

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 59/56

C08J 3/12

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95104094.4

[45]授权公告日 2002 年 5 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1083850C

[22]申请日 1995.3.15 [24]颁证日 2002.5.1
[21]申请号 95104094.4
[30]优先权
[32]1994.3.15 [33]JP [31]43679/94
[73]专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 泽冈龙治 河内真二 村木俊夫
审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 微胶囊型固化剂和热固性树脂组合物

[57]摘要

一种微胶囊型固化剂以及一种包括该固化剂和热固性树脂的 热固性树脂组合物。所述固化剂包括(A)热固性树脂的固化剂和(B)通过加热可溶于热固性树脂的热塑性树脂。该固化剂为颗粒状物 且其平均粒径在 0.1-20 μ m 范围内,其中组分(A)涂有主要成分是 组分(B)的涂层。由它们制得的固化产品具有优异的耐热性。此外,使用热固性树脂组合物可以制得具有优异的固化均匀性和耐热性 的纤维增强复合材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种微胶囊型固化剂，它包括(A)热固性树脂的固化剂和(B)通过加热可溶于热固性树脂的热塑性树脂，所述微胶囊型固化剂为颗粒状物质且其平均粒径在 $0.1-20\mu\text{m}$ 范围内，其中，

组分(A)涂有一层主要成分为组分(B)的涂层，

所述热固性树脂包括至少一种选自环氧树脂，氰酸酯树脂，马来酰亚胺树脂和由氰酸酯树脂与马来酰亚胺树脂的预反应制得的树脂，

所述组分(B)的软化点高于 200°C ，它包括至少一种选自聚酰胺，聚苯醚，聚缩醛，多芳基化合物，聚酯，聚碳酸酯，聚醚酰亚胺，聚酰亚胺，聚砜，聚醚砜和聚芳基砜的热塑性树脂，

所述组分(B)与组分(A)的重量比在 $0.5-7$ 范围。

2.根据权利要求 1 的微胶囊型固化剂，其中，所述平均粒径在 $0.5-10\mu\text{m}$ 范围内。

3.根据权利要求 1 的微胶囊型固化剂，其中，所述组分(A)和组分(B)均可溶于有机溶剂。

4.根据权利要求 1 的微胶囊型固化剂，其中，所述组分(A)和该分(B)均不溶于水，且可溶于沸点不高于 100°C 的疏水性有机溶剂。

5.根据权利要求 1 的微胶囊型固化剂，其中，所述组分(A)包括至少一种选自脂族胺、环脂族胺、芳族胺、聚酰胺，脲化合物，咪唑化合物，胍化合物，酰肼化合物，酸酐，路易斯酸配合物，酚类化合物和硫醇化合物。

6.根据权利要求 1 的微胶囊型固化剂，其中，所述组分(A)包括含缩水甘油基的化合物与选自脂族胺、环脂族胺，芳族胺、咪

唑化合物和胍化化合物的至少一种化合物的加成反应产物。

7.根据权利要求 1 的微胶囊型固化剂, 其中, 所述组分(B)包括至少一种选自多芳基化合物, 聚碳酸酯, 聚醚酰亚胺, 聚酰亚胺, 聚砒, 聚醚砒和聚芳基砒的无定形热塑性树脂。

8.一种热固性树脂组合物, 它包括:

热固性树脂 100 重量份; 和

微胶囊固化剂 10-40 重量份, 它包括(A)热固性树脂的固化剂, 和(B)通过加热可溶于热固性树脂的热塑性树脂;

该微胶囊型固化剂形成为颗粒状物质, 且其平均粒径在 0.1-20 μm 范围内, 其中组分(A)涂有一层主要成分是组分(B)的涂层,

所述固性树脂包括至少一种选自环氧树脂, 氰酸酯树脂, 马来酰亚胺树脂和由氰酸酯树脂与马来酰亚胺树脂的预反应制得的树脂

所述组分(B)的软化点高于 200°C , 它包括至少一种选自聚酰胺, 聚苯醚, 聚缩醛, 多芳基化合物, 聚酯, 聚碳酸酯, 聚醚酰亚胺, 聚酰亚胺, 聚砒, 聚醚砒和聚芳基砒的热塑性树脂,

所述组分(B)与组分(A)的重量比在 0.5-7 范围,

9.根据权利要求 8 的热固性树脂组合物, 其中, 所述热固性树脂包括一种环氧树脂。

说明书

微胶囊型固化剂和热固性树脂组合物

本发明涉及微胶囊型固化剂，其制备方法，热固性树脂组合物，预浸渍物及纤维增强的复合材料。更具体地说，本发明涉及一种能够得到室温贮存稳定性优异的热固性树脂组合物的微胶囊型固化剂和它的制备方法，一种含有微胶囊形固化剂的热固性树脂组合物，该组合物的保存稳定性优异，且可提供耐热性优良的固化产品，及包括该热固性树脂组合物的预浸渍物和纤维增强复合材料。

由于热固性树脂在各种性能如机械性能、电性能、耐化学性能、耐热性及粘合性方面表现优异，它不仅仅用于复合材料，而且用于各种领域如油漆、电子电气材料和粘合剂。这些热固性树脂常常是通过将树脂与固化剂或固化促进剂进行混合而发生反应。因此，作为热固性树脂一般使用两袋分装式树脂体系，其中未固化的树脂和固化剂分别保存，在它们使用之前才量取和进行混合。然而近年来，越来越需要固化剂与树脂预混的单一包装式热固性树脂体系，这是因为它甚至对于各种用途都有良好的处理能力。

