

發明人 2

姓名：(中文) 喬金梁

(英文)

住居所地址：(中文) 100013 中國北京市朝陽區北三環東路 14 號

(英文)

國籍：(中文) 中國

(英文)

發明人 3

姓名：(中文) 劉軼群

(英文)

住居所地址：(中文) 100013 中國北京市朝陽區北三環東路 14 號

(英文)

國籍：(中文) 中國

(英文)

發明人 4

姓名：(中文) 張曉紅

(英文)

住居所地址：(中文) 100013 中國北京市朝陽區北三環東路 14 號

(英文)

國籍：(中文) 中國

(英文)

發明人 5

姓名：(中文) 高建明

(英文)

住居所地址：(中文) 100013 中國北京市朝陽區北三環東路 14 號

(英文)

國籍：(中文) 中國

(英文)

發明人 6

姓名：(中文) 宋志海

(英文)

住居所地址：(中文) 100013 中國北京市朝陽區北三環東路 14 號

(英文)

國籍：(中文) 中國

(英文)

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種增韌熱固性樹脂及其製備方法，更具體地說，本發明涉及一種橡膠增韌的熱固性樹脂及其製備方法。

5 【先前技術】

熱固性樹脂與熱塑性樹脂共同構成了合成樹脂的兩大體系。熱固性樹脂在製造或加工的前期階段常常是液態或具有可溶可熔性質，通過加熱、催化或其他方法（如紫外線、射線等）可使之發生化學變化而交聯成不溶不熔的三維網狀結構樹脂。熱固性樹脂包括環氧樹脂、不飽和聚酯、酚醛樹脂、氨基樹脂、醇酸樹脂以及有機矽等樹脂。其中環氧樹脂和不飽和聚酯樹脂是三大熱固性樹脂中具有代表性的兩種熱固性樹脂。與熱塑性樹脂相比，熱固性樹脂耐熱性好，硬度高，電性能優異，工業和民用上均得到廣泛應用。然而熱固性樹脂固化後，質地硬而脆，耐開裂性差，韌性低，在很多方面的應用都受到限制。因此，如何提高熱固性樹脂的韌性，使其綜合的物理機械性能更加優異，成為人們長久以來進行研究的一個方向。

20 現有技術中提高熱固性樹脂韌性的主要方法有4種，它們是：（1）提高主鏈柔性的化學改性法；（2）提高聚合單體的分子量；（3）降低熱固性樹脂的交聯密度；（4）加入增韌劑。其中，加入增韌劑的方法是目前最為有效的熱固性樹脂增韌方法。這種方法是二十世紀六十年代由 Mc Garry 和 Willner 發明的，他們發現將液體端羧基丁腈橡膠（CTBN）與環氧樹脂預聚物混合，在一定條件下固化，液體端羧基丁腈橡膠能顯著提高環氧樹脂的韌性。幾十年來，人們詳細研究了 CTBN 的分子量、端基活性

