



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201418355 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：102137743

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 18 日

(51)Int. Cl.：

B01F17/00 (2006.01)

B01F3/08 (2006.01)

C08L51/04 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

(30)優先權：2012/10/19 美國

61/715,934

(71)申請人：陶氏全球科技有限責任公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：謝 芮 XIE, RUI (US)；卡魯奈卡倫 雷德哈克里斯南 KARUNAKARAN,
RADHAKRISHNAN (IN)；維夫瑟 尼克希爾 K E VERGHESE, NIKHIL K. E.
(US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

具有環氧硬化劑之聚合物顆粒分散體

POLYMER PARTICLE DISPERSIONS WITH EPOXY HARDENERS

(57)摘要

本發明揭示出一種用以製造分散體的方法，其包括：在分散區域中，於分散條件下，將 a)一核殼型橡膠分散至 b)一選自於由下列所組成之群的硬化劑組分中：酞類、胺類、酚型酚醛清漆及其混合物，其中該分散區域不包括溶劑及其中該分散條件包括分散溫度 40°C 至 100°C、雷諾(Reynolds)數大於 10 及分散時間 30 分鐘至 80 分鐘。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201418355 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：102137743 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 18 日
(51)Int. Cl. : **B01F17/00 (2006.01)** **B01F3/08 (2006.01)**
C08L51/04 (2006.01) **C08L63/00 (2006.01)**
C08G59/40 (2006.01)
(30)優先權：2012/10/19 美國 61/715,934
(71)申請人：陶氏全球科技有限責任公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國
(72)發明人：謝 芮 XIE, RUI (US)；卡魯奈卡倫 雷德哈克里斯南 KARUNAKARAN,
RADHAKRISHNAN (IN)；維夫瑟 尼克希爾 K E VERGHESE, NIKHIL K. E.
(US)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

具有環氧硬化劑之聚合物顆粒分散體

POLYMER PARTICLE DISPERSIONS WITH EPOXY HARDENERS

(57)摘要

本發明揭示出一種用以製造分散體的方法，其包括：在分散區域中，於分散條件下，將 a)一核殼型橡膠分散至 b)一選自於由下列所組成之群的硬化劑組分中：酞類、胺類、酚型酚醛清漆及其混合物，其中該分散區域不包括溶劑及其中該分散條件包括分散溫度 40°C 至 100°C、雷諾(Reynolds)數大於 10 及分散時間 30 分鐘至 80 分鐘。

發明摘要

※ 申請案號：102137743

※ 申請日：102.10.18

※IPC 分類：B01F3/08

【發明名稱】(中文/英文)

C08L51/08 (2006.01)
 63/00 (2006.01)
 17/00 (2006.01)
 C08G51/00 (2006.01)

具有環氧硬化劑之聚合物顆粒分散體

POLYMER PARTICLE DISPERSIONS WITH EPOXY HARDENERS

【中文】

本發明揭示出一種用以製造分散體的方法，其包括：在分散區域中，於分散條件下，將a)一核殼型橡膠分散至b)一選自於由下列所組成之群的硬化劑組分中：酞類、胺類、酚型酚醛清漆及其混合物，其中該分散區域不包括溶劑及其中該分散條件包括分散溫度40°C至100°C、雷諾(Reynolds)數大於10及分散時間30分鐘至80分鐘。

【英文】

A process for producing a dispersion comprising: dispersing a) a core shell rubber into b) a hardener component selected from the group consisting of anhydrides, amines, phenol novolacs, and mixtures thereof in a dispersion zone under dispersion conditions wherein said dispersion zone does not contain a solvent and wherein said dispersion conditions comprise a dispersion temperature of 40°C to 100°C, a Reynolds Number greater than 10, and a dispersion time of from 30 minutes to 80 minutes is disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有環氧硬化劑之聚合物顆粒分散體

POLYMER PARTICLE DISPERSIONS WITH EPOXY
HARDENERS

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係關於一種環氧熱固型樹脂。更特別的是，本發明係關於一種用於環氧熱固型樹脂之增韌劑。

【先前技術】

發明背景

[0002]環氧熱固型樹脂由於其高度交聯的聚合物網路而固有地易碎。此一缺點已造成環氧樹脂在許多需要韌度之需求應用上具有有限的用途。於最近幾年中，在複合物、塗佈物及電子設備上的新發展需要具有較大的熱穩定性之環氧熱固型樹脂。增加環氧聚合物網路的熱穩定性經常需要進一步增加交聯密度來繫緊該聚合物網路，此產生更易碎的聚合物網路。

[0003]在解決問題的方法當中，已經試圖摻合橡膠態成分與環氧樹脂。這些方法的實施例包括：(1)將使用非離子乳化劑或其類似物，藉由乳化聚合所製備之部分交聯的橡膠態無規共聚物顆粒，加熱至溫度高於該乳化劑的濁點，因此凝固其，然後選擇性以水洗滌該凝固物及讓其與環氧樹脂混合；(2)混合一橡膠態聚合物乳液與一環氧樹脂，然

後蒸發掉水成分以獲得一混合物；及(3)於有機溶劑存在下混合一橡膠態聚合物乳液與一環氧樹脂，以獲得一混合物。

[0004]上述之方法(1)及(2)係一種分散因為在黏的環氧樹脂中凝固而彼此黏附的聚合物顆粒之方法。因為該等橡膠態聚合物顆粒彼此物理黏合，在與環氧樹脂混合後，需要使用非常大的機械剪切力量之研磨或再分散操作。較高的環氧樹脂黏度經常使得均勻地再分散該橡膠態聚合物顆粒更困難。結果，此方法可留下未混合的部分，及有時在該未混合的部分中形成凹凸不平的團聚物。再者，將聚合物顆粒加入至黏的環氧樹脂經常導致黏度進一步增加，造成該分散體之使用困難。使用環氧基反應性稀釋劑取代液體環氧樹脂可明顯減低分散體的黏度，但是此通常伴隨著犧牲其它性質，諸如熱穩定性、機械強度及抗化性。

[0005]上述的方法(3)不包括凝固操作，如此可獲得具有均勻分散的橡膠態聚合物顆粒之環氧樹脂組成物，但是其必需分離或蒸發掉大量在該系統中與有機溶劑一起存在的水成分。該有機溶劑層與水層之分離可只需要一天一夜。額外的是，該有機溶劑層與水層實質上難以分離，因為它們形成穩定的乳化懸浮液。再者，在藉由蒸發移除水成分的情況中，需要大量能量。此外，在該聚合物乳液的製造中通常使用之可溶於水的雜質諸如乳化劑或次起始材料會餘留在該組成物中，其會降低該分散體的品質。

[0006]因此，對在環氧熱固型樹脂基質中提供均勻分佈的橡膠態顆粒之具有低黏度的韌化系統存在有需求。

【發明內容】

發明概要

[0007]在本發明的具體實例中，有揭示出一種方法，其包含下列、由下列組成、或實質上由下列組成：在分散區域中，於分散條件下，將a)一核殼型橡膠分散至b)一選自於由下列所組成之群的硬化劑組分中：酰類、胺類、酚型酚醛清漆、及其混合物，其中該分散區域不包括溶劑，及其中該分散條件包括分散溫度40°C至100°C，雷諾(Reynolds)數大於10，及分散時間30分鐘至80分鐘。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

硬化劑

[0008]該硬化劑的實施例包括但不限於液體芳香族胺、脂肪族胺、環脂族胺、酰類、醯胺基胺類、聚醯胺、及溶解在溶劑中的固體胺及酰類。合適的胺類包括二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、聚(氧基伸丙基二胺)、聚(氧基伸丙基三胺)、聚(二醇胺)、N-胺基乙基哌啶、異佛爾酮二胺、1,2-二胺基環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、4,4'-二胺基-二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砜、間-苯二胺、二乙基甲苯二胺、間-二甲苯二胺、1,3-雙(胺基甲基環己烷)、1,4-雙(胺基甲基環己烷)及其組合。合適的酰類包括但不限於酞酸酐、四氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、六

