201779

申請日期	79. 11. 16
案號	79108686
類別	~~C08K~~ C08L 63/00, C08G 59/16, 59/66

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明創作名稱	中文	含潛硬化劑，胺及硫醇之可硬化環氧樹脂混合物
	英文	"Hardenable Epoxide Resin Mixtures Containing A Latent Hardener, An Amine And A Thiol"
二、發明創作人	姓名	1.法蘭斯史泰布帝(France Setiabudi) 2.厄爾斯吉魯伯(Urs Gruber)
	籍貫(國籍)	1.德國 2.瑞士
	住、居所	1.德國7812貝德克洛辛根卡佩林街7 2.瑞士4147亞里罕辛哈格25
三、申請人	姓名(名稱)	瑞士商・汽巴-嘉基股份有限公司 Ciba-Geigy AG
	籍貫(國籍)	瑞士
	住、居所(事務所)	瑞士倍斯市4002克利貝克街141號
	代表人姓名	厄恩斯特亞瑟 (Ernst Altherr)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部中央標準局印製

五、發明說明（1）

本發明係關於含有環氧樹脂和特定之潛硬化劑，胺和硫醇之可硬化混合物，以及絡接生成物之製備，特別是預浸體和層製品。

生產頂清體通常係使用無具有溶劑之環氧樹脂，低黏度，液體和高黏度固體環氧樹脂。可將此樹脂轉變成微粘性至乾預漬體，在謹慎控制條件下部分與硬化劑預反應。此即一般所謂之B階段之形成作用。通常，使用至少二種不同反應性之硬化劑。在既有方法中，所使用之硬化劑於反應性中不表示有相當之差異，因此在低溫（達到B階段）預反應與硬化劑反應後，勿需在室溫進行更一步之絡接，而預漬體即僅具有一拘限之儲存安定性。此預漬體對於可撓性和膠黏性並無特別之需求。據由經驗顯示頗難精確複製B階段的形成，而此引起非所需之品質變動現象，例如關於膠黏性，可撓性和預漬體的儲存安定性。

如今已開發不具有所述缺點之環氧樹脂粘着劑。新穎之環氧樹脂混合物可藉由C階段完全分離B階段硬化劑的反應性加以區別，同時預漬體的儲存安定性亦可延長幾天至幾個月。另外，B階段生產使用胺／硫醇硬化劑混合物之結果，顯示增加預漬物之可撓性，由選擇適當之胺和硫醇則幾乎可調整任何所需要之數值。

本發明係關於可硬化之混合物，包含

(a) 環氧樹脂，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（2）

(b) 僅在至少80℃溫度下開始反應之潛環氧樹脂硬化劑（由DSC以10℃/分之加熱速率計算），

(c) 具有至少一種胺氫之胺及

(d) 具有至少一種SH基之硫醇，

其中胺(c)至少有二個氫原子連結一種以上氮原子或至少二個SH基之硫醇，在DSC圖中以10℃/分之加熱比率反應則其高峰間之差數至少為30℃。

當此混合物在DSC裝置（DSC=差示掃描熱量計）中加熱時，DSC圖（反應之熱函作用溫度功能）表示二個顯著之高峰和淨基線。最初之反應，依所選擇之組成物，例如在約80至約130℃之範圍，其最大值係歸因於樹脂和胺/硫醇混合物（B階段）之反應並加以測出，。又，在約100至200，最好為約130至180℃之範圍由潛硬化劑測出絡接之第二最大值結果。

在二反應高峰間溫度差異愈大，則使用混合物製造預浸體之儲存安定性愈高。在混合物中反應高峰間之差異至少為40℃，而以至少50℃者為佳。

英國專利說明書1,350,156揭示環氧樹脂與含有OH基或SH基之化合物，在特定三氟化硼/胺複合體之存在下作進一步之反應。利用環氧樹脂用之習知硬化劑，例如胺類，酐類或觸媒硬化劑絡接成高級之樹脂類，作為澆鑄樹脂，黏着劑或塗封化合物使用。

通常，在環氧樹脂技術中任何有用之化合物均可做為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（ 3）

本發明混合物之環氧樹脂（a）使用。

環氧樹脂之例子為"

Ⅰ）聚縮水甘油酯和聚-（β-甲基縮水甘油）酯，係令在分子中至少具有二個羧基之化合物和分別有表氯醇或β-甲基-表氯醇反應而獲得。反應係在鹼之存在下適當地進行。

脂族聚羧酸類可做為在分子中至少具有二個羧基之化合物使用。該些聚羧酸類之例子為草酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸或雙體化或三體化亞麻仁油酸。

又，亦可使用環脂族聚羧酸類，例如四氫酞酸，4-甲基四氫酞酸，六氫酞酸或4-甲基六氫酞酸。

再者，可使用芳香族聚羧酸類，例如酞酸，異酞酸或對苯二甲酸。

Ⅱ）在鹼性條件下，或在酸觸媒之存在下以及隨即用鹼處理使至少具有二種自由之醇性羥基及/或酚性羥基和表氯醇或β-甲基表氯醇反應可獲得聚縮水甘油醚或聚-（β-甲基縮水甘油基）醚。

此類型之醚類係衍自非環形醇類如乙二醇，二乙二醇和高級之聚-（氧乙烯）乙二醇，丙烷-1,2-二醇或聚-（氧丙烯）乙二醇，丙烷-1,3-二醇，丁烷-1,4-二醇，聚-（氧四甲撐）乙二醇，戊烷-1,5-二醇，己烷-1,6-二醇，己烷-2,4,6-三醇，甘油，1,1,1-三甲醇丙烷，季戊四

