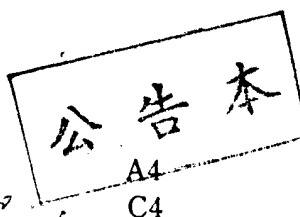


201323

申請日期	79.12.24
案 號	79110818
類 別	C08L 63/00 101/00 79/00



(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中 文	熱固性組合物
	英 文	THERMOSETTABLE COMPOSITION
二、發明人	姓 名	1 金 . 貝 瑞 . 波 提 里 GENE BARRY PORTELLI
	籍 貫 (國籍)	2 威 廉 . 約 翰 . 史 庫 茲 WILLIAM JOHN SCHULTZ
	住、居所	3 約 翰 . 湯 姆 斯 . 伯 登 JOHN THOMAS BODEN 4 丹 尼 爾 . 馬 修 . 庫 佛 DANIEL MATTHEW KAUFER 均 美 國
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商孟尼蘇泰礦務及製造公司 MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所 (事務所)	美 國 明 尼 蘇 答 州 聖 保 羅 市 3M 中 心
	代表人 姓 名	唐 納 . 姆 . 塞 爾 DONALD M. SELL

五、發明說明(1)

發明領域

本發明有關熱固性樹脂組合物其用途及在製造新型複合物之強化纖維。

發明背景

熱固性樹脂在其結構黏著劑，高效能複合物及預浸料坯方面係為人所熟知的。由這些熱固性樹脂及高強度纖維（如玻璃，陶瓷，碳等）所製出之複合物及預浸料坯其重量較由金製出之相同物件減少了許。然而，用這些熱固性樹脂製出之物件易碎，此特性嚴重地限制了它們的用途。另外，由於在加工期間熱固性樹脂的黏度太高或在熟化期間又太低空隙的擴展及物件之不完整性而使得許多的物件遭到排斥。

已投入諸多的努力來控制熱固性樹脂的黏度。已將流動控制劑如煙霧矽石，石灰，矽晶及高分子量聚合物加入至熱固性樹脂中。這些試劑在所有的溫度範圍皆增加黏度，此通常造成加工困難或不能加工且經常損害熟化物件之物理性質。

高效能熱固性樹脂包括諸如環氧，雙馬來醯胺及氰酸酯樹脂。這些樹脂與熟化劑反應或在聚合作用催化劑的存在下反應以產出有利的廣範接受性物如保護塗膜，電絕緣，結構黏著劑及作為基質樹脂及新型複合物中之強化纖維之高效能樹脂。高玻璃化轉變溫度，耐熱性及抗化學性已藉由熟化樹脂而達成，但此熟化樹脂通常具有差的物理特性

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

且易碎，耐沖擊差及斷裂的性質。

在習知技藝中已有許多參考資料教示改良熱化熱固性樹脂，一級熱固性環氧樹脂之物理特性，該方法係藉用特別的硬化劑及／或加入其他聚合物及／或與無機顆粒材料。

其他的參考資料示教示了改良熱化熱固性環氧樹脂之物理特性，其係加入熱塑性樹脂包括如下：

美國專利 No. 3,784,433 中揭露單向碳纖維與固性樹脂之複合物之製法為以連續薄膜方式將樹脂施至碳纖維上。施加熱及壓力使得樹脂在纖維上流動而形成粘附的結構，接著將樹脂轉化成其固體形式，易熔的 B 一階段。熱循環可以很少因為沒有溶劑要蒸發，且薄層可以快速地冷卻。

美國專利 No. 4,524,181 中揭露可熱化成對機械及熱沖擊有降低敏感性物件之組合物其包括環氧樹脂及膠態分散的高彈性顆粒。

美國專利 No. 4,588,078 中揭露作為預浸料坯有用之組合物其包括環氧預聚物及熱化劑及視情況地包括第二樹脂其可均勻地存在或為互穿網路形式。

歐洲專利申請案號 D 274 899 中揭露由纖維強化樹脂所組成的預浸料坯，其有分離相精細熱塑性或熱固性樹脂顆粒分配於預浸料坯中，較好該顆粒位於複合材料之中間層區域中且在預浸料坯熱化後依然為分離相。

美國專利 No. 4,157,360 中揭露二氰酸酯及熱塑性聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

五、發明說明(3)

物之溶體且在美國專利 No. 4,745,215 及 4,780,507 中揭露了二氰酸酯與熱固性或熱塑性聚合物之混合物。在歐洲專利申請 No. 0 301 361 中揭露了橡膠—改質的氰酸酯樹脂及由其所衍生出之聚三嗪且在美國專利 No. 4,804,740 中敘述了含熱塑性料之可熱化氰酸酯調配物。在美國專利 No. 4,468,497 中揭露雙-醯亞胺，交聯劑，及可相容高彈性體；這些資料之組合物有用於製造預浸料坯。

M. T. Blair 氏等人在第 33 屆國際 SAMPLE 論文發表會 (33rd International SAMPLE Symposium, 三月 7—10 日, 1988 年) 中提出了一篇論文名為 "PBI 在 BMI 基質樹脂中之韌度影響"，其中其揭露了 10% 聚苯駢咪唑啉分散於雙馬來醯胺與 O, O'—二烯丙基雙酚 A 之混合物中。此種組合物不會展現本發明組合物所需之 "溶解溫度"。

發明概要

簡言之，本發明提供一種熱固性樹脂組合物其在加工及配合時溫度之黏度類似於未改質熱固性樹脂之黏度但在較高的樹脂熱化溫度時黏度即顯著地增加。此熱固性樹脂組合物包括熱固性樹脂混合物，其在溫度範圍在 20 至 100 °C 之間時為液體，此熱固性樹脂包括：

(a) 一或更多熱固性樹脂及一或更多的熱化劑，硬化劑及熱固性樹脂所用之催化劑（其量為足夠熱化熱固性樹脂者），及

(b) 每 100 份熱固性混合物之 2 至 50，較好為 2 至 30 份具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