氫酞酸酐、納狄克酸(nadic)甲基酐、二苯甲酮四羧酸二酐、四氫酞酸酐、及其組合。

[0009]通常來說，該硬化劑組分係以55重量百分比至97重量百分比的量範圍存在於該組成物中，以該組成物的總重量為基準。在另一個具體實例中，該硬化劑組分係以60重量百分比至85重量百分比的量範圍存在於該組成物中；及在更另一個具體實例中，係以65重量百分比至75重量百分比的量範圍存在於該組成物中，以該組成物的總重量為基準。

核殼型橡膠

[0010]該第二組分係一種包含橡膠顆粒核心及外殼層的核殼型橡膠。該核殼型橡膠具有顆粒尺寸在0.01微米至0.8微米的範圍內，較佳為0.05微米至0.5微米，更佳為0.08微米至0.30微米。

[0011]通常來說，該核殼型橡膠組分係以3重量百分比至45重量百分比的量範圍存在於該組成物中，以該組成物的總重量為基準。在另一個具體實例中，該核殼型橡膠組分係以15重量百分比至40重量百分比的量範圍存在於該組成物中；及在更另一個具體實例中，係以25重量百分比至35重量百分比的量範圍存在於該組成物中，以該組成物的總重量為基準。在該核殼型橡膠組分係少於3重量百分比的情況中，該分散體增韌聚合物基質諸如環氧熱固型樹脂的能力係減低。另一方面，若該核殼型橡膠組分係多於該組成物的45重量百分比時，該核殼型橡膠顆粒可形成團聚

物，此導致該分散體組成物併入環氧基調配物中困難，及限制在所完成的熱固性樹脂中之性能改良。

[0012]該核殼型橡膠係一種聚合物，其包含一橡膠顆粒核心，其係由一包含彈性體或橡膠態聚合物作為主要成分的聚合物形成；選擇性一中間層，其係以具有二或更多個雙鍵的單體形成且塗佈在該核心層上；及一外殼層，其係由一與之接枝聚合的聚合物形成。該外殼層係藉由將單體接枝聚合至該核心而部分或完全地覆蓋該橡膠顆粒核心的表面。

[0013]在一具體實例中，構成該橡膠顆粒核心的聚合物經交聯及在該硬化劑組分中具有有限的溶解度。在一具體實例中，該橡膠顆粒核心不溶於該硬化劑組分中。再者，在該橡膠顆粒核心中的橡膠含量通常在60重量百分比至100重量百分比的範圍內，在另一個具體實例中係80重量百分比至100重量百分比，在另一個具體實例中係90重量百分比至100重量百分比，及在更另一個具體實例中係95重量百分比至100重量百分比。

[0014]通常來說，構成該橡膠顆粒核心的聚合物具有玻璃轉換溫度(T_g)0°C或較低，及在另一個具體實例中係-30°C或較低。在一具體實例中，構成該橡膠顆粒核心的聚合物係從彈性體材料製得，其中該彈性體材料包含50重量百分比至100重量百分比之至少一種選自於二烯單體(共軛二烯單體)及(甲基)丙烯酸酯單體的成員，及0至50重量百分比的其它可共聚合乙烯基單體、聚矽氧烷型式彈性體或其組

合。用語”(甲基)丙烯酸醯基”定義為丙烯酸醯基及/或甲基丙烯酸醯基。

[0015]構成該彈性體材料的二烯單體(共軛二烯單體)可包括但是不限於例如丁二烯、異戊二烯及氯丁二烯。在一具體實例中，使用丁二烯。再者，該(甲基)丙烯酸酯單體可包括例如丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯及甲基丙烯酸月桂酯。在另一個具體實例中，可使用丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯。它們可單獨或組合著使用。

[0016]再者，上述提及的二烯單體或(甲基)丙烯酸酯單體之彈性體材料亦可係可與之共聚合的乙烯基單體之共聚物。該可與二烯單體或(甲基)丙烯酸酯單體共聚合的乙烯基單體可包括例如芳香族乙烯基單體及氰酸乙烯酯單體。可使用的芳香族乙烯基單體之實施例包括但不限於苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基萘，同時可使用的氰酸乙烯酯單體之實施例包括但不限於(甲基)丙烯腈及經取代的丙烯腈。該芳香族乙烯基單體及氰酸乙烯酯單體可單獨或組合著使用。

[0017]在一具體實例中，所使用的二烯單體或(甲基)丙烯酸酯單體之量在50重量百分比至100重量百分比的範圍內，及在另一個具體實例中係60重量百分比至100重量百分比，以該彈性體材料的整體重量為基準。若欲使用於該整體橡膠彈性體的二烯單體或(甲基)丙烯酸酯單體之量係少於50重量百分比時，該聚合物顆粒增韌聚合物網路諸如硬化的環氧樹脂基質之能力減低。另一方面，在一具體實例

中，該可與之共聚合的單體之量係50重量百分比或較少，及在另一個具體實例中係40重量百分比或較少，以該彈性體材料的整體重量為基準。

[0018]再者，亦可包含多官能基單體作為構成該彈性體材料的成分，用以控制交聯程度。該多官能基單體可包括例如二乙烯苯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、(異)氰脲酸三烯丙酯、烯丙基(甲基)丙烯酸、衣康酸二丙烯酯及酞酸二烯丙酯。該多官能基單體可使用的量範圍係0重量百分比至10重量百分比，在另一個具體實例中係0重量百分比至3重量百分比，及在更另一個具體實例中係0重量百分比至0.3重量百分比，以該彈性體材料的整體重量為基準。在該多官能基單體的量超過10重量百分比的情況中，該聚合物顆粒增韌聚合物網路諸如硬化的環氧樹脂基質之能力減低。

[0019]可選擇性使用鏈轉移劑來控制構成該彈性體材料的聚合物之分子量或交聯密度。該鏈轉移劑可包括例如包含5至20個碳原子的烷基硫醇。在該配方中的鏈轉移劑之量範圍通常在0重量百分比至5重量百分比內，及在另一個具體實例中係0重量百分比至3重量百分比，以該彈性體材料的整體重量為基準。在該量超過5重量百分比的情況中，在該橡膠顆粒核心中之未交聯的部分之量增加，當將其併入環氧樹脂組成物中時，其可在該組成物的耐熱性、堅硬度等等上造成不希望得到的效應。

[0020]可使用聚矽氧烷型式彈性體取代上述的彈性體材料作為該橡膠顆粒核心或與之組合。在使用聚矽氧烷型

式彈性體作為橡膠顆粒核心的情況中，可使用由經二烷基或二芳基取代的矽烷基氧基單元構成之聚矽氧烷型式彈性體，例如，二甲基矽烷基氧基、甲基苯基矽烷基氧基及二苯基矽烷基氧基。在一具體實例中，當使用此聚矽氧烷型式彈性體時，可藉由使用多官能基烷氧基矽烷化合物或使用輻射聚合具有乙烯基反應性基團的矽烷化合物而引進一交聯結構。

[0021]在一具體實例中，該聚合物顆粒可具有一在該彈性核心層與外殼層間具有一中間層的組態。該中間層係使用在單一分子中具有二或更多可聚合(可自由基聚合)的雙鍵之單體(於此之後，有時指為“用於中間層形成的單體”)形成。經由該雙鍵之一，該用於中間層形成的單體係與形成該彈性核心層的聚合物接枝聚合，同時，經由剩餘雙鍵來交聯該彈性核心層的表面，以實質上化學鍵結該中間層及外殼層。此可改良該外殼層之接枝效率，因為許多雙鍵係安排在該彈性核心層中。