特别是，在包括增强纤维如碳纤维、玻璃纤维或芳族聚酰胺纤维和基体树脂的纤维增强复合材料中，常常使用预浸渍物，该预浸渍物是一种中间原料(其中基体树脂被浸渍入增强纤维中)，该复合材料

常常是通过将许多预浸渍物叠层并将叠层的预浸渍物固化而形成的。热固性树脂，尤其环氧树脂最常用于基体树脂。此外，氰酸酯（Cyanate ester）树脂、马来酰亚胺树脂和由氰酸酯树脂和马来酰亚胺树脂预反应制得的树脂也因它们的良好耐热性而被使用。作为这些基体树脂，主要使用单一包装式热固性树脂体系，例如，使用其中潜在的固化剂如双氰胺、酰肼化合物或三氟化硼化合物与环氧树脂已混合的树脂。但是，因为这类单一包装式热固性树脂体系对于长时期而言没有足够的贮存稳定性，树脂和固化剂甚至在室温就可能发生反应，预浸渍物的重要性质-粘性和覆盖性瞬时降低。因此，在使用预浸渍物的同时，还应使用将预浸渍物保存在冷藏箱中的方法或缩短成形之前预浸渍物在室温下的停留时间的方法。从这些现有的条件，需要开发室温下贮存稳定性优异的热固性树脂组合物和预浸渍物。

为了改进单一包装式热固性树脂的贮存稳定性，有人曾建议一种尝试，通过将固化剂形成为微胶囊而避免了未固化的树脂与固化剂的反应。

JP-B·昭 54-31468公开了一种制备微胶囊型固化剂（它的壳材由环氧树脂形成）的方法，并叙述该固化剂可用作单一包装式粘合剂。在该方法中，胶囊是通过水溶性环氧树脂与胺化合物的界面反应而形成的，但该微胶囊的壳材是脆性的，壳易被外压破裂释放出固化剂。因此，当树脂和微胶囊型固化剂混合时，胶囊易被破裂，结果是，微胶囊型固化剂不能用于各种用途。

此外，JP-A·平 2-292325和JP-A·HEI 3-220246披露了可用于基于环氧的粘合剂和油漆的微胶囊型固化剂。在这些微胶囊中，壳材

是从具有特定的软化点的热塑性树脂形成的,并且,当在比较化点高的温度下加热时,胶囊破裂,引发反应。然而,因为壳材的软化点低,固化的树脂含有耐热性低的热塑性树脂,从而存在固化树脂耐热性降低的问题。另外,这些微胶囊型固化剂的平均粒径太大,以致于不能均匀地固化树脂。还有,由于大微胶囊型固化剂在施加于预浸渍物所用的基体树脂中时不能进入增强纤维之间的缝隙,不能获得质量优异的预浸渍物(原因是,例如当预浸渍物固化时非均匀固化条件的发生),而且固化预浸渍物所得到的复合材料也没有高的耐热性。

本发明的目的是提供一种微胶囊型固化剂,它能得到热固性树脂组合物和室温下贮存稳定性优异的且由其制备的固化产品具有优异的耐热性的预浸渍物,以及制备此类微胶囊型固化剂的方法。

本发明另一个目的是提供一种具有上述优点的热固性树脂组合物及一种能被均匀固化的且能得到具有高耐热性的纤维增强复合材料的预浸渍物。

本发明还有一个目的是提供高耐热性的纤维增强复合材料,方式是使用上述热固性树脂组合物作为其基体树脂。

为了实现这些目的和其它目的,根据本发明的微胶囊型固化剂包括(A)热固性树脂的固化剂和(B)一种通过加热可溶于该热固性树脂的热塑性树脂。微胶囊型固化剂形成为颗粒状物质,其中组分(A)涂有主要成分是组分(B)的涂层,颗粒物质的平均粒径在 $0.1-20\mu m$ 范围内。

根据本发明的制备微胶囊型固化剂的方法包括以下步骤:通过加热,将用于不溶于水的热固性树脂的固化剂和不溶于水且可溶于该热固性树脂的热塑性树脂一起溶于有机溶剂中形成一种溶液;将

该溶液在水中乳化;以及从乳化溶液中除去有机溶剂。

根据本发明的热固性树脂组合物包括热固性树脂和微胶囊型固化剂。该微胶囊型固化剂包括(A)热固性树脂的固化剂和(B)一种通过加热可溶于该热固性树脂的热塑性树脂。微胶囊型固化剂形成为颗粒状物质,其中组分(A)涂有主要成分是组分(B)的涂层,颗粒物质的平均粒径在 $0.1-20\mu\text{m}$ 范围内。

根据本发明的预浸渍物包括热固性树脂、微胶囊型固化剂和增强纤维。微胶囊型固化剂包括(A)热固性树脂的固化剂和(B)一种通过加热可溶于该热固性树脂的热塑性树脂。微胶囊型固化剂形成为颗粒状物质,其中组分(A)涂有主要成分是组分(B)的涂层,颗粒物质的平均粒径在 $0.1-20\mu\text{m}$ 范围内。

根据本发明的纤维增强复合材料是通过固化预浸渍物而形成的。此外,根据本发明的纤维增强复合材料包括增强纤维和基体树脂,该基体树脂是通过固化上述热固性树脂组合物形成的。