T_g 為 140°C 或更高之一或更多多孔熱塑性聚合物之樹脂粒子，此粒子之溶解溫度（如後文定義）為 50°C 或更高，較好為 70°C 或更高，且此粒子實質上不可溶於在溫度至約 15°C （低於溶解溫度）之熱固性樹脂中。此組合物可視情況地包含性質增強用之添加劑。

本發明亦提供結構複合物用之預浸料坯其包括與本發明熱固性組合物浸漬之纖維材料織物。

在本發明中所使用之：

“溶解溫度”係指在無熱固性樹脂用之熱化劑，硬化劑或催化劑的情況下熱固性樹脂及熱塑性粒子之組合物的黏度，當以每分鐘約 2°C 的速率上升時，達到一最小值，之後當熱塑性粒子開始溶解則溫度上升之溫度。

在習知技藝中所揭露解決熱化熱固性樹脂之物理缺點的方法並未解決在將熱固性樹脂加工成有用物件時所產生的問題。在將熱固性樹脂組合物加工成諸如預浸料坯（其可用於製造複合結構之物件時熱固性樹脂組合物之黏度分布非常重要。在配合，塗覆及浸漬纖維強化時組合物之黏度相當低但在熱化過程時黏度相當高是非常重要的以讓施用真空移除揮發物且施用壓力以形成複合部分而不會滲出過量的樹脂（其會造成熱化複合部分之空隙及不完整性）。

圖示之簡單說明

能說明本發明之目的者顯示於附圖中，其中圖表說明依本發明組合物及習知技藝組合物之黏度對溫度的關係。

五、發明說明(5)

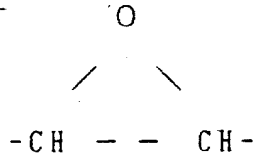
在圖示中(配方的詳細內容及方法述於後文實例1中)，曲線A(比較用)代表對傳統熱固性樹脂之黏度情形。如圖所示，黏度隨著溫度的增加而遞減。曲線B(比較用)為曲線A熱固性樹脂組合物及8.5重量%聚醚醯亞胺熱塑性物之黏度情形。對此試驗在混合期間熱塑性物已完全溶解入熱固性中以形成完全均勻的摻合物。此配方展現之黏度情形在所有的溫度範圍內較未改質的熱固性樹脂為佳。曲線C配方(本發明)與曲線B乃一致，然而，在此試驗中，聚醚醯亞胺熱塑性物為粒子形式且混合入熱固性中以形成分散液(其中沒有熱塑性物被溶解)。所得到的黏度情形為唯一的，起始的黏度實質上與曲線A相同。然而，在第一個黏度最小值發生後，其為溶解溫度(T_d)，熱塑性粒子溶解。此點舉出組合物之黏度達到曲線B均勻摻合物的程度。

本發明較佳具體實例之詳細說明

可作為本發明組合物中組份(a)之熱固性樹脂為環氧，N，N'-雙馬來醯胺，及聚氰酸酯單體以及預聚物其在加工溫度時為液體且在溫度為100℃或更高時可熱化成熟固性樹脂組合物。

可用於本發明組合物中之環氧單體及預聚物為已知的且大部分可購自市面上。該環氧單體及預聚物為化合物其中存在至少一芳香族或環脂族環結構及一或更多的環氧基團，如，

五、發明說明(6)



具有一或更多環氧基團之化合物為佳。最佳的環氧化合物，芳族聚環氧化物為多元酚之聚縮水甘油醚，芳香族羧酸之縮水甘油酯及芳香族胺之聚縮水甘油衍生物諸如N-縮水甘油胺基苯，及縮水甘油-縮水甘油氧基苯。

有用於本發明組合物之熱固性樹脂之包括多元酚之聚縮水甘油衍生物例如2,2-雙[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]丙烷及揭露於美國專利Nos.3,018,262及3,298,998中以及“環氧樹脂手冊”(Handbook of Epoxy Resins) Lee and Neville 著, McGraw-Hill 圖書公司, 紐約(1967)中者。用於本發明組合物中較佳的多元酚之聚(縮水甘油醚)為雙酚之二縮水甘油醚, 其具有側的碳環基團諸如揭露於美國專利No. 3,298,998中者, 此專利已併入本文中以資參考。此縮水甘油醚之實例為:

2,2-雙[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]原莧烷

9,9-雙[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]氟, 及

2,2-雙[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]十氫-

1,4,5,8-二甲烷萘。較佳的二縮水甘油醚為雙酚

五、發明說明(7)

A 之二縮水甘油醚。

適合用於本發明環氧樹脂組合物中之 N-縮水甘油胺基苯的實例包括苯胺，苯二胺，萘胺及萘二胺之二及聚縮水甘油衍生物諸如 N，N-二縮水甘油苯胺，N，N-二縮水甘油萘胺（化學摘要第 9 集索引，第 76-85 冊，2660 頁 CS(1972-76) [Chemical Abstracts 9th Coll. Index]，中命名為 N-1-萘基-N-(乙烯化氧甲基) 乙烯化氧甲烷胺)，1，4-雙(N-縮水甘油胺基) 苯，1，3-雙(N，N-二縮水甘油胺基) 苯，及雙[4-(二縮水甘油胺基) 苯基] 甲烷(MY 720™，契巴嘉基公司(Giba Geigy, Inc.))。芳香族胺基酚的聚縮水甘油衍生物敘述於美國專利 No. 2,951,825 中。這些化合物的實例為 N，N-二縮水甘油基-4-縮水甘油氧基苯胺(ERL 0510™，契巴嘉基，公司)。

當本發明組合物之組份(a)包含環氧單體或預聚物時其可被習知技藝中熟知的各種熟化劑熟化，這些熟化劑及計算使用的方法敘述於 Lee and Neville 之“環氧樹脂”(“Epoxy Resins”)一書中，第 36 至 140 頁，McGraw-Hill 圖書公司，紐約，1957。有用的熟化劑包括如乙二胺，二乙三胺，胺乙基乙醇胺等之胺類，二胺基二苯基磺，9，9-(4-胺苯基) 氟，2，7-二氧-9，9-雙(4-胺苯基) 氟，諸如二氧二醯胺之醯胺，諸如己二酸之有機酸及酞酸酐及氨基酸酐之酸酐類及諸如雙酚 A 之多元酚類。若環氧之任何聚合作用在約 100℃ 下發生但隨著溫度快速