- 、腈含量、CTBN 橡膠與環氧樹脂基體的介面粘接行為、固化劑的種類、用量和固化工藝等對 CTBN 增韌環氧樹脂的影響。除用 CTBN 增韌環氧樹脂外，人們還進行了其他端羧基的橡膠（端羧基聚丁二烯 CTB、端羧基丁苯橡膠 CTBS、端羧基聚醚 CTPE 等）和各種端羥基橡膠（液體端羥基丁腈橡膠 HTBN、端羥基聚丁二烯 HTPB 等）增韌環氧樹脂的研究。例如參見文獻：CHARLES B. ARENDS 主編《POLYMER TOUGHENING》，MARCEL DEKKER, Inc 出版，p.131；吳培熙、張留城編著，聚合物共混改性，中國輕工業出版社，1996，p.311；李甯生、孫載堅，高分子材料科學與工程，1987 年第 5 期第 8-13 頁；閻恒梅，工程塑料應用，1989 年第 2 期第 45-52 頁；陳平、劉勝平編著，“環氧樹脂”，化學工業出版社，第 126-138 頁（1999 年）所述。一般認為，要想使橡膠起到增韌熱固性樹脂的作用，必須符合以下條件：（1）橡膠相要能很好地溶解在未固化的樹脂體系中，並能在樹脂交聯過程中發生相分離，形成一定粒徑的橡膠微區分散於基體樹脂中。相分離的控制會直接影響橡膠相的粒徑。因此利用現有技術增韌熱固性樹脂時，對橡膠相的選擇有很大限制，對工藝控制的要求也很高，操作比較複雜；（2）橡膠的分子結構中必須含有能與基體樹脂進行反應的活性基團，以使橡膠相和基體之間產生化學鍵或有好的相容性，才能達到一定的增韌效果。（3）要達到一定的增韌效果，一般橡膠用量均較大，因此會導致熱固性樹脂耐熱性和強度的下降。概括起來，用液體橡膠增韌熱固性樹脂存在 4 個主要問題，它們是：（1）熱固性樹脂一般具有較高的熱變形溫度和玻璃化溫度，當用玻璃化溫度低的橡膠進行增韌改性的時候，往往使改性後的熱固性樹脂的熱變形溫度和玻璃化溫度下降很多，即製品的耐熱性降低

，同時熱固性樹脂的強度也會降低。(2)對不飽和聚酯等熱固性樹脂增韌效果不明顯；(3)橡膠粒徑不穩定，微觀形態難以控制，導致製品性能不易重復；(4)當裂紋快速增長(如進行標準的懸臂樑衝擊試驗)時，無明顯增韌效果。

為克服上述不足，人們進行了許多嘗試，其中最為有效的嘗試當屬具有芯殼結構的橡膠粒子增韌環氧樹脂，這種增韌方法可以使環氧樹脂的韌性提高，而保持環氧樹脂的玻璃化溫度不降低。但這種增韌方法仍不能有效地解決裂紋快速增長(如進行標準的懸臂樑衝擊試驗)時，對環氧樹脂無明顯增韌效果的問題。而且樹脂的玻璃化溫度不降低並不說明其熱變形溫度即耐熱溫度不降低，所以這種方法不能使環氧樹脂具有較高的熱變形溫度。

此外，為了克服橡膠改性熱固性樹脂帶來的耐熱性下降的問題，近年來人們開始研究用某些耐熱性高的熱塑性樹脂(如：聚醚砜 PES、聚醚亞胺樹脂 PEI、末端具有官能基的聚芳醚砜 PSF 等)改性熱固性樹脂。這種體系雖然有助於提高耐熱性，但增韌效果卻不是很理想。參見例如吳培熙、張留城編著，聚合物共混改性，中國輕工業出版社，1996，P.311；H. KISHI，Y-B. SHI，J. HUANG，A. F. YEE，JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 32(1997) 761-771。

因此，如何在保持熱固性樹脂的耐熱性的同時，提高樹脂的韌性成為研究的一個難點和熱點。

【發明內容】

鑑於上述情況，本發明人在熱固性樹脂增韌領域進行了廣泛深入的研究，結果在經過多次試驗後發現使用全硫化粉末橡膠增韌熱固性樹脂具有很好的增韌效果，

並因此發現一種對熱固性樹脂普適的增韌方法。本發明正是基於上述發現得以完成。

因此，本發明的一般目的是提供一種增韌熱固性樹脂及其製備方法，該增韌樹脂包含熱固性樹脂及分散於其中的橡膠粒子。

本發明的具體目的是提供一種利用全硫化粉末橡膠增韌的熱固性樹脂。該增韌熱固性樹脂具有如下特點：
(1)橡膠粒子在熱固性樹脂基體中分散均勻，平均粒徑約為 20~500nm；(2)橡膠粒子的大小固定，不隨橡膠用量和固化工藝的改變而變化，增韌樹脂的性能穩定性好；
(3)增韌效果明顯，特別是裂紋快速增長(如進行標準的懸臂樑衝擊試驗)時的增韌效果非常明顯；(4)增韌的熱固性樹脂具有優異的抗衝擊性能的同時也具有較高的強度、模量和耐熱性，甚至在一定的增韌條件下，可使熱固性樹脂的衝擊強度、玻璃化溫度和熱變形溫度同時得到提高。

