(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102337007 B
(45)授权公告日 2013.04.10

(21)申请号 201110183411.5

(22)申请日 2011.07.01

(73)专利权人 蓝星(北京)化工机械有限公司
地址 100176 北京市大兴区经济技术开发区兴业街5号

(72)发明人 杨刚 孟秀青 胡伟 陈伟明 刘欣彤

(74)专利代理机构 北京五月天专利商标代理有限公司 11294
代理人 梁庆丰

(51)Int.Cl.
C08L 63/02(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)
C08K 13/02(2006.01)
C08K 5/098(2006.01)
C08K 5/29(2006.01)
C08K 3/26(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
B29D 7/01(2006.01)

(56)对比文件
CN 101088754 A,2007.12.19, 说明书第2页,第3页第2段.
CN 101096443 A,2008.01.02, 说明书第2页-第3页第2段.
CN 101941320 A,2011.01.12, 权利要求1,3.
CN 101088754 A,2007.12.19, 说明书第2页,第3页第2段.
CN 1150597 A,1997.05.28, 权利要求1-7.

审查员 李曦

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54)发明名称

SMC高性能环氧树脂组合物

(57)摘要

本发明涉及一种适合SMC成型的高性能的环氧基体树脂组合物,由下述成分制成:100质量份的混合环氧树脂;20-60质量份的固化剂;10-40质量份的增稠剂;0.5-5.0质量份的内脱模剂;50-120质量份的填料。本发明中环氧基体树脂分别选自缩水甘油醚类环氧树脂和缩水甘油胺类环氧树脂或缩水甘油酯类环氧树脂,它们的组成物对纤维有良好的浸润性和粘接强度,固化产物具有良好的耐热性和机械强度,采用本发明环氧树脂组合物制成的环氧片状模塑料适用于耐温性、耐腐蚀性、绝缘性要求严格的场合。

CN 102337007 B

1. 一种 SMC 高性能环氧树脂组合物，由下述成分制成：100 质量份的混合环氧树脂；20-60 质量份的固化剂；10-40 质量份的增稠剂；0.5-5.0 质量份的内脱模剂；50-120 质量份的填料；其中所述环氧树脂为双酚 A 型缩水甘油醚类环氧树脂和缩水甘油胺类环氧树脂或缩水甘油酯类环氧树脂的组合，环氧树脂的质量比为：1:9-9:1；

所述增稠剂选自：碱土金属氧化物、碱土金属氢氧化物、异氰酸酯化合物、醇类中的一种或几种；

所述的固化剂选自：胺类化合物、酸酐类化合物、咪唑类化合物、酸类化合物中的一种或几种；

所述填料为无机填料，选自：碳酸钙、高岭土、硅藻土、膨润土、纳米氧化钛、滑石粉中的一种或几种。

2. 根据权利要求 1 所述的 SMC 高性能环氧树脂组合物，其特征在于：所述固化剂选自：双氰胺、乙二胺、二乙烯三胺、三乙醇胺、六次甲基四胺、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、2- 乙基 -4- 甲基咪唑、二氨基二苯甲烷 (DDM)、二氨基二苯基砜 (DDS)、α - 甲基丙烯酸中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的 SMC 高性能环氧树脂组合物，其特征在于：所述增稠剂选自：氧化镁、氧化钙、氧化钡、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、聚乙二醇、聚丙二醇中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的 SMC 高性能环氧树脂组合物，其特征在于：所述内脱模剂选自：硬脂酸、硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸镁中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的 SMC 高性能环氧树脂组合物制备 ESMC 片状模压料的方法，具体步骤如下：将环氧树脂混合并进行搅拌，接着在混合环氧树脂溶液中按比例加入固化剂混合液、内脱膜剂、无机填料，继续搅拌均匀，再按要求加入增稠剂，即得 ESMC 树脂糊；将制得的 ESMC 树脂糊在浸渍机上浸渍无序短切增强纤维，用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜经片材机辊压而成，于 50℃下存放 3-4d，增稠后即得到 ESMC 片状模压料。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中所述的增强纤维为玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维中的一种或几种，其长度为 15-45mm。

SMC 高性能环氧树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环氧树脂组合物，尤其是一种适用于 SMC 成型的高性能的环氧基体树脂组合物，本发明还涉及了该环氧树脂组合物的制备方法。

背景技术

[0002] SMC 成型技术是一种闭模成型复合材料技术。它和其它一些开模成型技术相比具有诸多优点。尤其因为 SMC 是闭模成型技术，在成型过程中的苯乙烯挥发量较开模成型显著降低，实现绿色环保成型工艺。因此，SMC 成型技术引起越来越多的关注。