本发明将通过实施方案和实施例来详细解释。但是,本发明并不限于这些实施方案和实施例。

在根据本发明的微胶囊型固化剂中,热固性树脂所用的固化剂涂有主要成分是通过加热可溶于该热固性树脂的热塑性树脂的涂层。在其中此类微胶囊型固化剂分散于热固性树脂的组合物中,因为固化剂和热固性树脂保持在彼此不相接触的条件下,热固性树脂的固化反应几乎不发生。然而,当此类组合物被加热时,存在于微胶囊型固化剂的表层的组分(B)-热塑性树脂溶入热固性树脂中,胶囊破裂,组分(A)-固化剂在热固性树脂中扩散,开始交联反应。如果存在于微胶囊型固化剂的表层的热塑性树脂通过加热不能溶于热固性树脂

中,组分(A)-固化剂不能在热固性树脂中扩散,因而,交联反应不能很好地进行。

在本发明中,对于热固性树脂而言用作组分(A)的术语"固化剂"指的不仅仅是包括固化剂,如与热固性树脂直接反应固化的化合物或用作热固性树脂固化反应的催化剂的化合物,而且还包括促进另一种固化剂的固化反应的化合物,即所谓的固化促进剂。如果固化剂不溶于有机溶剂,形成后面将描述的微胶囊的操作似乎很难进行。因此,组分(A)固化剂优选是可溶于有机溶剂的,更优选的是可溶于沸点不高于100°C的疏水性有机溶剂。此外,如果固化剂可溶于水,固化产品的吸水性提高,其耐水性很可能降低,形成后面将要描述的微胶囊的操作可能很困难。因此,组分(A)固化剂优选是不溶于水的。这里,疏水性的有机溶剂指基本上不溶于水的溶剂,例如可使用烃类溶剂如己烷、苯、甲苯,卤代烃类溶剂如二氯甲烷和氯仿及其混合物。另外,通过向这些疏水性有机溶剂混入少量的亲水性醇或酮所制备的溶剂也是优选使用的。

作为组分(A),具体地说,脂族胺,环胺,芳胺,聚酰胺,脲化合物,咪唑化合物,胍类化合物,酰肼化合物,酸酐,路易斯酸式配合物,酚类化合物和硫醇化合物是优选的。更具体地说,作为脂族胺,多亚甲基二胺如八亚甲基二胺,作为环胺,异佛尔酮二胺和 蒈烷二胺,作为芳胺,二氨基二苯基甲烷和二氨基二苯基砒,作为脲化合物,3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲,作为聚酰胺,二聚酸和三亚乙基四胺的反应产物,作为咪唑化合物,2-十一烷基咪唑,2-十七烷基咪唑,1-苄基-2-乙基咪唑和1-苄基-2-苯基咪唑,作为胍化合物,四甲基胍和邻甲苯基二胍,作为酰肼化合物,己二酰二肼和萘二甲酰肼,作为酸酐,甲

基-降冰片烯二羧酸酐(nadic methyl anhydride), 作为路易斯酸式配合物, 辛酸锌, 作为酚类化合物, 双酚A, 双酚F和酚醛清漆树脂, 以及作为硫醇化合物, 聚硫树脂, 分别是可以列举的。在这些化合物当中, 芳胺和咪唑化合物是特别优选的, 因为能获得高耐热性的固化树脂。

此外, 作为组分(A)固化剂, 另外一些由含缩水甘油基的化合物和至少一种选自脂族胺, 环脂胺, 芳胺, 聚酰胺, 咪唑化合物和胍化合物的化合物得到的反应产物也是优选使用的。因此, 含缩水甘油基的化合物是不特别限制的, 例如单缩水甘油醚如丁醇或苯酚和二缩水甘油醚如双酚A或双酚F都可以使用。另外一些由咪唑化合物和含缩水甘油基的化合物得到的反应产物尤其是优选的, 因为能获得高耐热性的固化树脂。

通过加热可溶于热固性树脂的热塑性树脂被用作组分(B)。通过选择热塑性树脂可能控制热固性树脂组合物的固化温度, 该热塑性树脂在通过加热溶入热固性树脂方面具有不同的性能, 以便在所需要的温度下溶解微胶囊的壳料。尤其是, 其通过加热引发自身溶解入热固性树脂中的温度在60-180°C范围内的热塑性树脂优选用作组分(B)。在引发溶解作用的温度低于60°C的热塑性树脂中, 存在室温下贮存稳定性降低的情况, 在引发溶解作用的温度高于180°C的热塑性树脂中, 存在引起不适当固化的情况。

作为组分(B), 软化点高于200°C的热塑性树脂是优选的。这里, 软化点指维卡(Vicat)软化点。通过使用这类热塑性树脂, 溶有组分(B)的热固性树脂组合物能得到高耐热性的固化产品。如果热塑性树脂的软化点不高于200°C, 那么在固化产品中含有低耐热性的热塑

性树脂,因此存在所得固化产品的耐热性降低的情况。

此外,对于不溶于疏水性有机溶剂的热塑性树脂,会出现如下文所述的形成微胶囊的操作变得很困难的情况。因此,组分(B)热塑性树脂优选是可溶于有机溶剂的,更优选是可溶于沸点不高于100℃的疏水性有机溶剂的那些。如果热塑性树脂可溶于水,固化产品的耐水性可能降低。因此,组分(B)的热塑性树脂优选不溶于水的。

