘和氟；硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

### 五、發明說明 (//)

羥烷基，較佳為  $-SCH_3$ ， $-SC_2H_5$  和  $-SC_6H_5$  和醚基，較佳為  $-OCH_3$ ， $-OC_2H_5$  和  $-OC_6H_5$ 。

因此，一般指的是聚（次苯基硫化物）的第一結構（A）包括一系列的交替環（取代和未取代）和硫原子，而第二結構（B）表現被硫基鏈接的芳香系環。

聚芳基硫化物硫可額外的包含其它末端基如羥基，胺，氯，溴，碘和硫羥。這些物質也同時可自 Philips 的 RYTON<sup>®</sup> 商品取得。

還需要注意的是使用平均粒徑 0.1 到 100  $\mu m$ ，較佳 10 到 40  $\mu m$  的物質會有利聚芳基硫化物硫的分散並定位於積層板組態個別層間表面。

製備本發明改質熱固性樹脂的一般程序乃在 100 到 300  $^{\circ}C$  將聚醚硫溶於熱固性樹脂中，以提供一均質系統，然後依續添加樹脂的硬化劑和聚芳基硫化物硫，或者先加聚芳基硫化物硫，再加硬化劑。個別添加之後予以攪拌，添加硬化劑時溫度在 25  $^{\circ}C$  到 125  $^{\circ}C$ ，添加聚芳基硫化物硫時溫度為約 25 到 125  $^{\circ}C$ 。最終產物含有溶解的聚芳基硫化物硫和分散的聚醚硫，被冷卻，隨時可供應用或者先予以儲存。

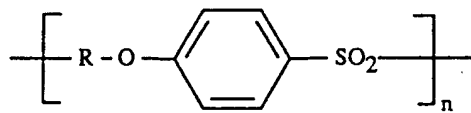
聚醚硫和聚芳基硫化物硫的濃度被選定於可提供優良的增韌性，機械，耐熱物質和抗溶劑性。聚醚硫的濃度為總配方的 1 到 30% 重量的方，較佳為 5 到 25% 重量；

五、發明說明 (12)

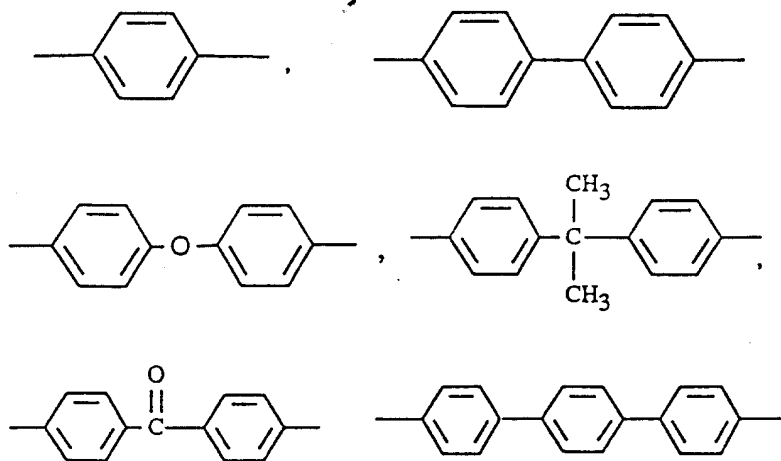
聚芳基硫化物磺的濃度為總配方的 1 到 49% 重量，較佳為 3 到 30% 重量。

本發明一特佳具體實施例係關於一種可硬化的組成物，其包括

- (a) 至少一種熱固性樹脂；
- (b) 1 到約 30% 重量的溶於熱固性樹脂的聚醚磺，其具以下重覆單位：



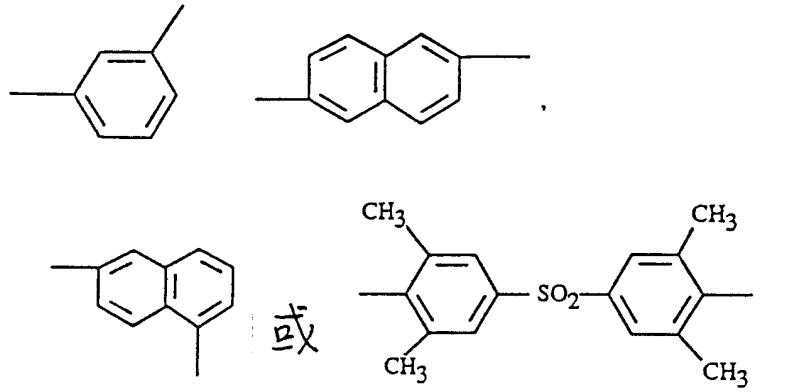
其中 R 係選自



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

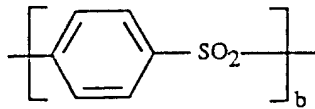
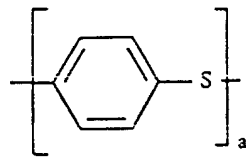
裝 訂