[0003] 目前 SMC 主要是以不饱和聚酯树脂为基体，然而这种不饱和聚酯树脂 SMC 存在着如耐温性、耐腐蚀性、绝缘效果相对较差，结构强度较低等缺点，不能应用于某些有着特殊性能要求的场合。

[0004] 环氧树脂作为一种高性能树脂，拥有耐温性、耐腐蚀性好、力学强度高、绝缘效果好、收缩性低、吸水性低等诸多优点，由于环氧树脂这些突出的优点，使它在电子元器件封装和电器绝缘部件的制造方面成为不可缺少的材料。但环氧树脂也存在粘度大、无法化学增稠、固化时间长等缺点，使其在模压成型工艺方面受到很大限制。

[0005] 环氧片状模塑料 (Epoxy Sheet Molding Compounds 简称 ESMC)，是使环氧树脂、填料、玻璃纤维和其他添加剂组成的低粘度混合物在预定时间内改变为橡胶状的片材，当其被施加高温和高压时，可成型并进行聚合。

[0006] 环氧片状模塑料由于采用环氧树脂作为基体树脂，因此其耐温性、强度、绝缘效果相对不饱和聚酯树脂而言有了很大提高而且收缩性低，有效地解决了在不饱和聚酯树脂 SMC 中存在的性能缺点。而且 ESMC 模压工艺简单，机械化程度高，可以在 SMC 生产设备的基础上进行生产，投资少，成本低，生产效率高。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种适用于 SMC 工艺的高性能的环氧树脂体系。

[0008] 本发明所提供的环氧基体树脂体系是由下述成分制成：100 质量份的混合环氧树脂；20-60 质量份的固化剂；10-40 质量份的增稠剂；0.5-5.0 质量份的内脱模剂；50-120 质量份的填料。其中所述环氧树脂选自：缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油胺类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、脂环类环氧树脂中的一种或几种，优选自：双酚 A 型缩水甘油醚类环氧树脂和缩水甘油胺类环氧树脂或缩水甘油酯类环氧树脂的组合，两者的质量比为：1:9-9:1。

[0009] 固化剂选自：胺类化合物、酸酐类化合物、咪唑类化合物、酸类中的一种或几种，优选自：双氰胺、乙二胺、二乙烯三胺、三乙醇胺、六次甲基四胺、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、2- 乙基 -4- 甲基咪唑、二氨基二苯甲烷 (DDM)、二氨基二苯基砜 (DDS)、α - 甲基丙烯酸中的一种或几种。

[0010] 增稠剂选自：碱土金属氧化物、碱土金属氢氧化物、异氰酸酯化合物、醇类中的一

种或几种，优选自：氧化镁、氧化钙、氧化钡、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、甲苯二异氰酸酯（TDI）、聚乙二醇、聚丙二醇中的一种或几种。

[0011] 内脱模剂选自：硬脂酸、硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸镁中的一种或几种。

[0012] 无机填料选自：碳酸钙、高岭土、硅藻土、膨润土、纳米氧化钛、滑石粉中的一种或几种。

[0013] 本发明也提供用该种高性能环氧树脂组合物制备 ESMC 片状模压料的方法，具体制备方法如下：将环氧树脂混合并进行搅拌，接着在混合环氧树脂溶液中按比例加入固化剂混合液、内脱膜剂（如硬脂酸锌）、填料（如碳酸钙或者高岭土），继续搅拌均匀，再按要求加入增稠剂（如甲苯二异氰酸酯和聚乙二醇），即得 ESMC 树脂糊。将制得的 ESMC 树脂糊在浸渍机上浸渍无序短切增强纤维（如玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等中的一种或几种，其长度为 15-45mm），用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜经片材机辊压而成，于 50℃下存放 3-4d（增稠）即得到 ESMC 片状模压料。

[0014] 本发明具有以下有益效果：

[0015] 1、采用双酚 A 型缩水甘油醚类和缩水甘油胺类或缩水甘油酯类混合环氧树脂作为 SMC 制品的树脂基体，使 SMC 制品具有耐高温性、耐腐蚀性，并且具备优异的力学强度。

[0016] 2、采用胺类化合物、酸酐类化合物、咪唑类化合物、酸类作为 SMC 制品的固化剂混合物，固化物的力学性能和耐水性能均有很大程度的提高，缩短固化时间，具有较长的贮存期，从而提高制作 SMC 生产效率。

[0017] 4、采用碱土金属氧化物、碱土金属氢氧化物、异氰酸酯类化合物、醇类作为 SMC 制品的增稠剂，对混合环氧树脂具有较好的增稠效果，这种技术可以更快更有效地控制粘度，容易得到高韧性 SMC 且其模压制品收缩率低，冲击强度高。