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

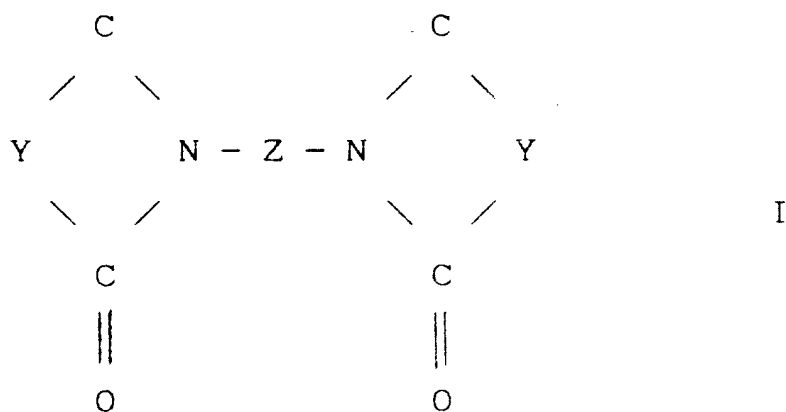
線

五、發明說明(8)

上升至約 125 °C 以上時確實發生時則選用很少量的熱化劑。通常，環氧組合物及熱化劑以化學計量使用。然而，熱化劑之使用量可為環氧樹脂之化學計量之約 0.1 至 1.5 倍的範圍內。

亦可使用熱活性催化劑，例如，路易士酸及鹼類，第三胺類，咪唑類，錯合的路易士酸類及有機金屬化合物及鹽類，諸如 BF_3 -胺錯合物， SbF_5 ，及苄基二甲胺。當包括熱活性催化劑時，使用約 0.01 至 5 重量% 催化劑（以存在於熱固性樹脂組合物之環氧化合物的量為基準）。

可用於本發明組合物中之 N，N' - 雙馬來醯亞胺單體及預聚物亦為人所熟知的，且許多可購自市售。其為化合物其中存在至少一，較好二個馬來醯亞胺基團且具有通式 I：



當 Y 代表至少二個碳原子，較好 2 至 6 個碳原子之亞烷基，且 Z 為含至少二個碳原子通常不超過 20 個碳原子之二價

五、發明說明(9)

有機基團。Z 可為脂族系，環脂族系，芳族系或雜環系基團，這些基團可任意地具有至多二個硫及非過氧化氧雜原子。Y 可衍生自二羧酸或酐類諸如馬來酐，樟康酐，四氫化酐等。代表性可使用的 N，N' - 雙 - 醯亞胺為 1，2 - 乙烷二胺，1，6 - 己烷二胺，三甲基 - 1，6 - 己烷二胺，1，4 - 苯二胺，4，4' - 亞甲基雙苯胺，2 - 甲基 - 1，4 - 苯二胺，3，3' - 亞甲基雙苯胺，3，3' - 磺醯雙苯胺，4，4' - 磺醯雙苯胺，3，3' - 氧雙苯胺，4，4' - 氧雙苯胺，4，4' - 亞甲基雙環己胺，1，3 - 苯二甲烷胺，1，4 - 苯二甲烷胺及 4，4' - 環己烷雙苯胺及這些之混合物之 N，N' 雙馬來醯亞胺類。其他的 N，N' 雙馬來醯亞胺類及其之製備方法揭露於美國專利 Nos. 3,562,223，3,627,780 及 3,839,358 中。

N，N' - 雙馬來醯亞胺之製備法為習知的且已揭露於美國專利 4,468,497 中。

N，N' - 雙馬來醯亞胺之聚合法為將其與二胺加熱在溫度為 100 °C 或更低時任意地溶解入二不飽和的交聯劑中。

可使用於聚合 N，N' - 雙馬來醯亞胺之二胺類已揭露於美國專利 No. 3,562,223 中。較佳二胺之使用為具有環烷基或芳基且與前述所列相同之二胺類，其在製備 N，N' - 雙馬來醯亞胺中使用。

通常使用每莫耳 N，N' - 雙馬來醯亞胺之約 0.2 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

0.8 莫耳二胺。

使用於本發明 N, N' - 雙馬來醯亞胺組合物中之二不飽和交聯劑為在大氧壓力下沸點為 150 °C 或更高及終端烯系不飽和的任何二不飽和化合物。較佳的交聯劑為二乙烯基苯，酞酸二烯丙酯及雙(4-烯丙氧基苯)醚。

可用於本發明組合物中之二氰酸酯單體及預聚物為習知的。其製備方法及在聚環三聚作用以製造聚氰酸酯類上之用途已揭露於美國專利 No. 4,157,360 中。二氰酸酯類為具有通式 II 之化合物：



其中 R 為二價芳香族烴殘基且包括至少一芳香族部分，亦即，芳香族環包括苯，萘，蒽，菲等，且 R 包含至多 40 個碳原子，包括芳香族部分。例如 R 可為 1,4-二(2'-苯丙基)苯部分，其上氰酸酯基團連接至苯基丙烷取代基之苯環的對位上以提供式 II 化合物之一較佳具體實施例。芳香族環 R 更可被在聚合作用過程（亦即聚環三聚作用過程）中為惰性的基團所取代，包括鹵，即氟，氯，溴及碘；C₁-C₄烷氧基，其為直線或分枝的包括甲氧基，乙氧基，異丙氧基及第三-丁氧基；及 C₁-C₄烷基羰氧基，其為直線或分枝的包括甲氧羰基，乙氧羰基，異丙氧羰基及第三丁氧羰基；其中在芳香族環上之取代基數目可為 1 或更多但在聚合作用過程期間基團為惰性且不可實質上干擾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