五、發明說明 (17)



n 為約 10 到約 120 ；

(c) 1 到約 49 % 重量的溶於熱固性樹脂的聚芳基硫化物，其具以下重覆單位：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

## 五、發明說明 (14)

其中 a 對 b 的比例為 1 : 49 到 49 : 1，芳系環未取代或被 1 到 4 個選自烷基，芳基，鹵素，硫羰和醚基的取代基取代；和

(d) 至少一種熱固性樹脂的硬化劑。

可作為硬化劑者例如為含至少三個胺基氫原子的芳香系聚胺，例如對-苯二胺，間-苯二胺，雙(4-胺基-苯基)甲烷，雙(4-胺基-苯基)醚，2(4-胺基-苯基)酮，苯胺-甲醛樹脂，雙(4-胺基-苯基)砒，和 2,4'-二胺基-二苯基砒；氫酞酸酐，六氫酞酸酐，內次甲基四氫酞酸酐，六氯內次甲基四氫酞酸酐和苯均四酸二酐(pyromellitic dianhydride)；以及觸媒性硬化劑如二氯基二醯胺，胺基脲(semicarbazide)，和聚醯肼(polyhydrazide)如異酞醯二醯肼，癸醯基二醯肼和己二醯二醯肼。較佳的硬化劑為雙(4-胺基-苯基)砒，雙(3,5-二乙基-4-胺基-苯基)甲烷，雙(3-甲基-5-異丙基-4-胺基-苯基)甲烷和二氯基二醯胺，因為以上硬化劑在摻混作業期間幾乎不與熱固性樹脂反應，但是在往後的加熱過程期間會產生以上所標榜的改質物性。硬化劑的用量為相對於被改質環氧樹脂±50%的化學計量，又以 1 : 1 的化學計量較佳。

本發明採用至少二種以上的硬化劑混合，而不使用單

## 五、發明說明(15)

一硬化劑。較佳的硬化劑組合包雙(4-胺基苯基) 颯和雙(3, 5-二乙基-4-胺基苯基) 甲烷以及雙(3-甲基-5-異丙基-4-胺基苯基) 甲烷和雙(4-胺基苯基) 颯和類似者。最佳者, 乃使用雙(4-胺基苯基) 颯和雙(3, 5-二乙基-4-胺基苯基) 甲烷。此種研究方案對於獲得某些重要工業工程所需要的大於1000小時機械使用壽命是十分有效的。機械使用壽命的定義是預浸材料在室溫下不會造成預浸材料所製成的積層板劣解的最長暴露時間。例如, 以衝擊後壓縮(compression after impact)表示的高增韌性可藉由本發明的增韌性研究方案而達成, 也就是該其增韌性在預浸材在室溫下儲存至少1000小時以後仍然維持其水準。混合使用數種硬化劑可完全滿足此項需求。

依照本發明製備的改質樹脂可在硬化之前的任何階段再與一般改質劑如延展劑(extendter), 填料和補強劑, 顏料, 染料, 有機溶劑, 可塑劑, 增粘劑, 橡膠, 促進劑, 稀釋劑和類似者混合。可用於本發明可硬化混合物中的延展劑, 填料和補強劑, 顏料之外, 還有例如煤焦油, 瀝青, 玻璃纖維, 硼纖維, 碳纖維, 纖維素, 聚乙烯粉末, 聚丙烯粉末, 雲母, 石棉, 石英粉, 石膏, 三氧化二銻, 膨潤土(bentone), 矽氣凝膠(aerogel), 鋅鋇白(lithopone), 重晶石(barite), 二氧化鈦, 碳黑, 石墨, 氧化鐵或金屬粉末如鋁粉末或鐵粉末。也可能添加其它常用的添加劑