[0018] 5、加入填料，除可以降低制品成本外，还可减少制品成型时的收缩率和热膨胀率，改善树脂的粘度及加工工艺性，因而必不可少。此外，在制备环氧模塑料时，所用填料颗粒细小而又是圆球型的，则模塑料的流动性大。

[0019] 本发明旨在研究出一种适合 SMC 成型的高性能的环氧基体树脂组合物，环氧基体树脂分别选自缩水甘油醚类环氧树脂和缩水甘油胺类环氧树脂或缩水甘油酯类环氧树脂，它们的组成物对纤维有良好的浸润性和粘接强度，固化产物具有良好的耐热性，尤其机械强度都远远超过单一双酚 A 型环氧树脂。

具体实施方式

[0020] 下面将描述本发明的实施例，更进一步了解本发明。

[0021] 实施例 1

[0022] 将 81.0g 双酚 A 型缩水甘油醚类环氧树脂 E-51（购自蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂，环氧值为 0.48-0.54）、9.0g 缩水甘油胺类环氧树脂 JEh-012（购自常熟佳发化学有限责任公司，环氧值为 0.80-0.85）混合，接着加入 18.0g 双氰胺和 18.0g 4,4'-二氨基二苯砜（DDS）的混合液，再依次加入 2.0g 硬脂酸锌，45.0g 碳酸钙，搅拌均匀，再加入 18.0g 甲苯二异氰酸酯和 9.0g 聚乙二醇，继续搅拌均匀得到所述的环氧基体树脂，即得 ESMC 树脂糊。将制得的 ESMC 树脂糊在浸渍机上浸渍 15-45mm 无序短切玻璃纤维，用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜经片材机辊压而成，于 50℃下存放 3-4d（增稠）即得到 ESMC 片状模压

料。差示扫描量热法(DSC 法)热分析条件为氮气保护、升温速率分别采取 5℃ /min、10℃ / min、15℃ /min 升温速率等速升温、温度范围为室温至 300℃测试环氧树脂体系的反应放热曲线,通过外推法得到凝胶温度为 112℃、固化温度为 127℃,固化后处理温度为 149℃。固化程序为 115℃固化 30 分钟,130℃固化 30 分钟,150℃固化 30 分钟,得到固化的环氧基体树脂。采用 NDJ-8S 型旋转粘度计测试树脂组合物粘度,25℃时的粘度为 2130Pa·s。按照国家标准 GB/T 15568-1995 对通用型片状模塑料的弯曲强度、弯曲模量进行测试,试样尺寸如下 :长度 300mm,宽度为 300mm,厚度为 3mm±0.2mm。实验重复七次,测得该环氧基体树脂的弯曲强度为 321MPa,弯曲模量 16.5GPa。

[0023] 实施例 2

[0024] 将 72.0g 双酚 A 型缩水甘油醚类环氧树脂 E-51(购自蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂,环氧值为 0.48-0.54)、18.0g 缩水甘油胺类环氧树脂 JEh-012 (购自常熟佳发化学有限责任公司,环氧值为 0.80-0.85)混合,接着加入 18.0g 双氰胺和 18.0g 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)的混合液,再依次加入 2.0g 硬脂酸锌,45.0g 碳酸钙,搅拌均匀,再加入 18.0g 甲苯二异氰酸酯和 9.0g 聚乙二醇,继续搅拌均匀得到所述的环氧基体树脂,即得 ESMC 树脂糊。将制得的 ESMC 树脂糊在浸渍机上浸渍 15-45mm 无序短切玻璃纤维,用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜经片材机辊压而成,于 50℃下存放 3-4d(增稠)即得到 ESMC 片状模压料。差示扫描量热法(DSC 法)热分析条件为氮气保护、升温速率分别采取 5℃ /min、10℃ / min、15℃ /min 升温速率等速升温、温度范围为室温至 300℃测试环氧树脂体系的反应放热曲线,通过外推法得到凝胶温度为 112℃、固化温度为 127℃,固化后处理温度为 149℃。固化程序为 115℃固化 30 分钟,130℃固化 30 分钟,150℃固化 30 分钟,得到固化的环氧基体树脂。采用 NDJ-8S 型旋转粘度计测试树脂组合物粘度,25℃时的粘度为 2110Pa·s。按照国家标准 GB/T 15568-1995 对通用型片状模塑料的弯曲强度、弯曲模量进行测试,试样尺寸如下 :长度 300mm,宽度为 300mm,厚度为 3mm±0.2mm。实验重复七次,测得该环氧基体树脂的弯曲强度为 325MPa,弯曲模量 16.7GPa。