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4（210×297公釐）

五、發明說明（ 4）

醇，山梨糖醇以及聚表氯醇。

再者，此種化合物亦為衍自環脂族醇類如1,4-環己烷二甲醇，雙-(4-氫環己基)-甲烷或2,2-雙-(4-氫環己基)-丙烷，或具有芳香族核，如N,N-雙-(2-氫乙基)苯胺或P,P'-雙-(2-氫乙胺基)-二苯甲烷。

環氧化合物亦可衍自單核酚類，例如衍自間苯雙酚或氫醌；或以聚核酚類為基礎，例如雙-(4-氫苯基)-甲烷，4,4'-二氫聯苯，雙-(4-氫苯基)-亞颯，1,1,2,2-四個-(4-氫苯基)-乙烷，2,2-雙-(4-氫苯基)-丙烷，2,2-雙-(3,5-二溴-4-氫苯基)-丙烷或以酚醛清漆為基礎由醛類，如甲醛，乙醛，氯醛或糠醛與酚類如酚，或與在核中由氯原子或C_1-C_9烷基，例如4-氯酚，2-甲基酚或4-第三丁基酚之縮合作用，或與如上所揭示雙酚類之縮合作用可獲得者。

Ⅲ）由表氯醇與含有至少二個胺氫原子之胺的反應生成物之脫氫氯作用可獲得聚-(N-縮水甘油基)化合物。該些胺類之例子為苯胺，正丁基胺，雙-(4-胺苯基)-甲烷，間-二甲苯二胺或雙-(4-甲胺基苯基)-甲烷。

聚-(N-縮水甘油基)化合物亦包括有三縮水甘油基異氰酸酯，環烷撐脲類之N,N'-二縮水甘油基衍生物，如乙烯脲或1,3-丙烯脲，以及乙內醯脲之二縮水甘油基衍生物如5,5-二甲基乙內醯脲。

Ⅳ）聚（S-縮水甘油基）化合物，例如為衍自二硫醇類，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（5）

如乙烷-1,2-二硫醇或雙-(4-氫硫甲苯基)醚之二-S-縮水甘油衍生物類。

V）環脂族環氧樹脂類，例如雙-(2,3-環氧環苯基)醚，2,3-環氧環苯基縮水甘油醚，1,2-雙-(2,3-環氧環戊氧基)-乙烷或3,4-環氧環己甲基3'4'-環氧環己烷羧酸鹽。

再者，可資使用之環氧樹脂其中1,2-環氧基係結合於不同之雜原子或官能基，該些化合物包括，例如，4-胺基酚之N,N,O-三縮水甘油衍生物，水楊酸之縮水甘油醚/縮水甘油酯，N-縮水甘油基-N'-(2-縮水甘油氧丙基)-3,5-二甲基乙內醯脲或2-縮水甘油氧基-1,3-雙-(5,5-二甲基-1-縮水甘油乙內醯脲-3-基)-丙烷。

適宜之環氧樹脂係具有2至10克當量／仟克之環氧含量其係縮水甘油醚，縮水甘油或芳香族，雜芳族，環脂族或脂族化合物之N-縮水甘油衍生物。

特別適宜之環氧樹脂為多羥的酚類，例如2,2-雙-(4-羥苯基)-丙烷（雙酚A)或雙-(4-羥苯基)-甲烷（雙酚F），或酚醛清漆。所使用之環氧樹脂宜為液體，亦即其係為液體樹脂或固體和液體樹脂之液體混合物。

最適用之環氧樹脂為雙酚A或雙酚F之二縮水甘油醚環氧甲酚酚醛清漆或4,4'-二胺基二苯基甲烷四縮水甘油基衍生物類。

所使用之潛硬化劑（b）在原則上乃為可以達成此目的之任何習知化合物，如本發明所界定，即對環氧樹脂呈惰性的任何化合物低於界定之限定溫度80℃但與絡接之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（ 6）

樹脂迅速反應而超出此限定溫度。本發明所使用潛熱之限溫至少宜為85℃，特別是100℃。此化合物係屬習知而為商業上可資應用者。

適當之潛硬化劑之例子為二氰二醯胺，氰基胍，例如美國專利4,859,761或EP-A306,451所揭示之化合物，芳香族胺類，例如4,4'-或3,3'-二胺基二苯基亞碸，或胍類，如1-0-甲苯基雙胍，或改良之緊胺類，例如Ancamine® 20145(安佳化學公司產品)。

適宜之潛硬化劑，例如N-醯基咪唑類，如1-(2'4',6'-三甲基苯醯基)-2-苯基咪唑或1-苯醯-2-異丙咪唑。此化合物係揭示於美國專利4,436,892和4,587,301或日本專利743,212。

又適當之硬化劑為咪唑類之金屬鹽複合體，如美國專利3,678,007或3,677,978所揭示之羧酸醛肼，如己二酸二醯肼，異酞酸二醯肼或氨茴酸醯肼，三嗪衍生物類，例如2-苯基-4,6-二胺基-S-三嗪（苯並胍胺）或2-月桂基-4,6-二胺基-S-三嗪（月桂基胍胺）及密胺和其衍生物類。例如最後所提之化合物係揭示於美國專利3,030,247。

適當之潛硬化劑為氰乙醯基化合物，如美國專利4,283,520所揭載之新戊基乙二醇雙-氰醋酸鹽，氰醋酸N-異丁基醯胺，1,6-己甲撐雙-氰醋酸鹽或1,4-環己烷二甲醇雙-氰醋酸鹽。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（7）