[0022]在一具體實例中，該中間層之存在量係該聚合物顆粒的0.2重量百分比至7重量百分比。該單體具有二或更多雙鍵及可選自於由下列所組成之群：(甲基)丙烯酸酯型式多官能基單體、異氰脲酸衍生物、芳香族乙烯基型式多官能基單體及芳香族多元羧酸酯。可自由基聚合的雙鍵更有效率地形成一覆蓋該彈性核心層的表面之交聯層。在本專利說明書中，假設加入至該調配物的全部單體皆參與反應以形成該中間層，該形成中間層的單體之總質量視為該中

間層的質量。

[0023]該外殼層可對該橡膠態聚合物顆粒提供親和力，用以讓該顆粒以一級顆粒形式安定地分散在該硬化劑組分中。

[0024]在一具體實例中，構成該外殼層的聚合物係與構成該橡膠顆粒核心的聚合物接枝聚合，與構成該核心的聚合物實質上形成一化學鍵。爲了根據本發明的製造方法使得包含該硬化劑組分的組成物之製造容易，在一個具體實例中，構成該外殼的聚合物有至少70重量百分比與該核心鍵結，在另一個具體實例中係至少80重量百分比，及在更另一個具體實例中係至少90重量百分比。

[0025]在一具體實例中，該外殼層對該硬化劑組分具有有限的膨脹力、相容性或親和力，以促進該橡膠態聚合物顆粒混合及分散在該樹脂中。

[0026]在另一個具體實例中，該外殼層具有與環氧化合物具反應性的官能基，但是能在該環氧樹脂與硬化劑反應之條件下與環氧硬化劑諸如胺類及酞類形成化學鍵之選擇性反應性官能基亦合適。

[0027]在一具體實例中，構成該外殼層的聚合物係一種藉由聚合或共聚合一或多種選自於由下列所組成之群的成分所獲得的聚合物或共聚物：(甲基)丙烯酸酯類、芳香族乙烯基化合物、氰酸乙烯酯化合物、不飽和酸衍生物、(甲基)丙烯醯胺衍生物及馬來醯亞胺衍生物。特別是，在該環氧基組成物之硬化期間該外殼層需要化學反應性的具體實例

中，除了烷基(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物或氰酸乙烯酯化合物外，較佳的是，使用藉由共聚合一或多種包含一或多種選自於可與該環氧基組成物反應的羧基、羥基、碳-碳雙鍵、酰基團、胺基或醯胺基團的反應性官能基之單體、或其硬化劑、或其硬化觸媒等等所獲得的共聚物。在一具體實例中，該官能基係至少一種選自於由下列所組成之群的反應性官能基：環氧基、羧基、胺基、酰基團、羥基或碳-碳雙鍵。

[0028]可使用的(甲基)丙烯酸酯之實施例包括但不限於(甲基)丙烯酸烷酯，諸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。該芳香族乙烯基化合物的實施例包括但不限於苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、經烷基取代的苯乙烯、及經鹵素取代的苯乙烯諸如溴苯乙烯或氯苯乙烯。該氰酸乙烯酯化合物的實施例包括但不限於(甲基)丙烯腈及經取代的丙烯腈。包含該反應性官能基的單體之實施例包括但不限於(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-胺基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯及具有反應性側鏈的(甲基)丙烯酸酯。該包含反應性基團的乙烯基醚之實施例包括但不限於縮水甘油基乙烯基醚及烯丙基乙烯基醚。該不飽和羧酸衍生物的實施例包括但不限於(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸(chrotonic)酸及馬來酸酐。該(甲基)丙烯醯胺衍生物的實施例包括但不限於(甲基)丙烯醯胺(包括N-經取代的產物)。該馬來醯亞胺衍生物的實施例包括但不限於馬來酸醯亞胺(包括N-取代產物)。

[0029]較佳的橡膠顆粒之核心層對外殼層的重量比率範圍通常在40/60至95/5內，在另一個具體實例中係於50/50至95/5的範圍內，及在更另一個具體實例中係於60/40至85/15的範圍內。在該核心/外殼重量比率係於40/60的範圍外及該橡膠顆粒核心層的量係低於外殼層之情況中，包含該橡膠顆粒分散體在環氧熱固型樹脂之韌度上的改良趨向於較低。另一方面，在該比率係於95/5的範圍外及該外殼層的量係低於核心層之情況中，其可在製造方法的凝固期間造成問題及無法獲得所預計的性質。

[0030]該橡膠態聚合物顆粒(B)可藉由熟知的方法製造，例如，乳化聚合、懸浮聚合或微懸浮聚合。在此當中，從容易設計出該橡膠態聚合物顆粒(B)的組成物之觀點來看，藉由乳化聚合的製造方法係合適，其容易以工業規模製造顆粒及維持合適於本發明的方法之橡膠態聚合物顆粒品質。至於在水性媒質中的乳化或分散劑，較佳的是，使用甚至在該水性乳液之pH係中性的情況中能維持乳化或分散體穩定性的那些。特別是，它們包括例如非離子乳化劑或分散劑，諸如多種酸的鹼金屬鹽或銨鹽，例如，典型由二辛基磺基琥珀酸或十二烷基苯磺酸所表示的烷基或芳基磺酸；典型由十二烷基磺酸所表示的烷基或芳基磺酸；烷基或芳基醚磺酸；經烷基或芳基取代的磷酸；經烷基或芳基醚取代的磷酸；或典型由十二烷基肌胺酸(sarcosinic)所表示的N-烷基或芳基肌胺酸；典型由油酸或硬脂酸所表示的烷基或芳基羧酸；烷基或芳基醚羧酸；及經烷基或芳基

取代的聚乙二醇；及分散劑，諸如聚乙烯醇、經烷基取代的纖維素、聚乙烯吡咯烷酮或聚丙烯酸衍生物。它們可單獨或以二或更多種之組合使用。

[0031]在本發明的具體實例中，有揭示出一種用來製備上述提及的增韌劑組成物之方法，其包含下列、由下列組成或實質上由下列組成：使用高剪切混合器，在分散區域中，於分散條件下，將核殼型橡膠分散至硬化劑組分中，其中該分散區域不包含溶劑及其中該分散條件包括分散溫度 40°C 至 100°C 、雷諾數大於10及分散時間30分鐘至240分鐘。

[0032]在一具體實例中，該硬化劑係在溫度高於 100°C 下事先進行處理以將其黏度減低至低於5000 cPs。在另一個具體實例中，將固體硬化劑與聚合物顆粒的核心層溶解在一具有有限溶解度的溶劑中。

[0033]使用高剪切混合器，在分散區域中，將該核殼型橡膠分散進該硬化劑組分中。該高速混合器通常配備有變速控制器、溫度探針及Cowles混合葉片或Cowles之變化。爲了達成最好的混合結果，該Cowles混合葉片的直徑(D)通常在該容器(T)的直徑之0.2至0.7間($D/T=0.2\sim 0.7$)，在另一個具體實例中係於0.25至0.50間，及在更另一個具體實例中係於0.3至0.4間。離開該容器底部的葉片間隙通常係0.2D至2.0D，在另一個具體實例中係0.4D至1.5D，及在更另一個具體實例中係0.5D至1.0D。該混合物的高度(H)通常在1.0D至2.5D間，在另一個具體實例中係於1.25D至2.0D間，及在

更另一個具體實例中係於1.5D至1.8D間。該分散區域不包括含水或溶劑。該分散區域通常具有分散溫度在40°C至100°C的範圍內。在另一個具體實例中，該分散區域具有分散溫度在25°C至90°C的範圍內；及在更另一個具體實例中，該分散溫度係在60°C至80°C的範圍內。