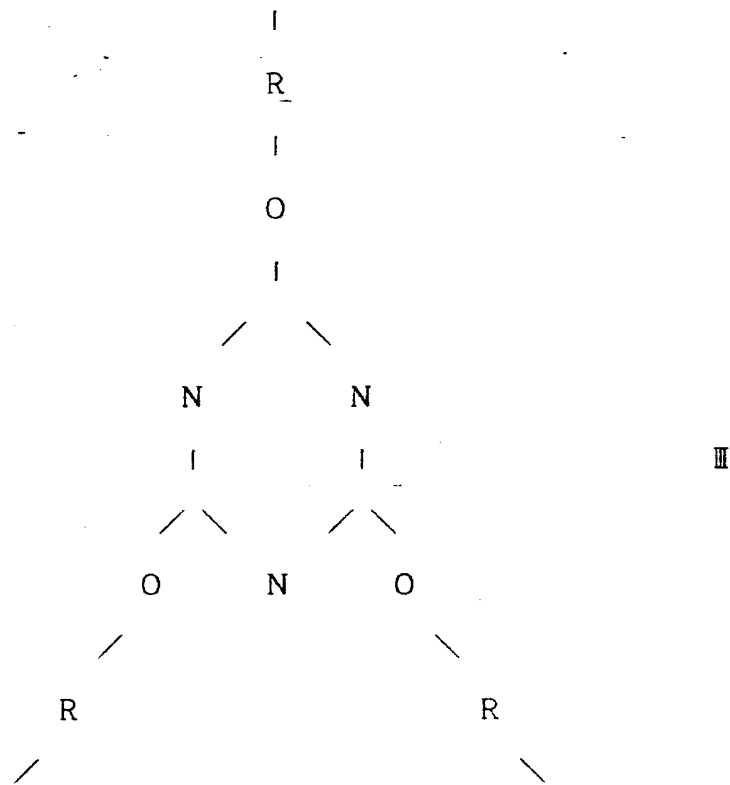
訂

線

五、發明說明(11)

芳香族二氰酸酯部分之聚環三聚作用後交聯的三嗪聚合物之形成。

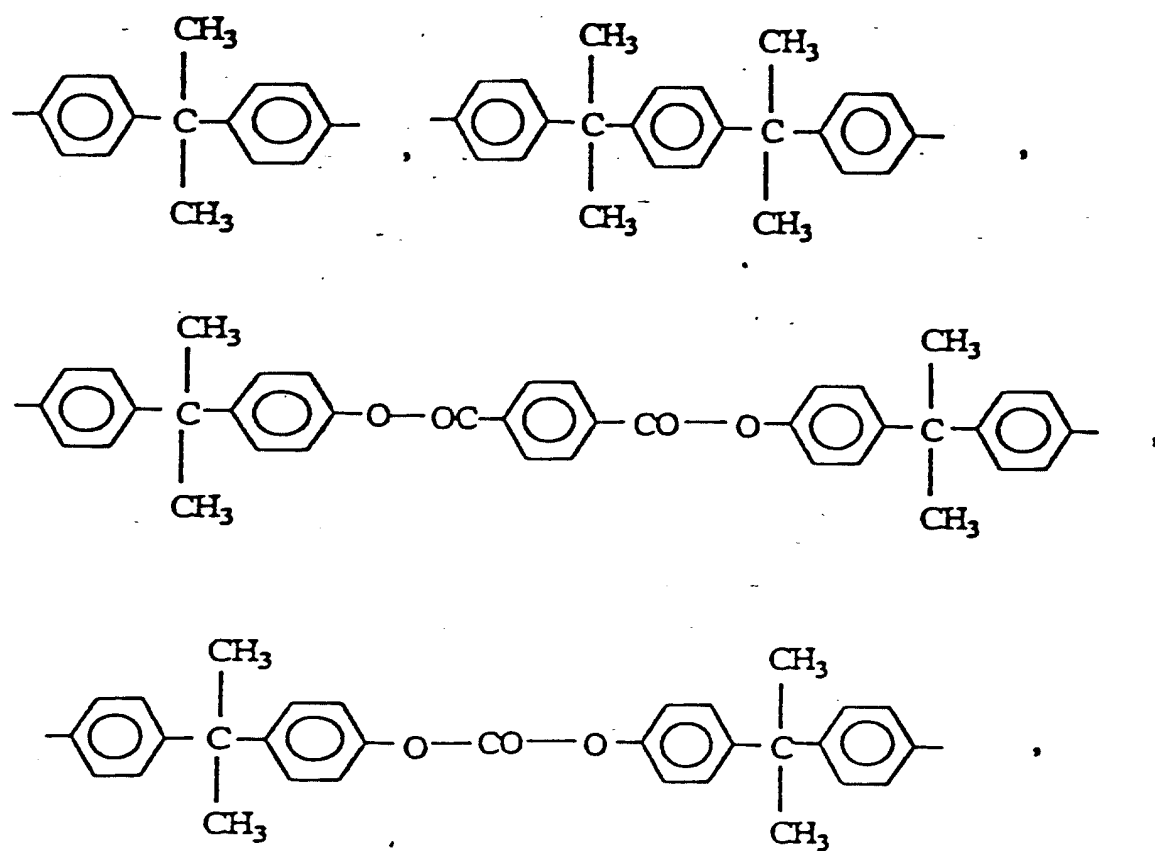
所謂的“聚環三聚作用”係指形成氰尿酸酯環系統，其係藉聚合縮合三個芳香族氰酸酯基團以形成交聯的芳香族環系統而形成者，其基本重複單元如通式Ⅲ：



其中 R 取代基（定義如前述）連接至氧原子上。進行聚合作用的方法為習知的，包括在約 200 ℃ 以上熱退火且已揭露於美國專利 No. 4,157,360 中（已述於前文中，Korshak 參考資料）。

五、發明說明(12)

較佳的二氟酸酯為通式Ⅲ中之R可為以下任何之結構式



或這些之組合者。

五、發明說明(13)

當聚氰酸酯使用於本發明組合物中之組份(a)時，可使用任何比例之聚氰酸酯混合物及聚氰酸酯和任意的單氰酸酯（在加工溫度較好為20至100℃之間時為液體）之預聚物。預聚物之製法為在有或無催化劑溫度為約140℃至約220℃時加熱摻合物一段足以環三聚化約5至約50%氰酸酯官能基的時間。