N-氰醯基醯胺化合物，例如N,N'-二氰基己二酸二醯胺為適宜之潛硬化劑。又此化合物係揭載於美國專利4,529,821，4,550,203及4,618,712。

其他適宜之潛硬化劑係揭示於美國專利4,694,096之醯硫丙基酚類和美國專利3,386,955所揭示之脲衍生物類，例如甲苯-2,4-雙-(N,N-二甲基脲)。

適宜之潛硬化劑為4,4'-二胺基二苯基亞碸，尤其是二氰二醯胺。

適當者，本發明之混合物亦可包含與潛硬化劑絡接反應用之促進劑(e)。適宜促進劑(e)之例子為脲衍生物如N,N-二甲基-N'-(3-氯-4-甲苯基)脲（氯甲苯），N,N'-二甲基-N'-(4-氯苯基)-脲（單糖醛）或N,N'-二甲基-N'-(3,4-二氯苯基)二脲（雙糖醛），2,4-雙-(N,N'-二甲脲基)-甲苯或1,4-雙-(N',N'-二甲脲基)-苯。所使用之該些化合物係揭示於上述美國專利4,283,520。又，揭載於美國專利1,192,790之脲衍生物亦屬一種合適之促進劑。

咪唑類，例如咪唑，2-乙基咪唑，2-苯基咪唑，1-甲基咪唑，1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑或2-乙基-4-甲基咪唑亦為適當之促進劑。

又適宜之促進劑為第三胺類，其鹽或季銨化合物，如苯二甲胺，2,4,6-三-(二甲胺基乙基)-酚，4-胺基吡啶，三苯銨酚鹽，四甲基氯化銨或苄三丁基溴化銨或氯化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（8）

銨；鹼金屬醇鹽，如2,4-二氫基-3-羥甲基成烷之鈉醇鹽。

揭載於EP-A200,678之氮鹼固體溶液以及酚/醛樹脂，和揭示於EP-A351,365之聚合 酚類的曼里期（Manmich）鹼類亦為適宜之促進劑。

最佳之促進劑（e）為咪唑類或脲衍生物類。

如所提本發明混合物之胺組成份（c）係至少具有一個胺氫之任何胺。為能獲得良好之結果，胺（c）或硫醇（d）至少需包含有對環氧樹脂呈活性之三個氫原子。如為胺（c）之情況，則需結合有至少二個氮原子。只要與此條件一致，原則上任何胺皆能使用。胺類含有一種以上第一，第二或第三氮原子。

胺類（c）之適例為脂族，環脂族，芳香族及雜環胺類，如雙-（4-氨苯基）-甲烷，苯胺/甲醛樹脂，苄基胺，正辛胺，丙烷-1,3-二胺，2,2-二甲基-1,3-丙二胺（新戊二胺），六甲撐二胺，二乙烯三胺，雙-（3-胺丙基）-胺，N,N-雙-（3-胺丙基）-甲胺，三乙烯四胺，四乙烯戊胺，戊乙烯己胺，2,2,4-三乙己烷-1,6-二胺，間-二甲苯基二胺，1,2-和1,4-二胺基環己烷，雙-（4-胺基環己基）-甲烷，雙-（4-胺基-3-甲環己基）-甲烷，2,2-雙-（4-氨基環己基）-丙烷及3-胺甲基-3,5,5-三甲環己胺（異佛爾酮二胺），聚胺基咪唑啉和聚胺基醯胺，例如此化合物可由脂族胺和雙體化或三體化脂肪酸獲得。適當之胺

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（ 9 ）

(c) 為聚氧烷撐胺類，習知者為由Texaco所產製之Jeffamines®，例如Jeffamines® EOR148,D230, D400或T403。

又適當之胺類為1,14-二胺基-4,11-二噁十四烷，二丙烯三胺，2-甲基-1,5-戊二胺，N,N'-二環己基-1,6-己二胺，N,N'-二甲基-1,3-二胺基丙烷，N,N'-二乙基-1,3-二胺基丙烷，N,N-二甲基-1,3-二胺基丙烷，第二聚氧丙烯二胺類和三胺類，例如Texaco產製之EPS7315和EPS7325，2,5-二胺基-2,5-二甲基己烷，雙-(胺甲基)-三環戊二烯，間-胺苄基胺，1,8-二胺基-對甲烷，雙-(4-胺基-3,5-二甲環己基)-甲烷，1,3-雙-(胺基甲基)-環己烷，二戊胺，雙-(4-胺基-3,5-二乙苯基)-甲烷，3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺和3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺。

如係使用環脂族和脂族胺，最好不使用縮水甘油醚作為樹脂之組成份。

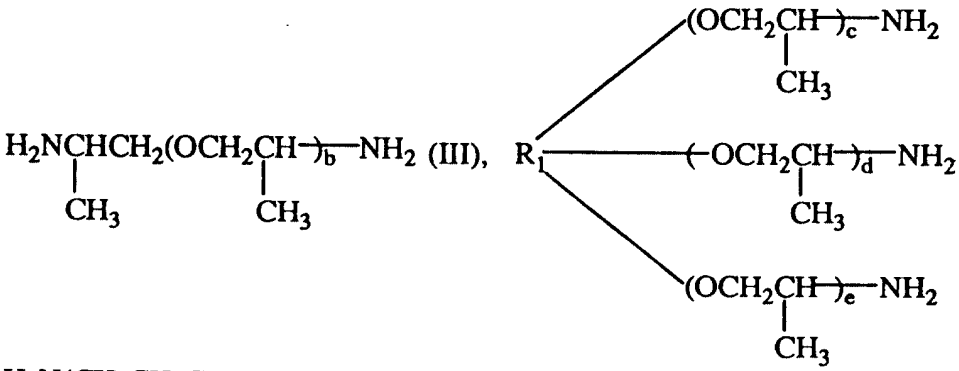
所使用之胺類(c)宜至少有一個而特別為至少二個NH基。

本發明混合物最適宜之組成份(c)為環脂族或脂族胺類。在環脂族胺類中最具合適者，例如由Schering AG市售之。Eurodur®，即1,2-二胺基環己烷，3-氨基甲基-3,5,5-三甲環己基胺(異佛爾酮二胺)，雙-(4-胺基環己基)-甲烷和聚胺基咪唑啉式I或VI之化合物