本發明的另一具體目的是提供一種製備全硫化粉末橡膠增韌的熱固性樹脂的方法。該種增韌熱固性樹脂製備過程中操作工藝簡單，成本低於現有技術中的製備方法。

本發明一方面提供了一種增韌熱固性樹脂，該樹脂包含以下組分：熱固性樹脂和平均粒徑在 20~500nm 的橡膠粒子，橡膠粒子為均相結構，其凝膠含量為 75%重量或更高，橡膠粒子總重量和熱固性樹脂總重量的比為 (0.5~95): 100。

本發明另一方面提供了一種製備增韌熱固性樹脂的方法，其特徵在於將所述的平均粒徑為 20~500nm 的橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物混合均勻，同時加入起固化作用的助劑，之後固化而得所述的增韌熱固性樹脂，其中

橡膠粒子總重量與熱固性樹脂預聚物總重量之比為
(0.5~95):100。

本發明的這些及其他目的、特徵和優點在結合
附圖閱讀完整個說明書後將變得更加清楚明瞭。

5 【實施方式】

本發明的增韌熱固性樹脂包含以下組分：熱固性樹脂
和平均粒徑在 20~500nm，優選為 30~200nm，更優選為
50~150nm 的橡膠粒子。其中橡膠粒子為均相結構，其凝
膠含量為 75%重量或更高，優選為 85%重量或更高。橡膠
10 粒子和樹脂的重量比為 (0.5~95):100，優選為 (1~45):
100，更優選為 (1~30):100。

在該增韌熱固性樹脂中，作為連續相的熱固性樹脂
包括環氧樹脂、不飽和聚酯、酚醛樹脂、氨基樹脂、醇
酸樹脂以及有機矽等樹脂。優選為環氧樹脂、不飽和聚
15 酯、酚醛樹脂。

在該增韌熱固性樹脂中，作為分散相的橡膠粒子優選
為均相結構的橡膠粒子，其最好為凝膠含量 75%重量或
更高。該種橡膠粒子可採用按照本發明人於 2000 年 9 月
18 日提交的國際申請 W001/40356（對應於美國專利
20 6423760）以及 2000 年 6 月 15 日申請的中國專利
00109217.0 所製備的全硫化粉末橡膠，包括以下全硫化
粉末橡膠的至少一種：全硫化粉末天然橡膠、全硫化粉
末丁苯橡膠、全硫化粉末羧基丁苯橡膠、全硫化粉末丁
腈橡膠、全硫化粉末羧基丁腈橡膠、全硫化粉末聚丁二
25 烯橡膠、全硫化粉末氯丁橡膠、全硫化粉末矽橡膠、全
硫化粉末丙烯酸酯類橡膠、全硫化粉末丁苯吡橡膠、全
硫化粉末異戊橡膠、全硫化粉末丁基橡膠、全硫化粉末
乙丙橡膠、全硫化粉末聚硫橡膠、全硫化粉末丙烯酸酯-
丁二烯橡膠、全硫化粉末聚氨酯或全硫化粉末氟橡膠。

該種全硫化粉末橡膠是指凝膠含量達 60%重量或更高，優選為 75%重量或更高，乾燥後無需加隔離劑即可自由流動的橡膠微粉。該粉末橡膠是通過對橡膠膠乳輻照交聯使橡膠粒子粒徑固定而得的。