[0034]雷諾數係慣性力對黏性力的比率之度量。通常來說，該分散區域係維持在雷諾數大於10。在另一個具體實例中，該分散區域係維持在雷諾數大於100，及在更另一個具體實例中，係維持在雷諾數大於300。

[0035]該分散區域係維持在該分散條件下一段需要達成均勻的、單一/分立的顆粒分散體之時間。在一具體實例中，該分散區域係維持在該分散條件下一段30分鐘至180分鐘的時間範圍。在一具體實例中，可施加真空以移除任何捕捉的空氣。

[0036]該分散區域亦可包括一分散劑。該分散劑的實施例包括但不限於非離子乳化劑或分散劑，諸如多種酸的鹼金屬鹽或銨鹽，例如，典型由二辛基磺基琥珀酸或十二烷基苯磺酸所表示的烷基或芳基磺酸；典型由十二烷基磺酸所表示的烷基或芳基磺酸；烷基或芳基醚磺酸；經烷基或芳基取代的磷酸；經烷基或芳基醚取代的磷酸；或典型由十二烷基肌胺酸所表示的N-烷基或芳基肌胺酸；典型由油酸或硬脂酸所表示的烷基或芳基羧酸；烷基或芳基醚羧酸；及經烷基或芳基取代的聚乙二醇類；及分散劑，諸如聚乙烯醇類、經烷基取代的纖維素、聚乙烯吡咯烷酮類或

聚丙烯酸衍生物。它們可單獨或以二或更多種之組合使用。

[0037]在一具體實例中，藉由此方法形成的分散體包含5重量百分比至45重量百分比的聚合物顆粒。在另一個具體實例中，所形成的分散體包含15重量百分比至40重量百分比的聚合物顆粒；及在更另一個具體實例中，包含25重量百分比至35重量百分比的聚合物顆粒。

[0038]在本發明的另一個具體實例中，有揭示出一種方法，其讓上述分散體隨後與環氧樹脂及第二硬化劑混合以形成一可硬化的組成物。

環氧樹脂

[0039]在揭示於本文的具體實例中所使用的環氧樹脂可變化及包括習知及可商業購得的環氧樹脂，其可單獨或以二或更多種之組合使用，尤其包括例如酚醛清漆樹脂及經異氰酸鹽修改的環氧樹脂。在選擇用於本文所揭示的組成物之環氧樹脂時，應該考慮到不僅提供最後產物的性質，而且亦考慮到黏度及可影響該樹脂組成物之加工的其他性質。

[0040]該環氧樹脂組分可係在模塑組成物中 useful 之任何型式的環氧樹脂，包括任何包含一或多個反應性氧呋基團，於本文中指為“環氧基團”或“環氧基官能性”之材料。在揭示於本文的具體實例中有用的環氧樹脂可包括單官能基環氧樹脂、多或聚官能基環氧樹脂、及其組合。該單體及聚合的環氧樹脂可係脂肪族、環脂族、芳香族或雜環環氧樹脂。該聚合的環氧化物包括具有終端環氧基的線性聚

合物(例如，聚氧烷二醇的二縮水甘油醚)、聚合物骨架氧呔單元(例如，聚丁二烯聚環氧化物)及具有懸吊的環氧基之聚合物(諸如例如，甲基丙烯酸縮水甘油酯聚合物或共聚物)。該環氧化物可係純化合物，但是通常係每分子包含一、二或更多個環氧基的混合物或化合物。在一具體實例中，該環氧樹脂係從含鹵素化合物製備。典型來說，該鹵素係溴。在某些具體實例中，該環氧樹脂亦可包含反應性-OH基團，其可在較高溫度下與酞、有機酸、胺基樹脂、酚樹脂、或與環氧基(當催化時)反應，以產生額外的交聯。在一具體實例中，該環氧樹脂係藉由讓一縮水甘油基醚與一雙酚化合物諸如例如雙酚A或四溴雙酚A接觸以形成環氧基終端的寡聚物而製造。在另一個具體實例中，該環氧樹脂可藉由與異氰酸酯反應以形成噁唑烷酮類而發展。合適的噁唑烷酮類包括二異氰酸甲苯酯及二異氰酸亞甲酯(MDI或亞甲基雙(伸苯基異氰酸酯))。

[0041]本發明的組成物亦可藉由加入其它熱固性及熱塑性塑膠而修改。其它熱固性塑膠的實施例包括但不限於氰酸酯、三吡類、馬來醯亞胺類、苯并噁吡類、烯丙基化的酚類及炔系化合物。該熱塑性塑膠的實施例包括聚(芳基醚類)，諸如聚苯撐醚、聚(醚砜類)、聚(醚醯亞胺類)及相關材料。

[0042]通常來說，該環氧樹脂可係環氧丙基化的樹脂、環脂族樹脂、環氧化的油類等等。該環氧丙基化的樹脂時常係縮水甘油基醚的反應產物，諸如表氯醇；及雙酚化合

物，諸如雙酚A；C₄至C₂₈烷基縮水甘油基醚；C₂至C₂₈烷基-及烯基-縮水甘油基酯；C₁至C₂₈烷基-、單及聚酚縮水甘油基醚類；多價酚的聚縮水甘油基醚類，諸如焦兒茶酚、間苯二酚、氫醌、4,4'-二羥基二苯基甲烷(或雙酚F)、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羥基二苯基二甲基甲烷(或雙酚A)、4,4'-二羥基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羥基二苯基環己烷、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羥基二苯基砜、及三(4-羥基苯基)甲烷；上述提及的雙酚類之氯化及溴化產物的聚縮水甘油基醚類；酚醛清漆的聚縮水甘油基醚類；藉由酯化雙酚的醚類所獲得之雙酚的聚縮水甘油基醚類，其中該雙酚的醚類係藉由以二鹵烷或二鹵素二烷基醚來酯化芳香族羧酸的鹽類而獲得；藉由縮合酚類與包含至少二個鹵素原子的長鏈鹵素石蠟所獲得之多酚類的聚縮水甘油基醚類。在揭示於本文的具體實例中有用的環氧樹脂之其它實施例包括雙-4,4'-(1-甲基亞乙基)酚二縮水甘油基醚及(氯甲基)氧吡雙酚A二縮水甘油基醚。

[0043]在某些具體實例中，該環氧樹脂可包括縮水甘油基醚型式；縮水甘油基酯型式；脂環族型式；雜環型式；及經鹵化的環氧樹脂等等。合適的環氧樹脂之非為限制的實施例可包括甲酚型酚醛清漆環氧樹脂、酚型酚醛清漆環氧樹脂、聯苯環氧樹脂、氫醌環氧樹脂、芪環氧樹脂、及其混合物及其組合。

[0044]合適的多環氧基化合物可包括間苯二酚二縮水甘油基醚(1,3-雙-(2,3-環氧基丙氧基)苯)、雙酚A的二縮水甘油

醚(2,2-雙(對-(2,3-環氧基丙氧基)苯基)丙烷)、三縮水甘油基對-胺基酚(4-(2,3-環氧基丙氧基)-N,N-雙(2,3-環氧基丙基)苯胺)、溴雙酚A的二縮水甘油醚(2,2-雙(4-(2,3-環氧基丙氧基)3-溴-苯基)丙烷)、雙酚F的二縮水甘油醚(2,2-雙(對-(2,3-環氧基丙氧基)苯基)甲烷)、間-及/或對-胺基酚的三縮水甘油基醚(3-(2,3-環氧基丙氧基)N,N-雙(2,3-環氧基丙基)苯胺)、及四縮水甘油基亞甲基二苯胺(N,N,N',N'-四(2,3-環氧基丙基)4,4'-二胺基二苯基甲烷)、及二或更多種多環氧基化合物之混合物。已發現之有用的環氧樹脂之更徹底的表列可在1982重新發行的Lee, H.及Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill Book Company中找到。