作为此类热塑性树脂的优选实例,可以具体地列举聚酰胺,聚苯醚(聚苯氧化物),聚缩醛,聚芳基化合物,聚酯,聚碳酸酯,聚醚-酰亚胺,聚酰亚胺,聚砒,聚醚-砒和聚芳基砒。尤其是,通过适当地控制分子结构和聚合度而具有高于200℃的软化点的热塑性树脂是优选的。此外,在本发明中,无定形热塑性树脂如聚芳基化合物,聚碳酸酯,聚醚-酰亚胺,聚酰亚胺,聚砒,聚醚-砒和聚芳基砒是特别优选的,这从它不溶于水而易溶于疏水性有机溶剂及它通过加热易溶于热固性树脂而言,从而能获得具有优异的耐热性和机械性能的热固性树脂组合物。此外,两种或多种热塑性树脂的混合物也可以使用。

根据本发明的微胶囊型固化剂具有的平均粒径为0.1-20 μm ,优选为0.5-10 μm 。这里,平均粒径按照如下测定。在使用扫描式电子显微镜拍摄随意选择的微胶囊的照片之后,从照片上测量微胶囊的粒径。这一测量是针对100个胶囊进行的,并且其平均值被定义为微胶囊型固化剂的平均粒径。如果平均粒径低于0.1 μm ,由于颗粒的表面积整体上变大,壳材变薄和热固性树脂组合物的贮存稳定性降低。另一方面,如果平均粒径大于20 μm ,树脂的均匀固化很困难,尤其当用于预浸渍物时,固化剂不能充分地分散在增强纤维之间的缝隙,因而不能获得质量优异的预浸渍物。

另外，作为壳材的热塑性树脂与作为核物质的固化剂之重量比优选在0.5-7,更优选在0.7-5范围内。如果这一重量比低于0.5,壳材变得太薄,会出现很难形成胶囊的情况或者热固性树脂组合物的贮存稳定性降低的情况。如果重量比大于7,壁会变得太厚,并且,在加热时,形成壳材的热塑性树脂花费太长的时间以致于不能充分地溶于热固性树脂,因而固化反应不能顺利地进行。

根据本发明的微胶囊型固化剂可按照如下进行制备。

首先,将前述固化剂和热塑性树脂溶解在有机溶剂中。尽管固化剂和热塑性树脂的溶液浓度没有特别的限制,通常优选的是:它们溶解后的含量分别为100重量份有机溶剂5-20重量。作为有机溶剂,沸点不高于100°C的疏水性有机溶剂是优选的。

其次,通过搅拌和将上述溶液与水混合制备乳液。尽管水与溶液的重量比没有特别的限制,通常可适当地使用1:1的重量比。分散稳定剂优选预先溶于水中。作为这类分散稳定剂,可使用水溶性聚合物如聚乙烯醇或羟甲基纤维素或界面活性剂如阴离子界面活性剂、非离子界面活性剂或阳离子界面活性剂。此外,还可一起使用亲水性无机胶体物质如胶态氧化硅或氧化铝。

作为通过搅拌和将疏水性有机溶剂与水混合制备乳液的方法,可优选使用不连续地向有机溶剂的溶液中添加水而同时搅拌的方法。在这一方法中,水相分散于有机溶剂中的乳化溶液是初始加入水时形成的,随着水的进一步加入,该溶液转变为有机溶剂分散于水中的乳化溶液。通过使用这一方法,能够制备其中溶有固化剂和热塑性树脂的溶液被精细地分散于水的乳化溶液。

当从如此获得的乳液中除去溶剂时,能够形成颗粒状水分散物,

其中固化剂涂有热塑性树脂。作为从乳液中除去溶剂的方法，通过在搅拌的同时逐渐将乳液加热至接近溶剂沸点的温度而蒸发溶剂的方法，或者在减压下蒸发溶剂的方法都是优选的。然后，在冷却颗粒（已成为胶囊）的水分散物之后，通过过滤和干燥该水分散物能获得已成为粉末状或颗粒状物质的微胶囊型固化剂。在这样得到的微胶囊型固化剂中，胶囊形状在绝大多数情况下是大致上为球形的。当微胶囊型固化剂与热固性树脂混合时，因为热固性树脂组合物的粘度上升幅度小，混合很容易进行。

下面，将解释根据本发明的热固性树脂组合物。

根据本发明的热固性树脂组合物含有上述微胶囊型固化剂和热固性树脂两种不可少的组分。此外，微胶囊型固化剂还可与其它固化剂一起使用。通过使用微胶囊型固化剂，能获得室温下贮存稳定性好的热固性树脂组合物，更具体一些，甚至对于单一包装式热固性树脂组合物，它被制成不须在冷藏箱中保存的并且能仅仅通过加热在预定温度下引发其固化反应的热固性树脂组合物。

作为热固性树脂，可使用能够被微胶囊型固化剂中所含的固化剂所固化的树脂。特别是，从良好耐热性和机械性质来看，环氧树脂，氰酸酯树脂，马来酰亚胺树脂和由氰酸酯树脂和马来酰亚胺树脂的预反应制备的树脂是优选使用的。

作为环氧树脂，使用分子中具有许多缩水甘油基的化合物。例如，可以列举双酚A型环氧树脂，双酚F型环氧树脂，双酚S型环氧树脂，联苯型环氧树脂，萘型环氧树脂，酚醛清漆型环氧树脂，具有茛结构的环氧树脂，从酚类化合物和二聚环戊二烯的反应产物制备的环氧树脂，缩水甘油醚型环氧树脂如二缩水甘油基间苯二酚、四（缩水甘