- 5 本發明的增韌熱固性樹脂的製備方法是：將所述的平均粒徑為 20~500nm 的橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物混合均勻，同時加入起固化作用的助劑或其他常用助劑，之後固化而得所述的增韌熱固性樹脂。以上所述的橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物的混合按以下兩種方法之一進行：
- 10 a. 一步混合：將橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物按比例直接混合；b. 兩步混合：將橡膠粒子與一部分熱固性樹脂預聚物以 (1~100): 100 的重量比進行預混，制得預混料，再將預混料與剩餘的熱固性樹脂預聚物混合。預混料中，橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物的重量比優選為
- 15 (5~50): 100，更優選為 (5~30): 100。無論以一步法混合或以兩步法混合，總之混合物中橡膠粒子總重量與熱固性樹脂預聚物總重量的重量比應為 (0.5~95): 100，優選為 (1~45): 100，更優選為 (1~30): 100。本發明的方法中，起固化作用的助劑為熱固性樹脂領域常用的此類
- 20 助劑，包括固化劑和 / 或固化助劑，或包括交聯劑和 / 或交聯助劑、引發劑等。在混合方法 b. 中起固化作用的助劑及其他常規助劑可在預混時加入，也可在第二步混合時加入。

- 本發明的方法中橡膠粒子的平均粒徑優選為 30~200nm
- 25 ，更優選為 50~150nm。該種橡膠粒子優選為均相結構的橡膠粒子，其最好為凝膠含量 75%重量或更高、優選為 85%重量或更高的橡膠粒子。

 在製備本發明的增韌熱固性樹脂時，熱固性樹脂可包括環氧樹脂、不飽和聚酯、酚醛樹脂、氨基樹脂、醇酸

樹脂以及有機矽等樹脂。優選為環氧樹脂、不飽和聚酯、酚醛樹脂。

5 本方法中橡膠粒子可採用按照本發明人於2000年9月18日提交的國際申請W001/40356（對應於美國專利6423760）以及2000年6月15日申請的中國專利00109217.0所製備的全硫化粉末橡膠，包括以下全硫化粉末橡膠的至少一種：全硫化粉末天然橡膠、全硫化粉末丁苯橡膠、全硫化粉末羧基丁苯橡膠、全硫化粉末丁腈橡膠、全硫化粉末羧基丁腈橡膠、全硫化粉末聚丁二烯橡膠、全硫化粉末氯丁橡膠、全硫化粉末矽橡膠、全硫化粉末丙烯酸酯類橡膠、全硫化粉末丁苯吡橡膠、全硫化粉末異戊橡膠、全硫化粉末丁基橡膠、全硫化粉末乙丙橡膠、全硫化粉末聚硫橡膠、全硫化粉末丙烯酸酯-丁二烯橡膠、全硫化粉末聚氨酯或全硫化粉末氯橡膠。

10 該種全硫化粉末橡膠是指凝膠含量達60%重量或更高，優選為75%重量或更高，乾燥後無需加隔離劑即可自由流動的橡膠微粉。該粉末橡膠是通過將橡膠乳液輻照交聯使橡膠粒子粒徑固定而得的。該種全硫化粉末橡膠容易與各種熱固性樹脂混合。

20 在上述的製備過程中，熱固性樹脂預聚物的混料溫度、固化（或交聯）條件（包括溫度、時間、起固化作用的助劑等等）及使用的設備均為熱固性樹脂通常加工中所用的加工及固化（或交聯）設備。在此用到的起固化作用的助劑及其用量也為熱固性樹脂通用的助劑及其用量。此外，根據加工需要，還可適量加入熱固性樹脂加工的常規助劑，如固化助劑、交聯引發劑等。不同的熱固性樹脂其通常加工、固化（交聯）的條件有所不同。例如對於環氧樹脂，一般先將固化劑及其它組分與環氧樹脂預聚物混合均勻，混合方法一般採用三輥研磨機、攪拌機、

25

捏合機、單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機、開煉機及密煉機等常規設備進行混料，混料可在室溫下進行。然後對混合物抽真空。再將混合物注入預熱了的模具中，在一定的固化溫度及時間下固化而得到固化的環氧樹脂。常用的固化劑可選自多元胺類（二亞乙基三胺 DETA、二氨基二苯砜 DDS、雙氰胺 DICY 等）、酸酐類（苯二甲酸酐 PA、甲基四氫苯酐 MeTHPA 等）和聚胺類聚合物。此外，還可以加入固化促進劑如三乙醇胺等。對於不飽和聚酯來說，其預聚物自身已包含有可聚合的單體如苯乙烯等烯烴類單體，一般只需加入交聯引發劑如有機過氧化物等。在將交聯引發劑及其它組分與不飽和聚酯預聚物混合均勻後，不對混合物抽真空，而直接將混合物注入預熱了的模具中，在一定的溫度及時間下固化。總之本發明的方法中所涉及到的熱固性樹脂的加工固化方法均可採用現有技術中的常規方法。