### 五、發明說明 (c)

，例如阻燃劑，流變劑，流動控制劑如矽酮，纖維素醋酸丁酯，聚乙烯丁酯，蠟，硬脂酸酯和類似者（部份也可作為脫模劑）到可硬化混合物中。

可硬化混合物中依常用方式以及習知混合設備（攪拌器，捏合機，滾筒和類似者）。

本發明改質熱固性樹脂組成物的硬化為習知技術。硬化是在室溫到 120 到 300 °C 之下以及在所示硬化劑存在下進行適當的時間。

在高溫之下進行硬化會產生高度網路密度結構。據上所述，此處的“硬化”乃表示熱固性物質轉成為不溶解和不熔解的交鏈產物，而且在硬化的同時成形，得到成形的物件如鑄模，壓製或積層，或者得到平面結構如塗裝，磁漆或粘結鍵合。改質系統對形成塗裝是有利的，因為最終硬化塗裝具改良的增韌性。

經過改質的上述樹脂的最終用途相相廣泛，例如在複合材料，印刷電路板，鑄模，模造化合物，粘結劑和塗裝物。有鑑於以上改質的功能特性，最受矚目的應用是在高功能性複合材料上，例如有關於航空工業。因此，改質樹脂被用於預浸漬各種不同纖維以作為蜂巢核皮和結構元件。製備預浸材的技術對習知此技人士而言是熟知的。以蜂巢核皮和結構元件，石墨，玻璃，克夫拉補皮和元件以及其它物質也可從本發明系統製備。相同地，製備積層板的技術也是習知的。此種積層板也可由壓縮或壓力釜模製法

## 五、發明說明 (17)

製成，可製成多種厚度的尺寸。需要注意的是分散的聚芳基硫化物礬出現在個別積層表面，使得製備積層板時，大量分散相可在積層板各層之間出現。

本發明的改質系統反映出整合兩種觀念的作法。因此，該系統反映了溶解的聚醚礬構成的一連續相和聚芳基硫化物礬構成的不連續相，混合之下可改善標準熱固性樹脂的增韌性，機械，耐熱物質和抗溶劑性。

以下實例示範本發明的較佳具體實施例。在這些實例中，所有份數為重量計，除非另外說明。

## 實例 1

此實例示範製備典型的本發明改質環氧樹脂系統

配方依下列成份製成：

	A	B	C	D	E	F	G	H	R
三環氧丙基									30
對胺基酚 A									
四丙氧丙基二									30
胺基二苯基甲烷									
四環氧丙基間	(1) 49	49	49	49	48	48	45	48	-
二甲苯二胺									
聚醚礬	(2) 19	15	10	5	6	6	7	6	18
聚芳基硫化物礬	(3) 8	12	17	22	23	23	20	23	-
雙(3-胺基苯基)礬	24	24	24	24	-	-	-	-	22

## 五、發明說明(8)

雙(4-胺基苯基)醚	-	-	-	-	13	10	-	10
雙(3,5-二乙基-4-胺基苯基)甲烷	-	-	-	-	10	13	28	13
(1) TETRAD-X <sup>Ⓢ</sup> (Mitsubishi)								
(2) PES 5003P <sup>Ⓢ</sup> (ICI Americas, Inc.)								
(3) PPS-S <sup>Ⓢ</sup> (Phillips)								

在每個例子中，將環氧材料加入混合容器中，加熱到65℃，之後，加入聚醚醚，溫度被提高到132-143℃，攪拌混合物1小時。在10分鐘之內將任何雙甲烷成份加入混合物使冷卻到105℃-115℃，再加入所有雙醚成份使混合物冷卻到82℃-93℃，最後加入聚芳基硫化物醚使混合物冷卻到71℃-82℃。持續攪拌15分鐘，以完成環氧樹脂的改質。

## 實例 2

為證實改質樹脂系統在複合材料的用途，製備石墨補強積層板。預浸材的製備係在65℃溫度下將樹脂塗佈於離形紙上，塗佈量為53±3%克/平方米，然後將乾燥的薄膜置於石墨纖維兩側(190±5克/平方米)。單方向預浸材被積層24層，順多為[(+45/0/-45/90)3]s；重覆程序以達到均衡的對稱積層。積層

### 五、發明說明 (19)

板在壓模中在  $175^{\circ}\text{C}$  和  $100\text{ psi}$  ( $690\text{ kPa}$ ) 被熱壓，使系統硬化。硬化積層板中樹脂含量為  $35 \pm 2\%$  重量。對積層板進行各種不同的試驗，簡述於以下的表 1。

儲存壽命：預浸材在被積層之前在室溫下儲存時間。

不合格者由不符合 C A I 要求來認定。

衝擊後壓縮 (C A I)：測試保持增韌性的能力，測試法為對積層板中央施以  $1500\text{ 吋-磅/吋}$  ( $6675\text{ N}$ ) 的掉落重量能量，然後用 Boeing BBS7260 測量壓縮強度。