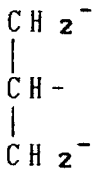
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（10）

$H_2N\text{-}R\text{-}NH_2$ (I), $H_2N{-}(CH_2CH_2O)_aCH_2CH_2NH_2$ (II),



$H_2N(CH_2CH_2CH_2NH)_fCH_2CH_2CH_2NH_2$ (V), $H_2N(CH_2CH_2NH)_gCH_2CH_2NH_2$ (VI),

其中R_1為直鏈或分枝之C_2-C_{10}烷撐基團，a為1至10之整數，最好為2，b為1至10之整數，宜為2至6，c,d和e係各自獨立為1至20之整數，最好為2至5，f為1至5之整數，宜為1，而g為1至10，最好為1至5，而R_1為式  之三價基團或特別為CH_3CH_2C，最好係在脂族胺（c）之中間。

式Ⅱ之Jeffamine® EDR148，即2,2,2-三甲基己烷-1,6-二胺其中a=2，式Ⅲ之Jeffaminee® D230或D400其中b=2-3或b=5-6，式Ⅳ之Jeffaminee® T403，即雙-(3-胺丙基)-胺，二乙烯三胺，三乙烯四胺，2,2-二甲基-1,3-丙二胺和戊乙烯己胺係特別適用。

最適用之胺類為正辛胺，4,4'-二胺基二環己基甲烷，Teffamine® EDR148，Laromin® C-260，(BASF，3,3'-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（11）

二甲基-4,4'-二胺基二環己甲烷），1,2-二胺基己烷和異佛爾酮二胺。

在絡接之第一階段胺（c）和硫醇（d）係一起做為硬化劑使用。一般至少具有一個而最好為二個或三個SH基之任何適當之化合物均可做為硫醇（d）使用。硫醇之適例為三乙二醇二硫醇或1,2-雙-（2'-巯乙氧基）-乙烷，如式$HS(CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2SS)_nCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2SH$以Thiokols®為名稱之聚合的聚硫醚，三甲醇丙烷三硫乙二醇鹽及其他之硫代乙二醇鹽，例如美國專利3,352,810所揭載之化合物，揭示於美國專利3,716,588，3,734,968，3,718,700和3,278,496之脂族及環脂族二硫醇類型，美國專利3,310,527所揭載之聚-（巯烷基）芳族化合物，美國專利3,363,026所記載之烷撐二硫醇類或羥烷撐二硫醇類，季戊四醇六-（3-巯基丙酸鹽），單硫醇如鯨蠟基硫醇，苄基硫醇，戊基硫醇，己基硫醇，辛基硫醇或癸基硫醇或三硫醇類如2,4,6-S-三嗪三硫醇。

適宜之硫醇為聚氧烷撐衍生物類，特別是聚氧烷撐-二硫醇類或-三硫醇類。

例如該些硫醇可為聚乙二醇衍生物，聚丙二醇衍生物或為包含氧乙烯單位或氧丙烯單位之共聚物。此共聚物乃為分段聚合物或無規聚合物。相關之分段聚合物有時亦稱做為聚丙二醇羥乙酯或聚乙二醇羥丙酯，其係以所

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

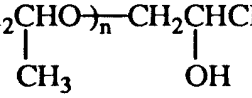
201773

五、發明說明(12)

具有之末端聚乙二醇分段或聚丙二醇分段而定。商用之聚丙二醇主要者具有第二末端羥基；當然已知之具有第一硫醇基之聚丙烯二醇亦可使用。

其他適用之二硫醇係衍自聚四氫呋喃二醇類。聚四氫呋喃二醇類係屬習知亦為商業級產品。該些生成物之實例為由BASF所產製之poly-THF 650®，poly-THF1000® poly-THF2000®。該些商業上可資利用之二醇類，例如係藉由與亞硫醯氯反應可轉換為二氯代衍生物，其係與硫脲反應得相關之異氯化硫脲，然後將此生成物水解成二硫醇。醇類轉換為硫醇在Organic Synthesis, Collective Volume 3, pp698-700以及Collective Volume 4 pp 401-433, wiley, New Yook, 1955和1963有詳細之解說。

適當之硫醇(d)係以CapCure®(Henkel Napco AG)所出售之聚氧烷撐衍生物，例如CapCure® WR-6或VR-36，特別是式 $R\text{-}[\text{-}O\text{-}(\text{-}CH_2CHO\text{-})_n\text{-}CH_2\underset{OH}{CH}CH_2SH]_3$ 之CapCure®，



其中n=1-2而R為脂族烴之三價基團。

特別適宜之二硫醇為式 $HS(CH_2CH_2O\text{-})_{7-8}CH_2CH_2SH$ 以及 $HS(CH_2CH_2CH_2CH_2O\text{-})_mCH_2CH_2CH_2CH_2SH$ 之化合物其中m=7-8, 12-13或26-27。