本發明的增韌熱固性樹脂，所含橡膠相粒徑小，且粒徑均勻、穩定，增韌效果，特別是裂紋快速增長（如進行標準的懸臂樑衝擊試驗）時的增韌效果非常明顯。增韌的熱固性樹脂具有優異的抗衝擊性能及較高的強度、模量和耐熱性，在一定的增韌條件下，可使熱固性樹脂的衝擊強度、玻璃化溫度和熱變形溫度同時得到提高。可應用於廣泛的領域。本發明的增韌熱固性樹脂製備方法操作工藝簡單，成本較現有技術低，適用於各種熱固性樹脂的增韌。

實施例

下面結合實施例進一步描述本發明，本發明的範圍不受這些實施例的限制。除非另有說明，以下實施例中的所有份數均按重量計。

實施例 1

預混料的製備

將全硫化羧基丁腈粉末橡膠(在蘭化合成樹脂廠的羧基丁腈乳液中，按羧基丁腈乳液幹膠重量的 3% 加入交聯助劑三羥甲基丙烷三丙烯酸酯後，進行輻照硫化，輻照劑量為 2.5Mrad，經噴霧乾燥後得到，凝膠含量為 96.1% 重量，平均粒徑約為 90nm) 20 份與 100 份環氧樹脂預聚物(無錫樹脂廠生產，牌號為：E-44)混合，用三輥研磨機研磨三遍，製成全硫化羧基丁腈粉末橡膠與環氧樹脂預聚物的預混料(NMRT-1)。

增韌熱固性樹脂的製備

稱取 24 克環氧樹脂預聚物(同上)、環氧樹脂預聚物與橡膠粒子的預混料(NMRT-1) 43.2 克、45 克甲基四氫苯酐(浙江嘉興東方化工廠)放到三口燒瓶中，在 90℃ 恆溫水浴加熱下，攪拌混合 30 分鐘，加入 0.9 克三乙醇胺(佳木斯石油化工廠)，攪拌並抽真空 5 分鐘，然後把混合物澆注到已經預熱到 130℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 130℃ 下預固化 1 小時，冷卻脫模，在 110℃ 下後固化 16 小時，得製品，測試各種性能。試驗結果見表 1。該樣品的透射電鏡照片如第一圖，圖中陰影部分為分散在熱固性樹脂母體中的橡膠粒子，平均粒徑約為 90nm。

實施例 2

25 將環氧樹脂預聚物和 NMRT-1 的用量分別改為 48 克和 14.4 克、其餘條件同實施例 1，試驗結果見表 1。

實施例 3

將環氧樹脂預聚物和 NMRT-1 的用量分別改為 36 克

和 28.8 克，其餘條件同實施例 1，試驗結果見表 1。

實施例 4

將環氧樹脂預聚物和 NMRT-1 的用量分別改為 12 克
5 和 57.6 克，其餘條件同實施例 1，試驗結果見表 1。

實施例 5

不加環氧樹脂預聚物，只稱取上述預混料(NMRT-
1)72 克、其餘條件同實施例 1，試驗結果見表 1。

10

實施例 6

預混料的製備

將全硫化羧基丁腈粉末橡膠(同實施例 1)10 重量份
與 100 重量份環氧樹脂預聚物(同實施例 1)混合，用三
15 輥研磨機研磨五遍，製成環氧樹脂預聚物與全硫化羧基
丁腈粉末橡膠的混合物(NMRT-2)。