油基氧基苯基)乙烷或三(缩水甘油基氧基苯基)甲烷,缩水甘油基胺型环氧树脂如四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基胺基苯酚、三缩水甘油基胺基甲苯酚或四缩水甘油基二甲苯二胺,以及它们的混合物。作为用于环氧树指的微胶囊型固化剂,含有脂族胺、环脂族胺、芳族胺、聚酰胺、脲化合物、咪唑化合物、胍化合物、酰肼化合物、酸酐、路易斯酸式配合物、酚类化合物或硫醇化合物的固化剂是优选的。此外,含有另外的由含缩水甘油基的化合物和选自脂族胺、环脂族胺、芳族胺、聚酰胺、咪唑化合物和胍化合物得到的反应产物的微胶囊型固化剂也是优选作用的。尤其是,该微胶囊型固化剂可作为固化促进剂与其它固化剂一起使用。例如,(1)含有咪唑化合物的微胶囊型固化剂或含有另外的由咪唑化合物和含缩水甘油基的化合物得到的反应产物的微胶囊型固化剂与(2)没有成为微胶囊的双氰胺的结合物使用起来十分有效。

马来酰亚胺树脂是分子中有许多马来酰亚胺基的化合物,可使用诸如亚甲基双-对苯撑二马来酰亚胺之类的化合物。对于马来酰亚胺树脂,含有芳胺、酚类化合物或咪唑化合物的微胶囊型固化剂是优选的。

该氰酸酯树脂是多官能酚,如双酚A、双酚F或酚醛清漆的氰酸酯。对于氰酸酯树脂,含有路易斯酸式配合物的微胶囊型固化剂是优选使用的。

作为由氰酸酯树脂和马来酰亚胺树脂的预反应得到的树脂,例如可以列举亚甲基双-对苯撑二马来酰亚胺和双酚A的氰酸酯的反应产物。对于这类树脂,含有芳胺、酚类化合物、咪唑化合物或路易斯酸式配合物的微胶囊型固化剂是优选使用的。

这些热固性树脂可以适当地一起使用。例如，环氧树脂与氰酸酯树脂和马来酰亚胺树脂的反应产物的结合物是优选的，因为固化温度与没有包括环氧树脂的情况相比起来降低了。

此外，如果需要，可向热固性树脂中添加反应活性稀释剂如单缩水甘油醚，热塑性树脂如聚醚-砵、聚醚-酰亚胺或聚乙烯缩甲醛，弹性体如丙烯腈-丁二烯共聚物以及无机粒料如硅石、氧化铝或硅酸盐化合物颗粒料。

根据本发明的预浸渍物包括上述热固性树脂组合物和增强纤维。通过使用根据本发明的热固性树脂组合物，能够制备室温下贮存稳定性良好的预浸渍物。作为增强纤维，可以使用玻璃纤维、碳纤维、芳族酰胺纤维、硼纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维等等。在这些纤维当中，碳纤维尤其是优选的。增强纤维的形式设有特别的限制。例如可使用各种形式的纤维，如单向排列的长纤维，丝束，机织织物，纤维毡，针织物和编织物。该预浸渍物可通过已知的方法制备。例如，可使用如下方法：通过使用涂布器如逆转滚筒涂布机将热固性树脂组合物施加于松出的纸上而形成树脂膜，和在加热的同时，将树脂膜压在增强纤维片材的两表面上，从而将树脂浸渍入增强纤维中。

在根据本发明的热固性树脂组合物用作预浸渍物的基体树脂的情况下，为了获得优异的机械性能如固化产品的伸长和弹性模量和为了改进树脂和增强纤维之间的粘合性，优选使用主要成分是环氧树脂的热固性树脂组合物。此外，为了使预浸渍物具有适当的粘性和覆盖性以及为了使固化产品具有高耐热性和韧性，向热固性树脂组合物中复合各种环氧树脂是理想的。这类优选的环氧树脂组合物，例如是这样的组合物，其中在100重量份的整个环氧树脂中，双酚型

环氧树脂的复合量大于40重量份和苯酚酚醛清漆型环氧树脂的复合量不超过60重量份。作为双酚型环氧树脂,例如可使用双酚A型环氧树脂和双酚F型环氧树脂。作为双酚A型环氧树脂,可使用商业途径可购的树脂,如"Epikote"[®] Ep 825, Ep828, EP1001和 Ep1004(由 YukaShell Epoxy Corporation制造), "Epotohto"[®] YD 128(由 Tohto Kasei Corporation制造), "Epicron"[®] Epc 840, Epc 850, Epc 855, Epc860, Epc 1050(由Dainippon Ink Kagaku Kogyo Corporation制造), "Sumi-epoxy"[®] ELA 128(由 Sumitomo Kagaku Kogyo Corporation 制造)和DER 330和DER331(由Dow Chemical Japan Corporation制造)。作为双酚F型环氧树脂,可使用商业上可购的树脂,如"Epicron"[®] Epc 830(由 Dainippon Ink Kagaku Kogyo Corporation制造)和"Epikote"[®] Ep 807 (由Yuka Shell Epoxy Corporation制造)。在如上所述的主要成分是双酚型环氧树脂的树脂组合物的固化产品中,树脂的韧性越高,但它的弹性模量越低。鉴于这些特性,为了防止由树脂粘度的升高所引起的预浸渍物的粘性和覆盖性之损害,以及为了在避免固化产品的韧性降低的同时而防止固化产品的弹性模量的降低,热固性树脂组合物中双酚型环氧树脂的含量,相对于100重量份的总环氧树脂含量而言,优选控制在不低于40重量份的含量,更优选60-70 重量份的含量。

作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂,可使用商业上可购的树脂,如"Epikote"[®] Ep 152 和Ep154(由Yuka Shell Epoxy Corporation制造), DER 438(由 Dow Chemical Japan Corporation)和"Araldite"[®] EPN 1138和EPN 1139(由 Japan