[0025] 实施例 3

[0026] 将 63.0g 双酚 A 型缩水甘油醚类环氧树脂 E-51(购自蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂,环氧值为 0.48-0.54)、27.0g 缩水甘油胺类环氧树脂 JEh-012 (购自常熟佳发化学有限责任公司,环氧值为 0.80-0.85)混合,接着加入 18.0g 双氰胺和 18.0g 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)的混合液,再依次加入 2.0g 硬脂酸锌,45.0g 碳酸钙,搅拌均匀,再加入 18.0g 甲苯二异氰酸酯和 9.0g 聚乙二醇,继续搅拌均匀得到所述的环氧基体树脂,即得 ESMC 树脂糊。将制得的 ESMC 树脂糊在浸渍机上浸渍 15-45mm 无序短切玻璃纤维,用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜经片材机辊压而成,于 50℃下存放 3-4d(增稠)即得到 ESMC 片状模压料。差示扫描量热法(DSC 法)热分析条件为氮气保护、升温速率分别采取 5℃ /min、10℃ / min、15℃ /min 升温速率等速升温、温度范围为室温至 300℃测试环氧树脂体系的反应放热曲线,通过外推法得到凝胶温度为 112℃、固化温度为 127℃,固化后处理温度为 149℃。固化程序为 115℃固化 30 分钟,130℃固化 30 分钟,150℃固化 30 分钟,得到固化的环氧基体树脂。采用 NDJ-8S 型旋转粘度计测试树脂组合物粘度,25℃时的粘度为 2098Pa·s。按照国家标准 GB/T 15568-1995 对通用型片状模塑料的弯曲强度、弯曲模量进行测试,试样尺寸如下 :长度 300mm,宽度为 300mm,厚度为 3mm±0.2mm。实验重复七次,测得该环氧基体树

脂的弯曲强度为 310MPa，弯曲模量 15.9GPa。

[0027] 实施例 4

[0028] 将 54.0g 双酚 A 型缩水甘油醚类环氧树脂 E-51(购自蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂，环氧值为 0.48-0.54)、36.0g 缩水甘油胺类环氧树脂 JEh-012 (购自常熟佳发化学有限责任公司，环氧值为 0.80-0.85)混合，接着加入 18.0g 双氰胺和 18.0g 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)的混合液，再依次加入 2.0g 硬脂酸锌，45.0g 碳酸钙，搅拌均匀，再加入 18.0g 甲苯二异氰酸酯和 9.0g 聚乙二醇，继续搅拌均匀得到所述的环氧基体树脂，即得 ESMC 树脂糊。将制得的 ESMC 树脂糊在浸渍机上浸渍 15-45mm 无序短切玻璃纤维，用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜经片材机辊压而成，于 50℃下存放 3-4d(增稠)即得到 ESMC 片状模压料。差示扫描量热法(DSC 法)热分析条件为氮气保护、升温速率分别采取 5℃ /min、10℃ /min、15℃ /min 升温速率等速升温、温度范围为室温至 300℃测试环氧树脂体系的反应放热曲线，通过外推法得到凝胶温度为 112℃、固化温度为 127℃，固化后处理温度为 149℃。固化程序为 115℃固化 30 分钟，130℃固化 30 分钟，150℃固化 30 分钟，得到固化的环氧基体树脂。采用 NDJ-8S 型旋转粘度计测试树脂组合物粘度，25℃时的粘度为 2180Pa·s。按照国家标准 GB/T 15568-1995 对通用型片状模塑料的弯曲强度、弯曲模量进行测试，试样尺寸如下：长度 300mm，宽度为 300mm，厚度为 3mm±0.2mm。实验重复七次，测得该环氧基体树脂的弯曲强度为 331MPa，弯曲模量 16.9GPa。