增韌熱固性樹脂的製備

稱取 66 克 NMRT-2、45 克甲基四氫苯酚(同實施例
1)放到三口燒瓶中，在 90℃ 恒溫水浴加熱下，攪拌混合
20 30 分鐘，加入 0.3 克三乙醇胺(同實施例 1)，攪拌並抽
真空 5 分鐘，然後把混合物澆注到已經預熱到 130℃ 的
聚四氟乙烯模具中，在 130℃ 下預固化 1 小時，冷卻脫
模，在 110℃ 下後固化 16 小時，得製品，測試各種性能
。試驗結果見表 1。

25

實施例 7

將全硫化羧基丁腈粉末橡膠改為全硫化丁腈粉末橡
膠(在蘭化膠乳研製中心的丁腈-26 乳液中，按丁腈乳液
幹膠重量的 3% 加入交聯助劑三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

後，進行輻照硫化，輻照劑量為 2.5Mrad，經噴霧乾燥後得到，凝膠含量 85.3%，平均粒徑為 100nm)其餘條件同實施例 1，試驗結果見表 1

5 比較例 1

稱取 60 克環氧樹脂預聚物(同實施例 1)、45 克甲基四氫苯酚(同實施例 1)放到三口燒瓶中，在 90℃ 恒溫水浴加熱下，攪拌混合 30 分鐘，加入 0.9 克三乙醇胺(同實施例 1)，攪拌並抽真空 5 分鐘，然後把混合物澆注到已經預熱到 130℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 130℃ 下預固化 1 小時，冷卻脫模，在 110℃ 下後固化 16 小時，得製品，測試各種性能。試驗結果見表 1。

比較例 2

15 稱取 60 克環氧樹脂預聚物、7.2 克液體端羧基丁腈橡膠(蘭化研究院生產，牌號為：CTBN-2-16)、45 克甲基四氫苯酚(同實施例 1)放到三口燒瓶中，在 90℃ 恒溫水浴加熱下，攪拌混合 30 分鐘，加入 0.9 克三乙醇胺(同實施例 1)，攪拌並抽真空 5 分鐘，然後把混合物澆注到已經預熱到 130℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 130℃ 下預固化 1 小時，冷卻脫模，在 110℃ 下後固化 16 小時，得製品，測試各種性能。試驗結果見表 1。

比較例 3

25 除液體端羧基丁腈橡膠用量改為 28.8 克外，其餘條件同比較例 2。試驗結果見表 1。

實施例 8

預混料的製備

30 將全硫化羧基丁腈粉末橡膠(在蘭化合成樹脂廠的羧基丁腈乳液中，按羧基丁腈乳液幹膠重量的 3% 加入交

基丁腈乳液中，按羧基丁腈乳液幹膠重量的 3% 加入交聯助劑三羥甲基丙烷三丙烯酸酯後，進行輻照硫化，輻照劑量為 2.5Mrad，經噴霧乾燥後得到，凝膠含量為 96.1% 重量，平均粒徑為 90nm) 10 份與 100 份不飽和聚酯

- 5 預聚物(北京玻璃鋼研究設計院生產，牌號為：UP-191)混合，用三輥研磨機研磨三遍，製成不飽和聚酯預聚物與全硫化羧基丁腈粉末橡膠的預混料(NUPT-1)。

增韌熱固性樹脂的製備

- 10 稱取 60 克不飽和聚酯預聚物(同上)、不飽和聚酯預聚物與橡膠粒子預混料(NUPT-1)66 克、3 克過氧化甲乙酮的 50% 鄰苯二甲酸二甲酯溶液(北京玻璃鋼研究設計院生產)放到三口燒瓶中，在 60℃ 恒溫水浴加熱下，攪拌混合 30 分鐘，然後把混合物澆注到已經預熱到 90℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 90℃ 下固化 2 小時，冷卻脫模，
15 得製品，測試各種性能。試驗結果見表 2。