壓縮強度：依 ASTM D-695 進行。

開孔壓縮：依 Boeing BBS7260 進行。

斷裂韌性：依 Boeing BMS8-276A 進行。

層間剪壓縮：依 Boeing BMS8-276A 進行。

這些資料顯示添加溶解和分散的聚矽相會改善所有的硬化樹脂的強度和韌性，同時，很明顯的是添加之後會提高高溫物性功能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

## 五、發明說明 (續)

表 1

配方	A	B	C	D	E	F	G	R
儲存壽命 (小時)				400	800	1000	1400	
CAI強度 [kpsi]	40.0	45.2	50.0	53.3	48.8	46.4	43.0	32.3
[MPa]	275.8	311.7	344.8	367.5	336.5	319.9	296.5	222.7
儲存壽命 後的 CAI					47.9	47.6	46.6	
壓縮強度					330.3	328.2	321.3	
23°C [kpsi]		232	215	224	218			248
[MPa]		1600	1482	1544	1503			1710
82°C (濕*)		207		184	198			219
浸漬後		1427		1269	1365			1510
[kpsi]		164		172	174			195
[MPa]		1131		1186	1200			1345
開孔壓縮								
23°C [kpsi]		47.6	48.8	47.9	45.7	46.0		50.0
[MPa]		328.2	336.5	330.3	315.1	317.2		344.8
82°C (濕*)					39.2	38.7		
浸漬後					270.3	266.8		
[kpsi]					34.0	33.6		
[MPa]					234.4	231.7		

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (>/)

斷裂韌性

G IC

[in-lb/in<sup>2</sup>] 3.84 3.41 2.45 3.43 2.43 1.89 2.92

[J/m<sup>2</sup>] 672.8 597.4 429.2 600.9 425.7 331.1 511.6

G IIC

[in-lb/in<sup>2</sup>] 6.71 6.56 13.1 11.2 112.7 12.0 3.85

[J/m<sup>2</sup>] 1176 1149 2295 1962 2225 2102 674.5

層間剪切壓縮

23°C [kpsi] 9.80 9.81 13.8

[MPa] 67.6 67.7 95.2

82°C (濕\*) 9.31 8.29

浸漬後 64.2 57.2

[kpsi] 8.01 8.10

[MPa] 55.2 55.8

\*)濕係在 70°C 水中浸漬 14 天

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

## 五、發明說明 (ㄣ)

## 實例 3

以配方係依實例的一般程序予以製備和測試，短束剪切試驗依 A S T M D - 2 3 4 4 進行。各種試驗結果列於以下表 2。

三環氧丙基	I	J	K	L	M
對胺基酚 A (MY0510, CIBA)	--	38	--	--	--
四丙氧丙基二 胺基二苯基甲烷 (4)	--	38	--	--	--
四環氧丙基二胺基苯 基甲烷 (5)	32	--	30	30	30
苯二酚二環丙基醚 (6)	38	--	38	38	38
聚醚醚 (2)	32	24	32	20	6
聚芳基硫化物醚 (3)	6	10	6	18	32
雙 (3-胺基苯基) 醚	32	29	--	--	--
雙 (4-胺基苯基) 醚	--	--	--	--	32
雙 (3,5-二乙基-4 -胺基苯基) 甲烷	--	--	--	41	--
2,4-二甲基-3,5- 二硫羰甲基-甲苯	--	--	27.5	--	--
二氰基二醯胺	--	--	--	--	3

(4) ARALDITE<sup>®</sup> MY-720 CIBA-GEIGY Corp.

五、發明說明 (23)

(5) ARALDITE<sup>®</sup> MY-721 CIBA-GEIGY Corp.