最為適用者為三乙二醇二硫醇，CapCure® 3-800和三甲醇丙烷三硫乙醇酸鹽。

經濟部中央標準局印製

甲4(210×297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

五、發明說明（13）

適合者，乃為本發明之混合物亦可含有胺/硫醇硬化用促進劑，例如酚類，如壬基酚或間苯雙酚，或有機酸類如對甲苯磺酸。

本發明混合物組成份之用量比率至為廣泛係以特定之組成份而定。潛硬化劑之適宜用量，例如係在約3至60之範圍，最好為依環氧樹脂100份重為計，其用量為約6至30份重。

如於B製造階段，通常該些混合物含有約5至50%，尤其是約10-35%之樹脂環氧基係由胺/硫醇混合物所絡接，而殘餘之環氧基係由潛硬化劑所硬化。

NH基/SH基之當量比亦極為廣泛，視所使用硫醇或胺以及B階段所需特性而定。例如NH/SH當量比為約15:1至1:6，而最具適合者乃為約10:1至約1:3。

組份(c)和(d)之使用量係依照應用設計而定，即視B階段所需要之可撓性以及混合物之所需使用壽命而做適度之增減。通常，如增加可撓性及使用壽命時，在硫醇／胺混合物中硫醇之使用量亦獲增加。

促進劑(e)之用量，可添加促使潛硬化劑(b)產生硬化或添加加促進劑使胺(e)和硫醇(d)硬化，蓋此一般熟習於此項技藝人士可隨意使用任何類型之促進劑。

本發明混合物個別組份適當用量之例子可參照具體實施例組成份當能更加瞭解。

依照本發明之混合物可由溶液加以製造，例如在甲乙酮中進行，其中B階段硬化用溫度以C階段硬化並無改

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（14）

變。

如有需要時，可將反應性稀釋劑，例如丁二醇二縮水甘油醚，異構化高級醇類之單縮水甘油醚，例如Grilonit RV 1814®（Ems-Chemice公司產品），或丁縮水甘油醚，2,2,4-三甲苯基縮水甘油醚，苯基縮水甘油醚，甲苯基縮水甘油醚或縮水甘油酯均可加入於可硬化混合物以減少黏度。

本發明混合物亦含有黏着促進劑，原則上任何已知之黏着促進劑皆能使用。矽烷類，例如γ-縮水甘油氧丙基三甲氧矽烷（Union Carbidee公司產製之Silane A-187）或γ-醯丙基三甲氧矽烷（Union Carbidee公司產製之Silane A-189）或鈦化合物如四異丙基雙-（二辛磷酸基）-鈦酸酯（美國Kenrich Petrochemicals公司產製之KR 41B）已證實特別適宜之一種黏着促進劑。

關於其他習知之添加物，本發明混合物亦可包含有增充劑，填充劑及強化劑，例如煙煤焦油，瀝青，纖物纖維，玻璃纖維，石棉纖維，硼纖維，碳纖維，礦物矽酸鹽，雲母，石英粉末，水合二氧化鋁，膨潤土，矽灰石，高嶺土，矽氣凝膠或金屬粉末，例如鋁粉或鐵粉，以及顏料和染料，如碳黑，氧化物顏料和二氧化鈦，防火劑，觸變劑，流量控制劑如矽酮類，石蠟類和硬脂酸鹽，其中之某些物質係可作為脫模劑，抗氧化劑和光安定劑使用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局印製

甲4(210×297公釐)

五、發明說明（15）

本發明混合物係由習知方法利用既有之混合設備（攪拌器，滾筒機）將組成份混合加以製備。

本發明混合物，例如可做為黏着劑（黏着薄膜，熱熔化物，膠漿，單一組份黏着劑，金屬片），架陣樹脂類，表面塗料，封閉化合物或射出化合物，或通常之製造硬化生成物使用。在每一情況所使用之配方則應用於無填充或填充狀態下之不同領域，例如作為密封化合物，油漆，塗料組成物，尾工料，浸製樹脂，澆鑄樹脂，尤其是預浸樹脂，層製樹脂，架陣樹脂及黏着劑使用。

是以本發明亦有關於一種絡接產品係將本發明混合物經由硬化而獲得。

混合物之硬化宜在約80-180℃之溫度範圍下進行。與胺/硫醇硬化劑完成硬化反應後，例如在90-120℃硬化約2-10分鐘，可得儲存安定，非臨界B階段系並顯示有優異可撓性和膠黏性產品。具有塑型之完全絡接作用宜在約100-180℃下進行約20-60分鐘。

絡接系縱然將可硬化混合物經由長久儲存（幾星期至幾個月）或於B階段進行完全硬化亦具有優異之機械強度及耐照特性。

如上所述，本發明之混合物特別適用於作為製備纖維複合體材之預漬樹脂使用。是以本發明亦關於一種可將纖維預漬體浸漬於本發明之混合物，使纖維浸漬於混合而獲得預漬體，隨即將浸漬之纖維加熱直至環氧樹脂

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（16）

(a)與胺(c)和硫醇(d)之反應完成為止，不同時使環氧樹脂(a)與潛硬化劑(b)開始反應，因預漬體完成硬化而獲得層製品。

再者，本發明之混合物可做為黏着劑使用，特別是熱熔化反應性黏着劑和黏着薄膜。在25～50℃溫度形成B階段後獲得儲存安定性之黏着劑膠糊，在製程中可添加或不添加填充劑。黏着的黏度經由B階段程度時則呈不同。