Ciba-Geigy Corporation制造)。尽管主要成分是人类苯酚酚醛清漆型环氧树脂的树脂组合物的固化产品具有高耐热性和耐水性，但其韧性低。鉴于这些特性，为了在避免降低固化产品的韧性的同时保持高耐热性和耐水性，同时，为了防止固化产品的弹性模量的降低以及防止由树脂粘度升高引起的预浸渍物的粘性和覆盖性的损害，热固性树脂组合物中苯酚酚醛清漆型环氧树脂的含量，相对于100重量份总环氧树脂含量而言，优选控制在不超过60重量份的含量，更优选在30-40重量份的含量。

根据本发明的纤维增强复合材料包括增强纤维和基体树脂，而该基体树脂包括上述热固性树脂组合物的固化物。作为增强纤维，可使用玻璃纤维、碳纤维、聚芳酰胺纤维、硼纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维等等。在这些增强纤维中，碳纤维是特别优选的。

在制备纤维增强的复合材料时，可使用已知方法。例如用手铺法，将热固性树脂组合物施加在机织织物上或增强纤维毡上，使用加压工具如压辊将树脂压在机织织物或毡上或将树脂浸渍入机织织物或毡中，然后加热和固化该树脂；用绕丝法，将一束已浸渍有热固性树脂组合物的增强纤维缠绕在模具（称作芯棒）上并通过加热和固化将该树脂模塑；用拉挤成型（Pultrusion）方法，将增强纤维供入具有预定形状的加热模头中，同时将热固性树脂组合物浸渍入纤维中，然后通过给定形状和加热来模塑产品，以及通过连续拉伸而固化；片材成型料法，将连续的增强纤维或在预定长度切断的增强纤维和热固性树脂组合物供入片材模塑机中，将树脂组合物加压和浸渍入增强纤维片料中形成片材；以及用树脂压铸法，将预成形物（通过给增强纤维的机织织物或毡以预定的形状而制造的）放入模具中，然后将和

固性树脂组合物注射入模具中并固化它。此外, 在使用上述预浸渍物的情况下, 可使用一种已知方法, 例如一种堆积预浸渍物并加热和固化它们, 形成纤维增强复合材料。

实施例和对比实施例

下文将解释优选的实施例和对比实施例。在实施例和对比实施例中, 所有叙述的份数是重量份数。

实 施 例 1

30份2-甲基咪唑和90份二甲苯的混合物在120 °C下加热并进行搅拌, 得到一种溶液。在继续搅拌的同时, 87 份苯基缩水甘油醚经1小时滴入该溶液中, 并进一步连续搅拌30分钟。然后, 在减压除去绝大部分二甲苯。此外, 残余物在70°C下真空干燥24小时, 制得加成产物, 为粘性液体。

将50份如此制得的加成产物和50份聚醚-酰亚胺"Ultem"[®]1000 (软化点: 219°C, 由General Electric Corporation 制造) 溶于400份二氯甲烷中得到一种溶液。在室温下和在700转/ 分的搅拌速度下搅拌该溶液的同时, 溶有30份聚乙烯醇(皂化度: 87mol%, 聚合度: 500) 的600份水被分成四份, 各份水以1分钟的间隔加入到该溶液中得到一种乳液。然后, 该溶液逐渐升温至50°C, 同时在15转/ 分的速度下搅拌该溶液, 蒸发二氯甲烷两小时, 得到细颗粒的水分散物。这一分散物在冷却之后, 进行过滤, 用水洗涤后得到粉末物, 该粉末物在室温下真空干燥24小时, 得到平均粒径为7 μ m的微胶囊型固化剂。

将20 份所得到的微胶囊型固化剂与100 份双酚A 型环氧树脂"Epikote"[®]Ep 828混合。这一液体状混合物在40°C下放置, 使用示差扫描量热计(由Mettler Corporation制造, 型号: DSC-TC 10A, 下

文仅指作"DSC")来测量其玻璃化转变温度的变化。结果,在混合后立即测定的玻璃化转变温度是 -20°C ,存放两个月后的玻璃化转变温度是 -18°C ,因此,玻璃化转变温度极其稳定。此外,当与如上所述的具有同样组成的混合物在 130°C 下固化两小时时,得到玻璃化转变温度为 148°C 的固化产品。

另外,通过将具有上述组成的混合物涂在玻璃上而制备的样品被放置在具有热板的显微镜上,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度将它升温,观察该混合物的变化。结果,胶囊颗粒的壳材在接近 85°C 的温度下开始溶入环氧树脂中,并在 115°C 下完全溶解。

对 比 实 施 例 1

10份在实施例1中得到的加成产物与100份"Epikote"[®] Ep 828混合得到环氧树脂组合物。当该组合物在 40°C 下放置时,一天后它就硬化。硬化树脂组合物的玻璃化转变温度是 52°C 。

实 施 例 2

聚醚-砒"Viclrex"[®] 4100P(软化点: 220°C ,由帝国化学工业公司制造)50份,和400份溶剂(其中二氯甲烷和氯仿以同样的量混合),然后将50份二氨基二苯基甲烷加入和溶解在该溶液中制得一种溶液。这一溶液以类似于实施例1中的方式进行处理,从而得到平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的微胶囊型固化剂。

20份所得到的微胶囊型固化剂与50份Ep 828混合。当这一混合物在 40°C 下存放时并测定玻璃化转变温度的变化,在混合后立即测定的玻璃化转变温度是 -19°C ,存放两个月后的玻璃化转变温度是 -16°C ,因此,玻璃化转变温度是极稳定的。此外,当与如上所述的具有同样组成的混合物在 150°C 下固化两小时时,得到玻璃化转变温度