在環三聚化聚氰酸酯類以形成預聚物且完全聚合聚氰尿酸酯類所使用之催化劑包括辛酸鋅，辛酸錫，硬脂酸鋅，硬脂酸錫，乙醯丙酮酸銅，苯酚，兒茶酚，三乙二胺及鐵，鈷，鋅，銅，鎂及鈦與諸如兒茶酚之二配位基液體之螯合物。此種催化劑之使用量為每100份聚氰酸酯摻合物之約0.001至約20重量份數。熱化聚氰酸酯之其他的催化劑及其用途揭露於英國專利No. 1,305,762中。然而，亦可僅使用加熱而無需催化劑即形成預聚物及完全聚合作用。

可使用之氰酸酯包括RDX 80352™，一種雙酚A二氰酸酯之預聚物（Interez公司製造）；XU71787™，一種二環戊二烯之多元酚加合物之聚氰酸酯（陶氏化學公司製造）；及BT2160™樹脂，一種合10重量%4,4'-亞甲基二苯胺雙馬來醯亞胺之雙酚A二氰酸酯之預聚物，可購自之菱氣體化學公司（Mitsubishi Gas Chemical Company）。

可作為本發明熱固性樹脂組合物組份(b)中使用之樹脂粒子其溶解溫度為50℃以上，較好在70℃以上，且在溫度達約15℃低於溶解溫度時不可溶於熱固性樹脂中但可溶於溫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(14)

度低於熱化之開始，其依樹脂之不同而互異但通常在100至200℃之間。

樹脂粒子從具有玻璃化轉移溫度約140℃以上之無定形熱塑性樹脂中製得。具有所需溶解度特性之樹脂粒子在熱固性樹脂中之溶解度低到當粒子混合入熱固性樹脂中或在儲存熱固性混合物期間足以防止粒子溶解。然而，此樹脂粒子亦具有溶解度足以在組合物熱化循環期間完全地溶解於熱固性樹脂中。

適合製備本發明樹脂粒子之熱塑性樹脂為無定形熱塑性樹脂包括聚碳酸酯類，聚砒類，聚芳基酸酯類，聚醚砒類，聚芳基砒類，聚酯類，聚醚醯亞胺類，聚醯胺醯亞胺類，聚醯亞胺類，聚醯胺類及聚醚類。較佳的熱塑性樹脂為聚醚醯亞胺類，諸如UL TEM™1000，可購自通用電子公司；聚醚砒，諸如Victres™4800P，可購自ICI，及聚芳基砒，諸如Redel™ A-200可購Amoco公司。特別熱塑性樹脂之適當性依符合熱固性樹脂組合物中所使用特定熱固性樹脂之前述溶解度特性而定。

具有所欲溶解度特性之樹脂粒子可藉任何習知的方法製備出，包括研磨固體無定形熱塑性樹脂，噴乾無定形熱塑性樹脂之溶液或凝結無定形熱塑性樹脂之乳膠。適當的粒子較好具有表面面積每克至少0.5至50平方公尺且最好為表面面積1.0 m²/g或更大。粒徑通常為0.5至50微米，較好1至40微米。

無定形樹脂粒子之表面面積非常重要。粒子之表面面積

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

控制熱塑性粒子入熱固性樹脂以形成均勻溶液之溶解率。若表面面積太小則溶解率低如此會造成粒子可溶解前熱固性樹脂之熱化。若粒子未在熱化所欲加強的黏度前溶解時則將不被賦予。

具有高表面面積之粒子可利用數種方法製備。一個小粒子具有高表面面積。這些粒子可藉研磨或凝結聚合物分散液而製備出。得到高表面面積之其他的方法為製備多孔的粒子。多孔粒子可藉噴乾無定形熱塑性物之溶液而製備出，此製備法為習知技藝中所熟知者。

特別樹脂之溶解度特性可被調整，亦即，藉併入增塑劑降低溶解溫度，亦即，將約5至50重量%增塑劑併入至製備出樹脂粒子之熱塑性樹脂中。較好，增塑劑具有可與熱固性樹脂共聚之官能基，即反應的增塑劑。示例用，可使用例如雙酚A之二縮水甘油醚之環氧樹脂以增塑粒子而降低其溶解溫度，即增加其溶解入環氧樹脂或氰酸酯樹脂組合物中之速率。例如，可使用胺以增塑粒子而增加其溶解入N，N'-雙馬來醯亞胺單體及預聚物之速率。

所謂“實質上不可溶解”係指當組合物保持在低於溶解溫度之15℃至少2小時實質上低於約25%粒子溶解，如此在熱固性樹脂中熱塑性粒子組合物之黏度沒有顯著地改變，亦即，很難進行可加工性時。

本發明之熱固性組合物適於使用於浸漬，層壓或模製樹脂。其可作為封閉層，絕緣材料及黏著劑用。其特別適合於製造太空時代加化複合結構之預浸料環。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

本發明熱固性樹脂組合物可用來浸漬織造或非織造織物，纖維，粗紗等在溫度低於製備預浸料環之溶解溫度。可用於此種預浸料坯之纖維包括有機及無機纖維包括例如，玻璃纖維，碳或石墨纖維，陶瓷纖維，硼纖維，矽碳化物纖維，聚醯亞胺纖維等，及這些之混合物。本發明之熱固性組合物亦可用來塗覆織造及非織造織物，薄膜及有機及無機材料之薄片包括，例如，有機材料如聚烯烴類，聚醯類，聚醯亞胺等及無機材料如陶瓷，銅，鎳及金等。這些材料在印刷電路技術上有用且有用於作為機械之結構組份。

本發明之組合物亦可包含添加劑以改質熱化組合物之特性。可使用的添加劑為：惰性填料，增韌劑，成泡劑，色料，染料及火焰阻滯劑諸如碎片纖維如陶瓷纖維，玻璃纖維，硼纖維，碳纖維及其他織造及非織造纖維；無機粉末諸如高嶺土，白堊，矽石，三氧化錫，氧化鈦，碳；及玻璃之固體粒，陶瓷及金屬。