以下實施例係舉例說明本發明。

實施例1-11

下列組成份係使用於表1中所界定之組成物：

環氧樹脂1：具有186.2克環氧化物當量之雙酚A二縮水甘油醚。

環氧樹脂2：具有235克環氧化物當量之環氧甲酚酚醛清漆。

環氧樹脂3：具有380克環氧化物當量之固體雙酚A樹脂。

潛硬化劑1：25.2份重之二氰二醯胺，12.5份重之氯甲苯[N,N-二甲基-N'-(3-氯-4-甲苯基)-脲]，46.5份重之具有192.3克環氧化物當量之雙酚A二縮水甘油醚及15.5份重之具有222.2克環氧化物當量之雙酚A二縮水甘油醚之混合物。

潛硬化劑2：28份重之二氰二醯胺及72份重之具有192.3克環氧化物當量之雙酚A二縮水甘油醚之混合物。

潛硬化劑3：4,4'-二胺基二苯基亞碸。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局印製

甲4(210×297公釐)

五、發明說明（17）

將所有組成物混合，如有需要時稍加熱以製備組成物。

漬體（PP）和層製品之製備：將由Interglas所製造之玻璃纖維（92146-1-550）（43×25cm）在50℃下浸漬於具有黏合劑混合物之片材上。除去空氣並將黏合劑均勻分佈，將玻璃棒滾壓在預漬體上。到達B階段，使每一預漬體在90-120℃之熱板上加熱2-10分鐘（如表2）。製造層製品，將預漬體裁切成等規格之片材（6.5×9.9cm）。除去片才，將12層疊合，於最高為5MPa之壓力下經由模型加壓成形並在適當之溫度加以硬化。層製品之厚度為3-3.3mm。切割所形成層製品作為試樣計算其內層之抗剪強度。

利用由英國劍橋Techne公司製造之Techne Gelation Timer GT3測計在50℃之膠凝時間（參照表3）。在120℃之膠凝時間即由自動性之膠凝時間熱板加以測定。線布條（直徑0.4mm）係將實物拉引直到後者到達所界定之固體化為止。

利用瑞士Dottikon Epprecht工具公司所製造之ICI錐形和平板黏度計測定其黏度。

使用Mettler TA3000熱分析系進行計算DSC和Tg。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4（210×297公釐）

五、發明說明（17a）

表 1 ：組成物之構成及其熱行為

1) $H_2N-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2NH_2$ 由 Texco產製

2) 由 H鎮 enkel

Napco公司產製

3) 由 DSC測定（使用 Metller TA 3000；加熱速率 10℃／分）。

實施例編號

環氧化物樹脂 1（克）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局印製

甲4(210×297公釐)

五、發明說明（18）

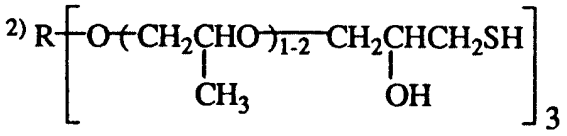
表1：組成物之構成及其熱行為

實例編號	1	2	3	4	5
環氧樹脂1（克）	70	70	80	80	80
環氧樹脂2（克）	30	30			
環氧樹脂3（克）			20	20	20
潛硬化劑1（克）	37.3	31.5	34.8	33.8	33.3
n-辛基胺（克）	2.5				
異佛爾酮二胺（克）		2.63			
4,4'-二胺基-二環己基甲烷（克）			2.9		
Jeffamine® EDR-148[1]（克）				2.4	
1,2-二胺基環己烷（克）					2.1
三乙二醇二硫醇（克）					
CapCure® 3-800[2]（克）	4.3	5.6	2.82	2.8	2.8
B Stage max(℃)[3]	94	102	85	93	91
c Stage max(℃)[3]	146	147	147	146	146

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明（19）

1) $H_2N(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2NH_2$ 由Texco產製

2)  由Henkel Napco公司產製

3)由DSC測定（使用Mettler TA 3000；加熱速率10℃/分）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局印製

五、發明說明（20）

表1（續）

實施例編號	6	7	8	9	10	11
環氧化物樹脂1（克）	100	100	100	100	70	100
環氧化物樹脂2（克）					30	
潛硬化劑1（克）						35.1
潛硬化劑2（克）	38					
潛硬化劑3（克）		32.9		27.4	6	
2,4-雙-（N,N'-二甲基脲）-甲苯（克）			6			
1,4-雙-（N,N'-二甲基脲）-苯（克）					6	
1-苯醯基-2-異丙基咪唑（克）	2.3					
1-（2',4',6'-三甲苯醯基）-2-苯基咪唑（克）				3		
1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑（克）		1.7				
異氟爾酮二胺（克）	2.1	2.3	2	2.75	2	2.33
CapCure® 3-800		5.4				
三乙二醇二硫醇	5.8		7	4	7	
三中醇丙烷三硫乙醇酸鹽						7.3
B 階段最大（℃）	68	86	102	128	127	97
C 階段最大（℃）	133	143	151	162	171	159

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局印製

甲4（210×297公釐）

五、發明說明（21）

表2：預漬體（PP）之室溫安定性

實施例編號之組成物	PP製備[1] 分/℃	及至x天時之膠黏性 高	中	低	及至x天後之可撓性 很好	尚佳
1	10/100	11	15	16	11	15
2	10/100	-	30	45	48	58
	5/110	-	30	45	45	50
	3/120	-	30	45	40	45
3	5/110	17	24	30	20	30
4	5/110	14	19	22	14	22
5	5/110	10	20	22	14	22
6	5/110	7	10	14	7	12
7	5/90	3	6	7	3	7
8	5/100	1	7	18	7	18
9	5/110	5	20	26	20	26
	4/120	5	12	18	12	18
10	5/100	-	10	16	10	16
	3/120					
11	5/110	24	50	56	30	50