比較例 4

- 20 稱取 120 克不飽和聚酯預聚物(北京玻璃鋼研究設計院生產，牌號為：UP-191)、3 克過氧化甲乙酮的 50% 鄰苯二甲酸二甲酯溶液(北京玻璃鋼研究設計院生產)放到三口燒瓶中，在 60℃ 恒溫水浴加熱下，攪拌混合 30 分鐘，然後把混合物澆注到已經預熱到 90℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 90℃ 下固化 2 小時，冷卻脫模，得製品，測試各種性能。試驗結果見表 2。

25

30

表 1

專 案	橡 膠 與 樹 脂 重 量 比	衝 擊 強 度	彎 曲 強 度	彎 曲 模 量	玻 璃 化 溫 度 *	熱 變 形 溫 度
單 位	— —	kJ/m^2	Mpa	GPa	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
實 施 例 1	12 : 100	22.3	81.4	2.76	114.2(D SC)	114.4
實 施 例 2	4 : 100	14.3	97.9	2.90	113.2(D SC)	112.4
實 施 例 3	8 : 100	17.1	88.1	2.71	110.6(D SC)	111.6
實 施 例 4	16 : 100	19.4	81.9	2.43	111.4(D SC)	114.3
實 施 例 5	20 : 100	25.4	76.5	2.43	109.6(D SC)	114.9
實 施 例 6	10 : 100	18.3	87.7	2.76	105.1(D SC)	110.0
實 施 例 7	12 : 100	16.1	77.6	2.52	114.4(D SC)	108.3
比 較 例 1	0 : 100	11.4	102	3.18	108.9(D SC)	113.2
比 較 例 2	12 : 100	15.9	86.6	2.66	107.0(D SC)	107.6
比 較 例 3	48 : 100	16.2	23.0	1.07	— 9.6(DMA)	91.6
測 試 標 準	— —	GB18 43- 96	GB93 41- 88	GB93 41- 88	— —	GB163 4-79

*：環氧樹脂相的玻璃化溫度

表 2

專 案	橡 膠 與 樹 脂 重 量 比	衝 擊 強 度	彎 曲 強 度	彎 曲 模 量	玻 璃 化 溫 度 *	熱 變 形 溫 度
單 位	— —	kJ/m^2	Mpa	GPa	(DSC) °C	°C
實 施 例 8	5 : 100	3.6	76.4	2.51	41.0	75.0
比 較 例 4	0 : 100	2.8	84.6	2.92	38.3	70.8
測 試 標 準	— —	GB18 43- 96	GB934 1-88	GB93 41- 88	— —	GB163 4-79

*：不飽和聚酯相的玻璃化溫度

【圖式簡單說明】

第一圖為實施例 1 的樣品透射電鏡(TEM)照片，放大
5 倍數為 29000 倍。圖中尺規所示為 500nm，顆粒狀陰影
部分為分散在熱固性樹脂母體中的橡膠粒子，平均粒徑
約為 90nm。

【圖式之主要元件代表符號簡單說明】

肆、中文發明摘要

本發明提供了一種增韌熱固性樹脂及其製備方法。該增韌熱固性樹脂包含有熱固性樹脂和平均粒徑在 20~500nm 的橡膠粒子。該增韌樹脂是通過將平均粒徑在 20~500nm 的全硫化粉末橡膠與熱固性樹脂預聚物混合並固化後得到的。本發明的增韌熱固性樹脂所含橡膠相粒徑小，且粒徑均勻、穩定，增韌效果明顯，特別是裂紋快速增長（如進行標準的懸臂樑衝擊試驗）時的增韌效果非常明顯。該增韌熱固性樹脂具有優異的抗衝擊性能及較高的強度、模量和耐熱性，在一定的增韌條件下，可使熱固性樹脂的衝擊強度、玻璃化溫度和熱變形溫度同時得到提高。適用於非常廣泛的領域。其製備方法工藝簡單、易於操作，適用於各種熱固性樹脂的增韌。