本發明之熱固性組合物係藉在熱固性樹脂為液體之溫度，通常為30至60℃但低於熱固性樹脂中粒子的溶解溫度時將熱塑性粒子，熱化劑，硬化劑，催化劑及改質添加劑分散入熱固性樹脂中製得。粒子分散入熱固性樹脂中通常配合傳統的高剪力混合裝置，諸如使用行星式混合器，攪和機，真空混合器，球形磨碾機，塗料磨機或高速攪拌器。當混合的組合物保持在15℃或低於溶解溫度時，此組合物對凝膠安定2小時或更久。

五、發明說明 (17)

雖然本發明之熱固性組合物通常藉熱熔融塗覆技術加工，但亦可使用諸如甲乙酮，甲苯，四氫呋喃，醋酸乙酯，乙醇等有機溶解加工這些樹脂組合物。例如，加工溶劑可能希望從這些熱固性組合物中製備薄的黏著薄膜。當小心使用溶劑需選擇溶解液體熱固性樹脂但不溶解熱塑性粒子之溶液。塗覆本發明組合物之適當的基質包括聚醯亞胺，聚酯，聚烯烴，金屬等之片狀之薄片，及纖維諸如碳，玻璃，芳醯胺，陶瓷等。

本發明之目的及優點將藉以下的實例進一步地說明，但在這些實例中特別的材料及使用量以及其他的條件和詳細內容並非限制本發明之範疇者。在這些實例中，除非特別說明否則所有的份數及百分比皆以重量計且溫度為攝氏。

在以下實例中，黏度用RDA-700™測得，Dynamic機械分析公司(Rheometrics, Inc.)。在平行板模所使用的方方法為：間隙：1mm，半徑：19.02mm，頻率=100 rad/sec.張力=20%，溫度斜坡為2℃/min，起始溫度=50℃ 最後溫度=177℃。

實例 1

熱固性樹脂組合物藉混合35份9,9-雙〔4-(2,3-環氧丙氧基)-苯基〕氟(DGF)及65份雙酚A之二縮水甘油醚(DGEBA)製出。此樹脂組合物隨後用於三種配方：入配方A中，沒有加入其他的材料；入配方C中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

將 8.5 重量 % 散粒 PEI (ULTEM 樹脂, 一種聚醚醚亞胺樹脂, 可購自通用電子公司, 粒徑 3.2-微米且表面面積約 $5.4 \text{ m}^2/\text{g}$) 在 60°C 時用空氣攪拌器分散入樹脂組合物中; 配方 B 與配方 C 一樣, 但將混合物加熱至 120°C 並攪拌以使得熱塑性 ULTEM 完全溶入樹脂組合物中。每一種配方之黏度用前述之 RDA-700 Dynamic 機械分析器測定並製成表 1。曲線 A, 改質的樹脂組合物顯示當組合物溫度增加時黏度穩定地遞減。曲線 C, 經散粒熱塑性物改質之樹脂組合物, 顯示當溫度上方至溶解溫度, T_d , 熱塑性物開始溶解時混合物之黏度與未改質樹脂組合物者約略同樣地遞減。在此溫度黏度增加係由於溶解熱塑性粒子僅抵消樹脂組合物之黏度遞減且防止混合物中黏度進一步的遞減。曲線 B, 經溶解的熱塑性物改質的樹脂組合物顯示起始黏度較經散粒熱塑性物改質之組合物的黏度高得多。因此配方 C 提供低黏度物其在加工操作之起始溫度為理想的, 例如預浸料坯製造及較高黏度物 (亦即控制的流動) 其在熱化溫度時為有益的以確保無空隙熱化組合物。

實例 2

熱固性樹脂合物之製法如表 1 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

表 1

組 合 物

配 方	熱 固 性 樹 脂	% 熱 塑 性 粒 子 ^d	T _d °C	最 小 黏 度 (泊)
D	(a)	無	(e)	0.36
E	(a)	8.5	115	4.78
F	(b)	無	(e)	0.15
G	(b)	8.5	119	2.55
H	(c)	無	(e)	1.20
I	(c)	8.5	115	10.60

(a) 熱固性樹脂為100份4,4'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷(TGDDM)及31份4,4'-二胺基二苯基磺(DOS)在120 °C用空氣攪拌器混合以完全地溶解DOS。

(b) 熱固性樹脂為AroCy B-30™, 一種二氰酸酯, 可購自Hi-Tek聚合物公司。

(c) 熱固性樹脂為Compimide™, 一種馬來醯亞胺樹脂可購自硯殼化學公司。

(d) PEI熱塑性粒子(揭露於實例Na 1中)。

(e) 沒有熱塑性粒子之熱固性樹脂無顯示溶解溫度 T_d。

五、發明說明 (20)

各種配方之黏度外形用 RDA - 700 Dynamic 機械分機器測定且每一種之最小黏度記錄於表 1 中。每一種熱固性樹脂，環氧，二氰酸酯及雙馬來醯亞胺分別顯示最小黏度為 0.36，0.15 及 1.2 泊，將 8.5 重量 % 熱塑性散粒樹脂加入熱固性樹脂中顯示溶解溫度分別為 115°，119° 及 115°，且對應的最小黏度分別為 4.78，2.55 及 10.60 泊。

實例 3

氟環氧樹脂 PR-500 之熱固性組合物 (3 M) 及各種熱塑性樹脂係藉用空氣攪拌器在 60 °C 時混合 4.65 份表 II 所列之每一種熱塑性樹脂與 50 份 PR-500 而製得。得到每一種混合物及組合物之黏度 (沒有加入散粘熱塑性物) 及最小黏度及溶解溫度分別記錄於表 II 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 21

表 II

組合物

配方	熱固性樹脂	熱塑性粒子 (T _g) ¹	T _d °C	最小底度(泊)
J	PR-500 ^f	無	(e)	0.30
K	PR-500 ^f	PES ^g (230)	119	1.61
L	PR-500 ^f	PC ^h (154)	74	2.34
M	PR-500 ^f	PS ⁱ (190)	86	6.50
N	PR-500 ^f	PAS ^j (220)	106	3.76
O	PR-500 ^f	PEI ^k (217)	106	9.30
P	PR-500 ^f	50 PAS/50PEI	106	4.15
Q	PR-500 ^f	FPE ^m (330)	105	2.80