[1] 由指定時間及在指定溫度下加熱浸漬纖維所製備之預漬體。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

A6
B6

表3:組成物和硬化生成物之性質

實施例編號之組成物	撓曲試驗[1] (DIN 53 452) 彈性模數 (N/mm²)	強度 (N/mm²)	外纖維度變 (%)	Tg[2] (℃)	ILS(ASTM-D-2344)[3] A (N/mm²)	B (N/mm²)	PP變化 (天數)	在50℃膠凝時間[4] (小時)	在55℃之黏度[5] (mPa.s)
1	3473	143	4.7	115	68.2 72.0	66.0 69.7	3 13	54	5000
2	3424	131	4.3	114	70.3 69.3	67.3 68.0	3 14	13.5	5600
3	3191	116	4.6	114	64.0	60.8	21	> 72	1040
4	2947	110	4.2	104				70	1120
5	3364	110	3.5	119	67.3	65.6	13	80	1000
6				110	66.6	65.3	12	21.9	8300(RT)
7	3212	81	2.5	108	57.1	53.1	5	9.3	1600

1 在130℃經35分鐘硬化後測定非纖維模數。

2 在130℃經35分鐘硬化後計算開始之T(Mettleer TA 3000)。

3 在130℃經35分鐘硬化後計算樹脂含量約22%重量層製品之內層抗剪強度；A 為硬化後所測計；B 為硬化及置於沸水1小時後所測計。

4 使用Techne Gelation Timer GT3測計。

5 測定新鮮之製備組成物。

五、發明說明(22)

甲4(210×297公釐)
經濟部中央標準局印製

裝 訂 線

表4:在120℃組成物之膠凝時間做為儲存在室溫之功能時間

儲存時間	1 膠凝時間［分/秒］	儲存時間	2 膠凝時間［分/秒］	儲存時間	3 膠凝時間［分/秒］	儲存時間	4 膠凝時間［分/秒］	儲存時間	4 膠凝時間［分/秒］
新鮮	12'46"	新鮮	12'00"	新鮮	10'15"	新鮮	10'20"	新鮮	11'05"
5天	11'11"	3天	14'40:	5天	14'19"	4天	13'31"	7天	14'37"
15天	11'53"	15天	15'06"	16天	13'44"	12天	12'41"	17天	14'09"

201773

甲4(210×297公釐)
經濟部中央標準局印製

五、發明說明(24)

表5：鋁片條與預漬體黏合做為預漬體儲存在室溫之功能時間之黏着劑的抗剪強度

儲存期間	抗剪強度 (DIN 53 283)	
	[N/mm^2]	[N/mm^2]
1 天	15.1	14.2
5 天	11.9	11.6
9天	13.9	14.9
15天	12.1	13.2

實施例12：測定樹脂流動作為儲存預漬體之功能時間

預漬體之可用性一般係測定其流動以做參考。如流動量太少時，例如少於10%，則預漬體無法加壓而獲得良好之層製品。

秤量(=W1)邊長為5公分之2平面預漬體(使用實施例2製備)，正確地疊合放置於2張分離紙間加壓預熱至100℃。立即開閉沖壓機並加壓至2MPa.5分鐘後，自熱

經濟部中央標準局印製

甲4(210×297公釐)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明(25)

壓機取出成形之層製品，沿層製品邊緣切掉流出之樹脂。再秤量層製品的重量(=w2)，w1和w2間之重量差以%表示可獲得"流動"之重量百分比。

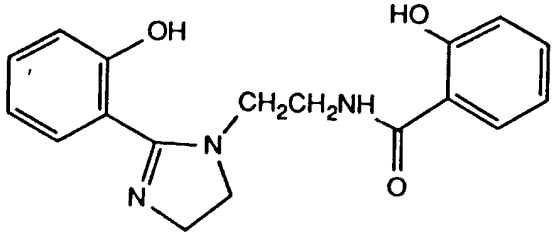
預漬體在室溫之儲放期間	樹脂之流動(%重量)
1天	19.3
4天	21.0
11天	20.8

實施例13-16：使用組成物做為熱熔反應性黏着劑

經由儲存安定性形成B階段後測定表6中所揭載之組成物。熱熔融物之黏度(以Contraves AG, Zurich製造之Rheomat Viscometer加以計測)經由各種儲存時間，其熱度和機械強度係如表7所示，結合鋁片條之黏着劑(在160℃硬化30分鐘)之抗剪強度係如表8所示。

促進劑1：Chorotoluron

促進劑2：下式之咪唑啉



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明(26)

(衍自EP-A 288359 之實施例1)

促進劑3：2,4,6-三-(二甲胺基甲基)-酚和酚/酚醛清漆樹脂M Grade s-2(Maruzen Petrschemical KK, Tokyo)之固體溶液，依EP-A 200,678加以製備(促進劑Ⅶ)

促進劑4：聚乙烯酚樹脂M Grade s-2(Maruzen Petrochemical KK, Tokyo)，對甲醛和二甲胺之曼尼期(Mannich)反應生成物，依照EP-A 351,365之方法加以製備(促進劑XI)