[0045]其它合適的環氧樹脂包括以芳香族胺及表氯醇爲主的多環氧基化合物，諸如N,N'-二縮水甘油基-苯胺；N,N'-二甲基-N,N'-二縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷；N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷；N-二縮水甘油基-4-胺基苯基縮水甘油基醚；及雙-4-胺基苯甲酸N,N,N',N'-四縮水甘油基-1,3-伸丙基酯。該環氧樹脂亦可包括下列一或多種的縮水甘油基衍生物：芳香族二胺、芳香族單一級胺、胺基酚、多羥基酚、多羥醇、多元羧酸。

[0046]有用的環氧樹脂包括例如多羥基多元醇，諸如乙二醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、甘油及2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷的聚縮水甘油基醚類；脂肪族及芳香族多元羧酸，諸如例如，草酸、琥珀酸、戊二酸、對酞酸、2,6-萘二羧酸及二聚化的亞麻油酸之聚縮水甘油基醚

類；多酚類，諸如例如，雙酚A、雙酚F、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)異丁烷及1,5-二羥基萘的聚縮水甘油醚類；經修改具有丙烯酸酯或胺基甲酸酯部分的環氧樹脂；縮水甘油基胺環氧樹脂；及酚醛清漆樹脂。

[0047]該環氧化合物可係環脂族或脂環族環氧化合物。該環脂族環氧化合物的實施例包括二羧酸的環脂族酯之二環氧化合物，諸如雙(3,4-環氧基環己基甲基)草酸酯、雙(3,4-環氧基環己基甲基)己二酸酯、雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯、雙(3,4-環氧基環己基甲基)庚二酸酯；二環氧化乙烯基環己烯；二環氧化苧烯；二環氧化二環戊二烯；及其類似物。二羧酸的環脂族酯之其它合適的二環氧化合物係描述例如在美國專利案號2,750,395中。

[0048]其它環脂族環氧化合物包括羧酸3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷酯，諸如羧酸3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-1-甲基環己基-甲基-3,4-環氧基-1-甲基環己烷酯；羧酸6-甲基-3,4-環氧基環己基甲基-6-甲基-3,4-環氧基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-2-甲基環己基-3,4-環氧基-2-甲基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-3-甲基環己基-3,4-環氧基-3-甲基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-5-甲基環己基-3,4-環氧基-5-甲基環己烷酯及其類似物。其它合適的羧酸3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷酯係描述例如在美國專利案號2,890,194中。

[0049]再者，有用的含環氧基材料包括以縮水甘油基醚

單體爲主的那些。其實施例有多羥基酚的二或聚縮水甘油醚類，其係藉由讓多羥基酚諸如雙酚化合物與過量氯醇諸如表氯醇反應而獲得。此多羥基酚包括間苯二酚、雙(4-羥基苯基)甲烷(已知爲雙酚F)、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(已知爲雙酚A)、2,2-雙(4'-羥基-3',5'-二溴苯基)丙烷、1,1,2,2-四(4'-羥基-苯基)乙烷、或酚類與甲醛在酸條件下獲得之縮合物，諸如酚型酚醛清漆及甲酚型酚醛清漆。此環氧樹脂型式的實施例係描述在美國專利案號3,018,262中。其它實施例包括多羥醇諸如1,4-丁二醇或聚伸烷基二醇諸如聚丙二醇的二或聚縮水甘油醚類；及環脂族多元醇諸如2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷的二或聚縮水甘油醚類。其它實施例有單官能基樹脂，諸如甲苯基縮水甘油基醚或丁基縮水甘油基醚。

[0050]另一種類的環氧化合物係多價羧酸諸如酞酸、對酞酸、四氫酞酸或六氫酞酸的聚縮水甘油基酯類及聚(β -甲基縮水甘油)酯類。另外種類的環氧化合物係胺類、醯胺類及雜環氮鹼的N-縮水甘油基衍生物，諸如N,N-二縮水甘油基苯胺、N,N-二縮水甘油基甲苯胺、N,N,N',N'-四縮水甘油基雙(4-胺基苯基)甲烷、三聚異氰酸三縮水甘油酯、N,N'-二縮水甘油基乙基尿素、N,N'-二縮水甘油基-5,5-二甲基乙內醯脲、及N,N'-二縮水甘油基-5-異丙基乙內醯脲。

[0051]又其它含環氧基材料有縮水甘油的丙烯酸酯類諸如丙烯酸縮水甘油酯及甲基丙烯酸縮水甘油酯與一或多種可共聚合的乙烯基化合物之共聚物。此共聚物的實施例

有1：1苯乙烯-甲基丙烯酸縮水甘油酯、1：1甲基丙烯酸甲酯丙烯酸縮水甘油酯及62.5：24：13.5丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸縮水甘油酯。

[0052]可容易獲得的環氧化合物包括環氧十八烷；甲基丙烯酸縮水甘油酯；雙酚A的二縮水甘油醚；可從Dow Chemical Company，Midland，Michigan購得的D.E.R.TM 331(雙酚A液體環氧樹脂)及D.E.R.TM 332(雙酚A的二縮水甘油醚)；二氧化乙基環己烯；羧酸3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-6-甲基環己基-甲基-3,4-環氧基-6-甲基環己烷酯；己二酸雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)酯；雙(2,3-環氧基環戊基)醚；以聚丙二醇修改的脂肪族環氧基；二氧化二戊烯；環氧化的聚丁二烯；包含環氧基官能性的聚矽氧樹脂；阻燃性環氧樹脂(諸如可以D.E.R.TM 530、538、539、560、592及593之商品名獲得的溴化雙酚型式環氧樹脂，其可從Dow Chemical Company，Midland，Michigan購得)；酚甲醛型酚醛清漆的聚縮水甘油醚(諸如可以D.E.N.TM 431及D.E.N.TM 438之商品名獲得的那些，其可從Dow Chemical Company，Midland，Michigan購得)；及間苯二酚二縮水甘油醚。雖然未特別提到，亦可使用以D.E.R.TM及D.E.N.TM之商品名稱號的其它環氧樹脂，其可從Dow Chemical Company購得。

[0053]在一具體實例中，該環氧樹脂可藉由讓縮水甘油基醚與雙酚化合物及聚異氰酸酯諸如二異氰酸甲苯酯或“二異氰酸亞甲酯”(亞甲基二苯胺的二異氰酸酯)接觸，以形

成嘮啞啞酮部分而製造。

第二硬化劑

[0054]可使用任何合適的環氧硬化劑。可使用的環氧硬化劑之實施例包括但不限於脂肪族胺類、經修改的脂肪族胺類、環脂族胺類、經修改的環脂族胺類、醯胺基胺類、聚醯胺、三級胺、芳香族胺、酞類、硫醇、環狀脘、異氰酸酯、羧酸酯及其類似物。合適的硬化劑包括雙(4-胺基環己基)甲烷(AMICURE® PACM)、二伸乙基三胺(DETA)、三伸乙基四胺(TETA)、胺基乙基哌啶(AEP)、異佛爾酮二胺(IPDA)、1,2-二胺基環己烷(DACH)、4,4'-二胺基二苯基甲烷(MDA)、4,4'-二胺基二苯基砒(DDS)、間-苯二胺(MPD)、二乙基甲苯二胺(DETDA)、間-二甲苯二胺(MXDA)、雙(胺基甲基環己烷)、雙氰胺、酞酸酐(PA)、四氫酞酸酐(THPA)、甲基四氫酞酸酐(MTHPA)、甲基六氫酞酸酐(MHHPA)、六氫酞酸酐(HHPA)、納狄克酸(nadic)甲基酞(NMA)、二苯甲酮四羧酸二酞(BTDA)、四氫酞酸酐(TCPA)、及其類似物、及其混合物。