(6) HELOXY<sup>®</sup> 69 Wilmington Chemical Corp.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

表 2

	I	J	K	L	M
CAI 強度					
[kpsi]	50	34	39.3	42.6	47.8
[MPa]	344.8	234.4	271.0	293.7	329.6
壓縮強度					
23°C [kpsi]	255	230			
[MPa]	1758	1586			
82°C (濕*)					
浸漬後					
[kpsi]	190	210			
[MPa]	1310	1448			
開孔壓縮					
23°C [kpsi]	45.3	48.6			
[MPa]	312.3	335.1			
82°C (濕*)					
浸漬後					
[kpsi]		40.4			
[MPa]		278.6			
斷裂韌性					
GIC			6.2		
[in-lb/in <sup>2</sup> ]	4.5		1086		
[J/m <sup>2</sup> ]	788.4				

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

## 五、發明說明 (S)

G IIC

[in-lb/in<sup>2</sup> ]                      5.8                      4.1[J/m<sup>2</sup> ]                      1016                      718.3

短束剪切

23°C [kpsi]                      15.3

[MPa]                      105.5

82°C [kpsi]                      12.4

[MPa]                      85.5

82°C (濕\*)

浸漬後

[kpsi]                      10.7

[MPa]                      73.8

## 實例 4

將一 Z 形攪拌葉 W i n k w o r t h 混合器被加熱到約 130 - 140 °C，到達此溫度後，混合器被加入 51.27 份四環氧丙基二胺基二苯基甲烷，10.90 份三環氧丙基對 - 胺基酚和 8.97% 份 V I C T R E X<sup>®</sup> 5003 P (2)。封上蓋子，抽真空到 25 - 30 毫米汞柱，期間並適度攪拌。真空下持續攪拌，直到 V i c t r e x<sup>®</sup> 5003 P 完全溶解 (約 1 小時)，溫度被冷卻到 80 °C，逐漸加入 8.97 份聚芳基硫化物，並在真空下

### 五、發明說明 (>b)

稍微攪拌約 20 分鐘，直到完全分散為止。16.02% 份的雙(4-胺基苯基) 硫和 3.85% 份(1:1 三環氧丙基對-胺基酚和微粒二氰基醯胺混合物) 被加入，在真空下攪拌約 0.5 小時，直到完全混合為止。混合物被倒入碟子中以冷卻，之後儲存之。

最終樹脂被用來製備以 PAN 為基礎的碳纖維的單向預浸材帶 (UD) 和以 T300 為基礎的碳纖維預浸材。預浸材約含 34% 重量樹脂，纖維面積重量為 137 克/米平方。用此預浸材積層為各層纖維方向不同的積層板，在壓力釜中以 2-5 °C 升溫速率升高到 180 °C，然後在 180 °C 硬化 2 小時。然後再於 180 °C 的傳統烘箱中靜置後硬化 (post cure) 2 小時。從每塊積層板切下樣品，依實例 2 加以測試。

依相同程序製備含 17.94 份 5003P 而不含聚芳基硫化物硫的對照組。

依相同方式製備積層板，並依實例 2 加以測試。上述實例中未提到的試驗將在以下敘述。

抗張強度和張力模數 - ASTM D-3039

開孔張力 (OHT) - 積層板尺寸為 0.75 寸 x 5.6 寸 (1.9 公分 x 14.2 公分)，中心孔直徑為 0.125 寸 (0.32 公分)。

玻璃轉移溫度 (Tg) - 使用聚合物實驗室動力機熱分析儀 (DMTA)。

五、發明說明 (57)

參見表 3 結果，此系統的增韌性比對照組優良。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (28)

表 3 單向材料

複合材料性質	實例 4		對照組
	纖維 [a]	纖維 [b]	纖維 [a]
短束剪切室溫乾燥 [kpsi]	16.7	16.5	16.1
[MPa]	115.1	113.8	111.0
室溫潮濕* [kpsi]	20.3	16.0	15.2
[MPa]	140.0	110.3	104.8
93°C 乾燥 [kpsi]	12.8	12.6	12.8
[MPa]	88.3	86.9	88.3
93°C 潮濕* [kpsi]	10.7	10.4	10.2
[MPa]	73.8	71.7	70.3
135°C 乾燥 [kpsi]	11.0	11.0	10.7
[MPa]	75.8	75.8	73.8
135°C 潮濕* [kpsi]	8.7	9.3	8.7
[MPa]	60.0	64.1	60.0
Tg(彎曲模式-模數衰減(°C))	200		197
抗張強度 [kpsi]	345.9	384.0	358.0
[MPa]	2385	2648	2468
抗張模數 [kpsi]	24.1	25.7	
[MPa]	166.2	177.2	
斷裂韌性			
G IC			

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明 (>9)