(e) 沒有視察到溶解溫度

(f) 可購自 3 M 之芳香族環氧樹脂

(g) Victrex 4800TM，可購 ICI 美國公司之聚醚醚

(h) LexanTM，可購自通用電子公司之聚碳酸酯

(i) VdelTM P1700，一種聚醚可購自 Amoco 效能製品公司

(Amoco Performance Products, Inc)。

(j) RADELTM A-200，一種聚芳基醚可購自 Amoco 效能製品公司。

(k) UltemTM 1000，一種聚醚醚亞胺可購自通用電子公司

。

(l) 熱塑性樹脂之玻璃化轉移溫度

五、發明說明(22)

m 一種聚酯樹脂可由氟雙酚與異酞酸 / 對酞酸 (50 / 50 莫耳比值) 製得

表 II 之數據顯示在加熱未改質環氧樹脂，配方 J，黏度下降到最小值 0.30 泊而經各種熱塑性粒子（其在溶解溫度可溶解， T_d ，在此溫度以下時則實質上不可溶）改質之環氧樹脂時組合物之黏度依特別的熱塑性物不會低於較高的值。

實例 4

將實例 3 之配方 J 及 O 之部分在 177 °C 之塑膜中排氣及熱化 4 小時。分別依照 ASTM E399-83 及 ASTM D638-86 之程序測定每一個熱化樣本之破裂韌度， K_{Ic} （在 Mode I 中臨界平面-應變破裂韌度）及張力模數。所得之值記錄於表 III 中。

表 III

配方	組合物熱 固性樹脂	熱塑性 粒子	張力模數	
			K_{Ic} MPa-m ^{1/2}	GPa
J	PR-500	無	0.644	3.52
O	PR-500	8.5% PEI	0.909	3.42

由表 III 可說明熱塑性粒子，PEI 之加入在溶解溫度時開始溶解但在此溫度以下則實質上不可溶，但熱化樹脂之破

五、發明說明 (23)

裂韌度方面增加約 44 % 而實質上沒有張力模數上之損失。

實例 5

配方 PR-500 環氧樹脂及 8.5 重量 % PEI 粒子如前述用 RDA-700 Dynamic 機械分析器測定但除了每分鐘溫度上升 2 °C 直到配方之溫度上升 70 °。此時溫度在 70 °C 維持 2 小時停留時間。在此停留期間內配方的黏度維持不變。在上升溫度後，出現特性 T_d 且配方之黏度增加。

實例 6

說明藉控制熱塑性粒子之表面面積控制溶解溫度。

製備 PEI 粒子之表面面積為每克約 1.0 至 9.0 平方公尺 (如表 IV 所示，以 BET 測出 (Brunauer, Emmett, and Teller)，表面面積在 Quantasorb BET™ 表面分析器 (由 Quantachrome 公司製造) 上得到)。每一種組合物在 60 °C 藉將 4.65 份粒子入 50 份 PR-500 環氧樹脂中混合 (如實例 3 所述) 且用 RDA-700 測定出它們的黏度。每一種組合物之溶解溫， T_d 列於表 IV 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

表 IV

組合物	表面面積 (m^2/g)	溶解溫度 ($^{\circ}\text{C}$)
R	1.01	127
S	2.65	114
T	2.73	108
U	3.60	107
V	4.73	95
W	8.98	92

後表 IV 中可見熱塑性聚醚醯亞胺，PEI 藉由抗制表面面積從約 1.0 至 9.0，組合物之溶解溫度亦控制為 127° 至 92°C 。

實例 7 (比較用)

散粒熱塑性聚醚醯亞胺，DurimidTM (在 PR-500 環氧樹脂中) (可購自 Rogers 公司) 之 10 重量% 組合物之黏度用 RDA-700 測得。沒有視察到溶解溫度；此組合物因此說明不包括在本發明中之熱固性組合物。

實例 8 (比較用)

利用前述之方法製備 50 份 PR-500 環氧樹脂及 5.56 份傳統研磨的聚醚醯亞胺熱塑性樹脂之熱固性組合物 (表面面積為 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$) 並得到其黏度。沒有視察到溶解溫度，隨著溫度上升至環氧樹脂開始聚合作用時黏度持續下降。由

五、發明說明 (25)

此組合物所製備出之預浸料坯具有空隙及間斷性此與沒有經熱塑性物改質之環氧樹脂類似。

實例 9

PR-500環氧樹脂及聚醚醯亞胺 (PEI) 粒子 (表面面積為 $4.73\text{m}^2/\text{g}$) 之三種熱固性組合物 X, Y 及 Z 係用空氣攪拌器在 60°C 時混合組份而製得。在 50 份 PR-500環氧樹脂中組合物 X, Y 及 Z 分別包含 2.63 份 (5.0%), 4.65 份 (8.5%) 及 5.56 份 (10.0%) PEI。得到每一種組合物之濃度且視察到最小黏度分別為 3.5 泊, 10.35 泊及 21.22 泊。此點說明控制黏度在早期加工操作 (如預浸料環之製造其用本發明組合物製得) 期間很重要。

實例 10

一熱固性樹脂組合物之製法為混合 91.5 份 PR-500環氧樹脂及 8.5 份散粒聚醚醯亞胺 (表面面積為 $5.37\text{m}^2/\text{g}$)。此混合係在 35°C 時真空下迴繞式混合器中進行。此樹脂薄膜再加工成約 66 微米厚之樹脂薄膜。此薄膜用傳統的 30cm 預浸料機器 (可購自加州石墨機器公司 (California Graphite Machines, Inc.)) 層壓成連續的碳纖維 (IMTTM 纖維赫克勒斯公司 (Hercules Co.))。數層用此方法所製得之 16 層預浸料坯並用傳統的壓熱器循環熱化之以形成玻璃化轉移溫度為 205°C 可作為機械中結構組份用之無空隙 (孔洞) 複合面板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26