選擇性組分

[0055]可選擇性將觸媒加入至上述之可硬化的組成物。該觸媒可包括但不限於咪啞化合物，包括每分子具有一個咪啞環的化合物，諸如咪啞、2-甲基咪啞、2-乙基-4-甲基咪啞、2-十一烷基咪啞、2-十七烷基咪啞、2-苯基咪啞、2-苯基-4-甲基咪啞、1-苄基-2-甲基咪啞、2-乙基咪啞、2-異丙基咪啞、2-苯基-4-苄基咪啞、1-氰乙基-2-甲基咪啞、

1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-異丙基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-對稱-三吡、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1)']-乙基-對稱-三吡、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1)']-乙基-對稱-三吡、2-甲基-咪唑鎘異氰脲酸加成物、2-苯基咪唑鎘-異氰脲酸加成物、1-胺基乙基-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羥基甲基咪唑及其類似物；及每分子包含2或更多個咪唑環的化合物，其係藉由脫水上述列舉的含羥甲基咪唑化合物獲得，諸如2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑及2-苯基-4-苄基-5-羥基-甲基咪唑；及縮合其與甲醛，例如，4,4'-亞甲基-雙-(2-乙基-5-甲基咪唑)、及其類似物。

[0056]在其它具體實例中，合適的觸媒可包括胺觸媒，諸如N-烷基嗎福啉、N-烷基烷醇胺、N,N-二烷基環己基胺及烷基胺，其中該烷基係甲基、乙基、丙基、丁基及其異構形式、及雜環胺。

[0057]其它選擇性組分可包括除泡劑及平整劑。

[0058]在一具體實例中，讓上述的環氧樹脂、第二硬化劑及任何選擇性組分與上述的分散體混合。該混合可以任何順序、組合或次組合發生。

[0059]通常來說，該組成物可使用或不使用光起始劑進行UV硬化，或使用或不使用觸媒熱硬化。在一具體實例中，該熱硬化係以多個步驟完成，其中該第一步驟係在溫

度低於120°C下至少1小時。在另一個具體實例中，該熱硬化係以多個步驟完成，其中該第一步驟係在溫度低於180°C下，及第二步驟係在溫度大於200°C下。該組成物可根據任何合適的加工技術加工，諸如長絲纏繞法、拉擠成型法、樹脂轉注成形法、真空輔助式樹脂轉注成形法、及預浸漬體。

末端用途應用

[0060]該組成物可使用於先進的複合物、電子設備、塗佈物及結構性黏著劑。

[0061]該先進的複合物之實施例包括但不限於航空太空複合物及汽車複合物。該複合物物件可藉由長絲纏繞法、拉擠成型法及浸出法製造。

[0062]典型的電子應用包括但不限於電子黏著劑、電用層板及電用封裝。

實施例

原料：

[0063]PARALOID™ EXL 2650A：以丁二烯核心為基底的核殼型橡膠顆粒。由Dow Chemical Company供應。

[0064]PARALOID™ EXL 2300G：以丙烯酸丁酯核心為基底的核殼型橡膠顆粒。由Dow Chemical Company供應。

[0065]PARALOID™ EXL 5766：以丙烯酸丁酯核心為基底的核殼型橡膠顆粒，具有顆粒尺寸850奈米。由Dow Chemical Company供應。

[0066]Ethacure 100：二乙基甲苯二胺，由Albemarle

Corporation供應。

[0067]IPDA：異佛爾酮二胺，由BASF Company供應。

[0068]MTHPA：甲基四氫酞酸酐，由Dixie Chemical Company供應。

[0069]NMA：納狄克酸甲基酐，由Dixie Chemical Company供應。

[0070]D.E.R.TM 383：雙酚A的二縮水甘油醚，由Dow Chemical Company供應。

[0071]SYNA環氧樹脂21：羧酸3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷酯，由SYNASIA供應。

分散體實施例1

[0072]在室溫下，將450克甲基四氫酞酸酐加入至1 QT頂開式金屬容器。然後，將該容器放在配備有50毫米直徑Cowles混合器、變速控制器及溫度監視器之高剪切混合器下。降低該Cowles混合器以允許其係沈浸在液體中。該混合器至容器底部的高度係保持在25~50毫米。將150克PARALOIDTM EXL 2650A逐步加入至該容器，同時以1500 rpm運轉該混合器。在加入該核殼型橡膠顆粒後，將混合速度增加至2500 rpm。在該混合條件下之雷諾數(N_{RE})係報導在表1中。 $N_{RE}=D^2N\rho/\mu$ ，其中D係葉輪直徑，N係每秒的葉輪轉數， ρ 係液體密度及 μ 係液體黏度。

[0073]在混合75分鐘後，達成一均勻的低黏度灰白色分散體。以溫度計來測量該分散體的溫度及報導在表1中。該分散體的品質係藉由Hegmen磨床(Hegman grind)及顯微鏡

評估。無觀察到顆粒的團聚物。分散體的黏度係藉由流變計測量及報導在表1中。

分散體實施例2

[0074]使用與分散體實施例1相同的混合參數，將150克PARALOID™ EXL 2650A分散在450克納狄克酸甲基酞中。在25°C下的雷諾數係415。在混合75分鐘後，達成一均勻的低黏度分散體。測量該分散體的溫度及報導在表1中。在Hegmen磨床及顯微鏡下無觀察到團聚物。該分散體的黏度係報導在表1中。

分散體實施例3

[0075]使用與分散體實施例1相同的混合參數，將150克PARALOID™ EXL 2650A分散在450克異佛爾酮二胺中。在25°C下的雷諾數係6845。在混合75分鐘後，達成一均勻的低黏度分散體。測量該分散體的溫度及報導在表1中。在Hegmen磨床及顯微鏡下無觀察到團聚物。該分散體的黏度係報導在表1中。

分散體實施例4

[0076]使用與分散體實施例1相同的混合參數，將150克PARALOID™ EXL 2650A分散在450克二乙基甲苯二胺中。在25°C下的雷諾數係685。在混合75分鐘後，達成一均勻的低黏度分散體。測量該分散體的溫度及報導在表1中。在Hegman磨床及顯微鏡下無觀察到團聚物。該分散體的黏度係報導在表1中。

比較性分散體實施例1

[0077]將450克在50°C下事先進行處理的D.E.R.TM 383加入至1 QT頂開式金屬容器。然後，將該容器放在配備有50毫米直徑Cowles混合器、變速控制器及溫度監視器之高剪切混合器下。降低該Cowles混合器以允許其係沈浸在液體中。該混合器至容器底部的高度係保持在25~50毫米。將150克PARALOIDTM EXL 2650A逐步加入至該容器，同時以1500 rpm運轉該混合器。在加入核殼型橡膠顆粒後，將混合速度增加至2500 rpm。在混合75分鐘後，達成一均勻的高黏度白色分散體。測量該分散體的溫度及黏度及報導在表1中。藉由Hegmen磨床及顯微鏡評估該分散體的品質。無觀察到顆粒的團聚物。

比較性分散體實施例2

[0078]將450克在50°C下事先進行處理的D.E.R.TM 383加入至1 QT頂開式金屬容器。然後，將該容器放在配備有50毫米直徑Cowles混合器、變速控制器及溫度監視器之高剪切混合器下。降低該Cowles混合器以允許其係沈浸在液體中。該混合器至容器底部的高度係保持在25~50毫米。將150克PARALOIDTM EXL 2300G逐步加入至該容器，同時以1500 rpm運轉該混合器。在加入核殼型橡膠顆粒後，將混合速度增加至2500 rpm。在混合75分鐘後，達成一均勻的高黏度白色分散體。測量該分散體的溫度及黏度及報導在表1中。藉由Hegmen磨床及顯微鏡評估該分散體的品質。無觀察到顆粒的團聚物。