[in-lb/in <sup>2</sup> ]	2.51	2.07	2.45
[J/m <sup>2</sup> ]	439.7	362.7	429.2
G IIC			
[in-lb/in <sup>2</sup> ]	3.84		3.49
[J/m <sup>2</sup> ]	672.8		611.4
OHT{(0,90) <sub>2</sub> }s [kpsi]	110.0	135.0	102.0
[MPa]	758.5	930.8	703.2
OHT{(+45,-45,0,90) <sub>3</sub> }s			
[kpsi]	54.5	68.4	62.4
[MPa]	375.8	471.6	430.2
OHT{(0,+45,-45,90) <sub>2</sub> (0,-45,+45,0)}s			
[kpsi]	80.8	112.0	
[MPa]	557.1	772.2	
CAI強度 [kpsi]	34.8	34.1	25.4
[MPa]	239.9	235.1	175.1

\*)濕為在 89℃ 中 48小時

編織布

複合材料性質	實例 4	對照組
短束剪切室溫乾燥 [kpsi]	10.4	11.0
[MPa]	71.7	75.8
室溫潮濕 [kpsi]	10.3	10.2

五、發明說明 (續)

[MPa]	71.0	70.3
93°C 乾燥 [kpsi]	9.7	9.7
[MPa]	66.9	66.9
93°C 潮濕* [kpsi]	8.3	8.1
[MPa]	57.2	55.8
135°C 乾燥 [kpsi]	8.6	8.6
[MPa]	59.3	59.3
135°C 潮濕* [kpsi]	5.4	5.5
[MPa]	37.2	37.9
8H satin, T300		
纖維, 370g/m <sup>2</sup>		
斷裂韌性		
G IC		
[in-lb/in <sup>2</sup> ]	3.86	3.08
[J/m <sup>2</sup> ]	676.3	539.6
G IIC		
[in-lb/in <sup>2</sup> ]	11.6	7.18
[J/m <sup>2</sup> ]	2032	1258

\*) 濕為在 89°C 中 48 小時

實例 5

圖 1 是電子顯微鏡顯微照片摹圖，顯示實例 1 製備於樹脂 F 的積層板截面圖。

## 五、發明說明 (2/)

摹圖乃製備於：

1. 從安置於一環氧樹脂模具中的一積層板切下一樣品 (1.8公分長 x 1.3 - 1.8公分高)，用顯微鏡觀察和測量之前先予以研磨/拋光。
2. 使用 Unitron 7982 Unimet 金相學拍攝放大100倍的顯微照片。
3. 將顯微照片上的樣品層和樹脂層 (層間的面積) 摹圖到透明紙上。

簡述之，從此可看出本發明提供一種改善的熱固性樹脂系統，其改善之處乃來自加入兩種溶解的聚醚磺和分散的聚芳基硫化物。可對程序，比例和材料作更動，而不脫離本發明以下的申請專利範圍所定義者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