[0029] 实施例 5

[0030] 将 45.0g 双酚 A 型缩水甘油醚类环氧树脂 E-51(购自蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂，环氧值为 0.48-0.54)、45.0g 缩水甘油胺类环氧树脂 JEh-012 (购自常熟佳发化学有限责任公司，环氧值为 0.80-0.85)混合，接着加入 18.0g 双氰胺和 18.0g 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)的混合液，再依次加入 2.0g 硬脂酸锌，45.0g 碳酸钙，搅拌均匀，再加入 18.0g 甲苯二异氰酸酯和 9.0g 聚乙二醇，继续搅拌均匀得到所述的环氧基体树脂，即得 ESMC 树脂糊。将制得的 ESMC 树脂糊在浸渍机上浸渍 15-45mm 无序短切玻璃纤维，用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜经片材机辊压而成，于 50℃下存放 3-4d(增稠)即得到 ESMC 片状模压料。差示扫描量热法(DSC 法)热分析条件为氮气保护、升温速率分别采取 5℃ /min、10℃ /min、15℃ /min 升温速率等速升温、温度范围为室温至 300℃测试环氧树脂体系的反应放热曲线，通过外推法得到凝胶温度为 112℃、固化温度为 127℃，固化后处理温度为 149℃。固化程序为 115℃固化 30 分钟，130℃固化 30 分钟，150℃固化 30 分钟，得到固化的环氧基体树脂。采用 NDJ-8S 型旋转粘度计测试树脂组合物粘度，25℃时的粘度为 2030Pa·s。按照国家标准 GB/T 15568-1995 对通用型片状模塑料的弯曲强度、弯曲模量进行测试，试样尺寸如下：长度 300mm，宽度为 300mm，厚度为 3mm±0.2mm。实验重复七次，测得该环氧基体树脂的弯曲强度为 301MPa，弯曲模量 14.5GPa。

[0031] 实施例 6

[0032] 将 81.0g 双酚 A 型缩水甘油醚类环氧树脂 E-51(购自蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂，环氧值为 0.48-0.54)、9.0g 缩水甘油胺类环氧树脂 JEh-011(购自常熟佳发化学有限责任公司，环氧值为 0.80-0.86)混合，接着加入 18.0g 双氰胺和 18.0g 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)的混合液，再依次加入 2.0g 硬脂酸锌，45.0g 碳酸钙，搅拌均匀，再加入 18.0g 氧化镁和 9.0gα-甲基丙烯酸，继续搅拌均匀得到所述的环氧基体树脂，即得 ESMC

树脂糊。将制得的ESMC树脂糊在浸渍机上浸渍15-45mm无序短切玻璃纤维，用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜经片材机辊压而成，于50℃下存放3-4d（增稠）即得到ESMC片状模压料。差示扫描量热法（DSC法）热分析条件为氮气保护、升温速率分别采取5℃/min、10℃/min、15℃/min升温速率等速升温、温度范围为室温至300℃测试环氧树脂体系的反应放热曲线，通过外推法得到凝胶温度为112℃、固化温度为127℃，固化后处理温度为149℃。固化程序为115℃固化30分钟，130℃固化30分钟，150℃固化30分钟，得到固化的环氧基体树脂。采用NDJ-8S型旋转粘度计测试树脂组合物粘度，25℃时的粘度为2020Pa·s。按照国家标准GB/T 15568-1995对通用型片状模塑料的弯曲强度、弯曲模量进行测试，试样尺寸如下：长度300mm，宽度为300mm，厚度为3mm±0.2mm。实验重复七次，测得该环氧基体树脂的弯曲强度为318MPa，弯曲模量16.1GPa。

[0033] 实施例7

[0034] 将54.0g双酚A型缩水甘油醚类环氧树脂E-51（购自蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂，环氧值为0.48-0.54）、36.0g缩水甘油酯类环氧树脂TDE-86（购自天津晶东化学复合材料有限公司，环氧值为0.88）混合，接着加入18.0g双氰胺和18.0g 4,4'-二氨基二苯砜（DDS）的混合液，再依次加入2.0g硬脂酸锌，45.0g碳酸钙，搅拌均匀，再加入18.0g氧化镁和9.0gα-甲基丙烯酸，继续搅拌均匀得到所述的环氧基体树脂，即得ESMC树脂糊。将制得的ESMC树脂糊在浸渍机上浸渍15-45mm无序短切玻璃纤维，用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜经片材机辊压而成，于50℃下存放3-4d（增稠）即得到ESMC片状模压料。差示扫描量热法（DSC法）热分析条件为氮气保护、升温速率分别采取5℃/min、10℃/min、15℃/min升温速率等速升温、温度范围为室温至300℃测试环氧树脂体系的反应放热曲线，通过外推法得到凝胶温度为112℃、固化温度为127℃，固化后处理温度为149℃。固化程序为115℃固化30分钟，130℃固化30分钟，150℃固化30分钟，得到固化的环氧基体树脂。采用NDJ-8S型旋转粘度计测试树脂组合物粘度，25℃时的粘度为2040Pa·s。按照国家标准GB/T 15568-1995对通用型片状模塑料的弯曲强度、弯曲模量进行测试，试样尺寸如下：长度300mm，宽度为300mm，厚度为3mm±0.2mm。实验重复七次，测得该环氧基体树脂的弯曲强度为338MPa，弯曲模量17.2GPa。