比較性分散體實施例3

[0079]在室溫下，將450克甲基四氫酞酸酐加入至1 QT頂開式金屬容器。然後，將該容器放在配備有50毫米直徑Cowles混合器、變速控制器及溫度監視器之高剪切混合器下。降低該Cowles混合器以允許其係沈浸在液體中。該混合器至容器底部的高度係保持在25~50毫米。將150克PARALOID™ EXL 2300G逐步加入至該容器，同時以1500 rpm運轉該混合器。在加入核殼型橡膠顆粒後，將混合速度增加至2500 rpm。在混合30分鐘後，該分散體驚人地轉變成高黏度糊(凝膠)。該材料在高剪切混合下不能夠流動。在該糊中觀察到粒狀顆粒。Hegmen磨床建議在該糊中有大的團聚物顆粒。該分散體視為失敗，由於其在正常儲存條件下缺乏穩定性。

比較性分散體實施例4

[0080]在室溫下，將300克甲基四氫酞酸酐加入至1 QT頂開式金屬容器。然後，將該容器放在配備有50毫米直徑Cowles混合器、變速控制器及溫度監視器之高剪切混合器下。降低該Cowles混合器以允許其係沈浸在液體中。該混合器至容器底部的高度係保持在25~50毫米。然後，將PARALOID™ EXL 5766逐步加入至該容器，同時以2500 rpm運轉該混合器。僅在加入75克PARALOID™ EXL 5766後，該混合物轉變成高黏度糊。該材料在該混合條件下不能夠流動。在該糊中觀察到粒狀顆粒。使用Hegmen磨床在該糊中觀察到大的顆粒團聚物。該分散體失敗，由於無法符合最小品質標準。

比較性分散體實施例5

[0081]在室溫下，將300克甲基四氫酞酸酐加入至1升白色玻璃廣口瓶。然後，將該玻璃廣口瓶放在配備有50毫米直徑Cowles混合器、變速控制器及溫度監視器之高剪切混合器下。降低該Cowles混合器以允許其係沈浸在液體中。該混合器至該玻璃廣口瓶的底部之高度係保持在25~50毫米。然後，將52.9克PARALOID™ EXL 5766逐步加入至該容器，同時以2500 rpm運轉該混合器。該混合物轉變成均勻的低黏度分散體。在顯微鏡及Hegmen磨床下無觀察到顆粒的團聚物，此建議該核殼型橡膠顆粒係良好地分散在甲基四氫酞酸酐中。該分散體的黏度係在30°C下在170 cPs下測量。在室溫下，將該分散體放在工作台上。在二週後，在玻璃廣口瓶的底部處驚人地觀察到白色物質沈澱，此建議該分散體缺乏好的穩定性。該分散體視為失敗，由於其在正常儲存條件下缺乏穩定性。

飾板實施例1

[0082]首先，經由Hauschild的Speedmixer™，在2200 rpm下進行65.76克甲基四氫酞酸酐與96克的分散體實施例1之混合1分鐘。然後，將158.24克D.E.R.™ 383及3.2克1-甲基咪唑加入至該混合杯。在2200 rpm下混合2分鐘後，將該混合物放置在真空艙中以移除任何捕捉的空氣。一旦該混合物經完全地除氣，將其傾入模具中以形成3.25毫米厚的飾板。在該模具慢慢冷卻至室溫前，立即將其放在通風對流烘箱中及在90°C下硬化2小時，接著在150°C下4小時。

比較性飾板實施例1

[0083]將149.0克甲基四氫酞酸酐、171.0克D.E.R.TM 383及3.2克1-甲基咪唑加入至混合杯。在使用Hauschild的SpeedmixerTM以2200 rpm混合2分鐘後，將該混合物放在真空艙中以移除任何捕捉的空氣。一旦該混合物經完全地除氣，將其傾入模具中以形成3.25毫米厚的飾板。在該模具慢慢地冷卻至室溫前，立即將其放在通風對流烘箱中及在90°C下硬化2小時，接著在150°C下4小時。

飾板實施例2

[0084]首先，經由Hauschild的SpeedmixerTM以2200 rpm讓43.04克納狄克酸甲基酐與128克的分散體實施例2混合1分鐘。然後，將148.96克D.E.R.TM 383及3.2克1-甲基咪唑加入至該混合杯。在2200 rpm下混合2分鐘後，將該混合物放在真空艙中以移除任何捕捉的空氣。一旦該混合物經完全地除氣，將其傾入模具中以形成3.25毫米厚的飾板。在該模具慢慢地冷卻至室溫前，立即將其放在通風對流烘箱中及在90°C下硬化2小時，接著在175°C下4小時。

比較性飾板實施例2

[0085]將154.56克納狄克酸甲基酐、165.44克D.E.R.TM 383及3.2克1-甲基咪唑加入至混合杯。在使用Hauschild的SpeedmixerTM以2200 rpm混合2分鐘後，將該混合物放在真空艙中以移除任何捕捉的空氣。一旦該混合物經完全地除氣，將其傾入模具中以形成3.25毫米厚的飾板。在該模具慢慢地冷卻至室溫前，立即將其放在通風對流烘箱中及在

90°C下硬化2小時，接著在175°C下4小時。

飾板實施例3

[0086]首先，經由Hauschild的Speedmixer™以2200 rpm讓92.54克納狄克酸甲基酐與96克的分散體實施例2混合1分鐘。然後，將131.46克SYNA環氧樹脂21及3.2克1-甲基咪唑加入至該混合杯。在2200 rpm下混合2分鐘後，將該混合物放在真空艙中以移除任何捕捉的空氣。一旦該混合物經完全地除氣，將其傾入模具中以形成3.25毫米厚的飾板。在該模具慢慢地冷卻至室溫前，立即將其放在通風對流烘箱中及在90°C下硬化2小時，接著在200°C下4小時。

比較性飾板實施例3

[0087]將143.55克納狄克酸甲基酐、144.86克SYNA環氧樹脂21及3.2克1-甲基咪唑加入至混合杯。在使用Hauschild的Speedmixer™以2200 rpm混合2分鐘後，將該混合物放在真空艙中以移除任何捕捉的空氣。一旦該混合物經完全地除氣，將其傾入模具中以形成3.25毫米厚的飾板。在該模具慢慢地冷卻至室溫前，立即將其放在通風對流烘箱中及在90°C下硬化2小時，接著在200°C下4小時。

飾板實施例4

[0088]首先，經由Hauschild的Speedmixer™以2200 rpm讓243.78克D.E.R.™ 383與76.22克的分散體實施例3混合2分鐘。將該混合物放在真空艙中以移除任何捕捉的空氣。一旦該混合物經完全地除氣，將其傾入模具中以形成3.25毫米厚的飾板。在該模具慢慢地冷卻至室溫前，立即將其

放在通風對流烘箱中及在90°C下硬化2小時，接著在170°C下4小時。

比較性飾板實施例4

[0089]使用 Hauschild 的 Speedmixer™ 以 2200 rpm 讓 60.85克異佛爾酮二胺與259.13克D.E.R.™ 383混合2分鐘。將該混合物放在真空艙中以移除任何捕捉的空氣。一旦該混合物經完全地除氣，將其傾入模具中以形成3.25毫米厚的飾板。在該模具慢慢地冷卻至室溫前，立即將其放在通風對流烘箱中及在90°C下硬化2小時，接著在150°C下4小時。