五、發明說明 ( )  
32

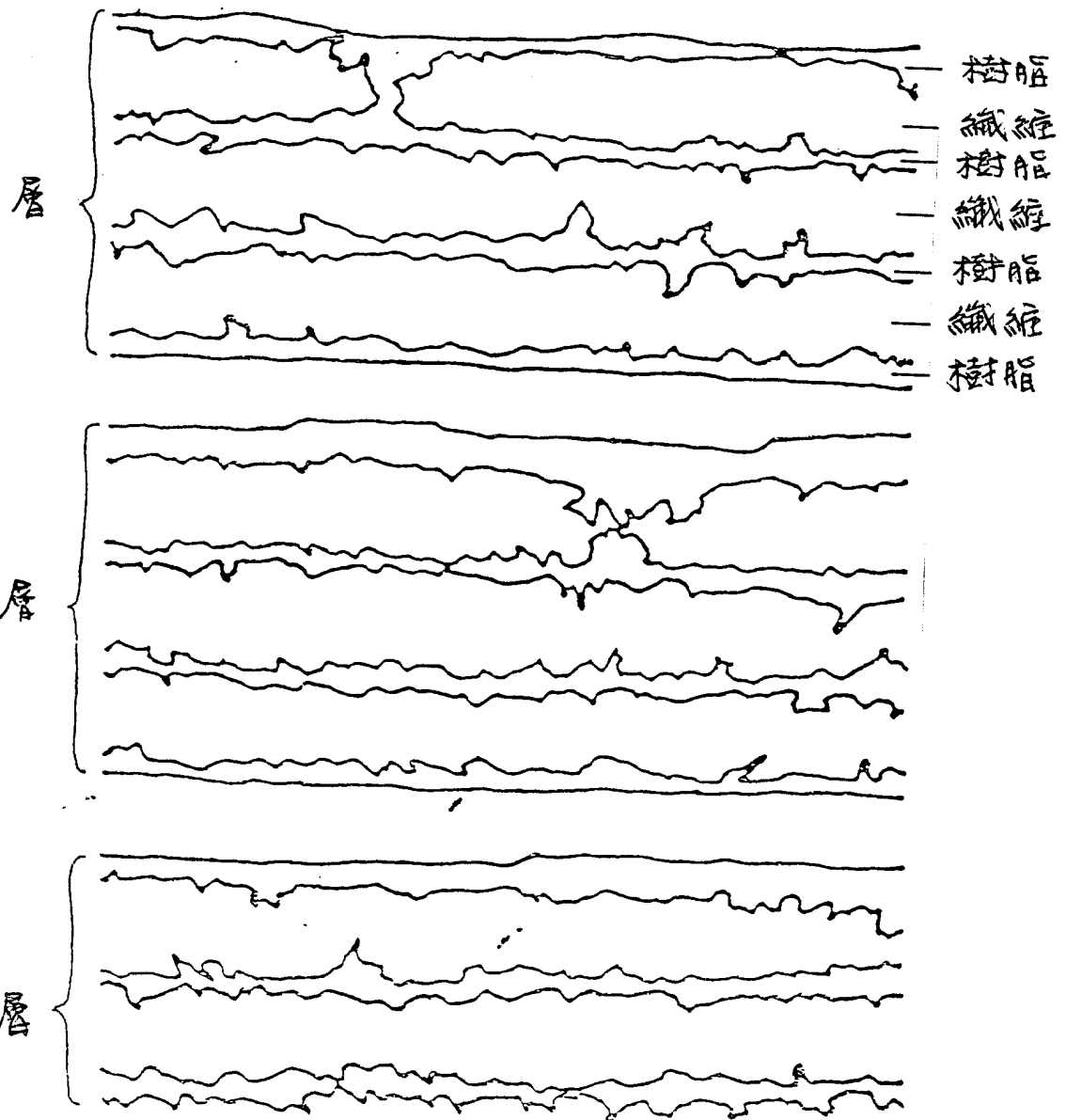


圖 1

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

# 公 告 本

85.9.20 修正  
年 月 日 補充

申請日期	85. 8. 13
案 號	82-106510
類 別	LOPL 2/06

Int.·Cl<sup>6</sup>

A4  
C4

304201

304201

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	增韌熱固性環氧樹脂組成物
	英 文	TOUGHENED THERMOSETTING EPOXY RESIN COMPOSITIONS
二、發明人 創作	姓 名	(1) 汀恩·基延 (2) 馬修A.勞瑞 (3) 黛博拉·路易絲·史東 (4) 茉莉·安·安德伍德
	國 籍	(1) 美 國 (2) 美 國 (3) 英 國 (4) 英 國
	住、居所	(1) 美國92807加州·安那海姆·拉德洛巷6014號 (2) 美國92667加州·橙縣·北卡斯琳巷1437號 (3) 英國CB11 3EH艾塞克斯·沙富朗渥登·老磨坊路35號 (4) 英國CB6 2JR劍橋郡·威屈福特·瓦德路17號
三、申請人	姓 名 (名稱)	海克西爾公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國94588加州·普列桑頓·西波西塔大道5794號
	代 表 人 姓 名	隆尼·顏克二世

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

年 月 日 正  
85. 9. 20 補充

A6  
B6

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC分類：

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1992. 8. 11 案號：07/928. 825, 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

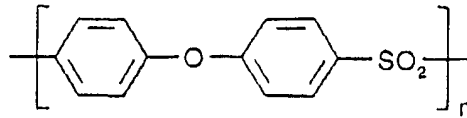
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

增韌熱固性環氧樹脂組成物

一種增韌熱固性環氧樹脂組成物，其包括：

- (a) 一種含一個以上鄰位環氧基的熱固性環氧樹脂；
- (b) 1 到 30 % 重量的一種溶解於熱固性樹脂中並具備以下重覆單元的聚醚磺



n 為 10 到 120 ；

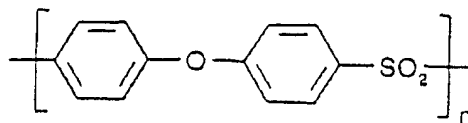
- (c) 1 到 49 % 重量的一種分散於熱固性樹脂中的具備以下重覆單元的聚芳基硫化物磺

英文發明摘要 (發明之名稱：)