为161°C的固化产品。

对 比 实 施 例 2

10份二氨基二苯基甲烷与40份Ep 828混合,混合物在40 °C下存放并测定玻璃化转变温度的变化。在混合后立即测定的玻璃化转变温度是-17°C,但两天后玻璃化转变温度提高到30°C。

实 施 例 3

将50份1- 苄基- 2- 苯基咪唑和100 份聚醚- 酰亚胺"Ultem"[®] 1000溶于100份二氯甲烷。在室温下和在700转/ 分的速度下搅拌该溶液的同时,溶有25份阴离子表面活性剂"Monogen"[®] Y-100(高级醇硫酸钠盐,由Daiichi Kogyo Seiyaku Corporation制造)的500份水被分成四份,将各份水以一分钟的间隔加入到该溶液中得到一种乳液。然后,将该溶液转移至旋转式汽化器,在30转/ 分的转速下搅拌该溶液的同时,在减压下经一小时除去二氯甲烷得到一种细颗粒的水分散物。这一分散物经过滤和用水洗涤后得到粉状物,该粉状物在室温下真空干燥24小时得到平均粒径为1 μ m的微胶囊型固化剂。

20 份所得到的微胶囊型固化剂与100 份双酚A 型环氧树脂"Epikote"[®] Ep 828混合。这一液体状混合物在40 °C下存放,使用DSC测其玻璃化转变温度的变化。结果,在混合后立即测定的玻璃化转变温度是-19°C,两个月后的玻璃化转变温度是-17°C,因此,玻璃化转变温度是极稳定的。此外,当具有与如上所述的同样组成的混合物在130°C下固化两小时时,得到玻璃化转变温度为152 °C的固化产品。

实 施 例 4

100份环氧树脂"Epikote"[®]Ep 828与3.5份二氰胺和10份在实施例3中所得到的微胶囊型固化剂进行混合,得到环氧树脂组合物。这一组合物在40℃下存放,测定其玻璃化转变温度的变化。结果,在混合物立即测定的玻璃化转变温度是-20℃,20天后的玻璃化转变温度是-18℃,因此,玻璃化转变温度是稳定的。此外,在130℃下固化两小时得到的固化产品的玻璃化转变温度是151℃。

对 比 实 施 例 3

100份环氧树脂"Epikote"[®]Ep 828 与3.5份二氰胺和4份3-(3,4-二氯代苯基)-1,1-二甲基脲进行混合,得到环氧树脂组合物。这一组合物在40℃下存放,测定其玻璃化转变温度的变化。结果,在混合后立即测定的玻璃化转变温度是-20℃,但20天后的玻璃化转变温度提高至-5℃。此外,在130℃下固化该组合物两小时得到的固化产品的玻璃化转变温度是140℃。

实 施 例 5

以与实施例1中的同样方式得到平均粒径为7 μ m 的微胶囊型固化剂。

60份双酚A型环氧树脂"Epikote"[®]Ep 828 ,40 份苯酚酚醛清漆型环氧树脂"Epikote"[®]Ep 154和20份上述固化剂混合后得到环氧树脂组合物。这一组合物在130℃下固化两小时。所得固化产品的玻璃化转变温度是149℃。

该环氧树脂组合物在40℃下进行热处理,并测定其玻璃化转变温度的变化。结果,热处理前的玻璃化转变温度是-9℃,两个月后的玻璃化转变温度是-7℃,因此,玻璃化转变温度是极稳定的。

此外,用涂膜器将上述环氧树脂组合物施加在松出的纸上,制得

树脂膜。树脂膜的每单位面积之重量是 $63\text{g}/\text{m}^2$ 。然后,将该树脂膜放入预浸渍物形成装置中,该树脂被加热和加压,并从织物的两面浸渍入碳纤维平纹织物(CO 7373Z,由Toray Industries, Inc.制造,该织物的每单位面积之重量: $198\text{g}/\text{m}^2$)中,得到树脂含量为40%(重量)的预浸渍物。这一预浸渍物在粘性和覆盖性方面表现优异。

将FEP膜放在铝模具板上,五片上述预浸渍物和FEP膜堆放在它的上面。整个这一材料用尼龙袋膜包裹,然后,将它放入压热器中,在降低袋中压力的同时,将它以 $1.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度在 $6\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压力条件下升温至 130°C ,并在该温度下保持两小时。在冷却后,取出固化的复合材料板。测出其玻璃化转变温度为 143°C 。

实 施 例 6

以与实施例3的相同的方式得到平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的微胶囊型固化剂。

60份双酚A型氧树脂"Epikote"[®]Ep 828,40份苯酚酚醛清漆型环氧树脂"Epikote"[®]Ep 154和15份上述固化剂混合后得到环氧树脂组合物。这一环氧树脂组合物在 130°C 下固化两小时。固化产品的玻璃化转变温度是 154°C 。

该环氧树脂组合物在 40°C 下进行热处理,测定其玻璃化转变温度的变化。结果,热处理前的玻璃化转变温度是 -11°C ,两个月后的玻璃化转变温度是 -8°C ,因此,玻璃化转变温度是极稳定的。

另外,用涂膜器将上述环氧树脂组合物施加在松出的纸上,制得树脂膜。该树脂膜的每单位面积之重量是 $52\text{g}/\text{m}^2$ 。然后,将该树脂膜放入预浸渍物形成装置中,该树脂被加热和加压,并从碳纤维片的两面浸渍入碳纤维中,获得树脂含量为35%(重量)的预浸渍物,其中