表6：熱熔融物之組成物

實施例	13	14	15	16
環氧化物樹脂1(克)	10	10	10	10
二氰二醯胺(克)	1	0.3	0.96	0.96
促進劑1(克)	0.05			
促進劑2(克)		1		
促進劑3(克)			0.04	
促進劑4(克)				0.04
異佛爾酮二胺(克)	0.11	0.11	0.11	0.11
三乙二醇二硫醇(克)	0.25	0.49	0.49	0.49

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明(27)

表7：熱熔融物之性質

實施例	13	14	15	16
在40℃儲放後之黏度(Pas)				
1天	9.3	15.5	15.3	
12天	13.2			
14天		19.1	15.7	
28天		22.6	19.5	
B階段最大(℃)	111.4	144.5	111.0	111.5
C階段最大(℃)	159.9	160.5	171.5	182.5
在140℃膠凝時間	10'43"	13'26"	13'50"	27'02"
C階段後之玻璃轉移溫度Tg	116℃	136℃	116℃	103℃

表8：硬化後(30分/160℃)黏着劑之抗剪強度(DIN 53 283)

實施例	13	14	15	16
儲存	40天/RT	1天/40℃	1天/40℃	1天/40℃
抗剪強度(N/mm^2)	21.1	20.9	25.8	25.7

實施例17：組成物做為黏着薄膜使用

樹脂組份：

將75克之環氧化物樹脂1加熱攪拌至80-100℃，然後份添加以25克之細研磨環氧化物樹脂2。在80-100℃繼續攪拌直至完全溶解為止。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

五、發明說明(28)

硬化劑組份：

將23.3克之Chlorotoluron，15.2克之三乙二醇二硫醇和13.9克之異佛爾酮二胺充分混合。添加47.6克之二氰乙二醯胺於所生成之懸浮液並將混合物分散於溶解器得白色之膠漿。100份重之樹脂組份混合以15份重之硬化劑同時用於不織布(由荷蘭Lantor公司產製之Firdt 3255 EL)。於形成為B階段後(在110℃5分鐘)得樹脂含量約80%之黏着劑薄膜。

黏着劑結合於鋁片條(在129℃硬化30分鐘)之抗剪強度(DIN 53 282)為20N/mm^2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝
訂
線
經濟部中央標準局印製
甲4(210×297公釐)

201779 公告本 8年12月18日 修正補充

B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：含潛硬化劑，胺及硫醇之可硬化還氧樹脂混合物）

一種可硬化混合物包含

(a) 一環氧樹脂

(b) 一潛環氧樹脂硬化劑僅在至少80℃之溫度下開始反應（由DSC以10℃/分之加熱速率計算），

(c) 具有至少一種胺氫之胺以及

(d) 具有至少一種SH基之硫醇，

其中胺(c)至少有二個氫原子連結一種以上氮原子或至少二個SH基之硫醇，在DSC團中10℃/分之加熱比率反應高峰間之差數至少為30℃，如此則適合於生產絡接生成物，尤其可用以生產具有非臨界B階段和良好儲藏性之可撓性頂浸物。

英文發明摘要（發明之名稱："Hardenable Epoxide Risin Mixtures Containing A Latent Hardener, An Amine and A thiol"）

Hardenable mixtures comprising
(a) an epoxide resin,
(b) a latent epoxide resin hardener which starts to react only at a temperature of at least 80°C (measured by DSC at a heating rate of 10°C/minute),
(c) An amine having at least one amine hydrogen and
(d) a thiol having at least one SH group,
either the amine (c) having at least two hydrogen atoms bound to one or more nitrogen atoms or the thiol (d) having at least two SH groups, and the difference the reaction maxima in the DSC diagram at a heating rate of 10°C/minute being at least 30°C, are suitable for the production of crosslinked products, especially for the production of flexible prepregs having a non-critical B stage and a very good storability.

附註：本案已向 瑞士 國（地區） 申請專利，申請日期：1989年11月21日 案號：4170/89-3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部中央標準局印製

甲4(210×297公釐)

201723 公告本

81年7月18日 修正 補充

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

第79109686號「含潛硬化劑，胺及硫醇之可硬化環氧樹脂混合物」專利案

（81年12月修正）

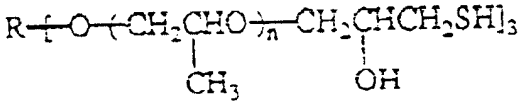
1. 一種可硬化混合物，包含

(a)環氧樹脂，為雙酚A二縮水甘油醚或環氧甲酚酚酚醛清漆，

(b)佔成份(a) 3～40 重量%的二氰二醯胺或4-4'-二胺基二苯基 碸，

(c)佔成份(a) 1～10 重量%的胺，係選自含正－辛基胺，異氟爾酮二胺，1,8-二胺基－3,6-二噁辛烷，4,4'-二胺基環己基甲烷和1,2－二胺基環己烷及

(d)佔成份(a) 1～10 重量%選自含三甘醇二硫醇和三甲醇丙烷三硫代乙二醇酯之基團和含式



其中n=1-2 及R 為一脂族烴的三甚基。

2. 如申請專利範圍第1項之混合物，其中環氧樹脂(a)為液體。

3. 如申請專利範圍第1項之混合物，其中除組成份(a)至(b)外亦包含有環氧樹脂(a)與潛硬化劑(b)反應中之促進劑(e)，其為咪唑或脲衍生物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第1項之混合物，係用以浸漬所得的纖維複合材料。

5. 如申請專利範圍第1項之混合物，係經由硬化生產交聯生成物。

6. 如申請專利範圍第4項之混合物，其中所使用的纖維複合材料係藉完全硬化以生產製品。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297 公釐）