TOUGHENED THERMOSETTING EPOXY RESIN COMPOSITIONS

A toughened thermosetting epoxy resin composition, comprising

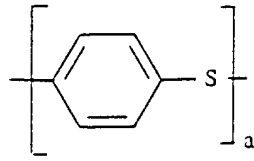
- (a) a thermosetting epoxy resin having more than one vic-epoxy group;
- (b) from 1 to 30 %, by weight, of a polyethersulfone dissolved in said thermosetting resin having repeating units of the formula



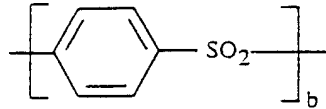
wherein n is 10 to 120,

- (c) from 1 to 49 %, by weight, of a polyarylsulfidesulfone having repeating units of the formula

四、中文發明摘要 (發明之名稱: )

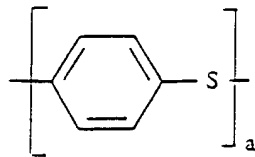


和

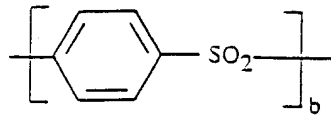


其中 a 對 b 的比例為 1 : 49 到 49 : 1，芳香系環為未取代或被 1 到 4 個選自 (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) 烷基，(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) 芳基，鹵素，(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) 硫趕烷基和醚基的取代基所取代；和  
(d) 一種熱固性樹脂的硬化劑。

英文發明摘要 (發明之名稱: )



and



wherein the ratio of a to b is 1:49 to 49:1, and the aromatic rings are either unsubstituted or substituted by 1 to 4 substituents selected from the group consisting of include (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyl groups, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)aryl, halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thioalkyl and ether groups, dispersed in said thermosetting resin; and  
(d) a hardener for said thermosetting resin.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

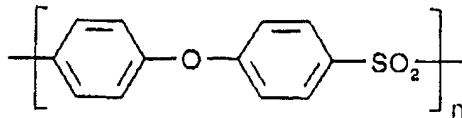
訂

六、申請專利範圍

1. 一種增韌熱固性環氧樹脂組成物，其包括：

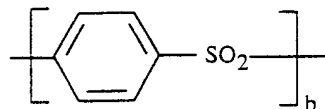
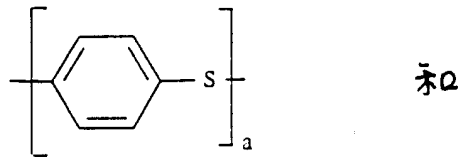
(a) 一種含一個以上鄰位環氧基的熱固性環氧樹脂；

(b) 1 到 30% 重量的一種溶解於熱固性樹脂中並具備以下重覆單元的聚醚(醚)



n 為 10 到 120；

(c) 1 到 49% 重量的一種分散於熱固性樹脂中的具備以下重覆單元的聚芳基硫化物(硫)



其中 a 對 b 的比例為 1 : 49 到 49 : 1，芳香系環為未取代或被 1 到 4 個選自 (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) 烷基，(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) 芳基，鹵素，(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) 硫羰烷基和醚基的取代基所取代；和

(d) 一種熱固性樹脂的硬化劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項的組成物，其中熱固性環氧樹

## 六、申請專利範圍

脂為飽和或不飽和的脂肪系，環脂肪系，芳香系或雜環系，可被如氫，羥基，醚基取代或不被取代。

3．如申請專利範圍第1項的組成物，其中環氧樹脂係以聚煙酚，甲酚酚醛或酚酚醛環氧化產物，海因

(hydantoin) 環氧化物樹脂，聚環氧丙基酯，環氧丙基化芳香系胺，環氧基化胺基酚或環脂肪系環氧樹脂為主。

4．如申請專利範圍第1項的組成物，其中成份(b)數量為5到25%重量。

5．如申請專利範圍第1項的組成物，其中成份(c)數量為3到30%重量。

6．如申請專利範圍第1項的組成物，其中硬化劑係選自含三個或三個以上胺基氮原子的芳香系聚胺，氫酞酸酐，六氫酞酸酐，內次甲基四氫酞酸酐，六氮內次甲基四氫酞酸酐和苯均四酸二酐(pyromellitic dianhydride)；以及觸媒性硬化劑如二氰基二醯胺，胺基脲(semicarbazide)和聚醯肼。

7．如申請專利範圍第1項的組成物，其中硬化劑係選自雙(4-胺基苯基)砒，雙(3,5-二乙基-4-胺基苯基)甲烷和二氰基二醯胺。

8．如申請專利範圍第1項的組成物，其組成物硬化後所得到的產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