伍、英文發明摘要

拾、申請專利範圍

1. 一種增韌熱固性樹脂，其特徵在於該增韌樹脂包含以下組分：熱固性樹脂和平均粒徑在 20~500nm 的橡膠粒子，橡膠粒子為均相結構，其凝膠含量為 75%重量或更高，橡膠粒子總重量和熱固性樹脂總重量的比為(0.5~95):100。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的增韌熱固性樹脂，其特徵在於所述熱固性樹脂為環氧樹脂、不飽和聚酯、酚醛樹脂、氨基樹脂或有機矽。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述的增韌熱固性樹脂，其特徵在於所述熱固性樹脂為環氧樹脂、不飽和聚酯或酚醛樹脂。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的增韌熱固性樹脂，其特徵在於所述橡膠粒子的平均粒徑範圍為 30~200nm。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的增韌熱固性樹脂，其特徵在於所述橡膠粒子的平均粒徑範圍為 50~150nm。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述的增韌熱固性樹脂，其特徵在於所述橡膠粒子總重量與熱固性樹脂總重量的比為(1~45):100。
7. 如申請專利範圍第 1~6 項中任一項所述的增韌熱固性樹脂，其特徵在於所述橡膠粒子為全硫化粉末橡膠。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述的增韌熱固性樹脂，其特徵在於所述的全硫化粉末橡膠包括以下物質的至少一種：全硫化粉末天然橡膠、全硫化粉末丁苯橡

膠、全硫化粉末羧基丁苯橡膠、全硫化粉末丁腈橡膠、全硫化粉末羧基丁腈橡膠、全硫化粉末聚丁二烯橡膠、全硫化粉末氯丁橡膠、全硫化粉末矽橡膠、全硫化粉末丙烯酸酯類橡膠、全硫化粉末丁苯吡橡膠、全硫化粉末異戊橡膠、全硫化粉末丁基橡膠、全硫化粉末乙丙橡膠、全硫化粉末聚硫橡膠、全硫化粉末丙烯酸酯-丁二烯橡膠、全硫化粉末聚氨酯或全硫化粉末氟橡膠。

9. 一種製備如申請專利範圍第 1-8 項中任一項所述的增韌熱固性樹脂的方法，其特徵在於將所述的平均粒徑為 20~500nm 的橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物混合均勻，同時加入起固化作用的助劑，之後固化而得所述的增韌熱固性樹脂，其中橡膠粒子總重量與熱固性樹脂預聚物總重量之比為 (0.5~95): 100。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述的方法，其特徵在於所述橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物的混合通過將橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物按比例直接混合的一步法進行。
11. 如申請專利範圍第 9 項所述的方法，其特徵在於所述橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物的混合通過將橡膠粒子與一部分熱固性樹脂預聚物以 (1~100): 100 的重量比進行預混，製得預混料，再將預混料與剩餘的熱固性樹脂預聚物混合的兩步法進行。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述的製備方法，其特徵在於預混料中橡膠粒子與熱固性樹脂預聚物的重量比為 (5~50): 100。

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第一圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

公告本

發明專利說明書

92. 2. - 7 修正
年 月 日 補充

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 91133308 ※IPC分類： C08L 15/00※ 申請日期： 91. 11. 13

壹、發明名稱

(中文) 增韌熱固性樹脂及其製備方法

(英文) _____

貳、發明人(共 6 人)發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)姓名：(中文) 黃 帆

(英文) _____

住居所地址：(中文) 100013 中國北京市朝陽區北三環東路 14 號

(英文) _____

國籍：(中文) 中國 (英文) _____參、申請人(共 1 人)申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)姓名或名稱：(中文) 中國石油化工科技開發公司

(英文) _____

住居所或營業所地址：(中文) 100011 中國北京市朝陽區華嚴里 10 號京民大廈 12 層 1203 號

(英文) _____

國籍：(中文) 中國 (英文) _____代表人：(中文) 洪定一

(英文) _____

☐ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

申請人 2

姓名或名稱：(中文)

(英文)

住居所或營業所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

代表人：(中文)

(英文)

申請人 3

姓名或名稱：(中文)

(英文)

住居所或營業所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

代表人：(中文)

(英文)

申請人 4

姓名或名稱：(中文)

(英文)

住居所或營業所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

代表人：(中文)

(英文)