飾板實施例5

[0090]首先，經由Hauschild的Speedmixer™以2200 rpm讓41.47克甲基四氫酞酸酐與128克的分散體實施例2混合1分鐘。然後，將150.53克D.E.R.™ 383及3.2克1-甲基咪唑加入至該混合杯。在2200 rpm下混合2分鐘後，將該混合物放在真空艙中以移除任何捕捉的空氣。一旦該混合物經完全地除氣，將其傾入模具中以形成3.25毫米厚的飾板。在該模具慢慢地冷卻至室溫前，立即將其放在通風對流烘箱中及在90°C下硬化2小時，接著在165°C下4小時。

[0091]在室溫下調理約2週後，然後，將在上述實施例中之飾板機器成形成適當的測試樣品，用以測量斷裂韌度及玻璃轉換溫度(Tg)。斷裂韌度係根據ASTM D5045測量，及玻璃轉換溫度係藉由動態機械分析(DMA)測量。結果係報導在表2中。

[0092]表1。分散體實施例的性質

實施例	液體黏度毫 巴斯卡·秒	密度，克/ 立方公分	$N_{RE, 1500 rpm}$	$N_{RE, 2500 rpm}$	溫度°C	分散體黏度 @30°C，毫 巴斯卡·秒
分散體實施例1	58 @ 25°C	1.14	1228	2047	74	2065
分散體實施例2	300 @ 25°C	1.20	250	417	82	11250
分散體實施例3	14 @ 25°C	0.92	4107	6845	71	965
分散體實施例4	155 @ 25°C	1.02	411	685	80	5970
比較性分散體 實施例1	550 @ 50°C	1.16	132	220	85	32170
比較性分散體 實施例2	550 @ 50°C	1.16	132	220	85	357700
比較性分散體 實施例3	58 @ 25°C	1.14	1228	2047	NA	NA

[0093]表2。實施例的斷裂韌度及熱性質

實施例	玻璃轉換溫 度， T_g °C	斷裂韌度， K_{Ic} ，毫巴斯 卡·公尺 ^{0.5}	在各別比較例上 之改良
飾板實施例1	140	2.01±0.01	272%
比較性飾板實施例1	143	0.54±0.05	
飾板實施例2	168	1.68±0.21	243%
比較性飾板實施例2	171	0.49±0.07	
飾板實施例3	236	0.86±0.08	65%
比較性飾板實施例3	237	0.52±0.05	
飾板實施例4	155	1.05±0.05	35%
比較性飾板實施例4	160	0.78±0.08	
飾板實施例5	159	1.74±0.17	

帕拉羅依德(PARALOID)EXL 5766：

比較例A

[0094]在室溫下，將300克甲基四氫酞酸酐加入至1 QT頂開式金屬容器。然後，將該容器放在配備有50毫米直徑Cowls混合器、變速控制器及溫度監視器之高剪切混合器下。降低該Cowls混合器以允許其係沈浸在液體中。該混合器至容器底部的高度係保持在25~50毫米。然後，將PARALOID™ EXL 5766(以丙烯酸丁酯核心為基底的核殼型橡膠顆粒，具有顆粒尺寸850奈米，由Dow Chemical Company供應)逐步加入至該容器，同時以2500 rpm運轉該混合器。僅在加入75克PARALOID™ EXL 5766後，該混合物轉變成高黏度糊。該材料在混合條件下不能夠流動。在該糊中觀察到粒狀顆粒。使用Hegmen磨床在該糊中觀察到大的顆粒團聚物。該分散體失敗，由於無法符合最小品質標準。

比較例B

[0095]在室溫下，將300克甲基四氫酞酸酐加入至1升白色玻璃廣口瓶。然後，將該玻璃廣口瓶放在配備有50毫米直徑Cowls混合器、變速控制器及溫度監視器之高剪切混合器下。降低該Cowls混合器以允許其係沈浸在液體中。該混合器至玻璃廣口瓶底部的高度係保持在25~50毫米。然後，將52.9克PARALOID EXL 5766逐步加入至該容器，同時以2500 rpm運轉該混合器。該混合物轉變成均勻的低黏度分散體。在顯微鏡及Hegmen磨床下無觀察到顆粒的團聚物，

此建議該核殼型橡膠顆粒係良好地分散在甲基四氫酞酸酐中。該分散體的黏度係在30°C下在170 cPs下測量。在室溫下，將該分散體放在工作台上。在二週後，在玻璃廣口瓶的底部處驚人地觀察到白色物質沈澱，此建議該分散體缺乏好的穩定性。該分散體視為失敗，由於其在正常儲存條件下缺乏穩定性。

實施例C

[0096]使用所提供的摻合比率來摻合D.E.R.TM 383與BDDGE(來自Air Products)以製造環氧樹脂I。

[0097]如下製造硬化劑I：將56克MTHPA(來自Dixie Chemical USA)及3克BTEAC(來自Dishman Chemicals)加入至玻璃瓶，及在60°C下加熱4小時以溶解該觸媒。加入41.2克含25%MTHPA之PARALOIDTM EXL 2650A及充分地混合。

[0098]藉由混合100克的環氧樹脂I與105克的硬化劑I對下列每個實施例製得透明模子(clearcast)/飾板，及在120°C下硬化6小時。

實施例D(比較用)

[0099]使用所提供的摻合比率來摻合D.E.R.TM 383與BDDGE(來自Air Products)以製得環氧樹脂I。

[0100]如下製造硬化劑II：將56克MTHPA(來自Dixie Chemical USA)及3克BTEAC(來自Dishman Chemicals)加入至玻璃瓶，及在60°C下加熱4小時以溶解該觸媒。加入41.2克含25%MTHPA的FORTEGRA 100及充分地混合。

[0101]藉由混合100克的環氧樹脂I及105克的硬化劑I對下列每個實施例製得透明模子/飾板，及在120°C下硬化6小時。

實施例			部分B在25°C 下的黏度	在40°C下的 混合黏度	熱固性樹脂 的斷裂韌度
發明的實 施例C	環氧樹脂I	硬化劑I	260	180	2.4 ± 0.06
比較例D	環氧樹脂I	硬化劑II	200	160	1.4 ± 0.05

[0102]斷裂韌度係根據ASTM D5045測量。

[0103]在上述表中的結果顯示出雖然加入CSR，該系統的混合黏度仍然低。低黏度係複合物應用如長絲纏繞法及VARTM方法的關鍵。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種用以製造分散體的方法，其包括：

在分散區域中，於分散條件下，將a)一核殼型橡膠分散至

b)一選自於由下列所組成之群的硬化劑組分中：酞類、胺類、酚型酚醛清漆類、及其混合物；

其中該分散區域不包括溶劑，及其中該分散條件包括40°C至100°C之分散溫度，大於10之雷諾數及自30分鐘至80分鐘之分散時間。
2. 如請求項1之方法，其中該分散區域包含一高剪切混合器。
3. 如請求項1-2之任一項的方法，其中該分散區域更包含一分散劑。
4. 如請求項1-3之任一項的方法，其中該核殼型橡膠具有自0.01微米至0.50微米之顆粒尺寸。
5. 如請求項1-4之任一項的方法，其中，以該分散體的總重量為基準，該硬化劑係以自55重量百分比至97重量百分比之範圍的量存在於該分散體中，及該核殼型橡膠係以3重量百分比至45重量百分比之範圍的量存在。
6. 如請求項1-5之任一項的方法，其中該分散體隨後與一環氧樹脂及一第二硬化劑混合以形成一可硬化的組成物。
7. 如請求項6之方法，更包括將觸媒加入至該可硬化的組

成物。

8. 一種複合物，其係從如請求項6之可硬化的組成物製得。
9. 一種塗佈物，其係從如請求項6之可硬化的組成物製得。
10. 一種預浸漬體，其係從如請求項6之可硬化的組成物製得。
11. 一種電用層板，其係從如請求項6之可硬化的組成物製得。
12. 一種黏著劑，其係從如請求項6之可硬化的組成物製得。