當實例 10 的方法用未經散粒熱塑性樹脂改質之預浸料坯重複時，所得之面板由於過量樹脂之流動而有許多的空隙。

實例 11

本實例說明藉增塑熱塑性粒子而控制溶解溫度。

增塑的聚乙醚醚亞胺熱塑性粒子 (PEI/DGF) 之製法為將 90 重量份 PEI 及 10 重量份雙 [4 - (2 , 3 - 環氧丙氧基) 苯基] 氟溶於 300 份二氯甲烷中，在水中乳膠化並藉倒入甲醇凝結之。得到平均直徑 3 微米且表面面積為 $5.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 之粒子。在 60°C 時將 4.65g 這些粒子分散入 50 g PR-500 環氧樹脂中且得到混合物之黏度。實例了未增塑聚乙醚醚亞胺粒子之溶解溫度為 106°C 。而增塑後之本實例為 95°C 。

實例 12

配方 AA, BB 及 CC, 各自包含 35% 雙 [4 - (2 , 3 - 環氧丙氧基) 苯基] 氟 (DGP) 及 65% 雙酚 A 之二縮水甘油醚 (DGEBA) 之 50 份環氧樹脂混合物及分別為 4.65 份聚矽 (PS), PEI/DGF (實例 11 中所述之環氧增塑聚乙醚醚亞胺) 及聚乙醚醚亞胺 PEI (實例 3 所用之聚乙醚醚亞胺), 用空氣攪拌器在 60°C 時混合製備出。得到每一個 RDA-700 黏度，在溫度約 15°C 低於溶解溫度時各包括一停止週期。表 V 顯示在兩小時停止週期之開始及結束時之溶解溫度，停留

五、發明說明。(27

溫度及黏度。

表 V

配 方	Td ($^{\circ}$ C)	停 留 溫 度 ($^{\circ}$ C)	黏 度 (泊)	
			起 始	結 束
AA	86	70	10.8	11.0
BB	95	80	4.3	4.5
CC	106	90	2.8	2.8

表 V 之數據顯示本發明熱固性樹脂組合物及熱塑性粒子其溶解溫度分別為 86、95 及 106 $^{\circ}$ C 在溫度約 15 $^{\circ}$ C 低於溶解溫度可保持至少 2 小時而不會明顯地看出組合物黏度之改變。

實例 13 (比較用)

PR-500 一芳香族環氧樹脂 (可購自 3M) 及 8.5 重量 % 聚苯咪唑 (PBI) 粒子之熱固性組合物之製法為在 60 $^{\circ}$ C 時用空氣攪拌器混合 4.65 份 Ultrafine PBI (瑟蘭斯公司 (Celanese Co.))，其表面面積為 12.3 m^2/g 與 50 份 PR-500 而得。此組合物之黏度顯示無 PBI 溶解之證據，此現象與未經改質之 PR-500 組合物所得者相同。

本發明之各種改變及替換只要不脫離本發明之範圍對精

五、發明說明 (28

於此藝之專家而言將很明瞭。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：熱固性組合物)

一種熱固性樹脂組合物其黏度在加工溫度期間黏度降低且當溫度上升至熟化溫度時黏度則增加。此組合物包括熱固性樹脂及熱塑性粒子其在加工溫度時不可溶於熱固性樹脂中但在熟化溫度時則可溶於熱固性樹脂中。本發明亦提供由此熱固性樹脂組合物所製成之預浸料坯。

英文發明摘要(發明之名稱："THERMOSETTABLE COMPOSITION")

A thermosettable resin composition having a viscosity that decreases during processing temperatures and increases as the temperature is raised to curing temperatures is provided. The composition comprises thermosettable resins and thermoplastic particles that are insoluble in the thermosettable resins at processing temperatures but soluble in the thermosettable resins at curing temperatures. Prepregs prepared from the thermosettable resin composition are also provided.

附註：本案已向

美

國(地區) 申請專利·申請日期：

案號：

1990.1.19. 07/467,729

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

修正
補充

1. 一種熱熔可塗覆之熱固性樹脂組合物，包括：
 - (a) 100 份之熱固性混合物，其在溫度為 20 至 100 °C 範圍內為液體，此混合物包括一種或多種選自芳香族環氧，環脂族環氧，N,N'-雙馬來醯亞胺，及聚氰酸酯單體及預聚物之熱固性樹脂，及一種或多種該熱固性樹脂用之熱化劑、硬化劑及催化劑；及
 - (b) 2 至 50 份之一種或多種選自聚酯類，聚醚類，聚碳酸酯類，聚醯胺類，聚醯亞胺類，聚醚醯亞胺類及聚醯胺醯亞胺類，聚芳基酯類，聚砜類，聚芳基砜類及聚醚砜類之無定形熱塑性聚合物之樹脂粒子，此粒子具有至少 1.0 m²/g 之表面面積及具有 50 °C 或更高之溶解溫度且在溫度到低於溶解溫度 15 °C 時則實質上不可溶於熱固性樹脂中；該樹脂組合物不含該熱塑性粒子之溶劑，且其黏度隨著溫度上升至溶解溫度而遞減且隨著溫度高於溶解溫度而遞增，該無定形樹脂粒子係完全溶於該熱化組合物中且該熱化組合物之聚合物基質係實質上均勻者。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該樹脂粒子之平均直徑為 0.5 至 50 微米範圍內。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之組合物，其中該熱化劑為胺，醯胺，有機酸或酐，或多元酚，且其中該催化劑係擇自有機金屬化合物或鹽類，路易士酸或鹼類，咪唑類，第三胺類及錯合的路易士酸類。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之組合物，其中該樹脂粒

六、申請專利範圍

子更包括有效量增塑劑。

5. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其更包括有效量至少一惰性填料，韌度劑，成泡劑，色料，染料及火焰阻滯劑。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其係用於包括強化纖維之一預浸料坯。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其係作為織造織物上之塗層。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其係作為非織造織物上之塗層。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其係作為薄膜上的塗層。
10. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其係作為薄片上的塗層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線