该碳纤维单向排列形成碳纤维片"Torayca"[®]T700S(由Toray Industries, Inc. 制造, 片的每单位面积之重量:190g/m²)。这一预浸渍物在粘性和覆盖性方面表现优异。

所得预浸渍物以与实施例5的相同的方式进行堆积并固化。得到的复合材料板的玻璃化转变温度的测定值是151°C。

实 施 例 7

以与实施例3的相同的方式得到平均粒径为1 μ m 的微胶囊型固化剂。

40份双酚A型环氧树脂"Epikote"[®]Ep 828, 30 份 "Epikote"[®]Ep1001, 30份苯酚酚醛清漆型环氧树脂"Epikote"[®]Ep 154, 3 份二氰胺和8份上述固化剂混合后得到环氧树脂组合物。这一环氧树脂组合物在130°C下固化两小时。固化产品的玻璃化转变温度是147°C。

该环氧树脂组合物在40°C进行热处理, 测量其玻璃化转变温度的变化。结果, 热处理前的玻璃化转变温度是-4°C, 20天后的玻璃化转变温度是-2°C, 因此, 玻璃化转变温度是极稳定的。

另外, 用涂膜器将上述环氧树脂组合物施加在松出的纸上, 制得树脂膜。树脂膜的每单位面积之重量是52g/m²。然后, 将树脂膜放入预浸渍物形成装置中, 该树脂被加热和加压, 并从碳纤维片的两面浸渍入碳纤维中得到树脂含量为35%(重量)的预浸渍物, 其中该碳纤维单向排列形成碳纤维片"Torayca"[®] T 700 S(由Toray Industries, Inc. 制造, 片的每单位面积之重量:190g/m²)。这一预浸渍物在粘性和覆盖性方面表现优异。

所得到的预浸渍物以与实施例5的相同的方式堆积并固化。所得复合材料板的玻璃化转变温度的测定值是146°C。

对 比 实 施 例 4

在实施例3中得到的加成产物没有形成为胶囊,该加成产物10份与60份"Epikote"[®] Ep 828 和40份"Epikote"[®] Ep 154混合得到环氧树脂组合物。当在40°C下热处理该组合物时,热处理前的玻璃化转变温度是-11°C,但一天后的玻璃化转变温度提高至35°C。

对 比 实 施 例 5

40份双酚A型环氧树脂"Epikote"[®] Ep 828 和30份"Epikote"[®] Ep 1001,30份苯酚酚醛清漆型环氧树脂"Epikote"[®] 154,3份二氰胺和4份3-(3,4-二氯代苯基)-1,1-二甲基脲经混合后得到环氧树脂组合物。这一环氧树脂组合物在130°C下固化两小时,测量玻璃化转变温度的变化。结果,热处理前的玻璃化转变温度是-5°C,但20天后的玻璃化转变温度提高至13°C,它的粘性几乎消失。

对 比 实 施 例 6

将50份由2-甲基咪唑和苯基缩水甘油醚得到的加成产物(按照实施例1的方式制备的)溶于400份二氯甲烷。在室温下和在500转/分的搅拌速度下进行搅拌的同时,向600份溶有30份聚乙烯醇的水中经30分钟滴加入该加成产物的溶液,得到一种溶液。然后,以与实施例1的相同的方式处理该溶液,得到平均粒径为40 μ m的微胶囊型固化剂。按照与实施例5的同样方式制备环氧树脂组合物,树脂膜和预浸渍物,只是使用这一微胶囊型固化剂作为它的固化剂。在所得到的树脂膜中,观察到了由大颗粒的固化剂产生的纵向皱纹。在所得到的预浸渍物中,大颗粒的固化剂保留在表面上,固化剂没有均匀地浸渍在碳纤维机织织物的内部。尽管预浸渍物通过压热器来模塑,但所得固化产品的玻璃化转变温度是105°C。

从上述实施例和对比实施例可以清楚地看出,根据本发明的微胶囊型固化剂在室温下,甚至在与热固性树脂混合的状态下表现出良好的贮存稳定性。由于壳材是通过加热可溶于热固性树脂的热塑性树脂,存在于胶囊中的固化剂或固化促进剂很快分散在环氧树脂中并与该树脂反应。因而,不会发生固化程度局部不均匀的问题,并且,如果热塑性树脂的耐热性提高,能够得到高耐热性的热固性树脂组合物。

由于根据本发明的热固性树脂组合物与普通的热固性树脂组合物相比在室温下具有优良的贮存稳定性,没有必要将它存放在冷藏箱中,因而在经济方面是有利的。另外,因为使用小粒径的微胶囊型固化剂以及其壳材易溶于热固性树脂,所以,可以获得优异机械性能的固化产品。

根据本发明的预浸渍物具有与上述热固性树脂组合物同样的优点,除此以外,由于微胶囊型固化剂能够充分地浸渍在增强纤维之间的缝隙中,其固化条件能够保持相当均匀,因而它能得到具有高耐热性和优良机械性能的纤维增强复合材料。

根据本发明的纤维增强复合材料仍能体现出上述热固性树脂组合物的优点,它具有均匀的固化条件和具有高耐热性和良好的机械性能。

尽管这里已详细描述了本发明的优选实施方案和实施例,本技术领域中的熟练人员能够意识到,在没有实质性地脱离本发明的新技术和优点的情况下,可以对这些实施方案和实施例作一些改进和变化。因此,应该明白,所有的这类改进和变化都包括在权利要求所定义的本发明范围内。